

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 novembre 2012 (22.11.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/156381 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 37/60 (2006.01) C07C 39/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/058961

(22) Date de dépôt international :
15 mai 2012 (15.05.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1154372 19 mai 2011 (19.05.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHODIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40 rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GAREL, Laurent** [FR/FR]; 16, rue des Tuiliers, F-69003 Lyon (FR). **NORMAND, Stéphanie** [FR/FR]; 36 rue du Baron Chaurand, F-69230 Saint-Genis-Laval (FR). **PITOT, Pascal** [FR/FR]; 11, rue Saint Agnan, F-69008 Lyon (FR). **BIGOURAUX, Jean-Christophe** [FR/FR]; 6 Chemin de La Rivoire, F-42800 Dargoire (FR).

(74) Mandataire : **BLANCHARD, Isabelle**; Rhodia Operations, Direction de la Propriété Industrielle, CRTL, BP62, 85 rue des Frères Perret, F-69192 Saint-Fons (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR HYDROXYLATING PHENOLS AND PHENOL ETHERS

(54) Titre : PROCEDE D'HYDROXYLATION DE PHENOLS ET D'ETHERS DE PHENOLS

(57) Abstract : The aim of the present invention is a method for hydroxylating phenols and phenol ethers using hydrogen peroxide. The invention relates specifically to a method for hydroxylating phenol using hydrogen peroxide. The method for hydroxylating a phenol or a phenol ether by reacting said phenol or phenol ether with hydrogen peroxide in the presence of an acid catalyst, is characterized in that it includes the following steps, implemented consecutively or simultaneously: a first step consisting of mixing a phenol or phenol ether with a hydrogen peroxide solution under conditions in which the temperature is sufficient for the initial phenol or phenol ether to remain liquid and for minimizing the conversion rate of the hydrogen peroxide; a second step consisting of carrying out the phenol or phenol ether hydroxylation reaction under adiabatic conditions, the acid catalyst being added at the mixing stage and/or at the beginning of the hydroxylation reaction; and a third step, if necessary, consisting of recovering the hydroxylated product.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé d'hydroxylation de phénols et d'éthers de phénols par le peroxyde d'hydrogène. L'invention vise plus particulièrement un procédé d'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène. Le procédé d'hydroxylation d'un phénol ou d'un éther de phénol, par réaction dudit phénol ou éther de phénol, avec le peroxyde d'hydrogène, en présence d'un catalyseur acide, est caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes mises en œuvre successivement ou simultanément : - une première étape de mélange d'un phénol ou éther de phénol avec une solution de peroxyde d'hydrogène dans des conditions telles que la température soit suffisante pour que le phénol ou l'éther de phénol de départ reste liquide et que le taux de transformation du peroxyde d'hydrogène soit minimisé, - une deuxième étape consistant à effectuer la réaction d'hydroxylation du phénol ou de l'éther de phénol dans des conditions adiabatiques; le catalyseur acide étant introduit à l'étape du mélange et/ou en début de réaction d'hydroxylation, - une troisième étape si nécessaire de récupération du produit hydroxylé.

WO 2012/156381 A1

PROCEDE D'HYDROXYLATION DE PHENOLS
ET D'ETHERS DE PHENOLS.

5 La présente invention a pour objet un procédé d'hydroxylation de phénols et d'éthers de phénols par le peroxyde d'hydrogène.

 L'invention vise plus particulièrement un procédé d'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène.

10 Dans l'exposé qui suit de la présente invention, le terme « substrat phénolique » est utilisé pour désigner indifféremment un phénol ou un éther de phénol.

 La réaction d'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène conduit à l'obtention de deux isomères à savoir le 1,4-dihydroxybenzène ou
15 hydroquinone (HQ) et le 1,2-dihydroxybenzène ou pyrocatechol (PC).

 Dans le présent texte, on désigne par « diphénol », l'hydroquinone et le pyrocatechol.

 L'hydroquinone est un produit utilisé dans de nombreux domaines d'application en tant qu'inhibiteur de polymérisation, anti-oxydant dans les
20 élastomères ou comme intermédiaire de synthèse. Un autre domaine d'application est la photographie.

 Le pyrocatechol est également un produit largement utilisé notamment comme inhibiteur de polymérisation ou anti-oxydant dans les élastomères, oléfines, polyoléfines ou polyuréthane ou comme agent tannant.

25 Le pyrocatechol, en raison de ses propriétés complexantes, est également employé comme agent chélatant notamment dans le domaine de l'électronique et comme inhibiteur de corrosion.

 Il sert également comme intermédiaire dans de nombreuses synthèses notamment celles des parfums, cosmétiques, médicaments, pesticides.

30 Il s'ensuit que l'hydroquinone et le pyrocatechol sont des produits de grande consommation fabriqués à grande échelle.

 Ainsi, compte tenu de l'importance des volumes de fabrication, il importe que leur procédé de fabrication soit optimisé au maximum en particulier en termes de productivité, d'efficacité énergétique et de rendement.

35 L'hydroquinone et le pyrocatechol sont produits classiquement par hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène, en présence d'un catalyseur acide, acide protonique fort ou bien un catalyseur solide à propriétés acides comme par exemple la TS-1.

L'une des voies bien connue de préparation desdits diphenols consiste, selon FR 2 071 464, à effectuer l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène, en présence d'un acide protique fort tel que par exemple, l'acide sulfurique, l'acide chlorosulfurique, l'acide perchlorique, les acides sulfoniques
5 comme par exemple, l'acide méthanesulfonique, trifluorométhanesulfonique, toluènesulfonique, phénolsulfonique.

Le peroxyde d'hydrogène est mis en œuvre sous forme d'une solution aqueuse.

La solution de peroxyde d'hydrogène classiquement commercialisée a une
10 concentration de l'ordre de 30 % ce qui induit des inconvénients au niveau de la réaction car la présence d'eau ralentit la réaction et au niveau du bilan énergétique puisque cette eau doit être ensuite éliminée.

Le recours à des solutions plus concentrées de peroxyde d'hydrogène est souhaitable mais leur utilisation à l'échelle industrielle est délicate car les
15 risques d'explosivité sont d'autant plus accrus que la concentration en peroxyde d'hydrogène est élevée.

Par ailleurs, le phénol est toujours mis en œuvre en large excès par rapport à la quantité de peroxyde d'hydrogène, Ainsi, le rapport molaire peroxyde d'hydrogène/phénol varie généralement entre 0,01 et 0,3.

20 La présence d'un fort excès de phénol implique en fin de réaction, la nécessité de le séparer du milieu réactionnel afin de le recycler.

Ce surcoût est d'autant plus réduit que le taux de transformation du phénol est élevé.

Toutefois, lorsque la réaction d'hydroxylation du phénol est conduite dans
25 un dispositif de mélange, classiquement utilisé tel que réacteur agité ou cascade de réacteurs agités, le taux de transformation du phénol est maintenu peu élevé (moins de 5%) pour garantir de bonnes performances réactionnelles. Lorsque le taux de transformation du phénol est augmenté pour atteindre 15 - 20 %, les rendements en diphenols obtenus sont divisés par deux. En effet, le
30 rendement baisse car le taux de sous-produits augmente par dégradation des diphenols notamment, en raison de réactions d'oxydation consécutives.

Il est donc très intéressant d'accroître le taux de transformation du phénol tout en maintenant la sélectivité et/ou le rendement en hydroquinone et pyrocatechol.

35 Ainsi, l'objectif de la présente invention est de fournir un procédé amélioré de préparation d'hydroquinone et de pyrocatechol en termes de bilan matières et d'efficacité énergétique.

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un procédé d'hydroxylation d'un phénol ou d'un éther de phénol, par réaction dudit phénol ou éther de phénol, avec le peroxyde d'hydrogène, en présence d'un catalyseur acide, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes

5 suivantes mises en œuvre successivement ou simultanément :

- une première étape de mélange d'un phénol ou éther de phénol avec une solution de peroxyde d'hydrogène dans des conditions telles que la température soit suffisante pour que le phénol ou l'éther de phénol de
- 10 départ reste liquide et que le taux de transformation du peroxyde d'hydrogène soit minimisé,
- une deuxième étape consistant à effectuer la réaction d'hydroxylation du phénol ou de l'éther de phénol dans des conditions adiabatiques ; le catalyseur acide étant introduit à l'étape du mélange et/ou en début de réaction d'hydroxylation,
- 15 - une troisième étape si nécessaire de récupération du produit hydroxylé.

Dans le présent texte, on entend par « conditions adiabatiques », le fait de conduire la réaction dans une enceinte adiabatique c'est-à-dire dans une enceinte isolée du milieu extérieur de telle sorte que la réaction soit conduite

20 sans apport énergétique extérieur. En d'autres termes, la réaction d'hydroxylation a lieu sans que la température de la réaction soit régulée par un échange thermique extérieur.

Jusqu'à présent, il n'a jamais été décrit qu'une réaction d'hydroxylation pouvait avoir lieu dans des conditions adiabatiques. En particulier, une réaction

25 d'hydroxylation en milieu comprenant une seule phase liquide n'a jamais été divulguée dans l'état de la technique.

Conformément au procédé de l'invention, il a été trouvé que le fait de conduire la réaction d'hydroxylation dans des conditions adiabatiques permettait de réduire le temps de réaction, à conversion et sélectivité données. Ceci

30 conduit donc à un accroissement significatif de la productivité de l'appareillage avec, par exemple, en mode continu, une réduction du temps de passage du milieu réactionnel ou une diminution du volume de l'appareillage

Les exemples de réalisation décrits plus loin dans le texte attestent des gains obtenus.

Conformément au procédé de l'invention, on fait réagir le composé phénolique avec le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur et éventuellement d'un co-catalyseur.

Le procédé de l'invention est bien adapté à l'hydroxylation du phénol ou d'un éther de phénol mais également aux phénols ou éthers de phénols substitués.

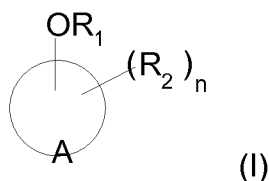
5 Dans le présent texte, le terme « substrat phénolique » ou « composé phénolique » est utilisé pour désigner le phénol, les phénols et les éthers phénoliques.

Par « phénol ou éther de phénol substitué », on entend un phénol ou un éther de phénol dont l'un des atomes d'hydrogène du cycle aromatique est
10 remplacé par un ou plusieurs substituants.

Généralement, par plusieurs substituants, on définit moins de quatre substituants par noyau aromatique.

N'importe quel substituant peut être présent dans la mesure où il n'interfère pas dans la réaction de l'invention.

15 Ainsi, le procédé de l'invention est bien adapté pour s'appliquer aux substrats phénoliques de formule générale (I) :



dans laquelle :

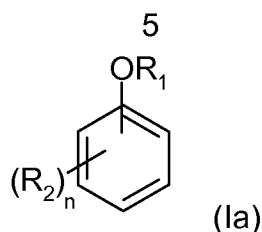
- 20 - A symbolise un cycle benzénique ou naphtalénique,
- R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle,
- R₂ représente un atome d'hydrogène ou un ou plusieurs substituants, identiques ou différents,
- 25 - n, nombre de substituant par cycle aromatique, est un nombre inférieur ou égal à 4.

Dans la formule (I), le groupe OR₁ est un groupe éther dès lors que R₁ est différent d'un atome d'hydrogène.

Le nombre de substituants par cycle aromatique est variable et
30 généralement inférieur ou égal à 4, de préférence égal à 0, 1, 2 ou 3.

Des exemples préférés de substituants sont donnés pour la formule (Ia).

Ainsi, le procédé de l'invention est bien adapté aux substrats phénoliques répondant à la formule (I) dans laquelle A représente un cycle benzénique et qui sont représentés plus particulièrement par la formule générale (Ia) :



dans ladite formule :

- n est un nombre de 0 à 4, de préférence égal à 0, 1 ou 2,
- R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle,
- R₂, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, un groupe alkoxy, un groupe hydroxyle, un atome d'halogène, un groupe halogéno- ou perhalogénoalkyle.

Le procédé de l'invention s'applique préférentiellement aux substrats répondant à la formule (Ia) dans laquelle n est égal à 0 ou 1 ; R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; R₂ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Dans les formules (I) et (Ia), on entend par « alkyle », une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C₁-C₁₅, de préférence en C₁-C₁₀ et encore plus préférentiellement en C₁-C₄. Des exemples de groupes alkyle préférés sont notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle.

Par « alkoxy », on entend un groupe alkyl-O- dans lequel le terme alkyle a la signification donnée ci-dessus. Des exemples préférés de groupes alkoxy sont les groupes méthoxy ou éthoxy.

Par « cycloalkyle », on entend un groupe hydrocarboné cyclique, monocyclique en C₃-C₈, de préférence, un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle.

Par « aryle », on entend un groupe mono- ou polycyclique aromatique, de préférence, mono- ou bicyclique en C₆-C₂₀, de préférence, phényle ou naphtyle.

Lorsque le groupe est polycyclique c'est-à-dire qu'il comprend plus d'un noyau cyclique, les noyaux cycliques peuvent être condensés deux à deux ou rattachés deux à deux par des liaisons σ . Des exemples de groupes (C₆-C₁₈)aryle sont notamment phényle, naphtyle.

Par « aralkyle », on entend un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié porteur d'un cycle aromatique monocyclique en C₇-C₁₂, de préférence, benzyle : la chaîne aliphatique comprenant 1 ou 2 atomes de carbone

Par « groupe halogénoalkyle », on entend un groupe alkyle tel que précédemment défini dont l'un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par un atome d'halogène, de préférence un atome de fluor.

Par « groupe perhalogénoalkyle », on entend un groupe alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et de 3 à 21 atomes d'halogène de préférence de fluor et plus particulièrement le groupe trifluorométhyle.

Par « atome d'halogène », on définit le fluor, le chlore et le brome.

