

(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 août 2013 (22.08.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/120986 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 29/89 (2006.01) *C07C 37/58* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *C01B 37/00* (2006.01)
C07C 37/60 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/053054

(22) Date de dépôt international :
15 février 2013 (15.02.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1251496 17 février 2012 (17.02.2012) FR

(71) Déposants : RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs : CORRE, Thibaut; 6975 Les Romatières, F-69970 Chaponnay (FR). ALBELA, Belén; 14bis, rue Dumont d'Urville, F-69004 Lyon (FR). BONNEVIOT, Laurent; 4 Avenue Berthelot, F-69007 Lyon (FR). GA-REL, Laurent; 16, rue des Tuilliers, F-69003 Lyon (FR).

(74) Mandataires : GROSBOIS, Mathilde et al.; Lavoix, 62, rue de Bonnel, F-69003 Lyon (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, BN, 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, PA, 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).

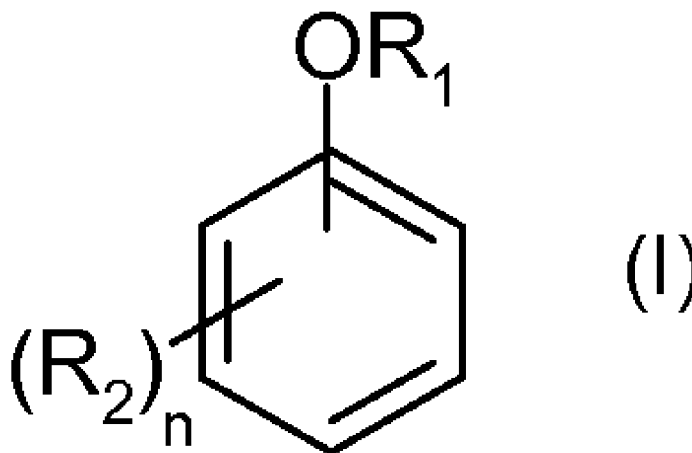
Publiée :

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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PROCESS FOR HYDROXYLATION OF AROMATIC COMPOUNDS, HYDROXYLATION CATALYST AND PROCESS FOR PREPARING SAME

(54) Titre : PROCEDE D'HYDROXYLATION DE COMPOSES AROMATIQUES, CATALYSEUR D'HYDROXYLATION ET SON PROCEDE DE PREPARATION



(57) Abstract : The present invention relates to a process for hydroxylation of a compound of formula (I) by reacting the compound of formula (I) with an oxidizing agent, in the presence of a titanium silicalite zeolite prepared by crystallization preceded by a maturing step. The present invention also relates to a titanium silicalite zeolite and to the process for preparing same.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'hydroxylation d'un composé de formule (I) par réaction du composé de formule (I) avec un agent oxydant, en présence d'une zéolite titano-silicalite préparée par cristallisation précédée d'une étape de mûrissement. La présente invention concerne également une zéolite titano-silicalite et son procédé de préparation.



WO 2013/120986 A1



-
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

Procédé d'hydroxylation de composés aromatiques, catalyseur d'hydroxylation et son
procédé de préparation

L'hydroxylation de composés aromatiques, comme les phénols, en présence d'un
oxydant, notamment d'eau oxygénée, et d'un catalyseur conduit à la formation de composés
aromatiques hydroxylés, comme l'hydroquinone (HQ) et le pyrocatechol (PC) pour le phénol,
mais également à la formation de produits secondaires notamment goudrons. Pour limiter la
formation de ces goudrons, la conversion du composé aromatique de départ doit être limitée,
et est par exemple dans le cas du phénol de 5 à 30 %.

Plus spécifiquement, la demande en hydroquinone est relativement importante,
notamment dans le domaine des inhibiteurs de polymérisation. Un moyen de satisfaire à
cette demande croissante en hydroquinone serait d'orienter la réaction d'hydroxylation du
phénol vers la formation d'hydroquinone.

Il est connu de l'art antérieur, notamment de FR2071464, l'utilisation de catalyseur
homogène de type acide fort, éventuellement modifié, pour l'hydroxylation du phénol. La
mise en œuvre de cette réaction d'hydroxylation du phénol en présence de catalyseur
homogène acide fort conduit à la formation d'hydroquinone et de pyrocatechol avec un ratio
molaire PC/HQ, dépendant de l'acide utilisé, supérieur ou égal à 1,5. De manière générale,
l'utilisation de catalyseur homogène conduit à la formation d'hydroquinone et de
pyrocatechol avec un ratio molaire PC/HQ supérieur ou égal à 1.

Il est également connu de l'art antérieur, notamment de FR2523575, d'utiliser une
zéolite de type titano-silicalite de structure MFI ou MEL, notamment respectivement TS-1 ou
TS-2, catalyseur hétérogène, pour l'hydroxylation du phénol. Il est ainsi possible d'obtenir de
l'hydroquinone et du pyrocatechol avec un ratio molaire PC/HQ inférieur à 1,3, notamment
compris entre 0,4 et 1,3 selon le catalyseur ou le solvant utilisé dans la réaction
d'hydroxylation du phénol.

