



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C07C 41/30, 45/38, 43/23, 47/575</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/37452</b> (43) Date de publication internationale: 28 novembre 1996 (28.11.96)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00778 (22) Date de dépôt international: 24 mai 1996 (24.05.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/06187 24 mai 1995 (24.05.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MOREAU, Claude [FR/FR]; 11, rue du Pré Saint-Michel, F-34880 Laverune (FR). RAZIGADE-TROUSSELIER, Sylvie [FR/FR]; Résidence Le Castelnau, Bâtiment R2, 23, avenue de la Galine, F-34179 Castelnau-le-Lez (FR). FINIELS, Annie [FR/FR]; 254, rue du Pré-aux-Clercs, F-34090 Montpellier (FR). FAZULA, François [FR/FR]; 5, impasse des Garances, F-34820 Teyran (FR). GILBERT, Laurent [FR/FR]; 49, rue Lacordaire, F-75015 Paris (FR). (74) Mandataire: DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude; Rhone-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: CN, JP, NO, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR HYDROXYALKYLATING A CARBOCYCLIC AROMATIC ETHER</p>		
<p>(54) Titre: PROCEDE D'HYDROXYALKYLATION D'UN ETHER AROMATIQUE CARBOCYCLIQUE</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The object of the invention is a carbocyclic aromatic ether hydroxyalkylation method, and preferably a method for preparing 3-methoxy-4-hydroxybenzyl alcohol by means of guaiacol hydroxymethylation. Another object of the invention is the oxidation of the resulting hydroxyalkylated ethers, and particularly of the 3-methoxy-4-hydroxybenzyl alcohol, into 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde, generally known as "vanillin". The carbocyclic aromatic ether hydroxyalkylation method of the invention includes the step of reacting the aromatic ether with a carbonyl compound, in the presence of a catalyst, wherein the hydroxyalkylation reaction takes place in the presence of an effective amount of a zeolite.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>La présente invention a pour objet un procédé d'hydroxyalkylation d'un éther aromatique carbocyclique. L'invention vise préférentiellement la préparation de l'alcool 3-méthoxy-4-hydroxybenzylique, par hydroxyméthylation du gaïacol. Elle concerne également l'oxydation des éthers hydroxyalkylés obtenus et notamment l'oxydation de l'alcool 3-méthoxy-4-hydroxybenzylique en 3-méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde dénommé couramment "vanilline". Le procédé d'hydroxyalkylation d'un éther aromatique carbocyclique selon l'invention qui consiste à faire réagir ledit éther aromatique avec un composé carbonyle, en présence d'un catalyseur est caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction d'hydroxyalkylation en présence d'une quantité efficace d'une zéolithe.</p>		

### **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LV	Lettonie	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LR	Libéria	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LT	Lituanie	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	LV	Lettonie	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MC	Monaco	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MD	République de Moldova	UA	Ukraine
ES	Espagne	MG	Madagascar	UG	Ouganda
FI	Finlande	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon	MR	Mauritanie	VN	Viet Nam

PROCEDE D'HYDROXYALKYLATION D'UN ETHER AROMATIQUE  
CARBOCYCLIQUE.

5 La présente invention a pour objet un procédé d'hydroxyalkylation d'un éther aromatique carbocyclique.

L'invention vise préférentiellement la préparation de l'alcool 3-méthoxy-4-hydroxybenzylique appelé "p-vanillole", par hydroxyméthylation du gaiacol.

Elle concerne également l'oxydation des éthers hydroxyalkylés obtenus et  
10 notamment l'oxydation de l'alcool 3-méthoxy-4-hydroxybenzylique en 3-méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde dénommé couramment "vanilline".

Il est connu selon EP-A 0 485 613 d'effectuer une para-hydroxyméthylation  
d'un phénol, notamment du gaiacol par réaction de ce dernier avec du  
15 formaldéhyde, dans un solvant organique alcoolique, et en présence d'un ammonium quaternaire tel que par exemple, l'hydroxyde de tétraméthyl-ammonium.

En plus de la nécessité de travailler en milieu alcoolique anhydre, l'inconvénient majeur de ce procédé est de faire appel à un ammonium  
20 quaternaire qu'il est nécessaire de récupérer en fin de réaction, en raison de son coût élevé.

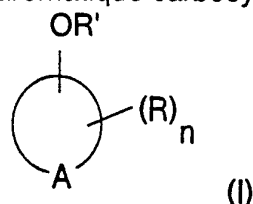
La présente invention propose un nouveau procédé faisant appel à une catalyse hétérogène permettant d'obvier aux inconvénients précités.

25 Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un procédé d'hydroxyalkylation d'un éther aromatique carbocyclique qui consiste à faire réagir ledit éther aromatique avec un composé carbonylé, en présence d'un catalyseur, ledit procédé étant caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction d'hydroxyalkylation en présence d'une quantité efficace d'une  
30 zéolithe.

L'invention concerne les éthers aromatiques carbocycliques.

Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on entend "par éther aromatique carbocyclique", un carbocycle aromatique dont un atome  
35 d'hydrogène directement lié au noyau aromatique est remplacé par un groupe éther et par "aromatique", la notion classique d'aromaticité telle que définie dans la littérature, notamment par Jerry MARCH, Advanced Organic Chemistry, 4<sup>ème</sup> édition, John Wiley and Sons, 1992, pp. 40 et suivantes.

Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé d'hydroxyalkylation d'un éther aromatique carbocyclique de formule générale (I) :



dans laquelle :

- 5 - A symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique aromatique, monocyclique ou polycyclique, système comprenant au moins un groupe OR' : ledit reste cyclique pouvant porter un ou plusieurs substituants,
- R représente un ou plusieurs substituants, identiques ou différents,
- 10 - R' représente un radical hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone, qui peut être un radical aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un radical cycloaliphatique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, porteur d'un substituant cyclique,
- 15 - R' et R peuvent former un cycle comprenant éventuellement un autre hétéroatome,
- n est un nombre inférieur ou égal à 4.

Dans le présent texte, on désigne, de manière simplifiée, par "groupes alkoxy", les groupes du type -O-R' dans lesquels R' a la signification donnée précédemment. R' représente donc aussi bien un radical aliphatique acyclique ou cycloaliphatique, saturé, insaturé ou aromatique qu'un radical aliphatique saturé ou insaturé porteur d'un substituant cyclique.

L'éther aromatique carbocyclique qui intervient dans le procédé de l'invention répond à la formule (I) dans laquelle R' représente un radical aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié.

Plus préférentiellement, R' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone : la chaîne hydrocarbonée pouvant être éventuellement interrompue par un hétéroatome (par exemple, l'oxygène), par un groupe fonctionnel (par exemple -CO-) et/ou porteuse d'un substituant (par exemple, un halogène).

Le radical aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié peut être éventuellement porteur d'un substituant cyclique. Par cycle, on entend de préférence, un cycle carbocyclique saturé, insaturé ou aromatique, de préférence cycloaliphatique ou aromatique notamment cycloaliphatique comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzénique.

## 3

Le radical aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel et des exemples sont donnés ci-dessus.

5 Le cycle peut être éventuellement substitué et à titre d'exemples de substituants cycliques, on peut envisager, entre autres, les substituants tels que R dont la signification est précisée pour la formule (Ia).

R' peut représenter également un radical carbocyclique saturé ou comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, ayant généralement de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué avec des substituants tels que R.

R' peut représenter également un radical carbocyclique aromatique, de préférence monocyclique ayant généralement au moins 4 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué avec des substituants tels que R.

15 Le procédé de l'invention s'applique tout particulièrement aux éthers aromatiques de formule (I) dans laquelle R' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle.

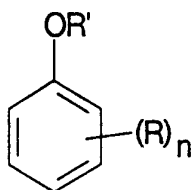
Comme exemples de radicaux R' préférés selon l'invention, on peut citer les radicaux méthyle ou éthyle.

20 Dans la formule générale (I) des éthers aromatiques, le reste A peut représenter le reste d'un composé carbocyclique aromatique, monocyclique ayant au moins 4 atomes de carbone et de préférence 6 atomes de carbone ou le reste d'un composé carbocyclique polycyclique qui peut être constitué par au moins 2 carbocycles aromatiques et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés ou par au moins 2 carbocycles dont au moins l'un d'entre eux est aromatique et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péricondensés. On peut citer plus particulièrement, un reste naphthalénique.

Le reste A peut porter un ou plusieurs substituants sur le noyau aromatique.

30 Des exemples de substituants R sont donnés ci-après dans la formule (Ia) mais cette liste ne présente pas de caractère limitatif. N'importe quel substituant peut être présent sur le cycle dans la mesure où il n'interfère pas au niveau du produit désiré.