5 A titre illustratif de substrats phénoliques de formule (I) susceptibles d'être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention, on peut mentionner plus particulièrement :

- ceux répondant à la formule (I) dans laquelle n est égal à 0, tels que le phénol ou l'anisole,
- 10 - ceux répondant à la formule (I) dans laquelle n est égal à 1, tels que l'o-crésol, le m-crésol, le p-crésol, le 2-éthylphénol, le 3-éthylphénol, 2-propylphénol, le 2-sec-butylphénol, le 2-tert-butylphénol, le 3-tert-butylphénol, le 4-tert-butylphénol, le 2-méthoxyphénol, le 3-méthoxyphénol, le 4-méthoxyphénol, le 2-éthoxyphénol, le salicylate de méthyle, le 2-chlorophénol, le 3-chlorophénol, le 4-chlorophénol,
- 15 - ceux répondant à la formule (I) dans laquelle n est égal à 2, tels que le 2,3-diméthylphénol, le 2,5-diméthylphénol, le 2,6-diméthylphénol, le 3,5-diméthylphénol, le 2,3-dichlorophénol, le 2,5-dichlorophénol, le 2,6-dichlorophénol, le 3,5-dichlorophénol, le 2,6-ditert-butylphénol, le 3,5-ditert-butylphénol,
- 20 - ceux répondant à la formule (I) dans laquelle n est égal à 3, tels que le 2,3,5-triméthylphénol, le 2,3,6-triméthylphénol, le 2,3,5-trichlorophénol, le 2,3,6-trichlorophénol,
- ceux répondant à la formule (I) dans laquelle A représente un cycle naphtalénique, tels que le 1-hydroxynaphtalène,
- 25

Parmi les substrats phénoliques précités, on met en oeuvre préférentiellement, le phénol, l'o-crésol, le m-crésol, le p-crésol, l'anisole, le phénétol, le 2-méthoxyphénol (le gaïacol), le 2-éthoxyphénol (le guétol).

30 Le présent procédé convient tout particulièrement bien à la préparation d'hydroquinone et de pyrocatechol à partir du phénol.

Intervient dans le procédé de l'invention, un catalyseur homogène qui est un acide fort. Par acide fort, on désigne dans la présente invention, un acide présentant un pKa dans l'eau inférieur à - 0,1 et, de préférence, inférieur à - 1,0.

Le pKa est défini comme la constante de dissociation ionique du couple acide/base, lorsque l'eau est utilisée comme solvant.

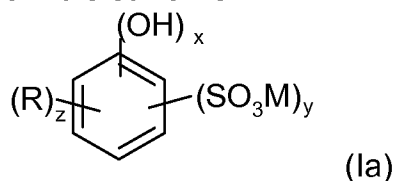
Parmi les acides répondant à cette définition, il est préférable d'utiliser ceux qui sont stables vis-à-vis de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène.

On peut citer plus particulièrement les oxyacides halogénés ou non tels que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide pyrosulfurique, l'acide perchlorique ; les acides sulfoniques aliphatiques ou aromatiques tels que par exemple, l'acide méthanesulfonique, l'acide éthanesulfonique, l'acide benzènesulfonique, l'acide bis-trifluorométhanesulfonimide, les acides toluènesulfoniques, les acides naphtalènesulfoniques, les acides benzènedisulfoniques, les acides naphtalènedisulfoniques; les acides halogénosulfoniques tels que l'acide fluorosulfonique, l'acide chlorosulfonique ou l'acide trifluorométhanesulfonique.

Parmi les acides précités, on utilise de préférence l'acide sulfurique, l'acide perchlorique, l'acide méthanesulfonique, trifluorométhanesulfonique, toluènesulfonique, phénolsulfonique, l'acide bis-trifluorométhanesulfonimide.

Selon une variante du procédé de l'invention, il est possible d'utiliser comme acide protonique fort, un acide hydroxyaromatique sulfonique tel que décrit dans WO 2009/150125.

Comme exemples préférés d'acides hydroxyaromatiques sulfoniques mis en œuvre préférentiellement dans le procédé de l'invention, on peut mentionner les acides répondant à la formule suivante :



dans ladite formule :

- x est égal à 1, 2 ou 3, de préférence 1 ou 2,
- y est égal à 1 ou 2,
- z est un nombre de 0 à 4, de préférence égal à 0, 1 ou 2,
- M représente un atome d'hydrogène, le sodium ou le potassium,
- R représente un groupe alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe carboxylique.

Parmi les acides convenant au procédé de l'invention, on peut citer plus particulièrement, les acides hydroxybenzènesulfoniques, les acides hydroxybenzoïques sulfonés ; les acides hydroxybenzènedisulfoniques, les acides dihydroxybenzènedisulfoniques les acides hydroxytoluènesulfoniques, les acides hydroxynaphtalènesulfoniques et les acides hydroxynaphtalènedisulfoniques et leurs mélanges.

Parmi les acides hydroxybenzènesulfoniques, on utilisera de préférence l'acide 4-hydroxybenzènesulfonique, l'acide 2-hydroxybenzènesulfonique, l'acide 5-sulfosalicylique ou leur mélange.

Comme exemples préférés d'acides dihydroxybenzènesulfoniques mis en œuvre, on peut citer les acides sulfoniques résultant de la sulfonation de l'hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène), du pyrocatechol (1,2-dihydroxybenzène), et de la résorcine (1,3-dihydroxybenzène).

Les acides dihydroxybenzènedisulfoniques préférés sont l'acide 5,6-dihydroxy-1,3-benzènedisulfonique, l'acide 4,6-dihydroxy-1,3-benzènedisulfonique, l'acide 2,5-dihydroxy-1,4-benzènedisulfonique.

Les acides hydroxyaromatiques sulfoniques sont disponibles sous forme solide, liquide ou en solution aqueuse dont la concentration peut varier entre 5 et 95 % en poids, de préférence entre 50 et 70 % en poids.

Selon une autre variante du procédé de l'invention, il est possible d'utiliser un mélange d'au moins deux acides protoniques forts, tel que décrit dans WO 2010/115784.

Le mélange comprend deux acides (A) et (B) ayant respectivement des pK_a spécifiques : l'acide (B) étant beaucoup plus fort que l'acide (A).

Ledit mélange comprend :

- un acide fort (A) présentant un pK_a (S) supérieur ou égal à celui de l'acide sulfurique et un ΔpK_a (S) par rapport à l'acide sulfurique inférieur ou égal à 4 et supérieur ou égal à 0
- et un autre acide (B) choisi parmi les superacides.

L'acide (A) présente un pK_a (S) supérieur ou égal à celui de l'acide sulfurique : (S) représentant le solvant organique qui est le nitrobenzène.

L'acide (B) est un superacide défini comme présentant un pK_a (S) inférieur à celui de l'acide sulfurique.

Le pK_a (S) est défini comme la constante de dissociation ionique du couple acide/base dans un solvant (S).

On définit le pK_a des acides par référence à une mesure de potentiométrie effectuée dans un solvant qui est le nitrobenzène (S) et dont le protocole de mesure est exposé avant les exemples de WO 2010/115784.

Les acides intervenant dans ledit mélange sont définis par une différence de pK_a , ΔpK_a qui correspond pour un même solvant, à la différence entre le pK_a de l'acide choisi et le pK_a de l'acide sulfurique.

L'acide (A) mis en œuvre présente un ΔpK_a (S) par rapport à l'acide sulfurique inférieur ou égal à 4 et supérieur ou égal à 0.

Encore plus préférentiellement, l'acide (A) a un ΔpK_a (S) par rapport à l'acide sulfurique inférieur ou égal à 3 et supérieur ou égal à 0.

Comme exemples d'acides (A), on peut citer notamment l'acide sulfurique, les acides sulfoniques aliphatiques ou aromatiques tels que par exemple, l'acide méthanesulfonique, l'acide éthanesulfonique, l'acide benzènesulfonique, les
5 acides toluènesulfoniques, les acides naphthalènesulfoniques.

Une autre classe d'acides (A) sont les acides hydroxybenzènesulfoniques, les acides hydroxybenzoïques sulfonés ; les acides hydroxybenzènedisulfoniques, les acides dihydroxybenzène-disulfoniques les
10 acides hydroxytoluènesulfoniques, les acides hydroxynaphthalènesulfoniques et les acides hydroxynaphthalènedisulfoniques et leurs mélanges.

Parmi les acides précités, les acides préférés sont : l'acide 4-hydroxybenzènesulfonique, l'acide 2-hydroxybenzènesulfonique, l'acide 5-sulfosalicylique, les acides sulfoniques résultant de la sulfonation de
15 l'hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène), du pyrocatechol (1,2-dihydroxybenzène), et de la résorcine (1,3-dihydroxybenzène) ; l'acide 5,6-dihydroxy-1,3-benzènedisulfonique, l'acide 4,6-dihydroxy-1,3-benzènedisulfonique, l'acide 2,5-dihydroxy-1,4-benzènedisulfonique.

Comme autres exemples d'acides, on peut citer notamment les acides perhalogénoacétiques tels que l'acide trichloroacétique, l'acide trifluoroacétique.
20

Pour ce qui est du deuxième composant (B) du mélange d'acides, il s'agit d'un superacide c'est-à-dire un acide présentant un pK_a (S) inférieur à celui de l'acide sulfurique et qui présente donc un ΔpK_a négatif.

La borne inférieure n'est pas critique mais généralement le ΔpK_a dans le nitrobenzène est supérieur ou égal à - 12.
25

Les superacides choisis préférentiellement présentent un ΔpK_a inférieur ou égal à - 0,1 et de préférence supérieur ou égal à - 8.

On peut citer comme exemples de superacides (B), l'acide perchlorique, les acides halogénosulfoniques tels que l'acide fluorosulfonique, l'acide
30 chlorosulfonique ; les acides perhalogénoalcanesulfoniques, de préférence l'acide trifluorométhanesulfonique.

Egalement comme superacides (B), on peut mentionner entre autres, l'acide trifluorométhanesulfinique ; l'acide bis-trifluorométhanesulfonimide.

Comme couples d'acides (A) et (B) choisis préférentiellement, on peut
35 mentionner l'acide perchlorique et l'acide sulfurique ; l'acide perchlorique et l'acide 4-hydroxybenzènesulfonique ; l'acide trifluorométhanesulfonique et l'acide 4-hydroxybenzènesulfonique ; l'acide bis-trifluorométhanesulfonimide et l'acide 4-hydroxybenzènesulfonique.

La proportion dans le mélange des différents acides peut varier largement.

Ainsi, on peut mettre en œuvre des mélanges comprenant :

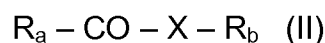
- de 60 % à 95 %, de préférence de 80 % à 95 % en moles d'un acide (A),
- de 5 % à 40 % de préférence de 5 % à 20 % en moles d'un acide (B).

5 Chaque pourcentage d'acide exprime le rapport (exprimé en %) entre le nombre de moles de l'acide considéré et le nombre de moles de la somme des deux acides (A) et (B).

10 Les acides mis en œuvre dans le mélange sont disponibles dans le commerce sous forme solide, liquide ou en solution aqueuse dont la concentration peut varier entre 5 et 95 % en poids, de préférence entre 50 et 70 % en poids.

15 L'acide protonique fort ou le mélange d'acides est mis en œuvre dans le procédé de l'invention, en une quantité exprimée par le rapport du nombre d'équivalents de protons au nombre de moles de substrat phénolique qui varie avantageusement entre 0,002 et 0,15 %. Ainsi, ledit rapport molaire est choisi de préférence entre 0,01 % et 0,07 %.

20 Selon une autre variante du procédé de l'invention, on conduit l'hydroxylation du substrat phénolique, en présence d'un co-catalyseur qui est un composé cétonique et plus particulièrement ceux répondant à la formule (II) :



dans ladite formule (II) :

- R_a et R_b , identiques ou différents, représentent des groupes hydrocarbonés ayant de 1 à 30 atomes de carbone ou forment ensemble
- 25 un groupe divalent, éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou groupes fonctionnels stables dans les conditions de la réaction,
- X représente un lien valentiel, un groupe -CO-, un groupe -CHOH ou un groupe $-(R)_n$: R représentant un groupe alkylène ayant de préférence
- 30 de 1 à 4 atomes de carbone et n est un nombre entier choisi entre 1 et 16.

Dans la formule (II), R_a et R_b représentent plus particulièrement :

- des groupes alkyle linéaires ou ramifiés,
- des groupes alcényle linéaires ou ramifiés,
- 35 - des groupes cycloalkyle ou cycloalcényle comportant de 4 à 6 atomes de carbone,

- des groupes aryle mono- ou polycycliques ; dans ce dernier cas, les cycles formant entre eux un système ortho- ou ortho- et péricondensé ou étant liés entre eux par un lien valentiel,
- des groupes arylalkyle ou arylacényle,
- 5 - R_a et R_b peuvent former ensemble un groupe alkylène ou alcénylène comportant de 3 à 5 atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupe alkyle à faible condensation en carbone ou par un groupe cycloalkyle ou cycloalcényle ayant 4 à 6 atomes de carbone ; 2 à 4 des
- 10 atomes de carbone des groupes alkylène ou alcénylène pouvant faire partie d'un ou deux cycles benzéniques éventuellement substitués par 1 à 4 groupes hydroxyle et/ou alkyle et/ou alkoxy à faible condensation en carbone.

Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par « groupe alkyle de faible condensation en carbone », un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant
15 généralement de 1 à 4 atomes de carbone.

Les groupes hydrocarbonés précités peuvent être substitués par 1 ou plusieurs, de préférence, 1 à 4, groupes alkyle de faible condensation en carbone ou groupes fonctionnels tels que les groupes hydroxyle, alkoxy à faible condensation en carbone, hydroxycarbonyle, alkyloxy-carbonyle comportant de 1
20 à 4 atomes de carbone dans le groupe alkyle, un groupe nitrile, sulfonique, nitro ou par un ou plusieurs atomes d'halogènes, et notamment de chlore et de brome.