Il convient cependant de fournir un procédé permettant d'obtenir un ratio molaire
PC/HQ le plus faible possible pour favoriser la formation d'hydroquinone tout en gardant un
rendement le plus élevé possible dans un solvant respectueux de l'environnement tel que
l'eau.

La TS-1 et la TS-2 sont des zéolites caractérisées par la présence d'atomes de titane
en remplacement d'atomes de silicium dans la structure. Ces zéolites présentent
respectivement une structure MFI ou MEL et sont généralement obtenues par mélange
d'une source de silicium, d'une source de titane, d'un agent structurant et d'un agent
minéralisant, le mélange obtenu est ensuite cristallisé pendant 1 à 10 jours à une
température typiquement proche de 175°C et enfin calciné pendant 3 à 12 heures, à une

température typiquement proche de 550°C. Des procédés de préparation de TS-1 sont notamment décrits dans US4410501 ou EP0311983.

La TS-1 et la TS-2 présentent des propriétés catalytiques intéressantes et sont ainsi utilisées dans de nombreuses réactions telles que l'hydroxylation du phénol, l'ammonoximation de la cyclohexanone ou l'époxydation d'alcènes.

De nombreuses études ont été menées visant à améliorer les performances catalytiques des zéolites titano-silicalites. Ces études ont porté notamment sur le temps de cristallisation, sur la source de silicium, sur la source d'agent structurant, sur le ratio molaire TPAOH/Si, sur le ratio molaire H₂O/Si ou sur le ratio molaire Ti/(Ti+Si) (Van Der Pol et al., Appl. Catal. A General, 1992 92 93-111).

Il convient de trouver un procédé optimisé de préparation des silicalites au titane telles que la TS-1 ou la TS-2 permettant d'améliorer leurs propriétés catalytiques notamment dans le cadre de la réaction d'hydroxylation de composés aromatiques, et en particulier du phénol.

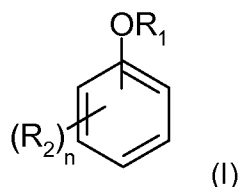
Un objectif de la présente invention est de fournir un procédé amélioré d'hydroxylation de composés aromatiques, et en particulier du phénol, de l'anisole et du para-t-butyl-phénol.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé d'hydroxylation du phénol permettant la préparation d'hydroquinone et de pyrocatechol avec un ratio molaire PC/HQ inférieur à 1,4, de préférence inférieur à 1,2, de manière plus préférée inférieure à 1, de préférence strictement inférieure à 0,8, de préférence strictement inférieure à 0,7.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir une zéolite titano-silicalite convenant à ce procédé d'hydroxylation de composés aromatiques.

D'autres objectifs apparaîtront à la lecture de la description de l'invention qui suit.

La présente invention concerne un procédé d'hydroxylation d'un composé de formule (I) :



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, alkoxy, hydroxyle, un atome d'halogène, un groupe perhalogénoalkyle ;

par réaction du composé de formule (I) avec un agent oxydant, en présence d'une zéolite titano-silicalite (ou zéolithe titano-silicalite) préparée par cristallisation précédée d'une étape de mûrissement.

Dans le cadre de l'invention, 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 ou polycyclique (bi- ou tricyclique) en C₄-C₁₈, notamment adamantyle ou norbornyle.

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

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 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.

Dans la formule (I), on définit par « atome d'halogène », de préférence le fluor, le chlore et le brome.

Les substrats auxquels s'applique le procédé de l'invention sont notamment, le phénol ; les éthers aliphatiques de phénols ; les monoalkylphénols, les dialkylphénols, les trialkylphénols avec des groupes alkyle en C₁-C₄ ; les alkoxyphénols avec des groupes alkoxy en C₁-C₄.

Parmi les substrats de formule (I) qui pourront être mis en œuvre dans le procédé de l'invention, on peut citer à titre non limitatif, le phénol ; les éthers aliphatiques de phénol tels que l'anisole, le phénétol ; les alkylphénols tels que l'o-crésol, le p-crésol, le m-crésol, le 4-tert-butylphénol (ou para-tert-butylphénol) ; les alkoxyphénols tels que le 2-méthoxyphénol (le gaïacol), le 4-méthoxyphénol, le 2-éthoxyphénol (le guétol).

De façon préférée, dans le composé de formule (I), R₁ est un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle, de manière plus préférée R₁ est l'hydrogène. De façon encore plus préférée, n=0 dans le composé de formule (I). De façon très avantageuse, dans

le composé de formule (I), $n=0$ et R_1 est un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle. De façon particulièrement préférée, le composé de formule (I) est le phénol ou l'anisole.