Le procédé de l'invention s'applique plus particulièrement, aux éthers aromatiques de formule (Ia) :



(Ia)

dans laquelle :

- n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence égal à 0, 1 ou 2,
  - le radical R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ou phényle,
  - le ou les radicaux R représentent l'un des atomes ou groupes suivants :
    - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
    - . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
    - . un radical cyclohexyle ou benzyle,
    - . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy,
    - . un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
    - . un radical de formule :
      - R<sub>1</sub>-OH
      - R<sub>1</sub>-COOR<sub>2</sub>
      - R<sub>1</sub>-CHO
      - R<sub>1</sub>-NO<sub>2</sub>
      - R<sub>1</sub>-CN
      - R<sub>1</sub>-N-(R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
      - R<sub>1</sub>-CO-N-(R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
      - R<sub>1</sub>-X
      - R<sub>1</sub>-CF<sub>3</sub>
- dans lesdites formules, R<sub>1</sub> représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R<sub>2</sub>, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; X symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor.
- les radicaux R' et R et les 2 atomes successifs du cycle benzénique peuvent former entre eux, un cycle ayant de 5 à 7 atomes, comprenant éventuellement un autre hétéroatome.

Lorsque n est supérieur ou égal à 1, les radicaux R' et R et les 2 atomes successifs du cycle benzénique peuvent être liés entre eux par un radical

alkylène, alcénylène ou alcénylidène ayant de 2 à 4 atomes de carbone pour former un hétérocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 5 à 7 atomes de carbone. Un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un autre hétéroatome, de préférence l'oxygène. Ainsi, les radicaux OR' et R peuvent

5 représenter un radical méthylène dioxy ou éthylène dioxy.

Dans la formule (Ia), R' représente préférentiellement un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un radical méthyle ou éthyle.

10 R. L'éther aromatique de formule (Ia) peut porter un ou plusieurs substituants

R représente plus préférentiellement, l'un des atomes ou groupes suivants :

. un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,

15 . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy,

. un atome d'halogène, de préférence un atome de fluor, chlore ou brome, un radical trifluorométhyle.

20 Dans la formule (Ia), R représente préférentiellement un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un radical méthoxy ou éthoxy ou un groupe hydroxyle.

Interviennent préférentiellement dans le procédé de l'invention des éthers aromatiques de formule (I) ou (Ia) dans lesquelles :

- 25 - n est égal à 0 ou 1,  
- R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle,  
- R représente un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un radical méthoxy ou éthoxy, un groupe
- 30 hydroxyle.  
- les radicaux OR' et R forment un radical méthylène dioxy ou éthylène dioxy.

Le procédé de l'invention s'applique plus particulièrement aux éthers aromatiques de formule (Ia) dans laquelle n est égal à 1, le radical R' représente

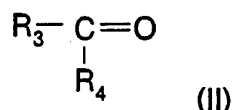
35 un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et R représente un radical alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe hydroxyle.

A titre illustratif de composés répondant à la formule (I), on peut mentionner plus particulièrement :

- les monoéthers tels que l'anisole, l'éthoxybenzène (phénétole), le propoxybenzène, l'isopropoxybenzène, le butoxybenzène, l'isobutoxybenzène, le 1-méthoxynaphtalène, le 2-méthoxynaphtalène, le 2-éthoxynaphtalène ; les monoéthers substitués tels que le 2-chloroanisole, le 3-chloroanisole, le 2-bromoanisole, le 3-bromoanisole, le 2-méthylanisole, le 3-méthylanisole, le 2-éthylanisole, le 3-éthylanisole, le 2-isopropylanisole, le 3-isopropylanisole, le 2-propylanisole, le 3-propylanisole, le 2-allylanisole, le 2-butylanisole, le 3-butylanisole, le 2-benzylanisole, le 2-cyclohexylanisole, le 1-bromo-2-éthoxybenzène, le 1-bromo-3-éthoxybenzène, le 1-chloro-2-éthoxybenzène, le 1-chloro-3-éthoxybenzène, le 1-éthoxy-2-éthylbenzène, le 1-éthoxy-3-éthylbenzène, le 1-méthoxy-2-allyloxybenzène, le 2,3-diméthylanisole, le 2,5-diméthylanisole,
- les diéthers comme le vératrole, le 1,3-diméthoxybenzène, le 1,4-diméthoxybenzène, le 1,2-diéthoxybenzène, le 1,3-diéthoxybenzène, le 1,2-dipropoxybenzène, le 1,3-dipropoxybenzène, le 1,2-méthylènedioxybenzène, le 1,2-éthylènedioxybenzène,
- les triéthers comme le 1,2,3-triméthoxybenzène, le 1,3,5-triméthoxybenzène, le 1,3,5-triéthoxybenzène.

Les composés auxquels s'applique de manière plus particulièrement intéressante le procédé selon l'invention sont l'anisole, le phénétole, le gaïacol, le guétol, le vératrole, le 1,2-méthylènedioxybenzène, le 2-méthoxynaphtalène.

Pour ce qui est du composé carbonylé, il répond plus particulièrement à la formule générale (II) :



dans ladite formule (II) :

- $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, représentent :
- . un atome d'hydrogène,
  - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
  - . un groupe alcényle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
  - . un groupe phényle,
  - . un groupe électro-attracteur.

Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on entend par "groupe électro-attracteur", un groupe tel que défini par H.C. BROWN dans l'ouvrage de Jerry MARCH - Advanced Organic Chemistry, chapitre 9, pages 243 et 244.

A titre d'exemples de groupes électro-attracteurs convenant à la présente invention, on peut citer :

- un groupe -CHO,

- un groupe  $-\text{COOR}_5$  dans lequel  $\text{R}_5$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- un groupe  $-\text{CX}_2\text{H}$  dans lequel X représente un atome d'halogène, de préférence, un atome de chlore,
- 5 - un groupe  $-\text{CX}_3$  dans lequel X représente un atome d'halogène, de préférence, un atome de chlore.

Comme exemples de composés carbonyles répondant à la formule (II), on peut citer :

- le formaldéhyde ou un générateur de formaldéhyde tel que, par exemple, le trioxane ou le paraformaldéhyde utilisé sous la forme de polyformaldéhydes linéaires de degré de polymérisation indifférent, ayant de préférence un nombre de motifs  $(\text{CH}_2\text{O})$  compris entre 8 et 100 motifs,
- l'acide glyoxylique,
- le chloral,
- 15 - la dichloroacétone,
- l'acétaldéhyde,
- le propionaldéhyde,
- le dichloroacétaldéhyde,
- le trichloroacétaldéhyde,
- 20 - le pyruvate de méthyle,
- le pyruvate d'éthyle.

Parmi les composés carbonyles précités, le formaldéhyde est préféré.

- On met en oeuvre ledit réactif généralement sous forme d'une solution aqueuse ayant une concentration inférieure à 50 % en poids, de préférence, comprise entre 20 et 50 % en poids. Il peut contenir quelques pourcentages d'un alcool, généralement le méthanol à une teneur inférieure à 5 % en poids.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue la réaction d'hydroxyalkylation en présence d'un catalyseur constitué par une zéolithe.

- Par "zéolithe", on entend un tectosilicate cristallisé d'origine naturelle ou synthétique dont les cristaux résultent de l'assemblage tridimensionnel d'unités tétraédriques de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{TO}_4$  : T représentant un élément trivalent tel que aluminium, gallium, bore, fer, de préférence, l'aluminium.

Les zéolithes de type aluminosilicate sont les plus communes.

- Les zéolithes présentent au sein du réseau cristallin, un système de cavités reliées entre elles par des canaux d'un diamètre bien défini que l'on appelle les pores.

Les zéolithes peuvent présenter un réseau de canaux monodimensionnel, bidimensionnel ou tridimensionnel.

Dans le procédé de l'invention, on peut faire appel à une zéolithe naturelle ou synthétique.

Comme exemples de zéolithes naturelles susceptibles d'être utilisées, on peut citer, par exemple : la chabazite, la clinoptilolite, l'érierite, la phillipsite, l'offrétite.

Conviennent tout à fait bien à la mise en oeuvre de l'invention, les zéolithes synthétiques.

Comme exemples de zéolithes synthétiques à réseau monodimensionnel, on peut citer entre autres, la zéolithe ZSM-4, la zéolithe L, la zéolithe ZSM-12, la zéolithe ZSM-22, la zéolithe ZSM-23, la zéolithe ZSM-48.

A titre d'exemples de zéolithes à réseau bidimensionnel mises en oeuvre préférentiellement, on peut mentionner la mordénite, la ferrierite.

En ce qui concerne les zéolithes à réseau tridimensionnel, on peut nommer plus particulièrement, la zéolithe  $\beta$ , la zéolithe Y, la zéolithe X, la zéolithe ZSM-5, la zéolithe ZSM-11, l'offrétite.