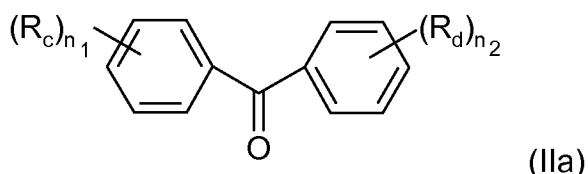
De préférence, R_a et R_b représentent plus particulièrement :

- 25 - des groupes alkyle linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 10 atomes de carbone,
- des groupes alcényle linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 10 atomes de carbone,
- des groupes cycloalkyle ou cycloalcényle comportant de 4 à 6 atomes de carbone,
- 30 - des groupes phényle éventuellement substitués par 1 à 4 groupes alkyle et/ou hydroxyle et/ou alkoxy,
- des groupes phénylalkyle ou phénylacényle comportant 1 (ou 2) à 10 atomes de carbone dans la partie aliphatique, et plus particulièrement encore de 1 (ou 2) à 5 atomes de carbone dans la partie aliphatique,
- 35 - R_a et R_b peuvent former ensemble un groupe alkylène ou alcénylène comportant de 3 à 5 atomes de carbone, éventuellement substitué par 1 à 4 groupes alkyle à faible condensation en carbone.

Ainsi, on fait appel, tout particulièrement, aux composés cétoniques de type dialkylcétone répondant à la formule (II) dans laquelle R_a et R_b représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

- 5 Parmi tous les composés cétoniques répondant à la formule (II), on choisit préférentiellement ceux qui répondent à la formule (II) dans laquelle R_a et R_b représentent un groupe phényle éventuellement substitué.

Lesdits composés cétoniques peuvent être représentés par la formule (IIa) suivante :



dans ladite formule (IIa) :

- R_c et R_d , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un substituant, de préférence un groupe électro-donneur,
- n_1 , n_2 , identiques ou différents est un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3,
- éventuellement les deux atomes de carbone situés en position α par rapport aux deux atomes de carbone portant le groupe $-CO$ peuvent être liés ensemble par un lien valentiel ou par un groupe $-CH_2-$ formant ainsi un cycle cétonique qui peut être saturé mais aussi insaturé.

Le substituant est choisi de telle sorte qu'il ne réagisse pas dans les conditions d'acidité de l'invention. Il s'agit préférentiellement d'un groupe électro-donneur.

On entend par "groupe électro-donneur", un groupe tel que défini par H.C. BROWN dans l'ouvrage de Jerry MARCH - Advanced Organic Chemistry, chapitre 9, pages 243 et 244 (1985).

Des exemples de substituants convenant bien à l'invention sont les suivants :

- les groupes alkyle linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- le groupe phényle,
- les groupes alkoxy comprenant une chaîne alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe phénoxy,
- le groupe hydroxyle,
- l'atome de fluor.

Comme exemples de composés cétoniques particulièrement adaptés à l'invention, on peut citer tout particulièrement les composés cétoniques

répondant à la formule générale (IIa) dans laquelle R_c et R_d , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un substituant tel que précité, de préférence en position 4,4' et n_1 , n_2 , identiques ou différents sont égaux à 0 ou 1.

- 5 On fait appel préférentiellement aux composés cétoniques répondant à la formule (IIa) dans laquelle R_c et R_d , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ; un groupe méthyle, éthyle, tert-butyle, phényle ; un groupe méthoxy ou éthoxy ; un groupe hydroxyle, de préférence en position 3,3' ou 4,4'.

10 Comme exemples spécifiques de cétones qui peuvent être utilisées dans le procédé de l'invention, on peut citer plus particulièrement :

- la benzophénone
- la 2-méthylbenzophénone
- la 2,4-diméthylbenzophénone
- la 4,4'-diméthylbenzophénone
- 15 - la 2,2'-diméthyl benzophénone
- la 4,4'-diméthoxybenzophénone
- la 4-hydroxybenzophénone
- la 4,4'-dihydroxybenzophénone
- le 4-benzoylbiphényle

20 La quantité de composé cétonique mise en jeu exprimée par le rapport entre le nombre de moles de composé cétonique et le nombre de moles de composé phénolique peut varier entre 0,01 % et 20 % et de préférence entre 0,1 % et 2 %.

25 Conformément au procédé de l'invention, on fait réagir un phénol ou un éther de phénol avec le peroxyde d'hydrogène, en présence d'un acide protonique fort et éventuellement d'une cétone.

Le peroxyde d'hydrogène mis en œuvre selon l'invention peut être sous forme de solution aqueuse ou de solution organique.

30 Les solutions aqueuses étant commercialement plus facilement disponibles sont utilisées, de préférence.

La concentration de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène bien que non critique en soi est choisie de façon à introduire le moins d'eau possible dans le milieu réactionnel. On utilise généralement une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ayant une concentration en H_2O_2 d'au moins 20 % en poids et, de préférence, comprise entre 20 % et 90 % en poids.

35 On choisit avantageusement une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ayant une concentration pondérale en H_2O_2 allant de 30 % à 90 %,

de préférence de 30 % à 70 %, de manière plus préférée de 40% à 70% et de manière encore plus préférée de 45% à 70%.

La quantité de peroxyde d'hydrogène peut aller jusqu'à 0,5 mole de H_2O_2 pour 1 mole de substrat de formule (I).

5 Il est cependant préférable pour obtenir un rendement industriellement acceptable d'utiliser un rapport molaire peroxyde d'hydrogène/ substrat phénolique de 0,01 à 0,3 et, de préférence, de 0,03 à 0,10. Le substrat phénolique assure également avantageusement le rôle de solvant de manière à éviter l'emploi d'autres solvants, par exemple l'eau.

10

La quantité d'eau influençant la vitesse de la réaction, il est préférable de minimiser sa présence : l'eau pouvant être apportée dans le milieu réactionnel notamment par les réactifs mis en œuvre.

15 Il convient de choisir préférentiellement une teneur initiale du milieu en eau inférieure à 20 % en poids et, de préférence, inférieure à 10 % en poids.

Les teneurs pondérales en eau indiquées sont exprimées par rapport au mélange substrat de formule (I) - peroxyde d'hydrogène - eau.

Cette eau initiale correspond à l'eau introduite avec les réactifs et notamment avec le peroxyde d'hydrogène.

20

Une variante du procédé de l'invention consiste à ajouter un agent complexant des ions métalliques présents dans le milieu car ceux-ci sont préjudiciables au bon déroulement du procédé de l'invention, notamment dans le cas des phénols où les rendements en produits d'hydroxylation sont faibles.

25 Par conséquent, il est préférable d'inhiber l'action des ions métalliques.

Les ions métalliques néfastes au déroulement de l'hydroxylation sont des ions de métaux de transition et plus particulièrement, les ions fer, nickel, cuivre, chrome, cobalt, manganèse et vanadium.

30 Les ions métalliques sont apportés par les réactifs et notamment les substrats de départ et l'appareillage utilisé. Pour inhiber l'action de ces ions métalliques, il suffit de conduire la réaction en présence d'un ou plusieurs agents complexants stables vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène et donnant des complexes ne pouvant être décomposés par les acides forts présents et dans lesquels le métal ne peut plus exercer d'activité chimique.

35 A titre d'exemples non limitatifs d'agents complexants, on peut faire appel, notamment, aux divers acides phosphoriques tels que, par exemple, l'acide orthophosphorique, l'acide métaphosphorique, l'acide pyrophosphorique, les acides polyphosphoriques, les acides phosphoniques tels que l'acide (1-

hydroxyéthylidène)diphosphonique, l'acide phosphonique, l'acide éthylphosphonique, l'acide phénylphosphonique.

On peut également mettre en œuvre les esters des acides précités et l'on peut mentionner, plus particulièrement, les ortho phosphates de mono- ou di alkyle, de mono- ou dicycloalkyle, de mono- ou dialkylaryle, par exemple, le phosphate d'éthyle ou de diéthyle, le phosphate d'hexyle, le phosphate de cyclohexyle, le phosphate de benzyle.

La quantité d'agent complexant dépend de la teneur du milieu réactionnel en ions métalliques.

Il n'y a évidemment pas de limite supérieure, la quantité d'agents complexants présents pouvant être largement en excès par rapport à celle nécessaire pour complexer les ions métalliques. Généralement, une quantité représentant de 0,01 % et 2 %, de préférence de 0,01 à 0,3 % en poids du milieu réactionnel convient bien.

Conformément au procédé de l'invention, on conduit successivement le mélange des réactifs et la réaction d'hydroxylation.

Selon une première étape du procédé de l'invention, on met en contact le substrat phénolique et la solution de peroxyde d'hydrogène : le catalyseur acide étant introduit à l'étape du mélange et/ou en début de réaction d'hydroxylation.

Selon une première variante du procédé de l'invention, on additionne un agent complexant pour stabiliser le peroxyde d'hydrogène.

Selon une autre variante du procédé de l'invention, on met en œuvre également un co-catalyseur.

D'un point de vue pratique, un mode préféré de mise en œuvre des réactifs, consiste à introduire par voie séparée le composé phénolique éventuellement additionné d'un agent complexant, éventuellement tout ou partie du catalyseur acide et la solution de peroxyde d'hydrogène. Le co-catalyseur est aussi introduit par voie séparée.

L'opération de mélange est conduite à une température suffisante pour que le phénol ou l'éther de phénol de départ reste liquide. Ladite température est choisie en fonction de la température de fusion du substrat phénolique. S'agissant du phénol, par exemple, l'opération de mélange est réalisée à une température généralement supérieure à 41 voire 42°C.

L'opération de mélange est conduite de telle sorte que la réaction ne débute pas ou débute peu au cours de cette étape.

Ainsi, il est souhaitable que le taux de transformation du peroxyde d'hydrogène soit inférieur à 25 % en mol, de préférence compris entre 0,5 % et 25 % et encore plus préférentiellement entre 0,5 % et 15 % en mol.

5 Pour ce faire, la température de cette opération de mélange est choisie avantageusement au plus égale à 85°C, de préférence comprise entre 45°C et 60°C.

La température lors de l'opération de mélange est choisie différemment selon que le catalyseur est introduit lors de cette étape de mélange ou en début d'hydroxylation.

10 En effet, lorsqu'il est introduit tout ou en partie, lors du mélange, il est souhaitable afin de minimiser le taux de transformation du peroxyde d'hydrogène, de choisir une température plus basse et se situant dans l'intervalle défini préférentiellement entre 45°C et 60°C.

15 Si le catalyseur est introduit dans sa totalité en début de réaction d'hydroxylation, la température de l'opération de mélange peut avoir lieu à une température plus élevée pouvant atteindre 85°C.

Le mélange peut être effectué sous pression atmosphérique mais des pressions supérieures peuvent être également envisagées. Par exemple, des pressions entre 1 et 200 bar absolus peuvent convenir.

20 On peut conduire cette étape, sous une atmosphère inerte par exemple sous azote ou bien encore sous argon, l'azote étant préféré notamment compte tenu de son coût réduit.

25 Le temps de séjour et la température du milieu réactionnel dans le dispositif de mélange doivent être en adéquation avec le taux de transformation du peroxyde d'hydrogène choisi dans ledit dispositif.

Après cette opération de mélange des réactifs, on conduit la réaction d'hydroxylation.

30 Il est à noter qu'au cours de cette réaction, le milieu réactionnel est préférentiellement un système monophasique comprenant une phase liquide mais l'invention n'exclut pas des systèmes biphasiques gaz-liquide.

Selon une caractéristique du procédé de l'invention, la réaction d'hydroxylation est conduite dans des conditions adiabatiques.

35 La chaleur dégagée par la réaction suffit à elle seule à l'avancement de la réaction sans qu'il soit nécessaire de faire une régulation externe de température.

Ainsi, la réaction est conduite dans un réacteur qui présente la caractéristique d'être isolé thermiquement de l'extérieur de manière à ce qu'elle

soit réalisée dans des conditions adiabatiques. Compte tenu de l'exothermie de la réaction, la température augmente naturellement dans le réacteur.

Il peut s'agir d'un réacteur en matériau isolant tel que différents polymères PVDF (polyfluorure de vinylidène), PVC (polychlorure de vinyle, PTFE (polytétrafluoroéthylène) chargé ou non par exemple par du carbone ou des fibres de verre. Un réacteur en verre ou en acier vitrifié peut également convenir.

Un autre moyen d'isoler le réacteur notamment dans le cas de réacteurs à ossature métallique est de le calorifuger afin d'éviter tout échange thermique avec l'extérieur.

Le calorifugeage peut être assuré par enveloppement du réacteur par un calorifuge tel que laine de verre, laine de roche, mousse synthétique isolante, notamment mousse de polyuréthane, calorifuge éventuellement recouvert par un revêtement métallique, par exemple, en acier ordinaire ou inoxydable.

La réaction peut être conduite sous pression atmosphérique mais des pressions supérieures peuvent être également envisagées comme précédemment mentionné.

On peut conduire cette étape, sous une atmosphère inerte, de préférence sous atmosphère d'azote.

En fin de réaction, le produit d'hydroxylation peut être soit séparé du substrat non transformé, et le cas échéant les catalyseurs et co-catalyseurs par les moyens usuels, notamment, par distillation et/ou extraction liquide/liquide et sont renvoyés dans la zone réactionnelle ou bien soit engagé directement dans une étape le faisant intervenir comme substrat de départ.

Conformément à une variante d'exécution de l'invention, on conduit le mélange des réactifs et la réaction d'hydroxylation simultanément.

Pour ce faire, on préchauffe au moins le composé phénolique à une température supérieure à 70°C, de préférence comprise entre 70°C et 85°C avant de conduire la réaction dans des conditions adiabatiques.

Le composé phénolique et la solution de peroxyde d'hydrogène peuvent être mis en oeuvre par voie séparée.

Le catalyseur acide peut être introduit par voie séparée tout ou partie, en début de réaction.