5 Dans un autre mode de réalisation et de façon avantageuse, dans le composé de formule (I), R_1 représente H, R_2 représente un tert-butyle et $n = 1$, de préférence R_2 est en position para.

10 Le procédé d'hydroxylation selon l'invention permet notamment, à partir du phénol, la préparation d'hydroquinone et de pyrocatechol avec un ratio molaire PC/HQ inférieur à 1,4, de préférence inférieur à 1,2, de manière plus préférée inférieur à 1, de préférence strictement inférieur à 0,8, et encore de préférence strictement inférieur à 0,7. De manière avantageuse, le ratio molaire PC/HQ est au moins égal à 0,05.

15 De préférence, l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). De préférence, l'agent oxydant est utilisé dans un ratio molaire par rapport au composé de formule (I) de 0,005 à 0,60, de préférence de 0,05 à 0,50 et de manière encore plus préférée de 0,15 à 0,35. Le titre du peroxyde d'hydrogène est typiquement de 10 à 70 %, et le plus souvent de 20 à 30 %.

20 De façon préférée, la réaction d'hydroxylation est mise en œuvre en présence d'un solvant, notamment choisi parmi les solvants protiques, les solvants aprotiques ou un mélange de ces solvants. Le procédé peut notamment être mis en œuvre dans l'eau, dans un solvant protique, dans un solvant aprotique ou dans un mélange eau/solvant protique ou eau/solvant aprotique. Le solvant protique peut être choisi parmi l'eau, les alcools, notamment méthanol, éthanol, propanol, isopropanol ou ter-butanol et les acides notamment 25 l'acide acétique. De façon particulièrement préférée, la réaction d'hydroxylation est mise en œuvre dans l'eau. Le solvant aprotique peut être l'acétone et toute autre cétone, les nitriles tels que l'acétonitrile, les esters tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle ou l'acétate de butyle.

30 De préférence, le solvant est utilisé dans une proportion molaire de 0,05 à 50 par rapport au composé (I), de préférence de 0,2 à 20.

Selon une variante, comme précisé plus haut, l'eau peut être mélangée avec d'autres solvants dans des proportions molaires eau/solvant de 1/0,01 à 1/20, de préférence de 1/0,1 à 1/2.

35 Dans un mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention est un procédé d'hydroxylation du phénol menant à la formation de pyrocatechol et d'hydroquinone. De façon particulièrement avantageuse, le procédé de l'invention permet l'obtention d'hydroquinone et de pyrocatechol dans un ratio molaire PC/HQ inférieur à 1,4, de

préférence inférieur à 1,2, de manière plus préférée inférieur à 1, de manière encore plus préférée strictement inférieur à 0,8, et encore de préférence strictement inférieur à 0,7.

Dans un autre mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention est un procédé d'hydroxylation de l'anisole.

5 Dans un autre mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention est un procédé d'hydroxylation du para-tert-butylphénol.

Le procédé de l'invention peut notamment être mis en œuvre à une température de 50°C à 120°C, de préférence de 70°C à 100°C.

10 Le procédé de l'invention peut notamment être mis en œuvre dans une durée de 5 minutes à plusieurs jours, par exemple de 5 minutes à 100 heures.

Le procédé selon l'invention est avantageusement mis en œuvre dans un réacteur fonctionnant en batch, en semi batch ou en mode continu. Différents types de réacteur peuvent être utilisés pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention. De manière avantageuse, le procédé selon l'invention est mis en œuvre dans un réacteur agité ou une cascade de réacteurs agités ou encore dans un réacteur à écoulement piston, par exemple un réacteur tubulaire disposé à l'horizontale, à la verticale ou encore incliné.

Le procédé selon l'invention est de préférence mis en œuvre avec une proportion massique de zéolite par rapport au composé de formule (I) de 0,001 à 0,30, de préférence de 0,01 à 0,10 et de manière encore plus préférée de 0,01 à 0,06.

20 De préférence, la zéolite titano-silicalite mûrie utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydroxylation selon l'invention est une zéolite TS-1 ou TS-2 respectivement de la famille MFI ou de la famille MEL. De telles zéolites sont décrites dans l'état de la technique mais sont modifiées selon l'invention par l'introduction d'une étape de mûrissement avant cristallisation pour être utilisées dans la mise en œuvre du procédé d'hydroxylation selon l'invention.