On fait appel préférentiellement aux zéolithes synthétiques et plus particulièrement aux zéolithes qui sont sous les formes suivantes :

- la mazzite de rapport molaire Si/Al de 3,4,
- la zéolithe L de rapport molaire Si/Al de 1,5 à 3,5,
- la mordénite de rapport molaire Si/Al de 5 à 150, de préférence, de 10 à 100 et encore plus préférentiellement de 10 à 25,
- la ferrierite de rapport molaire Si/Al de 3 à 10,
- l'offrétite de rapport molaire Si/Al de 4 à 8,5.
- les zéolithes  $\beta$  de rapport molaire Si/Al de 10 à 100, de préférence, 12 à 50,
- les zéolithes Y en particulier les zéolithes obtenues après traitement de désalumination (par exemple hydrotraitement, lavage à l'aide d'acide chlorhydrique ou traitement par  $\text{SiCl}_4$ ) et l'on peut citer plus particulièrement les zéolithes US-Y de rapport molaire Si/Al supérieur à 3, de préférence compris entre 6 et 60 ;
- la zéolithe X de type faujasite de rapport molaire Si/Al de 0,7 à 1,5,
- les zéolithes ZSM-5 ou silicalite d'aluminium de rapport molaire Si/Al de 10 à 500,
- la zéolithe ZSM-11 de rapport molaire Si/Al de 5 à 30.

Parmi toutes ces zéolithes, on fait appel préférentiellement dans le procédé de l'invention aux zéolithes  $\beta$  et aux mordénites.

Les zéolithes mises en oeuvre dans le procédé de l'invention, sont des produits connus décrits dans la littérature [cf. Atlas of zeolites structure types by

W. M. Meier and D. H. Olson published by the Structure Commission of the International Zeolite Association (1992)].

On peut faire appel aux zéolithes disponibles dans le commerce ou bien les synthétiser selon les procédés décrits dans la littérature.

5 On peut se référer à l'Atlas précité, et plus particulièrement, pour la préparation :

- de la zéolithe L à la publication de Barrer R. M. et al, Z. Kristallogr., 128, pp. 352 (1969)

10 - de la zéolithe ZSM-12, au brevet US 3 832 449 et à l'article LaPierre et al, Zeolites 5, pp. 346 (1985),

- de la zéolithe ZSM-22, à la publication Kokotailo G.T. et al, Zeolites 5, pp. 349 (1985),

- de la zéolithe ZSM-23, au brevet US 4 076 842 et à l'article Rohrman A. C. et al, Zeolites 5, pp. 352 (1985),

15 - de la zéolithe ZSM-48, aux travaux de Schlenker J. L. et al, Zeolites 5, pp. 355 (1985),

- de la zéolithe  $\beta$ , au brevet US 3 308 069 et à l'article Caultet P. et al, Zeolites 12, pp. 240 (1992),

- de la mordénite, aux travaux de Itabashi et al, Zeolites 6, pp. 30 (1986),

20 - des zéolithes X et Y respectivement aux brevets US 2 882 244 et US 3 130 007,

- de la zéolithe ZSM-5, au brevet US 3 702 886 et à l'article Shiralkar V. P. et al, Zeolites 9, pp. 363 (1989),

25 - de la zéolithe ZSM-11, aux travaux de Harrison I. D. et al, Zeolites 7, pp. 21 (1987).

Afin de mettre en oeuvre une zéolithe présentant le rapport atomique Si/Al souhaité, il peut être nécessaire d'effectuer un traitement de désalumination.

30 Ainsi, on peut mettre en oeuvre les méthodes connues de l'homme du métier parmi lesquelles on peut citer, à titre d'exemples, et de manière non exhaustive, les calcinations en présence de vapeur, les calcinations en présence de vapeur d'eau suivies d'attaques par des acides minéraux ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ...), les traitements directs de désalumination par des réactifs tels que le tétrachlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ), l'hexafluorosilicate d'ammonium  $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$ , l'éthylènediaminetétracétique (EDTA) ainsi que sa forme mono- ou disodique. On  
35 peut également faire un traitement de désalumination par attaque acide directe par des solutions d'acides minéraux tels que par exemple, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou d'acides organiques comme notamment l'acide acétique, l'acide oxalique.

Par ailleurs, toute combinaison des méthodes de désalumination précitées est aussi possible.

La zéolithe constitue la phase catalytique. Elle peut être utilisée seule ou en mélange avec une matrice minérale. Dans la description, on désignera par "catalyseur", le catalyseur réalisé entièrement en zéolithe ou en mélange avec une matrice préparée selon des techniques connues de l'Homme du métier.

A cet effet, la matrice peut être choisie parmi les oxydes de métaux, tels que les oxydes d'aluminium, de silicium et/ou de zirconium, ou encore parmi les argiles et plus particulièrement, le kaolin, le talc ou la montmorillonite.

Dans le catalyseur, la teneur en phase active représente de 5 à 100 % du poids du catalyseur.

Les catalyseurs peuvent se présenter sous différentes formes dans le procédé de l'invention : poudre, produits mis en forme tels que granulés (par exemple, extrudés ou billes), pastilles, qui sont obtenus par extrusion, moulage, compactage ou tout autre type de procédé connu. En pratique, sur le plan industriel, ce sont les formes de granulés ou de billes qui présentent le plus d'avantages tant sur le plan de l'efficacité que sur le plan de commodité de mise en oeuvre.

La zéolithe mise en oeuvre est de préférence, sous forme acide. On effectue si nécessaire un traitement qui la rend acide.

A cet effet, on fait appel aux traitements classiques.

Ainsi, on peut échanger les cations alcalins en soumettant la zéolithe à un traitement réalisé avec de l'ammoniaque conduisant ainsi à un échange du cation alcalin par un ion ammonium puis à calciner la zéolithe échangée afin de décomposer thermiquement le cation ammonium et le remplacer par un ion H<sup>+</sup>.

La quantité d'ammoniaque à mettre en oeuvre est au moins égale à la quantité nécessaire pour échanger tous les cations alcalins en ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

On met donc au moins en jeu de 10<sup>-5</sup> à 5.10<sup>-3</sup> mole d'ammoniaque par gramme de zéolithe.

La réaction d'échange du cation échangeable par NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est effectuée à une température qui se situe entre la température ambiante et la température de reflux du milieu réactionnel. L'opération dure quelques heures et peut être répétée.

La zéolithe peut être également acidifiée en soumettant celle-ci à un traitement acide classique. Ce traitement peut être effectué par addition d'un acide tel que notamment l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide perchlorique, l'acide phosphorique et l'acide trifluorométhanesulfonique.

Selon un mode préférentiel de mise en oeuvre, la zéolithe est acidifiée par passage d'un volume d'acide présentant une normalité comprise entre 0,1 et 2 N par gramme de zéolithe comprise entre 10 ml/g et 100 ml/g. Ce passage peut être réalisé en une seule étape ou de préférence en plusieurs étapes successives.

5

La réaction de l'éther aromatique carbocyclique de formule (I) avec le composé carbonylé de formule (II) est conduite, de préférence, en milieu aqueux lorsque l'on fait appel au formaldéhyde. Toutefois, il est également possible de faire la réaction au sein d'un liquide organique inerte dans les conditions réactionnelles choisies.

10

Comme exemples de solvants convenant à la présente invention, on peut citer en particulier les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, halogénés ou non, les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques.

15

A titre d'exemples d'hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques, on peut citer plus particulièrement les paraffines tels que notamment, l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane, le undécane, le dodécane, le tétradécane ou le cyclohexane, et les hydrocarbures aromatiques comme notamment le benzène, le toluène, les xylènes, le cumène, les coupes pétrolières constituées de mélange d'alkylbenzènes notamment les coupes de type Solvesso<sup>®</sup>.

20

En ce qui concerne les hydrocarbures halogénés aliphatiques ou aromatiques, on peut mentionner plus particulièrement, les hydrocarbures perchlorés tels que notamment le tétrachloroéthylène, l'hexachloroéthane ; les hydrocarbures partiellement chlorés tels que le dichlorométhane, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane, le pentachloroéthane, le trichloroéthylène, le 1-chlorobutane, le 1,2-dichlorobutane ; le monochlorobenzène, le 1,2-dichlorobenzène, le 1,3-dichlorobenzène, le 1,4-dichlorobenzène, le 1,2,4-trichlorobenzène ou des mélanges de différents chlorobenzènes ; le bromoforme, le bromoéthane ou le 1,2-dibromoéthane ; le monobromobenzène ou des mélanges de monobromobenzène avec un ou plusieurs dibromobenzènes ; le 1-bromonaphtalène.

25

30

On peut utiliser également à titre de solvants organiques, les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et, plus particulièrement, l'oxyde de diéthyle, l'oxyde de dipropyle, l'oxyde de diisopropyle, l'oxyde de dibutyle, le méthyltertiobutyléther, l'oxyde de dipentyle, l'oxyde de diisopentyle, le diméthyléther de l'éthylèneglycol (ou 1,2-diméthoxyéthane), le diméthyléther du

35

diéthylèneglycol (ou 1,5-diméthoxy 3-oxapentane) ; l'oxyde de phényle, l'oxyde de benzyle ; le dioxane, le tétrahydrofuranne (THF).