Il est également possible de faire des prémélanges de réactifs, substrat phénolique et solution de peroxyde d'hydrogène : le catalyseur étant alors introduit par voie séparée.

Dans le cas de la présence d'un agent complexant, celui-ci peut être introduit par exemple dans le substrat phénolique.

Dans cette variante, on préchauffe au moins le composé phénolique mais il est également possible ou non de préchauffer les autres réactifs tels que solution de peroxyde d'hydrogène et catalyseur acide.

La réaction est conduite comme décrite ci-dessus dans des conditions adiabatiques.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, on effectue le mélange des réactifs dans un dispositif de mélange pourvu d'une agitation et de moyens de chauffage et l'on réalise ensuite l'hydroxylation dans des conditions adiabatiques dans un réacteur à écoulement piston.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, on conduit l'étape de mélange des réactifs et l'étape d'hydroxylation dans des conditions adiabatiques dans un réacteur à écoulement piston. Dans ce cas, les fluides (au moins le substrat phénolique) doit être préchauffé, afin d'amorcer la réaction

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, on réalise la deuxième étape du procédé à savoir l'hydroxylation dans une succession d'au moins deux réacteurs à écoulement piston maintenus dans des conditions adiabatiques et séparés par un échangeur thermique.

En effet pour limiter les phénomènes de suroxydation conduisant à la formation des lourds, il peut être utile de conduire l'hydroxylation en plusieurs temps et donc plusieurs étages peuvent être envisagés.

Ainsi, on débute la réaction d'hydroxylation en mode adiabatique et l'on soumet le mélange réactionnel obtenu à un refroidissement par passage dans un échangeur thermique afin d'abaisser sa température de 5°C à 90°C et de préférence de 10°C à 40°C.

On poursuit l'hydroxylation dans une deuxième section en envoyant ledit mélange dans un deuxième réacteur adiabatique et ainsi de suite.

Enfin, selon un autre mode de réalisation de l'invention, on effectue le mélange des réactifs dans un dispositif de mélange pourvu d'une agitation et de moyens de chauffage et l'on réalise la deuxième étape d'hydroxylation dans un faisceau de réacteurs à écoulement piston montés en parallèle.

D'une manière avantageuse, intervient pour la mise en œuvre du procédé de l'invention, au moins un réacteur à écoulement piston.

Par « écoulement piston », on définit un écoulement unidirectionnel dans lequel dans un plan perpendiculaire à l'écoulement, tous les filets fluides se

déplacent avec une vitesse uniforme. Dans un tel écoulement, le mélange radial est parfait alors qu'il n'y a pas de mélange axial. En pratique, ces conditions sont considérées comme remplies lorsque l'écoulement est turbulent.

On estime qu'un écoulement est turbulent lorsque le nombre de Reynolds est supérieur ou égal à 5000, et préférentiellement lorsqu'il est supérieur à 10000. Lorsque l'écoulement n'est pas turbulent, le mélange radial n'est pas parfait et il peut y avoir rétro-mélange axial. Dans ce cas, pour un nombre de Reynolds inférieur à environ 5000 et plus particulièrement inférieur à 2000, on garnit le réacteur tubulaire ou le réacteur colonne avec des internes et/ou on le structure.

On rappelle que la définition du nombre de Reynolds est :

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\mu}$$

dans laquelle :

- ρ est la masse volumique du fluide en kg/m^3 ;
- v est la vitesse d'écoulement en m/s ;
- d est le diamètre du réacteur en m
- μ est la viscosité dynamique en Pa.s

Généralement, Re est compris entre 1 et 1 000 000.

Selon des modes de réalisation préférés, le réacteur à écoulement piston dans lequel est conduite la réaction d'hydroxylation est un réacteur tubulaire ou un réacteur colonne.

Dans l'exposé qui suit la présente invention, on entend par « réacteur tubulaire », un réacteur en forme de tube et par « réacteur colonne » un réacteur vertical de section circulaire.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple, et faite en se référant aux dessins 1 à 7 annexés.

Un premier mode de réalisation pratique de l'invention est illustré par le dessin annexé sous forme de la figure 1.

La figure 1 est une vue schématique d'un appareillage adapté à la mise en œuvre de l'invention et qui comprend deux ensembles.

Le premier ensemble comprend un réacteur agité à double enveloppe (1) équipé de moyens d'introduction des réactifs.

Le deuxième ensemble comprend un réacteur (2) à écoulement piston.

A la sortie du réacteur agité (1), on obtient un mélange réactionnel qui est introduit dans le réacteur à écoulement piston (2).

La figure 2 est une vue schématique d'un appareillage qui comprend comme sur la figure 1, deux ensembles mais qui se différencie seulement par le fait que le réacteur agité à double enveloppe est remplacé par un mélangeur statique à double enveloppe (13) chauffé par un fluide caloporteur circulant dans une double enveloppe qui entre en (30) et qui sort en (31).

Un autre mode de réalisation de l'invention est représenté par le dessin annexé sous forme de la figure 3.

10 L'appareillage réside dans un réacteur à écoulement piston (2) équipé des moyens d'introduction des réactifs.

Les réactifs éventuellement préchauffés par passage dans un échangeur thermique sont introduits dans le réacteur à écoulement piston (2).

15 La figure 4 est une vue schématique d'un appareillage adapté pour la mise en œuvre d'une variante du procédé de l'invention selon laquelle l'installation est configurée de telle sorte que la température de la réaction soit étagée.

L'appareillage utilisé est constitué de plusieurs ensembles.

Le premier ensemble comprend le réacteur (1) équipé de moyens d'introduction des réactifs et de mélange.

20 Le deuxième ensemble comprend au moins deux réacteurs (2) et (14) à écoulement piston séparés par un échangeur thermique.

A la sortie du réacteur agité (1), on obtient un mélange réactionnel qui est introduit dans le réacteur adiabatique à écoulement piston (2) et qui traverse ensuite l'échangeur thermique dans lequel il est refroidi par un fluide caloporteur (15) pour être ensuite introduit dans le réacteur à écoulement piston (14).

En sortie du réacteur (19), on obtient le produit hydroxylé.

Selon des modes de réalisation préférés, le réacteur dans lequel est conduite la réaction d'hydroxylation est un réacteur tubulaire ou un réacteur colonne.

30 La figure 5 est une vue schématique d'un appareillage qui comprend comme sur la figure 1, deux ensembles mais qui se différencie seulement par le fait que le réacteur à écoulement piston est remplacé par un faisceau de réacteurs à écoulement piston montés en parallèle.

35 Les figures 6 et 7 illustrent des types de réacteurs à écoulement piston susceptibles d'être utilisés dans le procédé de l'invention.

La figure 6 est une représentation schématique d'un réacteur tubulaire formé de tubes concentriques.

La figure 7 est une représentation schématique d'un réacteur en forme de colonne.

Un exposé plus détaillé des moyens de l'invention est donné en se référant aux figures 1 à 7 qui schématisent les étapes du procédé de l'invention, sans pour autant lier la portée de l'invention, à celui-ci.

Selon différents modes de réalisation de l'invention, on peut effectuer les étapes de mélange et d'hydroxylation :

- successivement c'est-à-dire que le mélange réactionnel effectué dans une première capacité équipé de moyens de chauffage, passe ensuite dans le réacteur à écoulement piston,
- ou simultanément à savoir que les réactifs sont mélangés et tout de suite soumis à l'étape d'hydroxylation par introduction dans le réacteur à écoulement piston : l'un ou plusieurs des réactifs étant préchauffés par passage dans un échangeur thermique avant leur introduction dans ledit réacteur.

Les figures 1 et 2 illustrent le procédé de l'invention dans lequel le mélange des réactifs est effectué dans un dispositif de mélange avant son introduction dans le réacteur à écoulement piston.

Le mélange des réactifs est susceptible d'être agité et chauffé dans ce dispositif de mélange.

Le réacteur agité à double enveloppe représenté sur la figure (1) et le mélangeur statique à double enveloppe (13) sont des exemples de dispositifs de mélange mais d'autres types peuvent être utilisés comme mentionné ci-dessous.

Une première classe de dispositifs de mélange concerne les réacteurs agités mécaniquement. Le réacteur est généralement de forme cylindrique verticale avec fond plat ou elliptique.

Ce réacteur est équipé de moyens d'introduction des réactifs, de moyens de chauffage, d'un système d'agitation et dans sa partie inférieure ou supérieure, d'un système de soutirage du mélange réactionnel. Le réacteur est également muni de dispositif de mesure de température et de pression.

Le mélange est conduit dans un réacteur présentant de bonnes performances en termes de transfert de matière et de transfert thermique.

Le système d'agitation non représenté sur la figure 1 peut être un agitateur rotatif.

Comme exemples d'agitateurs, on peut mentionner, entre autres, la turbine à pales droites ou inclinées ou l'hélice marine ou tout mobile "hydrofoil".

Une deuxième classe de dispositifs de mélange a trait aux boucles externes. Le mélange du milieu réactionnel est alors fait par circulation en
5 boucle d'une fraction ou totalité du contenu d'un réacteur agité mécaniquement ou non, à l'aide d'une pompe sur boucle externe.

Une troisième classe de dispositifs de mélange illustré par la figure 2 regroupe les mélangeurs sans pièce en rotation, dits mélangeurs dynamiques, d'une part, et statiques, d'autre part.

10 Dans la famille des mélangeurs dynamiques, on peut citer les mélangeurs à jets tangentiels, les mélangeurs à jets d'impact ou encore les éjecteurs.

Pour les mélangeurs dits statiques, on peut lister différents internes, tels que les mélangeurs statiques (Sulzer SMX, Kenics, etc...), un lit de billes ou particules en vrac, des mousses métalliques ou céramiques, etc...

15 L'ensemble de ces mélangeurs forcent les filets de fluides alimentés à échanger la matière entre eux en se divisant en sub-filets ou en créant des structures à petite échelle. Ces structures augmentent la surface de contact entre les flux de réactifs.

20 La surface d'échange pour assurer le transfert thermique peut être augmentée par des serpentins ou des plaques présentes à l'intérieur du réacteur ou par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur circulant dans une double enveloppe.

25 Comme fluides caloporteurs, on peut mentionner entre autres, l'eau, la vapeur d'eau ou un solvant organique approprié comme par exemple un éther aromatique comme l'oxyde de biphényle et/ou l'oxyde de benzyle, une huile silicone, une huile paraffinique et/ou naphénique, résidus de distillation du pétrole, etc...

30 D'un point de vue pratique, on introduit dans le réacteur agité à double enveloppe (1) selon la figure 1 ou dans le mélangeur statique (13) selon la figure 2, le substrat phénolique (3) et une solution de peroxyde d'hydrogène (4).

Dans le cas de la présence d'un agent complexant, celui-ci peut être introduit par exemple dans le substrat phénolique.

Un dispositif d'alimentation du co-catalyseur peut être également envisagé.

35 Le catalyseur est introduit en (5) ou éventuellement en tête (6) du réacteur à écoulement piston.

L'introduction du catalyseur peut être également en (5) et (6).

Les différents réactifs sont introduits progressivement, de préférence en continu : leur débit d'introduction étant régulé par l'intermédiaire de pompe.

Le mélange des réactifs est obtenu comme mentionné précédemment et la figure 1 illustre la réalisation du mélange en établissant une boucle de recirculation comme illustré sur la figure 1.

Une partie du mélange réactionnel est prélevé en pied de réacteur en (7) et est ensuite introduit dans le réacteur en (8) : la circulation forcée du mélange étant assurée par une pompe non représentée sur le schéma.

Selon la figure 2, les réactifs sont mélangés grâce à la structure même du mélangeur statique.

Le chauffage est assuré par circulation d'un fluide caloporteur dans une double enveloppe.

Comme mentionné précédemment, le mélange est effectué dans des conditions telles que la réaction soit minimisée.

Ainsi, la température de cette opération de mélange est choisie avantageusement au plus égale à 85°C, de préférence comprise entre 45°C et 60°C.

La réaction est conduite avantageusement sous pression atmosphérique mais des pressions supérieures peuvent être également envisagées. Par exemple, des pressions entre 1 et 200 bar absolus peuvent convenir.

On peut conduire avantageusement cette étape, sous une atmosphère inerte par exemple sous azote ou bien encore sous argon, l'azote étant préféré notamment compte tenu de son coût réduit.

Le temps de séjour et la température du milieu réactionnel dans le dispositif de mélange doivent être en adéquation avec le taux de transformation du peroxyde d'hydrogène choisi dans ledit dispositif.

Le mélange réactionnel passe ensuite du réacteur (1) au réacteur (2) selon la figure 1 ou du mélangeur (13) au réacteur (2) selon la figure 2, par écoulement gravitaire ou par circulation forcée par exemple à l'aide d'une pompe, le plus souvent une pompe centrifuge.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue une deuxième étape relative à la réaction d'hydroxylation conduite dans un réacteur à écoulement piston (2).

Le réacteur est constitué d'un tube (9) à l'intérieur duquel circulent le mélange réactionnel qui entre en (10) et les produits de la réaction qui sortent en (11).

Le réacteur présente la caractéristique d'être calorifugé. Il est enveloppé d'un revêtement calorifuge (12).

Le plus souvent, le réacteur présentera un rapport longueur / diamètre supérieur à 3. Il peut s'agir notamment d'un réacteur tubulaire présentant un rapport longueur / diamètre compris entre 4 et 30 et en particulier compris entre 5 et 10.

- 5 Avantageusement, le réacteur tubulaire est formé de manière à avoir un faible encombrement et permet d'augmenter le caractère piston, par exemple lorsqu'il est replié.

Le matériau du réacteur n'est pas particulièrement limité. Il sera choisi de manière à être inerte dans les conditions réactionnelles. calorifugé ou en polymère qui présente tant l'avantage d'éviter la corrosion que de conserver la
10 chaleur de la réaction au sein du milieu réactionnel.

Les réacteurs tubulaires sont généralement disposés à l'horizontale.