25 La présente invention concerne ainsi une zéolite titano-silicalite mûrie, de préférence TS-1 ou TS-2 mûrie, de préférence TS-1, caractérisée par une taille moyenne apparente de particules de 10 à 300 nm, de préférence de 20 à 150 nm, de manière plus préférée de 35 à 75 nm. La taille apparente moyenne des cristallites a été calculée, selon la formule de Scherrer, à partir de la largeur à mi-hauteur de raies de diffraction X. Il a été choisi de travailler avec la raie (101) ($2\theta=7,9^\circ$) (figure 1). L'étude structurale des différents matériaux est effectuée à l'aide d'un diffractomètre X PERT Pro. Les diffractogrammes sont enregistrés sur un domaine angulaire en 2θ allant de 5° à 90° à 200 secondes par pas de $0,02^\circ$. La taille des cristallites a également été déterminée grâce à un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB/FEG) Ultra 55 Zeiss équipé d'un détecteur InLens (figure 2) et d'un microscope électronique en transmission JEOL 2010F équipé d'un canon à émission de champ fonctionnant à 200 kV (figure 3). La distribution des tailles des cristallites a également

été déterminée par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Les mesures ont été réalisées à 20°C au moyen d'un granulomètre Vasco DL135 de la société Cordouan Technologies. La distribution des tailles des cristallites a été calculée à partir de la fonction d'autocorrélation en utilisant l'algorithme Padé-Laplace (figure 4). Les mesures ont été appliquées aux solutions de synthèse (c'est-à-dire aux solutions obtenues après mûrissement, après cristallisation et avant calcination des matériaux) diluées de 10 à 400 fois dans de l'eau déminéralisée et/ou traitées aux ultrasons pendant 1 à 10 minutes mais également à des solutions obtenues, après dispersion de 50 à 100 mg de catalyseur calciné dans 10 g d'eau déminéralisée, et traitées aux ultrasons pendant 15 minutes.

De préférence, cette zéolite est également caractérisée par une bande d'absorption infrarouge à 550 cm^{-1} et une bande d'absorption infrarouge à 960 cm^{-1} (figure 5). Les bandes d'absorption infrarouge à 420 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} et 1220 cm^{-1} , classiquement obtenues pour tout matériau à base de SiO_2 , sont également observées. Le ratio entre l'aire de la bande à 960 cm^{-1} (A_{960}) et l'aire de la bande à 550 cm^{-1} (A_{550}) varie entre 0 et 1 et de préférence entre 0,4 et 0,7. Les analyses ont été réalisées avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT/IR) Jasco 4200, en réflexion totale atténuée (ATR), entre 400 et 4000 cm^{-1} .

De préférence, cette zéolite est également caractérisée par une bande d'absorption UV comprise entre 210 et 240 nm (figure 6). La présence d'oxyde de titane (bande d'absorption UV aux alentours de 330 - 360 nm) peut également être mise en évidence par cette technique de caractérisation. Les analyses ont été réalisées avec un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 950, pour des longueurs d'onde comprises entre 190 et 500 nm.

La zéolite mûrie selon l'invention et mise en œuvre dans le procédé d'hydroxylation selon l'invention peut être avantageusement obtenue par un procédé de fabrication comprenant une étape de mûrissement.

Avantageusement, cette étape de mûrissement permet d'obtenir une zéolite présentant une surface externe (mesurée à partir de la pente de la courbe d'adsorption d'azote représentée selon la méthode dite du t-plot) de $60\text{ m}^2/\text{g}$ à $300\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 60 à $150\text{ m}^2/\text{g}$ et/ou une distance inter-grains (mesurée selon la méthode Barrett, Joyner et Halenda = méthode BJH) de 5 à 50 nm, de préférence de 10 à 30 nm. De façon avantageuse, la surface spécifique de cette zéolite (mesurée selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller = méthode BET) est comprise entre 350 et $600\text{ m}^2/\text{g}$ de préférence entre 400 et $500\text{ m}^2/\text{g}$. De façon particulière, la taille des micropores est comprise entre 0,40 et 0,50 nm et de préférence entre 0,44 et 0,46 nm (mesurée par la méthode Horvath-Kawazoe = méthode HK). La mesure de la quantité d'azote capable de s'adsorber à la surface d'un solide poreux, en fonction de la pression relative P/P_0 , permet de déterminer la surface spécifique, le volume et le diamètre des pores. L'adsorption et la désorption d'azote sont

réalisées dans l'azote liquide (à -196°C) à l'aide d'un Belsorp Max. L'échantillon est préalablement traité sous vide secondaire à 250°C pendant 16 h. La masse d'échantillon analysé est d'environ 50 – 100 mg. Des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote d'une TS-1 sont reportées comme exemple figure 7. L'adsorption d'azote se fait tout d'abord dans les micropores. Par conséquent, l'analyse de la première partie de la courbe ($P/P_0 < 0,02$) permet de déterminer le volume et la taille des micropores (méthode BET et méthode HK). Ensuite, une fois les micropores remplis, l'adsorption s'effectue à l'extérieur des particules. L'exploitation de la deuxième partie de la courbe ($0,02 < P/P_0 < 0,85$) donne accès à la surface externe du matériau (mesurée à partir de la méthode dite du t-plot). Enfin, pour des pressions relatives supérieures à 0,85, nous observons une hystérèse due à une condensation capillaire dans les mésopores du matériau. Ces mésopores sont des pores inter-grains, issus d'un colmatage des particules entre elles. L'analyse de la dernière partie de la courbe ($P/P_0 > 0,85$) permet de déterminer le volume et la taille des mésopores (équivalente à la distance inter-grains) (méthode BJH).