On peut faire appel à des solvants aprotiques polaires tels que les composés nitrés comme par exemple, le nitrométhane, le nitroéthane, le 1-  
5 nitropropane, le 2-nitropropane ou leurs mélanges, le nitrobenzène ; les nitriles aliphatiques ou aromatiques comme l'acétonitrile, le propionitrile, le butanenitrile, l'isobutanenitrile, le benzonitrile, le phénylacétonitrile ; le diméthylsulfoxyde ; la tétraméthylènesulfone (sulfolane).

Les solvants préférés sont : le dichlorométhane, le tétrachlorométhane, le  
10 dioxane, l'oxyde de diéthyle, l'oxyde d'isopropyle, l'oxyde de phényle.

On peut également utiliser un mélange de solvants organiques.

La concentration de l'éther aromatique dans le milieu peut varier dans de larges limites. Ainsi elle peut être comprise entre 0,1 et 5 moles par litre de milieu et, de préférence, entre 0,2 et 2 moles par litre.

15 Lorsque l'on réalise le procédé en discontinu, le catalyseur peut représenter en poids par rapport à l'éther aromatique engagé, de 5 à 80 %, de préférence, de 10 à 50 %. Cependant si l'on réalise le procédé en continu, par exemple en faisant réagir un mélange de l'éther aromatique et de composé carbonylé sur un lit fixe de catalyseur, ces rapports catalyseur/éther aromatique n'ont pas de sens  
20 et à un instant donné, on peut avoir un excès pondéral de catalyseur par rapport à l'éther aromatique de départ.

La quantité de composé carbonylé de formule (II) exprimée en moles de composé carbonylé par mole d'éther aromatique de formule (I) peut, elle aussi, varier dans de larges limites. Le rapport molaire composé carbonylé de formule  
25 (II)/éther aromatique de formule (I) peut varier entre 1 et 50. La borne supérieure ne présente aucun caractère critique mais toutefois pour des raisons économiques, il n'y a aucun intérêt à la dépasser.

La zone préférée pour ledit rapport est déterminée selon la nature de la zéolithe. Ainsi, lors de la mise en oeuvre de zéolithes naturelles ou synthétiques  
30 telles que les zéolithes L, X, Y, les mordénites de rapport molaire Si/Al de 5 à 12, la ferrierite et l'offrétite, le rapport molaire composé carbonylé/éther aromatique est de préférence, de 1 à 25. Il est avantageusement choisi entre 8 et 25 pour les zéolithes synthétiques telles que la zéolithe ZSM-4, la zéolithe ZSM-5, la zéolithe ZSM-11, la zéolithe ZSM-12, la zéolithe ZSM-22, la zéolithe ZSM-23, la zéolithe  
35 ZSM-48, la zéolithe L, la zéolithe  $\beta$  et les mordénites de rapport molaire Si/Al de 12 à 150.

La température de la réaction d'hydroxyalkylation est inférieure ou égale à 100°C. Pour obtenir une meilleure sélectivité de la réaction, il y a intérêt à choisir

une température peu élevée. Toutefois pour conserver une activité suffisante, elle est choisie, avantageusement entre 20°C et 100°C et encore plus préférentiellement entre 40°C et 90°C.

5 Généralement, la réaction est conduite à pression atmosphérique mais des pressions plus élevées peuvent également convenir allant de 1 à 50 bar, de préférence, de 1 à 25 bar. On travaille sous pression autogène lorsque la température de réaction est supérieure à la température d'ébullition des réactifs et/ou des produits.

10 On préfère conduire la réaction sous atmosphère contrôlée de gaz inertes tels que l'azote ou les gaz rares, par exemple l'argon.

La durée de la réaction peut être très variable. Elle se situe, le plus souvent, entre 15 minutes et 10 heures, de préférence entre 30 minutes et 5 heures.

D'un point de vue pratique, le procédé peut être mis en oeuvre en discontinu ou en continu.

15 Selon la première variante, on peut charger le catalyseur, le composé carbonylé de formule (II), éventuellement un solvant organique puis l'on introduit l'éther aromatique. Un mode préféré de l'invention, consiste à introduire progressivement l'éther aromatique, en continu ou par fractions puis l'on porte le mélange réactionnel à la température souhaitée.

20 L'autre variante de l'invention consiste à conduire la réaction en continu, dans un réacteur tubulaire comportant le catalyseur solide disposé en lit fixe.

L'éther aromatique carbocyclique et le composé carbonylé sont introduits de préférence, séparément.

25 Ils peuvent également être introduits dans un solvant tel que mentionné précédemment.

Le temps de séjour du flux de matière sur le lit catalytique varie, par exemple, entre 15 min et 10 heures, et de préférence, entre 30 min et 5 heures.

30 En fin de réaction, on récupère une phase liquide comprenant l'éther aromatique hydroxyalkylé qui peut être récupéré de manière classique, de différentes manières.

Un premier mode de séparation de l'éther aromatique hydroxyalkylé consiste à l'extraire dans un solvant organique puis à soumettre la phase organique obtenue à une oxydation. Ce mode est préféré ainsi que le suivant, lorsque le composé carbonylé mis en oeuvre est le formaldéhyde ou un précurseur de formaldéhyde.

35 Comme solvants convenant, on peut citer notamment, des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques halogénés comme par exemple le chlorométhane, le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le chlorobenzène, les dichlorobenzènes,

les trichlorobenzènes ; des esters comme les acétates de butyle, d'isopropyle, d'amyle, de cyclohexyle ; des cétones telles que par exemple l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone.

Le rapport volumique entre le solvant organique et la phase aqueuse est  
5 choisi de préférence, entre 0,5 et 1,0.

On sépare les phases aqueuse et organique.

La phase aqueuse peut être recyclée dans la réaction.

La phase organique peut être soumise directement à l'oxydation.

Une autre variante consiste mettre en contact la phase organique avec une  
10 solution aqueuse basique afin de faire une contre-extraction en phase aqueuse, du produit obtenu sous forme salifiée ; celui-ci étant ensuite oxydé.

Ce mode de mise en oeuvre convient lorsque l'éther aromatique hydroxyalkylé obtenu présente également un groupe hydroxyle et l'on peut citer le cas du gaïacol.

15 A cet égard, on fait appel en général, comme agent alcalin, à l'hydroxyde de sodium ou de potassium. La proportion de base minérale à utiliser est comprise entre 0,5 et 3 moles d'hydroxyde de sodium ou de potassium par rapport à l'éther aromatique hydroxyalkylé à oxyder.

La concentration de ce dernier dans la solution aqueuse d'agent alcalin doit  
20 de préférence être telle que l'on évite toute précipitation et conserve une solution homogène. Elle est habituellement comprise entre 1 % et 60 % en poids, de préférence entre 2 % et 30 %.

La phase aqueuse ainsi obtenue est soumise à l'étape d'oxydation.

Une autre variante consiste à séparer l'éther aromatique hydroxyalkylé par  
25 distillation ou par recristallisation dans un solvant approprié après élimination préalable des réactifs en excès puis à remettre le produit obtenu en solution organique afin d'effectuer l'étape d'oxydation.

Un mode préféré d'oxydation de l'invention et qui constitue un autre objet de  
la présente invention consiste à oxyder l'éther aromatique hydroxyalkylé, en  
30 phase liquide, à l'aide d'oxygène moléculaire ou un gaz en contenant, en présence d'un catalyseur à base d'un métal M choisi parmi les métaux du groupe 8 de la classification périodique comprenant éventuellement, à titre d'activateurs des métaux tels que le cadmium, le cérium, le bismuth, le plomb, l'argent, le tellure ou l'étain.

35 On peut se référer, pour plus de détails sur ces catalyseurs à US-A-3 673 257, FR-A-2 305 420, FR-A-2 350 323.

Comme exemples de catalyseurs à base d'un métal du groupe 8, on peut citer le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine et leurs mélanges.

On utilise de préférence, des catalyseurs de platine et/ou de palladium, pris  
5 sous toutes les formes disponibles telles que par exemple : le noir de platine, le noir de palladium, l'oxyde de platine, l'oxyde de palladium ou le métal noble lui-même déposé sur des supports divers tels que le noir de carbone, le carbonate de calcium, les alumines et silices activées ou des matériaux équivalents. Des masses catalytiques à base de noir de carbone conviennent particulièrement.

10 La quantité de ce catalyseur à mettre en oeuvre, exprimée en poids de métal M par rapport à celui de l'éther aromatique hydroxyalkylé peut varier de 0,01 à 4 % et, de préférence, de 0,04 à 2 %.

L'activateur peut être choisi parmi tous ceux mentionnés dans les brevets précités. De préférence, on fait appel au bismuth, au plomb et au cadmium, sous  
15 forme de métaux libres ou de cations. Dans ce dernier cas, l'anion associé n'est pas critique et on peut utiliser tous dérivés de ces métaux. De préférence, on met en oeuvre le bismuth métal ou ses dérivés.

On peut faire appel à un dérivé minéral ou organique du bismuth dans lequel l'atome de bismuth se trouve à un degré d'oxydation supérieur à zéro, par  
20 exemple égal à 2, 3, 4 ou 5. Le reste associé au bismuth n'est pas critique dès l'instant qu'il satisfait à cette condition. L'activateur peut être soluble ou insoluble dans le milieu réactionnel.