Toutefois, afin de s'adapter aux contraintes spatiales, il peut également être envisagé de prévoir un réacteur disposé à la verticale ou encore incliné.

- 15 Avantageusement, un ou plusieurs plateaux perforés sont disposés à proximité de l'entrée des réactifs afin d'assurer une bonne homogénéité des fluides dans cette section du réacteur.

Avantageusement, le réacteur tubulaire est en forme de colonne. Il est équipé de conduits d'entrée des réactifs et de sortie du mélange réactionnel.

- 20 L'alimentation des réactifs dans le réacteur (1) est réalisée par des moyens classiques tels que par exemple une pompe et plus particulièrement une pompe centrifuge ou une pompe volumétrique.

En principe, il est préféré de travailler en phase liquide seulement.

Le réacteur tubulaire peut être équipé d'internes.

- 25 La présence dans le réacteur d'internes crée des turbulences qui assurent une homogénéité du mélange réactionnel sur toute la section du réacteur. Les internes permettent ainsi de maintenir le caractère d'écoulement piston, y compris pour un nombre de Reynolds inférieur à 5000.

Le matériau des internes importe peu, du moment qu'il est chimiquement
30 inerte vis-à-vis du mélange réactionnel dans les conditions de la réaction. Généralement, il s'agit de matériaux tels que du verre, du métal, notamment de l'acier inoxydable, du carbone, du polymère ou encore de la céramique.

Différents types d'internes peuvent être envisagés. Il peut s'agir notamment :

- 35 - d'internes en vrac, qui consistent en de petits objets par exemple sous forme d'anneaux, de selles, de boules ou cylindres creux, dont est rempli tout ou partie du réacteur.
- des internes structurés : clavettes, mélangeurs statiques, chicanes.

De préférence, les internes sont disposés dans le réacteur à proximité de l'entrée des réactifs.

Dans le cas d'un réacteur disposé à la verticale, les internes sont disposés de préférence sur toute la hauteur du réacteur. Il y a alors lieu de prévoir un support approprié, par exemple sous forme de croisillons, afin de maintenir les internes en place.

Particulièrement préféré est un garnissage de type mélangeur statique, composé d'éléments de mélange comportant des lames de guidage arrangées selon des angles précis et disposées de manière complexe. Ce type de garnissage est par exemple commercialisé par la société SULZER sous la dénomination SMV et SMX.

Pour la description de ces internes, on peut se référer à l'article « Don't Be Baffled By Static Mixers » paru dans Chemical Engineering, May 2003.

D'un point de vue pratique, on choisit un tube linéaire sans internes replié sur lui-même et disposé horizontalement ou verticalement lorsque le nombre de Reynolds est supérieur à 2000, et préférentiellement lorsqu'il est supérieur à 5000.

Lorsque le nombre de Reynolds est inférieur à 5000, on peut mettre en œuvre un réacteur sans internes et en le structurant. Par exemple, il est possible de replier le réacteur tubulaire sur lui-même sous la forme d'une hélice ou d'une succession de coudes – lignes droites ; cette structure peut éventuellement être équipée d'internes partiellement. Après chaque coude du tube, on introduit un tronçon d'internes d'une longueur équivalente par exemple de 3 à 6 fois le diamètre du tube, sur toute ou partie de la longueur droite du tube située entre deux coudes successifs.

Dans cette étape de procédé, la température n'est pas contrôlée puisque les conditions sont adiabatiques.

Compte tenu de l'exothermie de la réaction, on précise à titre indicatif que la température de la réaction à l'entrée du réacteur à écoulement piston est supérieure à 70°C, de préférence comprise entre 70°C et 85°C.

La réaction est conduite avantageusement sous pression atmosphérique mais également des pressions supérieures peuvent être envisagées comme précédemment.

De fait, à haute température, donc vers la sortie du réacteur, il se peut que le substrat phénolique se vaporise partiellement : il est alors moins disponible pour être converti. Pour opérer sous pression, le réacteur est équipé soit d'un déverseur à l'échelle laboratoire ou pilote, soit d'une vanne de régulation en aval du réacteur, afin de réguler la pression à la valeur souhaitée.

On peut conduire avantageusement cette étape, sous une atmosphère inerte, de préférence sous atmosphère d'azote.

En fin de réaction, le produit hydroxylé présent dans le mélange réactionnel est récupéré en (11).

5

La figure 3 illustre un mode de mise en œuvre du procédé de l'invention selon lequel le mélange des différents réactifs est effectué à l'entrée du réacteur à écoulement piston.

Le substrat phénolique (3) et la solution de peroxyde d'hydrogène (4) peuvent être introduits dans le réacteur par voie séparée.

Le catalyseur acide peut être introduit par voie séparée à l'entrée du réacteur (5) et/ou plus à l'intérieur, en début de réacteur (6) comme le montre la figure 3.

Il est également possible de faire des prémélanges de réactifs, substrat phénolique et solution de peroxyde d'hydrogène : le catalyseur pouvant alors être introduit par voie séparée à l'entrée du réacteur (5) et/ou plus à l'intérieur en début de réacteur (6).

Dans le cas de la présence d'un agent complexant, celui-ci peut être introduit par exemple dans le substrat phénolique.

Le co-catalyseur peut être également ajouté par voie séparée.

Selon ce mode de réalisation, il y a lieu de préchauffer au moins le substrat phénolique avant son introduction dans le réacteur (2).

Il est également possible ou non de préchauffer les autres réactifs tels que solution de peroxyde d'hydrogène et catalyseur acide.

La température de préchauffage est choisie avantageusement supérieure à 70°C, de préférence comprise entre 70°C et 85°C.

Le préchauffage des réactifs est effectué par passage dans un échangeur thermique.

Les réactifs dont au moins le substrat phénolique est préchauffé, sont introduits dans le réacteur à écoulement piston ayant des caractéristiques telles que décrites pour la figure 1.

On récupère en sortie de réacteur (2), un mélange réactionnel (11) comprenant le produit hydroxylé.

La figure 4 illustre un mode de mise en œuvre du procédé de l'invention selon lequel on effectue une première étape de mélange des réactifs dans le dispositif de mélange (1) puis on conduit l'étape d'hydroxylation de telle sorte

que la température de la réaction soit étagée dans au moins deux réacteurs à écoulement piston travaillant dans des conditions adiabatiques.

Pour la première étape, d'une manière identique telle qu'illustrée par la figure (1), on introduit dans le dispositif de mélange (1), le substrat phénolique (3) et une solution de peroxyde d'hydrogène (4).

Dans le cas de la présence d'un agent complexant, celui-ci peut être introduit par exemple dans le substrat phénolique.

Un dispositif d'alimentation du co-catalyseur peut être également envisagé.

Le catalyseur est introduit en (5) ou éventuellement en tête (6) du réacteur à écoulement piston.

En sortie du dispositif de mélange, le mélange de réactifs (10) est introduit dans une succession d'au moins deux réacteurs à écoulement piston séparés par un échangeur thermique.

Dans ce mode de réalisation, les réacteurs fonctionnent toujours en adiabatique mais avec différentes zones thermiques.

Chaque étage comprend un réacteur à écoulement piston et un échangeur thermique : l'installation se finissant par un réacteur à écoulement piston.

Le nombre d'étages peut varier par exemple de 2 à 100, de préférence de 2 à 10.

La température dans chaque étage est déterminée selon le taux de transformation du peroxyde d'hydrogène souhaité.

La figure 4 représente, uniquement à titre illustratif, un ensemble comprenant au moins deux réacteurs à écoulement piston (2) et (14) séparés par un échangeur thermique (15). Les différentes températures dans chaque étage sont assurées par la présence d'un échangeur thermique dont la fonction est de refroidir le mélange réactionnel à la sortie d'un premier réacteur avant son entrée dans le suivant afin de maximiser la conversion du substrat phénolique tout en minimisant sa suroxydation en lourds.

L'étagement de température et le temps de séjour de chaque zone sont établis en adéquation avec les performances réactionnelles (taux de transformation et rendements).

Cette détermination peut être faite conformément à l'ouvrage de J. Villiermaux (« Génie de la réaction chimique ; conception et fonctionnement des réacteurs » ; J. Villiermaux ; Tec & Doc Lavoisier ; 1993) ou celui de 'O. Levenspiel (« . Chemical Reaction Engineering » ; 2nd edition ; Wiley Int. ; 1972).

L'étagement de la température dans le procédé selon l'invention est donc réalisé grâce à la présence des échangeurs thermiques entre les réacteurs.

En se référant à la figure 4 qui illustre un mode de réalisation, le mélange réactionnel (10) traverse le réacteur à écoulement piston (2) et à sa sortie (11) est introduit en (16) dans un échangeur thermique (15).

Le mélange réactionnel refroidi ou condensé (17) en sortie d'échangeur thermique (17) est introduit en (18) dans le réacteur à écoulement piston (14) suivant.

Le mélange en sortie (19) comprend le produit hydroxylé.

Il est donc possible de prévoir d'ajouter une succession de réacteurs à écoulement piston et d'échangeurs thermiques.

La réaction est conduite avantageusement sous pression atmosphérique mais des pressions supérieures entre 1 et 200 bar absolus peuvent être également envisagées comme précédemment.

On peut conduire avantageusement cette étape, sous une atmosphère inerte.

La figure 5 illustre un mode de mise en œuvre du procédé de l'invention selon lequel on effectue une première étape de mélange des réactifs dans le dispositif de mélange (1) puis l'on conduit l'étape d'hydroxylation dans un faisceau de réacteurs à écoulement piston montés en parallèle et travaillant dans des conditions adiabatiques.

Pour la première étape, d'une manière identique telle qu'illustrée par la figure (1), on introduit dans le dispositif de mélange (1), le substrat phénolique (3) et une solution de peroxyde d'hydrogène (4).

Dans le cas de la présence d'un agent complexant, celui-ci peut être introduit par exemple dans le substrat phénolique.

Un dispositif d'alimentation du co-catalyseur peut être également envisagé.

Le catalyseur est introduit en (5) ou éventuellement en tête (6) de chaque réacteur à écoulement piston.

En sortie du dispositif de mélange, le mélange de réactifs (10) est divisé selon la figure 5 en trois fractions : chaque fraction étant introduite dans un réacteur à écoulement piston (32), (33) et (34) fonctionnant en adiabatique.

Dans ce mode de réalisation, le nombre de réacteurs à écoulement piston est de 3 sur la figure 5 mais peut varier par exemple de 2 à 100.

On récupère en sortie de chaque réacteur, un mélange réactionnel comprenant le produit hydroxylé : les 3 flux sortant des réacteurs étant regroupés en (11).

5 Les figures annexées 6 et 7 illustrent le type d'appareillages susceptibles d'être utilisés comme réacteur à écoulement piston.

La figure 6 représente un réacteur tubulaire formé de tubes concentriques.

Ainsi, le réacteur est constitué d'un tube (20) à l'intérieur duquel circulent le mélange réactionnel qui entre en (21) et les produits de la réaction qui sortent
10 en (22).

Le tube est calorifugé (23).

Le tube peut contenir des tronçons de garnissage après chaque coude (24).

La figure 7 représente un réacteur en forme de colonne (25) qui est
15 calorifugé (26).

La colonne est munie d'internes (27).

Le mélange réactionnel est introduit en (27) et les produits ressortent en (28).

20 Comme mentionné précédemment, le procédé de l'invention permet d'obtenir un accroissement significatif de la productivité de l'appareillage.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre dans un réacteur à écoulement piston ou dans un appareillage enchaînant un dispositif de mélange dans lequel est fait le mélange des réactifs et d'un réacteur à écoulement piston
25 dans lequel est conduite la réaction d'hydroxylation.

Un avantage du procédé de l'invention de conduire la réaction d'hydroxylation du substrat phénolique dans un réacteur à écoulement piston permet un gain de sélectivité comparé à un procédé où la réaction d'hydroxylation est conduite dans une cascade de réacteurs agités. En effet,
30 une bonne sélectivité a été obtenue en raison d'une limitation des réactions subséquentes.

Un autre avantage du procédé de l'invention est que le taux de transformation du substrat phénolique est accru, par exemple allant de 5 % à 15 %, préférentiellement de 5 % à 10% de sorte que la quantité de substrat phénolique résiduaire, à recycler est moindre ce qui permet de baisser la
35 consommation énergétique.

Selon le mode d'exécution de l'invention dans un appareillage comprenant un dispositif de mélange couplé à un réacteur à écoulement piston, le fait que le

mélange des réactifs soit fait en amont du réacteur à écoulement piston dans un dispositif séparé dudit réacteur à écoulement piston permet d'accroître la sécurité du procédé et il est alors possible de faire appel à des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène plus concentrées dont la concentration peut varier de 30 % à 90 % en poids et de préférence de 30 % à 70 %.

Par ailleurs, le fait de n'avoir qu'un seul dispositif de mélange couplé à un réacteur à écoulement piston présente l'avantage d'un faible encombrement ainsi qu'une économie de coûts de fonctionnement, d'énergie et d'investissement comparativement à une cascade de réacteurs parfaitement agités, équipés chacun de moyens d'introduction des réactifs, de soutirage des produits, ainsi que des dispositifs de mélange des réactifs et de contrôle des paramètres de procédé.

Un autre intérêt de l'invention est qu'il conduit à de bons rendements réactionnels.

L'invention sera expliquée plus en détail au moyen d'exemples qui illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Dans les exemples, les abréviations suivantes signifient :

Le taux de transformation ($TT_{H_2O_2}$) du peroxyde d'hydrogène correspond au rapport entre le nombre de moles de peroxyde d'hydrogène transformées et le nombre de moles de peroxyde d'hydrogène introduites.

Le taux de transformation ($TT_{phénol}$) du phénol correspond au rapport entre le nombre de moles de phénol transformées et le nombre de moles de phénol introduites.

Le rendement en diphénols ($RR_{diphénols}$) correspond au rapport entre le nombre de moles de diphénols formées (pyrocatechol + hydroquinone) et le nombre de moles de peroxyde d'hydrogène introduites.