De préférence, la zéolite présente un ratio molaire $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Si})$ de 0,0001 à 0,10, de préférence de 0,0001 à 0,05, par exemple de 0,005 à 0,04.

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'une zéolite titano-silicalite comprenant les étapes suivantes :

- a) préparation d'un précurseur de zéolite à partir d'au moins une source de silicium, d'au moins une source de titane, d'au moins un agent minéralisant et d'au moins un agent structurant ;
- b) mûrissement du précurseur ;
- c) cristallisation du précurseur mûri, et éventuellement
- d) calcination du précurseur mûri et cristallisé, notamment pour l'obtention de la zéolite selon l'invention.

L'étape a) de préparation du précurseur peut être menée par toute méthode connue de l'homme du métier.

Dans un mode de réalisation particulier, l'étape a) est réalisée selon A. J. H. P. Van Der Pol et al. (Appl. Catal. A General 1992 92 93-111), elle comprend notamment les étapes suivantes :

- i. mélange de la source de titane et de la source de silicium ;
- ii. ajout à la solution obtenue en i), au goutte à goutte, à froid, de préférence à 0°C , d'une solution aqueuse d'agent structurant et d'agent minéralisant ;

- iii. chauffage de la solution obtenue en ii) à une température de 60 à 100°C, de préférence à 80°C ;
- iv. ajout d'eau déminéralisée.

5 De préférence, le mélange selon l'étape (i) est agité pendant 30 min à 2 heures, de préférence pendant 1 heure, à une température de 20 à 50°C, de préférence de 25 à 40°C.

De préférence, l'étape (ii) est menée sous atmosphère inerte, par exemple sous argon.

10 Dans un autre mode de réalisation particulier, l'étape a) est réalisée selon A. Thangaraj et al. (J. Catal. 1991 130 1-8), elle comprend notamment les étapes suivantes :

- 1) mélange d'une source de silicium et d'une solution aqueuse d'agent structurant et d'agent minéralisant;
- 2) mélange d'une source de titane et d'un alcool notamment isopropanol ;
- 3) ajout de la solution de l'étape 2) dans la solution de l'étape 1) au goutte à goutte à
15 basse température, de préférence 0°C ;
- 4) chauffage
- 5) ajout d'eau déminéralisée.

20 De préférence, le mélange selon l'étape 1) est effectué à température ambiante (20-25°C) pendant 0,5 à 5 heures, de préférence pendant 2 à 4 heures avant l'étape 3).

De préférence, la température de l'étape 4) est de 60 à 100°C, par exemple de 80°C.

Dans un autre mode de réalisation particulier, l'étape a) est réalisée selon Serrano et al. (Micro. Mater. 1995 4 273-282), elle comprend notamment les étapes suivantes :

- 25 A) hydrolyse d'une source de silicium par une solution aqueuse acidifiée, de préférence une solution aqueuse d'HCl ;
- B) dissolution d'une source de titane dans un alcool, notamment isopropanol ;
- C) ajout de la solution B) dans la solution A) ;
- D) ajout d'une solution aqueuse d'agent structurant et d'agent minéralisant ;
- E) séchage et obtention d'un matériau solide ;
- 30 F) imprégnation du matériau obtenu à l'étape E) par une solution aqueuse d'agent structurant et d'agent minéralisant au goutte à goutte et homogénéisation.

A la fin de l'étape D) le matériau prend en masse.

L'étape E) est réalisée à une température de 60 à 130°C, par exemple à 100°C ; pendant 6 heures à 5 jours, par exemple pendant 3 jours.

35 La source de titane et la source de silicium, peuvent être tous les composés connus de l'homme du métier pouvant servir à la préparation de zéolite titano-silicalite (par exemple ceux décrits par Perego et al. (Applied Catalysis A: General, 2001, 221, 63-72)). De

préférence, les sources de titane et de silicium sont choisies parmi les oxydes de titane ou de silicium, les alcoxydes de titane ou de silicium et les halogénures de titane ou de silicium. De préférence, la source de titane est un alcoxyde de titane, par exemple le tétraethoxytitane (TEOT) ou le tétrabutoxytitane (TBOT). De préférence la source de silicium est un alcoxyde de silicium, par exemple le tétraéthylorthosilicate (TEOS).