Des composés illustratifs d'activateurs qui peuvent être utilisés dans le procédé selon la présente invention sont : les oxydes de bismuth ; les  
25 hydroxydes de bismuth ; les sels d'hydracides minéraux tels que : chlorure, bromure, iodure, sulfure, séléniure, tellure de bismuth ; les sels d'oxyacides minéraux tels que : sulfite, sulfate, nitrite, nitrate, phosphite, phosphate, pyrophosphate, carbonate, perchlorate, antimoniate, arséniate, sélénite, séléniate de bismuth ; les sels d'oxyacides dérivés de métaux de transition tels  
30 que : vanadate, niobate, tantalate, chromate, molybdate, tungstate, permanganate de bismuth.

D'autres composés appropriés sont également des sels d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques tels que : acétate, propionate, benzoate, salicylate, oxalate, tartrate, lactate, citrate de bismuth ; des phénates tels que : gallate et  
35 pyrogallate de bismuth. Ces sels et phénates peuvent être aussi des sels de bismuthyle.

Comme autres composés minéraux ou organiques, on peut utiliser des combinaisons binaires du bismuth avec des éléments tels que phosphore et

arsenic ; des hétéropolyacides contenant du bismuth ainsi que leurs sels ; conviennent également les bismuthines aliphatiques et aromatiques.

A titre d'exemples spécifiques, on peut citer :

- comme oxydes :  $\text{BiO}$  ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ;  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  ;  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ .
- 5 - comme hydroxydes :  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ,
- comme sels d'hydracides minéraux : le chlorure de bismuth  $\text{BiCl}_3$  ; le bromure de bismuth  $\text{BiBr}_3$  ; l'iodure de bismuth  $\text{BiI}_3$  ; le sulfure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ; le sélénure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ; le tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,
- comme sels d'oxyacides minéraux : le sulfite basique de bismuth  $\text{Bi}_2(\text{SO}_3)_3$ ,  
10  $\text{Bi}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$  ; le sulfate neutre de bismuth  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  ; le sulfate de bismuthyle  $(\text{BiO})\text{HSO}_4$  ; le nitrite de bismuthyle  $(\text{BiO})\text{NO}_2, 0,5\text{H}_2\text{O}$  ; le nitrate neutre de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$  ; le nitrate double de bismuth et de magnésium  $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 24\text{H}_2\text{O}$  ; le nitrate de bismuthyle  $(\text{BiO})\text{NO}_3$  ; le phosphite de bismuth  $\text{Bi}_2(\text{PO}_3\text{H})_3, 3\text{H}_2\text{O}$  ; le phosphate neutre de bismuth  $\text{BiPO}_4$  ;  
15 le pyrophosphate de bismuth  $\text{Bi}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  ; le carbonate de bismuthyle  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$  ; le perchlorate neutre de bismuth  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3, 5\text{H}_2\text{O}$  ; le perchlorate de bismuthyle  $(\text{BiO})\text{ClO}_4$  ; l'antimoniote de bismuth  $\text{BiSbO}_4$  ; l'arséniote neutre de bismuth  $\text{Bi}(\text{AsO}_4)_3$  ; l'arséniote de bismuthyle  $(\text{BiO})\text{AsO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$  ; le sélénite de bismuth  $\text{Bi}_2(\text{SeO}_3)_3$ .
- 20 - comme sels d'oxyacides dérivés de métaux de transition : le vanadate de bismuth  $\text{BiVO}_4$  ; le niobate de bismuth  $\text{BiNbO}_4$  ; le tantalate de bismuth  $\text{BiTaO}_4$  ; le chromate neutre de bismuth  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)$  ; le dichromate de bismuthyle  $[(\text{BiO})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ; le chromate acide de bismuthyle  $\text{H}(\text{BiO})\text{CrO}_4$  ; le chromate double de bismuthyle et de potassium  $\text{K}(\text{BiO})\text{CrO}_4$  ; le molybdate de bismuth  
25  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  ; le tungstate de bismuth  $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$  ; le molybdate double de bismuth et de sodium  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  ; le permanganate basique de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{MnO}_4$ .
- comme sels d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques : l'acétate de bismuth  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  ; le propionate de bismuthyle  $(\text{BiO})\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$  ; le benzoate basique de bismuth  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Bi}(\text{OH})_2$  ; le salicylate de bismuthyle  
30  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{BiO})(\text{OH})$  ; l'oxalate de bismuth  $(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Bi}_2$  ; le tartrate de bismuth  $\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3, 6\text{H}_2\text{O}$  ; le lactate de bismuth  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)\text{OBi}, 7\text{H}_2\text{O}$  ; le citrate de bismuth  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Bi}$ .
- comme phénates : le gallate basique de bismuth  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7\text{Bi}$  ; le pyrogallate  
35 basique de bismuth  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{OBi})(\text{OH})$ .

Comme autres composés minéraux ou organiques conviennent également : le phosphore de bismuth  $\text{BiP}$  ; l'arséniure de bismuth  $\text{Bi}_3\text{As}_4$  ; le bismuthate de sodium  $\text{NaBiO}_3$  ; les acides bismuth-thiocyaniques  $\text{H}_2[\text{Bi}(\text{BNS})_5]$ ,  $\text{H}_3[\text{Bi}(\text{CNS})_6]$

et leurs sels de sodium et potassium ; la triméthylbismuthine  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ , la triphénylbismuthine  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .

5 Les dérivés du bismuth qui sont utilisés de préférence pour conduire le procédé selon l'invention sont : les oxydes de bismuth ; les hydroxydes de bismuth ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'hydracides minéraux ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'oxyacides minéraux ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques ; et les phénates de bismuth ou de bismuthyle.

10 Un groupe d'activateurs qui conviennent particulièrement bien à la réalisation de l'invention est constitué par : les oxydes de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  ; l'hydroxyde de bismuth  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  ; le sulfate neutre de bismuth  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  ; le chlorure de bismuth  $\text{BiCl}_3$  ; le bromure de bismuth  $\text{BiBr}_3$  ; l'iodure de bismuth  $\text{BiI}_3$  ; le nitrate neutre de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$  ; le nitrate de bismuthyle  $\text{BiO}(\text{NO}_3)$  ; le carbonate de bismuthyle  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$  ;  
15 l'acétate de bismuth  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  ; le salicylate de bismuthyle  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{BiO})(\text{OH})$ .

20 La quantité d'activateur utilisée, exprimée par la quantité de métal contenue dans l'activateur par rapport au poids du métal M engagé, peut varier dans de larges limites. Par exemple, cette quantité peut être aussi petite que 0,1 % et peut atteindre le poids de métal M engagé et même le dépasser sans inconvénient.

25 Plus particulièrement, cette quantité est choisie de manière qu'elle apporte dans le milieu d'oxydation de 10 à 900 ppm en poids de métal activateur par rapport à l'éther aromatique hydroxyalkylé. A cet égard, des quantités supérieures d'activateur de l'ordre de 900 à 1500 ppm peuvent naturellement être utilisées, mais sans avantage supplémentaire important.

La concentration pondérale de l'éther aromatique hydroxyalkylé dans la phase liquide est habituellement comprise entre 1 % et 60 %, de préférence entre 2 % et 30 %.

30 Pratiquement une manière d'exécuter le procédé consiste à mettre en contact avec de l'oxygène moléculaire ou un gaz en contenant, par exemple l'air, la solution renfermant l'éther aromatique hydroxyalkylé, éventuellement l'agent alcalin, le catalyseur à base de métal M, éventuellement l'activateur, selon les proportions indiquées ci-dessus.

35 On opère à pression atmosphérique, mais on peut aussi le cas échéant opérer sous pression entre 1 et 20 bar.

Le mélange est ensuite agité à la température désirée jusqu'à consommation d'une quantité d'oxygène correspondant à celle nécessaire pour transformer, selon le cas, la fonction alcool en aldéhyde ou cétone.

5 La température réactionnelle à adopter varie selon la stabilité thermique des produits à préparer.

Conformément à l'invention, la température est choisie de préférence, dans une gamme de température allant de 50°C à 100°C, et encore plus préférentiellement entre 60°C et 80°C.

10 En fin de réaction qui dure de préférence, entre 30 minutes et 4 heures, on récupère l'éther aromatique porteur d'un groupe oxydé.

Puis, après refroidissement s'il y a lieu, on sépare la masse catalytique de la masse réactionnelle, par exemple par filtration.

15 On récupère l'aldéhyde ou la cétone aromatique obtenue, selon les techniques classiques de séparation, de préférence, par distillation ou cristallisation.

20 Comme mentionné précédemment, le procédé de l'invention est particulièrement bien adapté pour la préparation de la vanilline et de l'éthylvanilline.