Le rendement en pyrocatechol ($RR_{pyrocatechol}$) correspond au rapport entre le nombre de moles de pyrocatechol formées et le nombre de moles de peroxyde d'hydrogène introduites.

Le rendement en hydroquinone ($RR_{hydroquinone}$) correspond au rapport entre le nombre de moles d'hydroquinone formées et le nombre de moles de peroxyde d'hydrogène introduites.

La sélectivité en diphénols ($RT_{diphénols}$) correspond au rapport entre le nombre de moles de diphénols formées (pyrocatechol + hydroquinone) et le nombre de moles de peroxyde d'hydrogène transformées.

Le ratio PC/HQ est défini par le rapport entre le nombre de moles de pyrocatechol et le nombre de moles d'hydroquinone.

Exemple 1

5 L'exemple est réalisé dans un type d'appareillage tel qu'illustré par la figure 1.

Dans un réacteur de volume utile 150 mL muni d'une double enveloppe et équipé d'un système d'agitation type 4 pales inclinées, d'un réfrigérant ascendant, d'une arrivée d'azote et d'un système de régulation de la température, on introduit à l'aide de pompes à 50°C en continu :

- 10 - 883 g/h (9,38 mol/h) de phénol contenant l'acide pyrophosphorique à raison de 400 ppm massique par rapport au phénol,
- l'acide perchlorique à raison de 400 ppm molaires par rapport au phénol,
- 15 - 26,0 g/h de peroxyde d'hydrogène à 70 % en poids (soit 0,53 mol/h de peroxyde d'hydrogène).

Le temps de passage dans ce réacteur est de 10 minutes ; le milieu étant maintenu à 50°C.

Le milieu réactionnel de ce réacteur est introduit en continu à l'aide d'une pompe dans un échangeur dans lequel il est chauffé à 80°C puis dans un
20 réacteur tubulaire garni de mélangeurs Sulzer SMX de 57 mL de volume global (longueur = 200 mm; diamètre = 19 mm) ; ce réacteur étant calorifugé et maintenu en pression par un clapet taré à 10 bar en sortie. Le temps de passage dans l'échangeur est de l'ordre de 20 secondes.

Après une durée de stabilisation (environ ½ h), on dose les diphénols
25 formés par chromatographie liquide haute performance et le peroxyde d'hydrogène par potentiométrie.

Les résultats obtenus à la sortie du réacteur tubulaire sont consignés dans le tableau (I).

30 Exemple 2

Dans un réacteur de volume utile 150 mL muni d'une double enveloppe et équipé d'un système d'agitation type 4 pales inclinées, d'un réfrigérant ascendant, d'une arrivée d'azote et d'un système de régulation de la température, on introduit à l'aide de pompes à 50°C en continu :

- 35 - 831 g/h (8,83 mol/h) de phénol contenant l'acide pyrophosphorique à raison de 400 ppm massique par rapport au phénol,
- l'acide perchlorique à raison de 400 ppm molaires par rapport au phénol,

- 34,3 g/h de peroxyde d'hydrogène à 70 % en poids (soit 0,706 mol/h de peroxyde d'hydrogène).

Le temps de passage dans ce réacteur est de 11 minutes ; le milieu étant maintenu à 50°C.

5 Le milieu réactionnel de ce réacteur est introduit en continu à l'aide d'une pompe dans un échangeur dans lequel il est chauffé à 80°C puis dans un réacteur tubulaire garni de mélangeurs Sulzer SMX de 57 mL de volume global (longueur = 200 mm; diamètre = 19 mm) ; ce réacteur étant calorifugé et maintenu en pression par un clapet taré à 10 bar en sortie. Le temps de
10 passage dans l'échangeur est de l'ordre de 20 secondes.

Après une durée de stabilisation (environ ½ h), on dose les diphénols formés par chromatographie liquide haute performance et le peroxyde d'hydrogène par potentiométrie.

15 Les résultats obtenus à la sortie du réacteur tubulaire sont consignés dans le tableau (I).

Exemple 3 (comparatif)

Dans un réacteur de volume utile 30 mL muni d'une double enveloppe et équipé d'un système d'agitation type 4 pales inclinées, d'un réfrigérant
20 ascendant, d'une arrivée d'azote et d'un dispositif de chauffage, on introduit à l'aide de pompes à 50°C en continu :

- 130 g/h de phénol contenant l'acide pyrophosphorique à raison de 400 ppm massique par rapport au phénol,
- l'acide perchlorique à raison de 400 ppm molaires par rapport au
25 phénol
- 5,4 g/h de peroxyde d'hydrogène à 70 % en poids (soit 0,110 mol/h de peroxyde d'hydrogène).

Le temps de passage dans ce réacteur est de l'ordre de 14 minutes.

30 Le milieu réactionnel de ce réacteur est introduit en continu à l'aide d'une pompe dans un réacteur tubulaire garni de mélangeurs Sulzer SMX de 57 mL de volume global (longueur = 200 mm; diamètre = 19 mm), double-enveloppé et dont la température est fixée à 110°C. Cette température correspond à la moyenne des températures du réacteur adiabatique de l'exemple n°2.

35 Après une durée de stabilisation (environ 1 h ½), on dose les diphénols formés par chromatographie liquide haute performance et le peroxyde d'hydrogène par potentiométrie.

Les résultats obtenus à la sortie du réacteur tubulaire sont consignés dans le tableau (I).

Tableau (I)

Réf. Exemple	1	2	3 comparatif
Type de réacteur	1 réacteur agité à 50°C + 1 réacteur piston adiabatique	1 réacteur agité à 50°C + 1 réacteur piston adiabatique	1 réacteur agité à 50°C + 1 réacteur piston isotherme 110°C
Catalyseur	HClO ₄	HClO ₄	HClO ₄
HClO ₄ / PhOH (ppm mol)	400	400	400
Acide pyrophosphorique/ PhOH (ppm pds)	400	400	400
H ₂ O ₂ /PhOH (% mol)	5,7	8,0	8,0
Temps de passage (min)	4	4	26
Température d'entrée (°C)	80	80	110
Température de sortie (°C)	143	170	110
TT PhOH	5,1 %	6,9 %	7,0 %
RR HQ	31 %	27 %	30 %
RR PC	48 %	45 %	46 %
RR (diphénols)	78 %	72 %	76 %
Production (diphénols) (g/h)	46,1	56,1	9,2
Ratio PC/HQ	1,55	1,64	1,54
TT H ₂ O ₂	99 %	99 %	99 %
RT (diphénols) / H ₂ O ₂	79 %	72 %	76 %
Charge thermique de refroidissement (kcal/h)	0	0	2.7

Ce tableau montre que le fait de se placer en conditions adiabatiques plutôt qu'en isotherme permet de réduire de façon importante le temps de passage dans le réacteur.

La productivité est par conséquent fortement améliorée même si l'on observe une légère baisse de la sélectivité : pour un même réacteur, la réaction adiabatique permet de multiplier la production de diphénols par un facteur 6 par rapport au même essai en isotherme.

- 5 Enfin, la réaction adiabatique présente l'avantage de ne nécessiter aucun refroidissement contrairement au réacteur isotherme.

Exemple 4

10 Dans un réacteur de volume utile 50 mL muni d'une double enveloppe et équipé d'un système d'agitation type 4 pales inclinées, d'un réfrigérant ascendant, d'une arrivée d'azote et d'un système de régulation de la température, on introduit à l'aide de pompes à 50°C en continu :

- 182 g/h (1,94 mol/h) de phénol contenant l'acide pyrophosphorique à raison de 400 ppm massique par rapport au phénol,
- 15 - l'acide perchlorique à raison de 400 ppm molaires par rapport au phénol,
- 17,6 g/h de peroxyde d'hydrogène à 30 % en poids (soit 0,15 mol/h de peroxyde d'hydrogène).

20 Le temps de passage dans ce réacteur est de 15 minutes, le milieu est maintenu à 50°C.

 Le milieu réactionnel de ce réacteur est introduit en continu à l'aide d'une pompe dans un échangeur dans lequel il est chauffé à 80°C puis dans un réacteur tubulaire garni de mélangeurs Sulzer SMX de 284 mL de volume global (longueur = 1000 mm; diamètre = 19 mm), ce réacteur étant calorifugé et
25 maintenu en pression par un clapet taré à 10 bar en sortie. Le temps de passage dans l'échangeur est de l'ordre de 1 minute 30 secondes.

 Après une durée de stabilisation (environ 3h), on dose les diphénols formés par chromatographie liquide haute performance et le peroxyde d'hydrogène par potentiométrie.

30 Les résultats obtenus à la sortie du réacteur tubulaire sont consignés dans le tableau (II).

Tableau (II)

Référence exemple	2	4
Type de réacteur	1 réacteur agité à 50°C + 1 réacteur piston adiabatique H ₂ O ₂ 70%	1 réacteur agité à 50°C + 1 réacteur piston adiabatique H ₂ O ₂ 30%
Catalyseur	HClO ₄	HClO ₄
HClO ₄ / PhOH (ppm mol)	400	400
Acide pyrophosphorique/ PhOH (ppm pds)	400	400
H ₂ O ₂ /PhOH (% mol)	8,0	8,0
Temps de passage (min)	4	89
Température d'entrée (°C)	80	80
Température de sortie (°C)	170	170
TT PhOH	6,9 %	6,9 %
RR HQ	27 %	28 %
RR PC	45 %	45 %
RR (diphénols)	72 %	73 %
Production (diphénols) (g/h)	56,1	9,2
Ratio PC/HQ	1,64	1,61
TT H ₂ O ₂	99 %	99 %
RT (diphénols) / H ₂ O ₂	72 %	73 %
Charge thermique de refroidissement (kcal/h)	0	0

5 Ce tableau montre que l'utilisation d'une solution d'eau oxygénée à 30% poids augmente fortement le temps de réaction sans modification significative des sélectivités, par comparaison avec l'utilisation d'eau oxygénée à 70% poids.

REVENDICATIONS

5

1 - Procédé d'hydroxylation d'un phénol ou d'un éther de phénol, par réaction dudit phénol ou éther de phénol, avec le peroxyde d'hydrogène, en présence d'un catalyseur acide, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes mises en œuvre successivement ou simultanément :

10

- une première étape de mélange d'un phénol ou éther de phénol avec une solution de peroxyde d'hydrogène dans des conditions telles que la température soit suffisante pour que le phénol ou l'éther de phénol de départ reste liquide et que le taux de transformation du peroxyde d'hydrogène soit minimisé,

15

- une deuxième étape consistant à effectuer la réaction d'hydroxylation du phénol ou de l'éther de phénol dans des conditions adiabatiques ; le catalyseur acide étant introduit à l'étape du mélange et/ou en début de réaction d'hydroxylation,

- une troisième étape si nécessaire de récupération du produit hydroxylé.

20

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'opération de mélange est conduite de telle sorte que le taux de transformation du peroxyde d'hydrogène soit inférieur à 25 % en mol, de préférence compris entre 0,5 % et 25 % et encore plus préférentiellement entre 0,5 % et 15 % en mol.

25

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la température de l'opération de mélange est choisie au plus égale à 85°C, de préférence comprise entre 45°C et 60°C.

30

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le mélange est effectué sous pression atmosphérique ou à des pressions supérieures, de préférence entre 1 et 200 bar absolus.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on fait le mélange en introduisant par voie séparée : le composé phénolique éventuellement additionné d'un agent complexant ; éventuellement tout ou partie du catalyseur acide ; la solution de peroxyde d'hydrogène ; et éventuellement un co-catalyseur.

35

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la réaction d'hydroxylation est conduite dans un réacteur présentant la caractéristique d'être isolé thermiquement de l'extérieur et qui est un réacteur en matériau isolant et/ou calorifugé.

5

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le réacteur est :

- 10 - un réacteur en polymère PVDF (polyfluorure de vinylidène), PVC (polychlorure de vinyle, PTFE (polytétrafluoroéthylène) chargé ou non de préférence par du carbone ou des fibres de verre ; en verre ou en acier vitrifié,
- et/ou un réacteur calorifugé par de la laine de verre, laine de roche, mousse synthétique isolante, de préférence mousse de polyuréthane,
- 15 - le calorifuge étant éventuellement recouvert par un revêtement métallique.

8 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, lorsque l'on conduit le mélange des réactifs et la réaction d'hydroxylation simultanément, on préchauffe au moins le composé phénolique à une température supérieure à 20 70°C, de préférence comprise entre 70°C et 85°C.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on effectue le mélange des réactifs dans un dispositif de mélange pourvu d'une agitation et de moyens de chauffage et l'on réalise l'hydroxylation dans des 25 conditions adiabatiques dans un réacteur à écoulement piston.

10 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que l'on conduit l'étape de mélange des réactifs et l'étape d'hydroxylation dans des conditions adiabatiques dans un réacteur à écoulement piston.

30

11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on effectue le mélange des réactifs dans un dispositif de mélange pourvu d'une agitation et de moyens de chauffage et l'on réalise la deuxième étape d'hydroxylation dans une succession d'au moins deux réacteurs à écoulement 35 piston maintenus dans des conditions adiabatiques et séparés par un échangeur thermique.

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé par le fait que l'on effectue le mélange des réactifs dans un dispositif de mélange pourvu d'une agitation et de moyens de chauffage et l'on réalise la deuxième étape d'hydroxylation dans un faisceau de réacteurs à écoulement piston montés en parallèle.

5

13 - Procédé selon l'une des revendications 9, 11 et 12, caractérisé par le fait que le dispositif de mélange est un réacteur agité mécaniquement, de préférence un réacteur à turbine à pales droites ou inclinées ou à l'hélice marine ou à mobile "hydrofoil" ; un réacteur agité mécaniquement ou non avec une boucle de circulation d'une fraction ou totalité du contenu dudit réacteur, à l'aide d'une pompe sur boucle externe ; un mélangeur dynamique de préférence un mélangeur à jets tangentiels, à jets d'impact ou des éjecteurs ; un mélangeur statique, de préférence un mélangeur statique (Sulzer SMX, Kenics, etc...), un lit de billes ou particules en vrac, des mousses métalliques ou céramiques.