Selon l'invention, on entend par « agent structurant » un agent directeur de structure qui va permettre la formation de la zéolite. On entend par « agent minéralisant », toute espèce chimique ayant pour rôle de catalyser l'hydrolyse et la polycondensation des sources de titane et de silicium. La même entité peut jouer le rôle de l'agent structurant et de l'agent minéralisant. Les différents agents structurants pouvant être utilisés, seuls ou mélangés, pour préparer la TS-1 sont choisis parmi le tétrapropylammonium (TPA^+), le tétraéthylammonium (TEA^+), le tétrapropylphosphonium (TPP^+), le tétraéthylphosphonium (TEP^+), l'hexapropyl-1,6-hexanediammonium (di-TPA^+), l'agent minéralisant pouvant alors être le contre-ion choisi parmi HO^- , F^- et amine. Les différents agents structurants pouvant être utilisés, seuls ou mélangés, pour préparer la TS-2 sont choisis parmi le tétrabutylammonium (TBA^+) et le 3,5-diméthyl-N,N-diéthylpipéridinium (DMDEP^+), l'agent minéralisant pouvant alors être le contre-ion choisi parmi HO^- , F^- et amine.

De préférence, dans le procédé de l'invention, l'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH) joue le rôle de l'agent structurant et de l'agent minéralisant (TPA^+ agent structurant et HO^- agent minéralisant). La solution aqueuse d'agent structurant est typiquement une solution aqueuse entre 20 et 40 % poids d'agent structurant.

De façon avantageuse, les ratios molaires agent structurant/Si et agent minéralisant/Si, et notamment le ratio molaire TPAOH/Si , sont de 0,09 à 0,55, de préférence de 0,17 à 0,45.

De façon avantageuse, le ratio molaire $\text{H}_2\text{O/Si}$ est compris entre 4 et 80 et de préférence entre 10 et 30.

De façon particulièrement avantageuse, l'étape b) de mûrissement de la zéolite titano-silicalite correspond à une étape de chauffage thermique, avant cristallisation, avec ou sans agitation, à une température de 20 à 120°C, de préférence à une température de 70 à 100°C, plus préférentiellement 80°C ou 90°C. De préférence, l'étape b) de mûrissement est menée entre 30 minutes et 9 mois, de préférence entre 1 heure et 15 jours. Dans un mode de réalisation particulier, l'étape b) de mûrissement correspond à une étape de chauffage thermique, avant cristallisation, à une température de 20 à 120°C, de préférence de 20 à 110°C, pendant 30 minutes à 9 mois. De préférence, l'étape de mûrissement est menée entre 70 et 100°C entre 1 heure et 15 jours et préférentiellement à 80°C entre 10 et 35

heures ou encore à 90°C entre 2 et 20 heures. Le temps de mûrissement sera préférentiellement plus court pour une température plus élevée.

Dans un autre mode de réalisation, l'étape de mûrissement de la zéolite titano-silicalite correspond à une étape de chauffage micro-onde, avant cristallisation, avec ou sans agitation, à une température de 40 à 120°C, pendant 1 à 180 minutes. A température équivalente à un chauffage thermique, le chauffage micro-onde permettra de raccourcir le temps de mûrissement. A temps équivalent à un chauffage thermique, le chauffage micro-onde permettra de diminuer la température de mûrissement.

L'étape de cristallisation c) peut être mise en œuvre, avec ou sans agitation, sous pression autogène du système ou sous pression de gaz inerte, par exemple azote, par exemple à une pression de 10 à 120 bars, de préférence de 20 à 120 bars.

Dans un autre mode de réalisation, l'étape de cristallisation c) peut être mise en œuvre avec ou sans agitation, par chauffage micro-onde à une température de 140 à 200°C, par exemple 175°C, pendant un temps inférieur à 8 h, de manière particulièrement préférée inférieur à 3 h, par exemple de 1 à 60 minutes.

Le procédé de préparation de la zéolite titano-silicalite peut en outre comprendre une étape de lavage du matériau cristallisé de l'étape c). Cette étape peut être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier et notamment par lavage à l'eau déionisée. Cette étape peut notamment être mise en œuvre par dispersion du matériau obtenu à l'étape c) dans une eau déionisée, cette étape de lavage peut être répétée plusieurs fois et de préférence jusqu'à ce que le pH de la solution après lavage soit inférieur à 9.

Le procédé de préparation de la zéolite peut en outre comprendre une étape de récupération du matériau lavé. Cette étape peut être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier et notamment par centrifugation, notamment par centrifugation à basse température. Le matériau ainsi obtenu est ensuite séché par toute méthode connue de l'homme du métier, notamment par atomisation ou simple séchage à une température de 70 à 110°C, pendant 10 à 48 heures.

Le procédé de préparation de la zéolite peut en outre comprendre une dernière étape de calcination. Cette étape peut être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier, notamment par chauffage à une température de 350 à 750°C, par exemple à 550°C pendant 2 à 24 heures.