Les exemples qui suivent, illustrent l'invention sans toutefois la limiter. Par conversion et sélectivité, on entend :

25 Taux de conversion = 
$$\frac{\text{nombre de moles d'éther transformées}}{\text{nombre de moles d'éther introduites}}$$
 en %

30 Sélectivité = 
$$\frac{\text{nombre de moles d'éther hydroxyalkylé formées}}{\text{nombre de moles d'éther transformées}}$$
 en %

#### Exemple 1 :

35 Dans un réacteur tricol de 50 ml muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant et d'un système de prélèvement d'échantillons, on charge 0,5 g d'une zéolithe H-mordénite de rapport molaire Si/Al = 18 et 12 ml d'une solution aqueuse de formol (37 % en poids, 160 mmol).

Le mélange réactionnel est chauffé à 65°C à l'aide d'un bain thermostaté et est soumis à une agitation de 500 tours/min.

Lorsque le système est en équilibre thermique, on introduit 1 ml de gaïacol (9 mmol).

Des prélèvements sont périodiquement effectués et analysés par chromatographie liquide à haute performance.

- 5 Après 1 heure et 2 heures de réaction, on obtient les performances suivantes :

1 heure	2 heures
Conversion/gaïacol = 18 %	Conversion/gaïacol = 32 %
Sélectivité/p-vanillole = 68 %	Sélectivité/p- vanillole = 62 %
Sélectivité/o-vanillole = 14 %	Sélectivité/o-vanillole = 13 %

### Exemples 2 à 5 :

- 10 Par utilisation du même catalyseur, l'exemple est répété en faisant varier, soit la température, soit la quantité de catalyseur.

Le milieu réactionnel est analysé après différentes durées et les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

15

Tableau I

Ex.	Température (°C)	Quantité de catalyseur (g)	Conversion/gaïacol (%)	Sélectivité/p-vanillole (%)	Sélectivité/o-vanillole (%)	Durée (min)
2	85	0,5	32	48	10	30
			49	58	11	60
			73	49	11	120
3	85	0,25	23	34	7	30
			32	38	8	60
			47	43	10	120
4	65	0,75	19	59	11	30
			42	56	13	60
			50	55	11	120
5	50	0,5	9	53	9	120

Exemples 6 à 11

Le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 est reproduit par utilisation de 0,25 g de zéolithes de structure et de rapport molaire Si/Al variable et à une température de 85°C. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

5

Tableau (II)

Ex.	Zéolithe	Rapport molaire Si/Al	Durée (min)	Conversion/ gaïacol (%)	Sélectivité/ p-vanillole (%)	Sélectivité/ o-vanillole (%)
6	H-mordénite	10	120	12	24	5
7	H-mordénite	15	30	12	41	8
			60	19	47	9
			120	28	53	11
8	H-mordénite	49	30	10	36	10
			60	19	37	9
			120	34	29	8
9	H-mordénite	108	30	53	28	5
			60	74	25	5
			120	86	22	7
10	H- $\beta$	12,5	30	22	15	7
			60	30	16	8
			120	44	23	8
11	H- $\beta$	43	30	37	35	9
			60	50	30	7
			120	58	25	7

Exemples 12 à 15

10 L'exemple 1 est reproduit par utilisation de 0,25 g de zéolithe H-mordénite de rapport molaire Si/Al = 100 à 85°C en faisant varier la quantité de formol et la concentration.

Le milieu réactionnel est analysé après différentes durées et les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau (II)

Ex.	HCHO (mmol)	C <sub>gaïacol</sub> (mol/l)	Durée (min)	Conversion/ gaïacol (%)	Sélectivité/ p-vanillole (%)	Sélectivité/ o-vanillole (%)
12	80	0,7	30	54	9	6
			60	74	6	4
			120	77	7	5
13	160	0,7	30	42	28	7
			60	59	29	7
			120	68	35	9
14	240	0,45	30	32	38	9
			60	54	36	8
			120	67	31	7
15	80	1,2	30	43	17	4
			60	62	17	6
			120	76	22	3

Exemple 16

5 On reproduit l'exemple 1 mais en mettant en jeu l'anisole à la place du gaïacol.

On charge 0,75 g de zéolithe H-mordénite de rapport molaire Si/Al = 18, 1 ml d'anisole et 12 ml d'une solution aqueuse de formol (37 % en poids, 160 mmol).

Le mélange réactionnel est chauffé, sous agitation, à 65°C.

10 Après 4 heures de réaction, on obtient les performances suivantes :

- Conversion/anisole = 89 %
- Sélectivité/p-hydroxyméthylanisole = 45 %
- Sélectivité/o-hydroxyméthylanisole = 5 %

15 Exemple 17

Cet exemple illustre la préparation de la vanilline à partir d'alcool p-vanillique obtenu selon l'exemple 1.

20 Dans un réacteur en verre équipé de chicanes, on introduit 31 g d'alcool p-vanillique obtenu selon l'exemple 1, 250 g d'eau et 0,2 mol de soude apportée sous forme d'une solution aqueuse 4N.

On ajoute 3 g d'un catalyseur à base de platine 2 % déposé sur carbone et 10 mg de sulfate de bismuth.

On purge le réacteur à l'oxygène et on le met ensuite en relation avec une réserve d'oxygène en établissant une légère pression.

On chauffe le mélange réactionnel à 45 °C et on agite à 1000 tours/mn.

5 On maintient le milieu sous agitation à cette température jusqu'à ce que le volume d'oxygène corresponde à la quantité théorique pour transformer l'alcool en aldéhyde.

On arrête l'opération et l'on purge le réacteur à l'azote.

On acidifie le milieu avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique jusqu'à pH de 6.

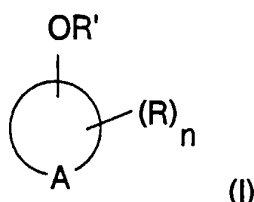
10 On extrait la vanilline obtenue par 4 fois 100 ml de toluène.

On détermine par dosage par chromatographie liquide haute performance un taux de conversion de 100 % et un rendement en vanilline (nombre de moles de vanilline formées/nombre de moles d'alcool p-vanillique engagées) de 92 %.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé d'hydroxyalkylation d'un éther aromatique carbocyclique qui consiste à faire réagir ledit éther aromatique avec un composé carbonylé, en présence d'un catalyseur, ledit procédé étant caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction d'hydroxyalkylation en présence d'une quantité efficace d'une zéolithe.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'éther aromatique carbocyclique répond à la formule générale (I) :



dans laquelle :

- A symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique aromatique, monocyclique ou polycyclique, système comprenant au moins un groupe OR' : ledit reste cyclique pouvant porter un ou plusieurs substituants,

- R représente un ou plusieurs substituants, identiques ou différents,

- R' représente un radical hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone, qui peut être un radical aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un radical cycloaliphatique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, porteur d'un substituant cyclique,

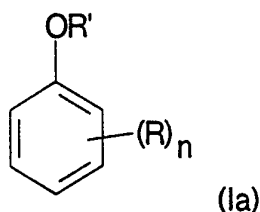
- R' et R peuvent former un cycle comprenant éventuellement un autre hétéroatome,

- n est un nombre inférieur ou égal à 4.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que l'éther aromatique carbocyclique répond à la formule générale (I) dans laquelle R' représente :

- un radical aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, de préférence un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone : la chaîne hydrocarbonée pouvant être éventuellement interrompue par un hétéroatome, un groupe fonctionnel et/ou porteuse d'un substituant,

- un radical aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié porteur d'un substituant cyclique éventuellement substitué : ledit radical acyclique pouvant être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel,
- 5 - un radical carbocyclique saturé ou comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, ayant généralement de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué.
- un radical carbocyclique aromatique, de préférence monocyclique ayant généralement au moins 4 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué.
- 10
- 4 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'éther aromatique carbocyclique répond à la formule générale (I) dans laquelle R' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un radical méthyle ou un radical phényle.
- 15
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que l'éther aromatique carbocyclique répond à la formule générale (I) dans laquelle le reste A représente le reste d'un composé carbocyclique aromatique, monocyclique ayant au moins 4 atomes de carbone et de préférence 6 atomes de carbone ou le reste d'un composé carbocyclique polycyclique, de préférence un reste naphthalénique : le reste A pouvant porter un ou plusieurs substituants sur le noyau aromatique.
- 20
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que l'éther aromatique carbocyclique répond à la formule (Ia) :
- 25



- dans laquelle :
- 30 - n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence égal à 0, 1 ou 2,
  - le radical R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle ou phényle,
  - le ou les radicaux R représentent l'un des atomes ou groupes suivants :

- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- 5 . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- . un radical cyclohexyle ou benzyle,
- . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy,
- 10 . un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
- . un radical de formule :

- R<sub>1</sub>-OH
- R<sub>1</sub>-COOR<sub>2</sub>
- R<sub>1</sub>-CHO
- 15 -R<sub>1</sub>-NO<sub>2</sub>
- R<sub>1</sub>-CN
- R<sub>1</sub>-N-(R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- R<sub>1</sub>-CO-N-(R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- R<sub>1</sub>-X
- 20 -R<sub>1</sub>-CF<sub>3</sub>

dans lesdites formules, R<sub>1</sub> représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; X symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor.