10

15

14 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la surface d'échange pour assurer le transfert thermique peut être augmentée par des serpentins ou des plaques présentes à l'intérieur du réacteur ou par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur circulant dans une double enveloppe.

20

15 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé par le fait que le réacteur à écoulement piston est un réacteur tubulaire qui présente un rapport longueur / diamètre supérieur à 3, de préférence compris entre 4 et 30 et encore plus préférentiellement compris entre 5 et 10.

25

16 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 12 et 15, caractérisé par le fait que le réacteur à écoulement piston est un réacteur tubulaire disposé à l'horizontale, à la verticale ou encore incliné.

30

17 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, 15 et 16, caractérisé par le fait que le réacteur comporte des internes lorsque l'écoulement dans le réacteur présente un nombre de Reynolds inférieur à 5000.

35

18 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, 15 et 16, caractérisé par le fait que le réacteur ne comporte pas d'internes lorsque l'écoulement dans le réacteur présente un nombre de Reynolds supérieur ou égal à 5000.

19 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, 15 et 16, caractérisé par le fait que le réacteur sans internes est structuré lorsque le nombre de Reynolds est inférieur à 5000 ; ledit réacteur structuré pouvant être équipé partiellement d'internes.

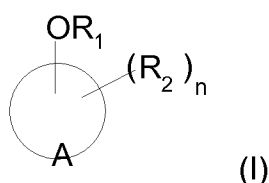
5

20 - Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que le réacteur est rempli tout ou partie par des internes qui peuvent être des internes en vrac, consistant en de petits objets par exemple sous forme d'anneaux, de selles, de boules ou cylindres creux ou le réacteur comprend des internes structurés :
10 clavettes, mélangeurs statiques, chicanes.

21 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, 15 à 20, caractérisé par le fait que le réacteur à écoulement piston est un réacteur tubulaire formé de tubes concentriques ou un réacteur en forme de colonne.

15

22 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le substrat phénolique répond à la formule générale (I) :



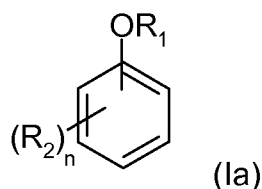
20 dans laquelle :

- A symbolise un cycle benzénique ou naphtalénique,
- R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle,
- R₂ représente un atome d'hydrogène ou un ou plusieurs substituants,
25 identiques ou différents,
- n, nombre de substituant par cycle aromatique, est un nombre inférieur ou égal à 4.

25

23 - Procédé selon la revendication 22, caractérisé par le fait que le substrat phénolique répond à la formule générale (Ia) :

30



dans ladite formule :

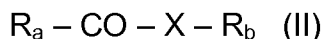
- n est un nombre de 0 à 4, de préférence égal à 0, 1 ou 2,
- R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle,
- 5 - R₂, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, un groupe alkoxy, un groupe hydroxyle, un atome d'halogène, un groupe halogéno- ou perhalogénoalkyle.

24 - Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que le substrat
10 phénolique est le phénol, l'o-crésol, le m-crésol, le p-crésol, l'anisole, le phénétol, le 2-méthoxyphénol (le gaïacol), le 2-éthoxyphénol (le guétol).

25 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le catalyseur
acide est un acide protonique fort présentant un pKa dans l'eau inférieur à
15 - 0,1 et, de préférence, inférieur à - 1,0 ou un mélange d'acides protoniques.

26 - Procédé selon la revendication 25, caractérisé par le fait que le catalyseur
acide est l'acide sulfurique, l'acide perchlorique, l'acide méthanesulfonique,
trifluorométhanesulfonique, toluènesulfonique, phénolsulfonique, bis-
20 trifluorométhanesulfonimide, ou un mélange d'acide perchlorique et d'acide
sulfurique ; d'acide perchlorique et d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique ;
d'acide trifluorométhanesulfonique et d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique ;
d'acide bis-trifluorométhanesulfonimide et d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique.

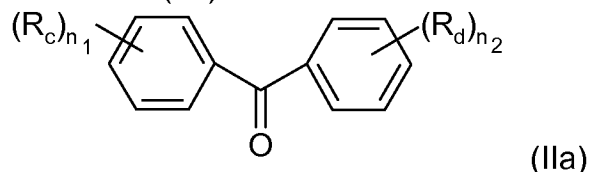
25 27 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on ajoute en
outre un co-catalyseur qui est un composé cétonique qui répond à la formule
(II) :



dans ladite formule (II) :

- 30 - R_a et R_b, identiques ou différents, représentent des groupes hydrocarbonés ayant de 1 à 30 atomes de carbone ou forment ensemble un groupe divalent, éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou groupes fonctionnels stables dans les conditions de la réaction,
- 35 - X représente un lien valentiel, un groupe -CO-, un groupe -CHOH ou un groupe -(R)_n- : R représentant un groupe alkylène ayant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et n est un nombre entier choisi entre 1 et 16.

28 - Procédé selon la revendication 27, caractérisé par le fait que le composé cétonique répond à la formule (IIa) suivante :



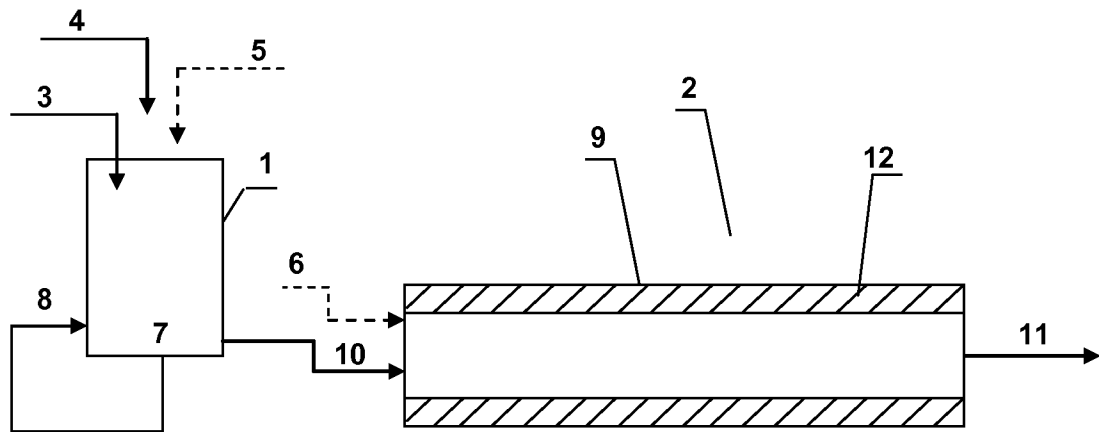
5 dans ladite formule (IIa) :

- R_c et R_d , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un substituant, de préférence un groupe électro-donneur,
- n_1 , n_2 , identiques ou différents est un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3,
- éventuellement les deux atomes de carbone situés en position α par rapport aux deux atomes de carbone portant le groupe $-CO$ peuvent être liés ensemble par un lien valentiel ou par un groupe $-CH_2-$ formant ainsi un cycle cétonique qui peut être saturé mais aussi insaturé.

15 29 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on met en œuvre une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ayant une concentration en H_2O_2 d'au moins 20 % en poids, de préférence, comprise entre 30 % et 90 % en poids et encore plus préférentiellement comprise entre 30 % et 70 % en poids.

20 30 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on opère en présence d'un agent complexant des ions de métaux de transition, stables dans les conditions de réaction tels que les acides phosphoriques, les acides pyrophosphoriques, les acides phosphoniques et leurs esters-acides.

1/7

**Figure 1**

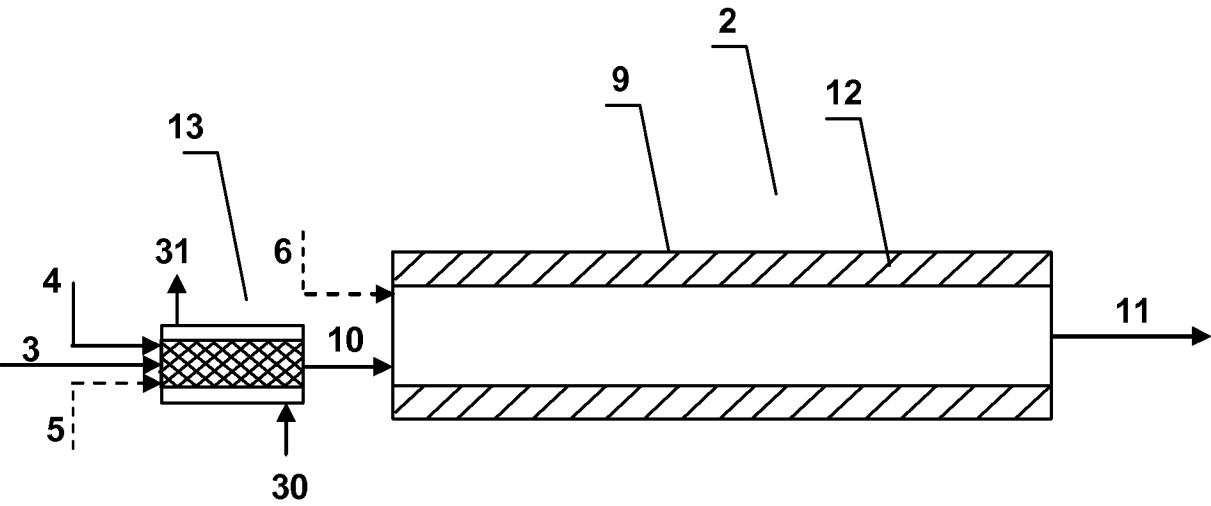
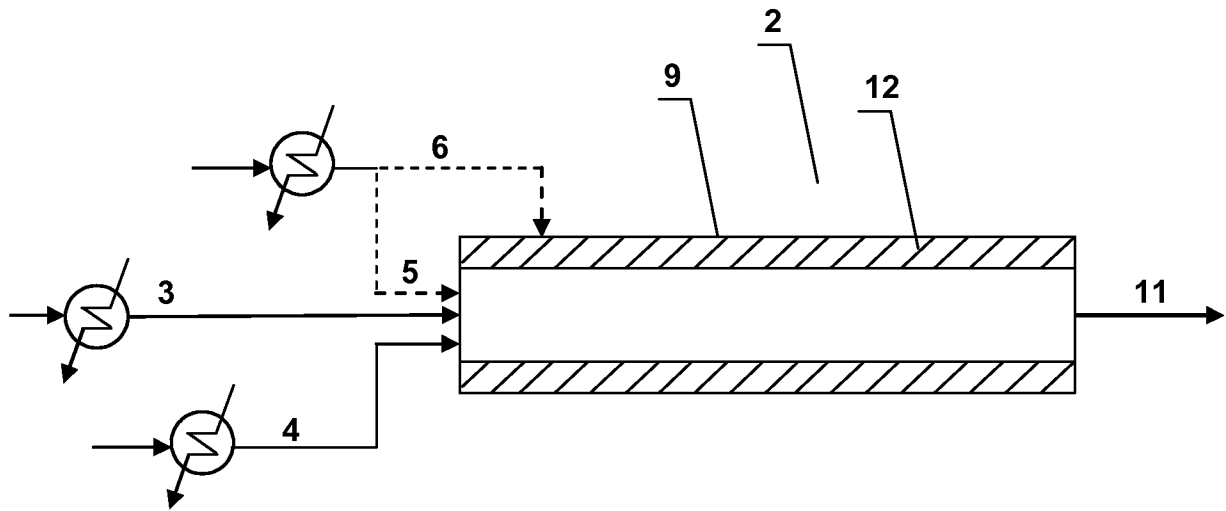