De préférence, l'étape de mûrissement b) permet de réduire la durée de l'étape de cristallisation c) par chauffage thermique qui doit habituellement être supérieure à 1 jour à 175°C, sans modifier les performances catalytiques de la zéolite. Ainsi, de façon particulièrement avantageuse, l'étape de cristallisation est réalisée, avec ou sans agitation, de 140 à 200°C, par exemple à 175°C pendant un temps inférieur à 1 journée, de préférence

inférieur à 12 heures, de manière particulièrement préférée inférieur à 8 heures, par exemple de 3 à 6 heures.

L'invention concerne également une zéolite titano-silicalite susceptible d'être obtenue par son procédé de préparation.

5 De façon générale, les tailles des particules obtenues après mûrissement, après cristallisation et avant calcination sont équivalentes, voire identiques, à celles obtenues après mûrissement, après cristallisation et après calcination.

10 La présente invention va maintenant être décrite à l'aide d'exemples illustratifs non limitatifs.

Dans les exemples, tous les pourcentages sont donnés en poids, sauf indication contraire, la température est exprimée en degré Celsius sauf indication contraire, et la pression est la pression atmosphérique, sauf indication contraire.

15 La figure 1 représente le diffractogramme X d'une zéolite titano-silicalite de type TS-1 ayant subi une étape de mûrissement à 80°C, pendant 14 heures, puis ayant été cristallisée 5 jours à 175°C. Sur la figure 1, I représente l'intensité diffractée et θ représente la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté.

20 La figure 2 représente un cliché MEB d'une zéolite titano-silicalite de type TS-1 ayant subi une étape de mûrissement à 80°C, pendant 14 heures, puis ayant été cristallisée 5 jours à 175°C.

La figure 3 représente un cliché MET d'une zéolite titano-silicalite de type TS-1 ayant subi une étape de mûrissement à 80°C, pendant 23 heures, puis ayant été cristallisée 5 jours à 175°C.

25 La figure 4 représente la population (pourcentage du nombre de particules) en fonction du diamètre D des particules d'une zéolite titano-silicalite de type TS-1 ayant subi une étape de mûrissement à 80°C, pendant 23 heures, puis ayant été cristallisée 5 jours à 175°C.

30 La figure 5 représente le spectre IR d'une zéolite titano-silicalite de type TS-1 ayant subi une étape de mûrissement à 80°C, pendant 14 heures, puis ayant été cristallisée 5 jours à 175°C. Sur la figure 5, R représente la réflectance et σ représente le nombre d'onde.

La figure 6 représente le spectre UV d'une zéolite titano-silicalite de type TS-1 ayant subi une étape de mûrissement à 80°C, pendant 14 heures, puis ayant été cristallisée 5 jours à 175°C. Sur la figure 6, $F(R_\infty)$ représente la fonction de Kubelka Munk pour une épaisseur infinie de poudre et λ représente la longueur d'onde.

35 La figure 7 représente les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote d'une zéolite titano-silicalite de type TS-1 ayant subi une étape de mûrissement à 80°C, pendant 14 heures, puis ayant été cristallisée 5 jours à 175°C. Sur la figure 7, V représente le volume

spécifique adsorbé en équivalent gazeux dans les conditions standards de température et de pression (STP) et P/P_0 représente la pression relative de gaz par rapport à la pression atmosphérique.

La figure 8 représente les spectres UV de différentes zéolites titano-silicalite de type TS-1 mûries à 80°C pendant 14 heures puis cristallisées à 175°C, pendant 6 heures, 24 heures ou 5 jours. Sur la figure 8, $F(R^\infty)$ représente la fonction de Kubelka Munk pour une épaisseur infinie de poudre et λ représente la longueur d'onde.

EXEMPLES :

Procédé A de préparation d'une zéolite titano-silicalite selon l'invention

Préparation du précurseur

377 mmol de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS) (Sigma Aldrich $\geq 99,0\%$) et 8 mmol de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (TEOT) (Alfa Aesar 99+ %) sont ajoutées dans un flacon en polypropylène balayé par un flux d'argon.

Cette première solution est alors agitée 1 heure à 35°C. Ensuite, une deuxième solution contenant 132 mmol de $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (TPAOH) à 20 % poids dans l'eau est préparée par dilution à l'eau déminéralisée de la solution commerciale à 25 % (Acros). L'ajout de la solution de TPAOH se fait à 0°C, au goutte à goutte. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 80°C pendant environ 3 heures. Finalement, de 37 g d'eau déminéralisée sont ajoutés de manière à ce que le volume de la solution de précurseur soit égal aux 2/3 du volume de l'autoclave dans lequel la zéolite titano-silicalite est ensuite cristallisée. La composition molaire de la solution limpide résultante est : $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{TPAOH}/\text{H}_2\text{O} = 1/0,02/0,35/21$

Mûrissement du précurseur

Le précurseur obtenu est placé dans un autoclave de 250 mL puis est chauffé sans agitation à une température déterminée de 80°C ou de 90°C, pression autogène, pendant une durée déterminée de 4,5 à 48 heures.

Cristallisation

Le précurseur mûri est cristallisé, sans agitation, à 175°C, pression autogène pendant 6 heures à 5 jours.