25 - les radicaux R' et R et les 2 atomes successifs du cycle benzénique peuvent former entre eux, un cycle ayant de 5 à 7 atomes, comprenant éventuellement un  
30 autre hétéroatome.

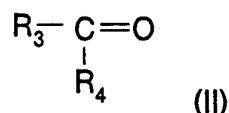
7 - Procédé selon la revendication 6 caractérisé par le fait que l'éther aromatique carbocyclique répond à la formule (Ia) dans laquelle n est supérieur ou égal à 1, les radicaux R' et R et les 2 atomes successifs du cycle benzénique  
35 peuvent être liés entre eux par un radical alkylène, alcénylène ou alcénylidène ayant de 2 à 4 atomes de carbone pour former un hétérocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 5 à 7 atomes de carbone dans lequel un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un hétéroatome, de préférence

l'oxygène : les radicaux OR' et R formant de préférence un radical méthylène dioxy ou éthylène dioxy.

8 - Procédé selon l'une des revendications 6 et 7 caractérisé par le fait que  
5 l'éther aromatique carbocyclique est un éther aromatique répondant à la formule (Ia) dans laquelle n est égal à 1, le radical R' représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et R représente un radical alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe hydroxyle.

10 9 - Procédé selon la revendication 1 et 2 caractérisé par le fait que l'éther aromatique carbocyclique est l'anisole, le phénétol, le gaïacol, le guétol, le vétratole, le 1,2-méthylènedioxybenzène, le 2-méthoxynaphtalène.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé par le fait que le  
15 composé carbonylé répond à la formule (II) :



dans ladite formule (II) :

- R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent :

- 20
- . un atome d'hydrogène,
  - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
  - . un groupe alcényle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
  - . un groupe phényle,
  - . un groupe électro-attracteur.

25

11 - Procédé selon la revendication 10 caractérisé par le fait que le composé carbonylé répond à la formule (II) dans laquelle le groupe électro-attracteur est choisi parmi :

- un groupe -CHO,

30 - un groupe -COOR<sub>5</sub> dans lequel R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

- un groupe -CX<sub>2</sub>H dans lequel X représente un atome d'halogène, de préférence, un atome de chlore,

- un groupe -CX<sub>3</sub> dans lequel X représente un atome d'halogène, de préférence,

35 un atome de chlore.

12 - Procédé selon la revendication 10 et 11 caractérisé par le fait que le composé carbonylé est choisi parmi :

- le formaldéhyde ou un générateur de formaldéhyde tel que, par exemple, le trioxane ou le paraformaldéhyde utilisé sous la forme de polyformaldéhydes linéaires de degré de polymérisation indifférent, ayant de préférence un nombre de motifs (CH<sub>2</sub>O) compris entre 8 et 100 motifs,
- l'acide glyoxylique,
- le chloral,
- la dichloroacétone,
- l'acétaldéhyde,
- le propionaldéhyde,
- le dichloroacétaldéhyde,
- le trichloroacétaldéhyde,
- le pyruvate de méthyle,
- le pyruvate d'éthyle.

13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé par le fait que le composé carbonylé est le formaldéhyde ou un générateur de formaldéhyde.

14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé par le fait que la zéolithe est une zéolithe naturelle ou synthétique.

15 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que la zéolithe est une zéolithe naturelle choisie parmi : la chabazite, la clinoptilolite, l'érieronite, la mordénite, la phillipsite, l'offrétite.

16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que la zéolithe est une zéolithe synthétique choisie parmi :

- les zéolithes synthétiques à réseau monodimensionnel telles que la zéolithe ZSM-4, la zéolithe L, la zéolithe ZSM-12, la zéolithe ZSM-22, la zéolithe ZSM-23, la zéolithe ZSM-48.
- les zéolithes à réseau bidimensionnel telles que la mordénite, la ferrierite,
- les zéolithes à réseau tridimensionnel telles que la zéolithe β, la zéolithe Y, la zéolithe X, la zéolithe ZSM-5, la zéolithe ZSM-11, l'offrétite.

17 - Procédé selon la revendication 16 caractérisé par le fait que la zéolithe est une zéolithe H-β ou une H-mordénite.

18 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction en milieu aqueux ou en présence d'un solvant organique choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques éventuellement halogénés, de préférence chlorés, les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, les solvants aprotiques polaires, de préférence les composés nitrés, les nitriles aliphatiques ou aromatiques, la tétraméthylènesulfone, le diméthylsulfoxyde.

19 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé par le fait que le rapport entre le nombre de moles de composé carbonylé et le nombre de moles d'éther aromatique varie entre 1 et 50 ; de préférence, de 1 à 25 lors de la mise en oeuvre de zéolithes naturelles ou synthétiques telles que les zéolithes L, X, Y, les mordénites de rapport molaire Si/Al de 5 à 12, la ferrierite et l'offrétite ; de préférence, de 8 à 25 dans le cas des zéolithes synthétiques telles que la zéolithe ZSM-4, la zéolithe ZSM-5, la zéolithe ZSM-11, la zéolithe ZSM-12, la zéolithe ZSM-22, la zéolithe ZSM-23, la zéolithe ZSM-48, la zéolithe L, la zéolithe  $\beta$  et les mordénites de rapport molaire Si/Al de 12 à 150.

20 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé par le fait que la quantité de catalyseur représente en poids par rapport à l'éther aromatique engagé, de 5 à 80 %, de préférence, de 10 à 50 %.

21 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 caractérisé par le fait que la température à laquelle est mise en oeuvre la réaction d'hydroxyalkylation est inférieure ou égale à 100°C, de préférence entre 20°C et 100°C et encore plus préférentiellement entre 40°C et 90°C.

22 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 caractérisé par le fait que l'on charge le catalyseur, le composé carbonylé de formule (II), éventuellement un solvant organique puis l'on introduit l'éther aromatique carbocyclique en continu ou par fractions puis l'on porte le mélange réactionnel à la température souhaitée ou que l'on conduit la réaction en continu, dans un réacteur tubulaire comportant le catalyseur solide disposé en lit fixe.

23 - Procédé selon la revendication 22 caractérisé par le fait que l'on récupère en fin de réaction, une phase liquide comprenant l'éther aromatique hydroxyalkylé qui est extrait dans un solvant organique puis la phase organique obtenue est soumise soit directement à une oxydation, soit à une contre-

extraction par une solution aqueuse basique afin d'obtenir en phase aqueuse comprenant le produit sous forme salifiée qui est ensuite oxydé.

- 5 24 - Procédé selon la revendication 23 caractérisé par le fait que le solvant d'extraction est choisi les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques halogénés comme le chlorométhane, le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le chlorobenzène, les dichlorobenzènes, les trichlorobenzènes ; les esters comme les acétates de butyle, d'isopropyle, d'amyle, de cyclohexyle ; les cétones telles que par exemple l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone.
- 10 25 - Procédé selon l'une des revendications 22 à 24 caractérisé par le fait que la solution aqueuse de contre-extraction est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou de potassium : la proportion de base minérale à utiliser est comprise entre 0,5 et 3 moles d'hydroxyde de sodium ou de potassium par rapport à l'éther aromatique hydroxyalkylé à oxyder.
- 15 26 - Procédé d'oxydation d'un éther aromatique hydroxyalkylé caractérisé par le fait qu'il consiste à l'oxyder, en phase liquide, à l'aide d'oxygène moléculaire ou un gaz en contenant, en présence d'un catalyseur à base d'un métal M choisi
- 20 parmi les métaux du groupe 8 de la classification périodique comprenant éventuellement, à titre d'activateurs des métaux tels que le cadmium, le cérium, le bismuth, le plomb, l'argent, le tellure ou l'étain.
- 25 27 - Procédé selon la revendication 26 caractérisé par le fait que le catalyseur est à base de nickel, de ruthénium, de rhodium, de palladium, d'osmium, d'iridium, de platine ou de leurs mélanges de préférence à base de platine et/ou de palladium.
- 30 28 - Procédé selon l'une des revendications 26 et 27 caractérisé par le fait que le catalyseur au platine est apporté sous forme de noir de platine, d'oxyde de platine, ou de métal noble lui-même déposé sur des supports divers tels que le noir de carbone, le carbonate de calcium, les alumines et silices activées ou des matériaux équivalents, de préférence le noir de carbone.
- 35 29 - Procédé selon l'une des revendications 26 à 28 caractérisé par le fait que la quantité de catalyseur à mettre en oeuvre, exprimée en poids de métal M par rapport à celui de l'éther aromatique hydroxyalkylé, peut varier de 0,01 à 4 % et, de préférence, de 0,04 à 2 %.