Figure 2

3/7

**Figure 3**

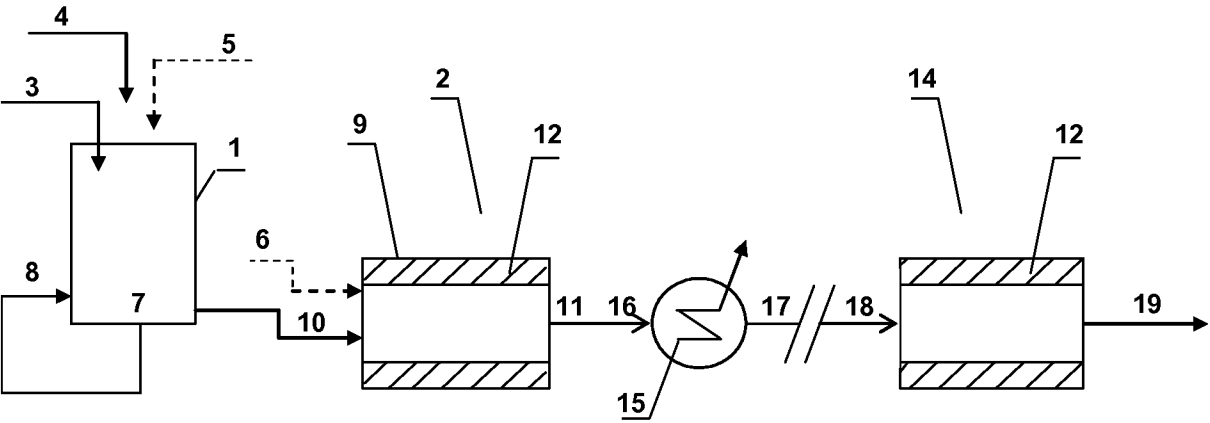


Figure 4

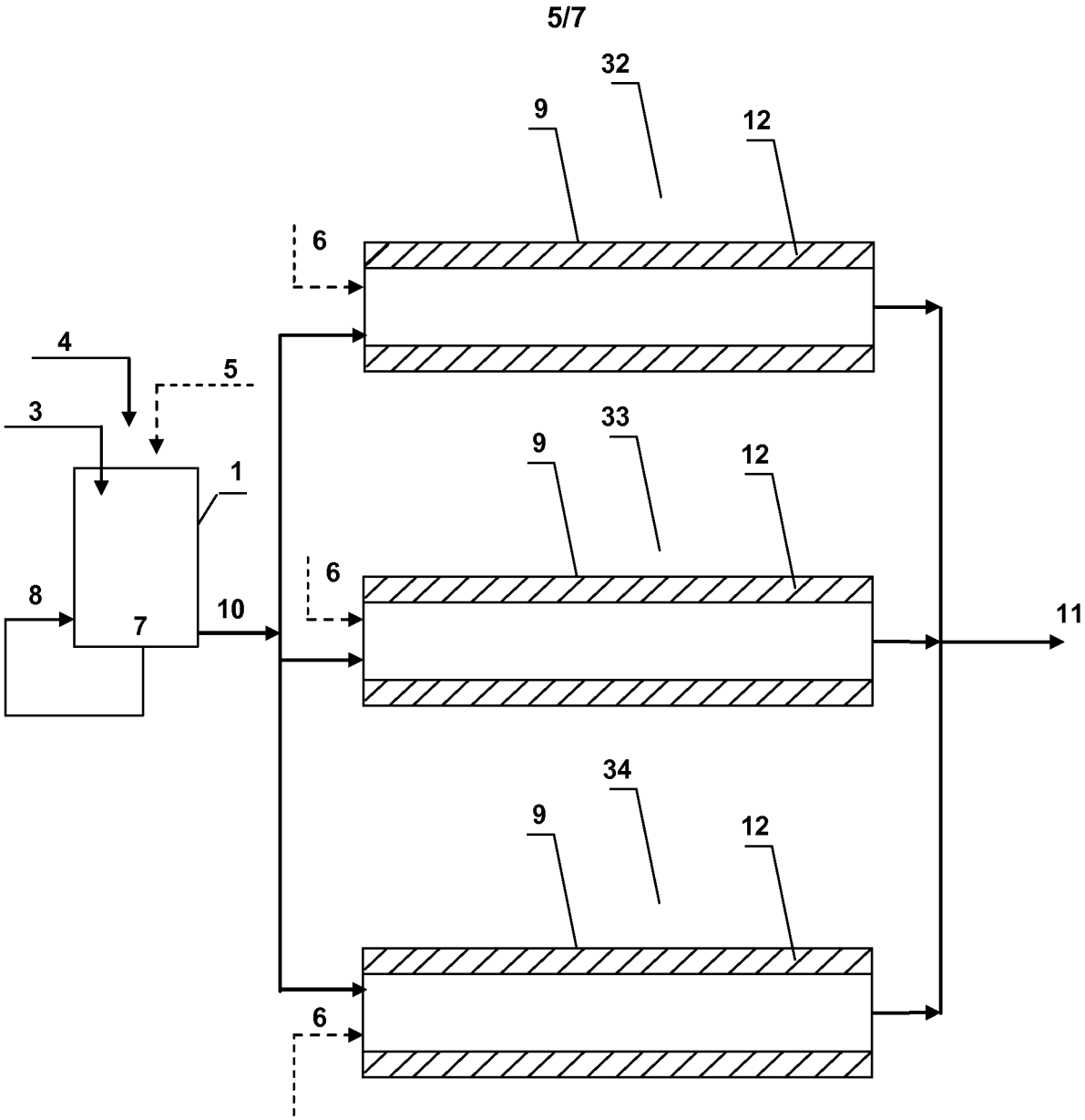


Figure 5

6/7

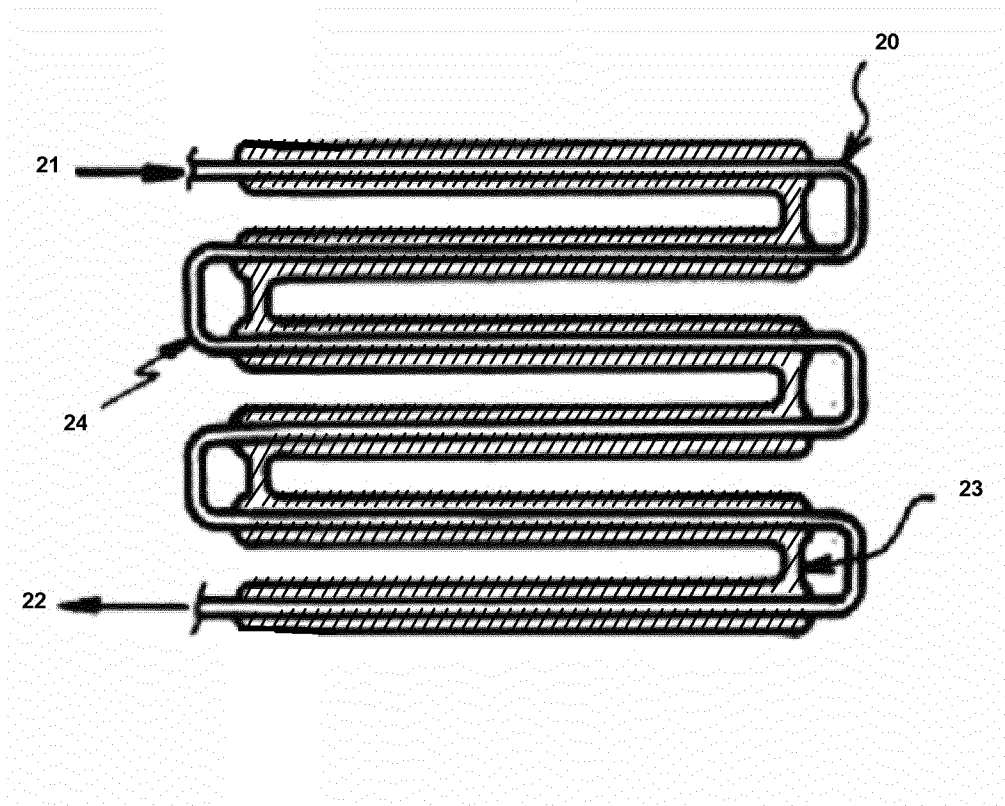


Figure 6

7/7

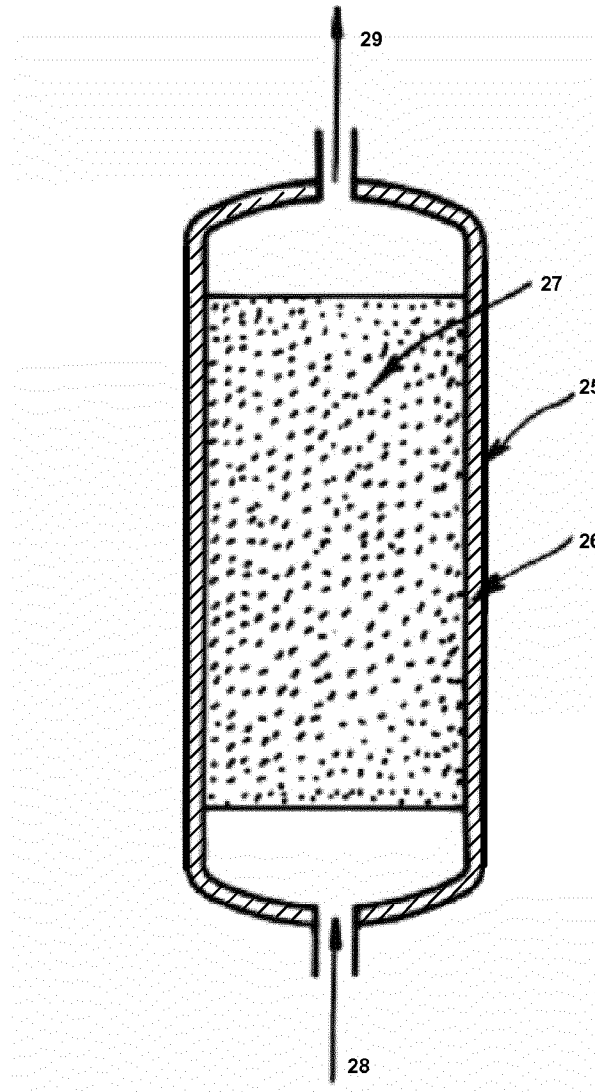


Figure 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/058961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C37/60 C07C39/08
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YUBE ET AL: "Control of selectivity in phenol hydroxylation using microstructured catalytic wall reactors", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 327, no. 2, 26 July 2007 (2007-07-26) , pages 278-286, XP022146424, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2007.05.026 figure 1 page 283, column 2, line 15 - page 284, column 1, line 4 paragraphs [02.1], [02.2] ----- -/--	1-30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent 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

20 June 2012

Date of mailing of the international search report

28/06/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eberhard, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/058961

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NAGAI, SHIGEKI ET AL: "Dihydric phenols", XP002667323, retrieved from STN Database accession no. 1975:513953 abstract & JP 50 062940 A 29 May 1975 (1975-05-29) -----	1-30
X	DE 198 35 907 A1 (BASF AG [DE]) 17 February 2000 (2000-02-17) column 9, line 43 - line 45 claims 8-11 -----	1-30
X	WO 2009/024446 A2 (BASF SE [DE]; TELES JOAQUIM HENRIQUE [DE]; GÜMLICH KAI [DE]; SCHAEFER) 26 February 2009 (2009-02-26) page 3, line 14 - line 17 page 3, line 2 page 10, line 31 - line 34 abstract -----	1-30
X	DE 103 20 634 A1 (BASF AG [DE]) 18 November 2004 (2004-11-18) paragraphs [0051], [0069] -----	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/058961

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19835907	A1	17-02-2000	AT 263744 T 15-04-2004
		AU 5619999 A 28-02-2000	
		CA 2339710 A1 17-02-2000	
		CN 1322186 A 14-11-2001	
		DE 19835907 A1 17-02-2000	
		DE 59909131 D1 13-05-2004	
		EP 1102733 A1 30-05-2001	
		ES 2220106 T3 01-12-2004	
		ID 27449 A 12-04-2001	
		JP 4555478 B2 29-09-2010	
		JP 2002522402 A 23-07-2002	
		KR 20010072320 A 31-07-2001	
		MX 222918 B 24-09-2004	
		US 6479680 B1 12-11-2002	
		WO 0007965 A1 17-02-2000	
		ZA 200101003 A 06-02-2002	

WO 2009024446	A2	26-02-2009	CN 101784511 A 21-07-2010
			EP 2190805 A2 02-06-2010
			JP 2010536816 A 02-12-2010
			KR 20100043253 A 28-04-2010
			US 2011087038 A1 14-04-2011
			WO 2009024446 A2 26-02-2009

DE 10320634	A1	18-11-2004	AT 493199 T 15-01-2011
			CA 2524683 A1 18-11-2004
			CN 1784265 A 07-06-2006
			DE 10320634 A1 18-11-2004
			EP 1628752 A1 01-03-2006
			MX PA05011692 A 23-01-2006
			US 2006217576 A1 28-09-2006
			WO 2004098769 A1 18-11-2004
			ZA 200508966 A 25-04-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/058961

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C07C37/60 C07C39/08
ADD.

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)

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)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	YUBE ET AL: "Control of selectivity in phenol hydroxylation using microstructured catalytic wall reactors", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 327, no. 2, 26 juillet 2007 (2007-07-26), pages 278-286, XP022146424, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2007.05.026 figure 1 page 283, colonne 2, ligne 15 - page 284, colonne 1, ligne 4 alinéas [02.1], [02.2] ----- -/--	1-30



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

20 juin 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/06/2012

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,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Eberhard, Michael

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/058961

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NAGAI, SHIGEKI ET AL: "Dihydric phenols", XP002667323, extrait de STN Database accession no. 1975:513953 abrégé & JP 50 062940 A 29 mai 1975 (1975-05-29)	1-30
X	DE 198 35 907 A1 (BASF AG [DE]) 17 février 2000 (2000-02-17) colonne 9, ligne 43 - ligne 45 revendications 8-11	1-30
X	WO 2009/024446 A2 (BASF SE [DE]; TELES JOAQUIM HENRIQUE [DE]; GÜMLICH KAI [DE]; SCHAEFER) 26 février 2009 (2009-02-26) page 3, ligne 14 - ligne 17 page 3, ligne 2 page 10, ligne 31 - ligne 34 abrégé	1-30
X	DE 103 20 634 A1 (BASF AG [DE]) 18 novembre 2004 (2004-11-18) alinéas [0051], [0069]	1-30

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/058961

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19835907	A1	17-02-2000	AT 263744 T	15-04-2004
			AU 5619999 A	28-02-2000
			CA 2339710 A1	17-02-2000
			CN 1322186 A	14-11-2001
			DE 19835907 A1	17-02-2000
			DE 59909131 D1	13-05-2004
			EP 1102733 A1	30-05-2001
			ES 2220106 T3	01-12-2004
			ID 27449 A	12-04-2001
			JP 4555478 B2	29-09-2010
			JP 2002522402 A	23-07-2002
			KR 20010072320 A	31-07-2001
			MX 222918 B	24-09-2004
			US 6479680 B1	12-11-2002
			WO 0007965 A1	17-02-2000
			ZA 200101003 A	06-02-2002

WO 2009024446	A2	26-02-2009	CN 101784511 A	21-07-2010
			EP 2190805 A2	02-06-2010
			JP 2010536816 A	02-12-2010
			KR 20100043253 A	28-04-2010
			US 2011087038 A1	14-04-2011
			WO 2009024446 A2	26-02-2009

DE 10320634	A1	18-11-2004	AT 493199 T	15-01-2011
			CA 2524683 A1	18-11-2004
			CN 1784265 A	07-06-2006
			DE 10320634 A1	18-11-2004
			EP 1628752 A1	01-03-2006
			MX PA05011692 A	23-01-2006
			US 2006217576 A1	28-09-2006
			WO 2004098769 A1	18-11-2004
			ZA 200508966 A	25-04-2007