30 - Procédé selon l'une des revendications 26 à 29 caractérisé par le fait que l'activateur est un dérivé organique ou inorganique du bismuth pris dans le groupe formé par : les oxydes de bismuth ; les hydroxydes de bismuth ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'hydracides minéraux, de préférence les chlorure, bromure, iodure, sulfure, sélénure, tellure ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'oxyacides minéraux, de préférence les sulfite, sulfate, nitrite, nitrate, phosphite, phosphate, pyrophosphate, carbonate, perchlorate, antimoniate, arséniate, sélénite, séléniate ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques, de préférence les acétate, propionate, salicylate, benzoate, oxalate, tartrate, lactate, citrate ; les phénates de bismuth ou de bismuthyle, de préférence les gallate et pyrogallate.

31 - Procédé selon la revendication 30 caractérisé par le fait que le dérivé du bismuth est pris dans le groupe formé par : les oxydes de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  ; l'hydroxyde de bismuth  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  ; le chlorure de bismuth  $\text{BiCl}_3$  ; le bromure de bismuth  $\text{BiBr}_3$  ; l'iodure de bismuth  $\text{BiI}_3$  ; le sulfate neutre de bismuth  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  ; le nitrate neutre de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$  ; le nitrate de bismuthyle  $\text{BiO}(\text{NO}_3)$  ; le carbonate de bismuthyle  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3, 0,5 \text{H}_2\text{O}$  ; l'acétate de bismuth  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  ; le salicylate de bismuthyle  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{BiO})\text{OH}$ .

32 - Procédé selon l'une des revendications 26 à 31 caractérisé par le fait que la quantité d'activateur est choisie de manière qu'elle apporte dans la milieu : d'une part, au moins 0,1 % en poids de métal activateur par rapport au poids du métal M engagé, et d'autre part de 10 à 900 ppm en poids de métal M par rapport à l'éther aromatique hydroxyalkylé.

33 - Procédé selon l'une des revendications 26 à 32 caractérisé par le fait que la réaction d'oxydation est conduite dans une gamme de température allant de 50°C à 100°C, et encore plus préférentiellement entre 60°C et 80°C.

34 - Procédé de préparation de la vanilline par oxydation de l'alcool 3-méthoxy-4-hydroxybenzylique caractérisé par le fait que l'alcool 3-méthoxy-4-hydroxybenzylique est obtenu par hydroxyméthylation du gaïacol effectuée en présence d'une quantité efficace d'une zéolithe, selon le procédé décrit dans l'une des revendications 1 à 25.

- 35 - Procédé de préparation de l'éthylvanilline par oxydation de l'alcool 3-éthoxy-4-hydroxybenzylique caractérisé par le fait que l'alcool 3-éthoxy-4-hydroxybenzylique est obtenu par hydroxyméthylation du guétol, effectuée en présence d'une quantité efficace d'une zéolithe, selon le procédé décrit dans l'une des revendications 1 à 25.
- 5
- 36 - Catalyseur pour l'hydroxyalkylation d'un éther aromatique carbocyclique comprenant une zéolithe.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/00778

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C07C41/30 C07C45/38 C07C43/23 C07C47/575				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	EP,A,0 485 613 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 20 May 1992 cited in the application see claims; example 4 ---	1-25, 34-36		
X	DATABASE WPI Week 8905 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-035249 XP002013492 & JP,A,63 307 835 (MITSUI TOATSU)	36		
A	see abstract --- -/--	1-25, 34, 35		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
* Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                      "E" earlier document but published on or after the international filing date                      "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)                      "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                      "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                      "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                      "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.                      "&amp;" document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search  <p style="text-align: center;">17 September 1996</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center;">27. 09. 96</p>			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  <p style="text-align: center;">Wright, M</p>			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/FR 96/00778

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, vol. 78, 1993, pages 567-574, XP002013490 M. H. BURGERS ET AL: "Aromatic hydroxyalkylation using (silico)aluminophosphate molecular sieves" see tables 1-3	1-25, 34-36
X	--- US,A,3 496 239 (L. A. HAMILTON) 17 February 1970	36
A	see column 1, line 45 - column 2, line 23; table 2	1-25,34, 35
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 19, 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 185964d, page 624; column 1; XP002013491 see abstract & JP,A,08 059 128 (UBE INDUSTRIES)	26-29
X	--- US,A,3 673 257 (E. P. DI BELLA) 27 June 1972 cited in the application see column 1 - column 2	26-29, 32,33
X	--- FR,A,2 350 323 (BAYER) 2 December 1977 cited in the application see page 2 - page 8; example 17	26-29, 32,33
A	--- FR,A,2 305 420 (RHONE-POULENC) 22 October 1976 cited in the application see page 1, line 1 - line 5; claims	26-33
P,X	--- EP,A,0 667 331 (RHONE-POULENC CHEMIE) 16 August 1995 see page 2, line 58 - page 3, line 5; claims -----	26-33

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00778

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-485613	20-05-92	DE-D- 69115224	18-01-96
		DE-T- 69115224	09-05-96
		WO-A- 9118858	12-12-91
		US-A- 5220079	15-06-93
-----			
US-A-3496239	17-02-70	NONE	
-----			
US-A-3673257	27-06-72	NONE	
-----			
FR-A-2350323	02-12-77	DE-A- 2620254	17-11-77
		BE-A- 854334	07-11-77
		CH-A- 629466	30-04-82
		JP-C- 1307349	13-03-86
		JP-A- 52136141	14-11-77
		JP-B- 60029371	10-07-85
		NL-A- 7613348	09-11-77
		US-A- 4119671	10-10-78
		-----	
FR-A-2305420	22-10-76	BE-A- 840117	27-09-76
		CA-A- 1074814	01-04-80
		CH-A- 598173	28-04-78
		DE-A- 2612844	07-10-76
		GB-A- 1518383	19-07-78
		JP-C- 1051219	26-06-81
		JP-A- 51125343	01-11-76
		JP-B- 55045053	15-11-80
		NL-A- 7603216	30-09-76
		US-A- 4026950	31-05-77
-----			
EP-A-667331	16-08-95	FR-A- 2716191	18-08-95
		CN-A- 1111611	15-11-95
		JP-A- 7252180	03-10-95
-----			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D mande internationale No  
PCT/FR 96/00778

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C07C41/30 C07C45/38 C07C43/23 C07C47/575

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 485 613 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 20 Mai 1992 cité dans la demande voir revendications; exemple 4 ---	1-25, 34-36
X	DATABASE WPI Week 8905 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-035249 XP002013492 & JP,A,63 307 835 (MITSUI TOATSU) voir abrégé ---	36
A	---	1-25,34, 35
	-/--	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "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
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 Septembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27.09.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wright, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No  
PCT/FR 96/00778

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, vol. 78, 1993, pages 567-574, XP002013490 M. H. BURGERS ET AL: "Aromatic hydroxyalkylation using (silico)aluminophosphate molecular sieves" voir tableaux 1-3	1-25, 34-36
X	--- US,A,3 496 239 (L. A. HAMILTON) 17 Février 1970	36
A	voir colonne 1, ligne 45 - colonne 2, ligne 23; tableau 2	1-25,34, 35
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 19, 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 185964d, page 624; colonne 1; XP002013491 voir abrégé & JP,A,08 059 128 (UBE INDUSTRIES)	26-29
X	--- US,A,3 673 257 (E. P. DI BELLA) 27 Juin 1972 cité dans la demande voir colonne 1 - colonne 2	26-29, 32,33
X	--- FR,A,2 350 323 (BAYER) 2 Décembre 1977 cité dans la demande voir page 2 - page 8; exemple 17	26-29, 32,33
A	--- FR,A,2 305 420 (RHONE-POULENC) 22 Octobre 1976 cité dans la demande voir page 1, ligne 1 - ligne 5; revendications	26-33
P,X	--- EP,A,0 667 331 (RHONE-POULENC CHEMIE) 16 Août 1995 voir page 2, ligne 58 - page 3, ligne 5; revendications -----	26-33

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Formule Internationale No  
**PCT/FR 96/00778**

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-485613	20-05-92	DE-D- 69115224	18-01-96
		DE-T- 69115224	09-05-96
		WO-A- 9118858	12-12-91
		US-A- 5220079	15-06-93
US-A-3496239	17-02-70	AUCUN	
US-A-3673257	27-06-72	AUCUN	
FR-A-2350323	02-12-77	DE-A- 2620254	17-11-77
		BE-A- 854334	07-11-77
		CH-A- 629466	30-04-82
		JP-C- 1307349	13-03-86
		JP-A- 52136141	14-11-77
		JP-B- 60029371	10-07-85
		NL-A- 7613348	09-11-77
		US-A- 4119671	10-10-78
FR-A-2305420	22-10-76	BE-A- 840117	27-09-76
		CA-A- 1074814	01-04-80
		CH-A- 598173	28-04-78
		DE-A- 2612844	07-10-76
		GB-A- 1518383	19-07-78
		JP-C- 1051219	26-06-81
		JP-A- 51125343	01-11-76
		JP-B- 55045053	15-11-80
		NL-A- 7603216	30-09-76
		US-A- 4026950	31-05-77
EP-A-667331	16-08-95	FR-A- 2716191	18-08-95
		CN-A- 1111611	15-11-95
		JP-A- 7252180	03-10-95