Lavage, séchage, calcination

Le matériau obtenu après l'étape de cristallisation est récupéré par centrifugation pendant 30 à 45 minutes, à 9°C et 12000 tours par minute puis est lavé c'est-à-dire dispersé dans environ 150 à 200 mL d'eau déminéralisée et laissé sous agitation pendant environ 1 heure.

L'opération de lavage est répétée suffisamment de fois (en général 3 fois) de manière à ce que le pH de l'eau du dernier lavage soit inférieur à 9. Entre chaque lavage, le solide est récupéré par centrifugation pendant 30 à 45 minutes, à 9°C et 12000 tours par minute.

Ensuite, le produit est séché à 80°C pendant environ 16 heures puis est calciné à 550°C, sous air pendant 3 heures.

- 5 Ce procédé A décrit la préparation d'une zéolite titano-silicalite-1 (TS-1). L'obtention d'une zéolithe titano-silicalite-2 (TS-2) est possible en remplaçant lors de la préparation du précurseur le TPAOH par le TBAOH ou tout autre agent structurant permettant la synthèse de la TS-2.

Procédé B de préparation d'une zéolite titano-silicalite

10 Préparation du précurseur

377 mmol de TEOS et 132 mmol de TPAOH à 20 % poids dans l'eau sont ajoutées dans un flacon en polypropylène balayé par un flux d'argon. Cette première solution est alors agitée 3 heures à température ambiante. Une deuxième solution est ensuite préparée en diluant 8 mmol de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (TBOT) (Acros 99 %) dans 218 mmol d'isopropanol (Acros 99,5 %).

- 15 L'ajout de cette deuxième solution se fait à 0°C, au goutte à goutte et toujours en balayant par de l'argon. L'élimination des différents alcools présents s'effectue ensuite par chauffage du mélange réactionnel à 80°C pendant environ 3 heures. Finalement, 37 g d'eau déminéralisée sont ajoutés de manière à ce que le volume de la solution de précurseur soit égal aux 2/3 du volume de l'autoclave dans lequel la zéolite titano-silicalite est ensuite cristallisée. La composition molaire de la solution limpide résultant est :
- 20 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{TPAOH}/\text{H}_2\text{O} = 1/0,02/0,35/21$

Mûrissement du précurseur

Le précurseur obtenu est placé dans un autoclave de 250 mL, puis est chauffé à 80°C, pression autogène, sans agitation, pendant une durée déterminée de 14 heures.

25 Cristallisation

Le précurseur mûri est cristallisé à 175°C, sans agitation, pression autogène, pendant 5 jours.

Lavage, séchage, calcination

- Le matériau obtenu après l'étape de cristallisation est récupéré par centrifugation pendant 30 à 45 minutes, à 9°C et 12000 tours par minute puis est lavé c'est-à-dire dispersé dans environ 150 à 200 mL d'eau déminéralisée et laissé sous agitation pendant environ 1 heure. L'opération de lavage est répétée suffisamment de fois (en général 3 fois) de manière à ce que le pH de l'eau du dernier lavage soit inférieur à 9. Entre chaque lavage, le solide est récupéré par centrifugation pendant 30 à 45 minutes, à 9°C et 12000 tours par minute.
- 35 Ensuite, le produit est séché à 80°C pendant environ 16 heures puis calciné à 550°C, sous air pendant 3 heures.

Procédé C de préparation d'une zéolite titano-silicalite

Préparation du précurseur

211 mmol de TEOS sont tout d'abord hydrolysées par 35,2 mL d'une solution aqueuse d'HCl à 237 mmol/L, sous agitation, à température ambiante pendant 2 heures. A cette solution
5 sont ajoutées 4,3 mmol de TBOT préalablement dissout dans 1,61 mol d'isopropanol. Le mélange obtenu est alors laissé sous agitation pendant 20 minutes. Ensuite, 14 mmol de TPAOH à 25 % poids dans l'eau sont ajoutées goutte à goutte. Quelques secondes après l'addition du TPAOH, le cogel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ prend en masse. Celui-ci est ensuite séché à 100°C pendant 3 jours. On recueille alors 16,7 g de cogel sec. Celui-ci est broyé puis est imprégné
10 par 60 mmol de TPAOH à 20 % poids dans l'eau. Cette imprégnation est réalisée en ajoutant goutte à goutte la solution aqueuse de TPAOH sur le cogel placé dans un bécher en polypropylène. Le mélange est homogénéisé à l'aide d'une spatule. On obtient finalement une pâte relativement fluide dont la composition molaire est $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{TPAOH}/\text{H}_2\text{O} = 1/0,02/0,35/13$.

Mûrissement du précurseur

Le précurseur obtenu est placé dans un autoclave de 250 mL puis est chauffé à 80°C, pression autogène, sans agitation pendant une durée déterminée de 14 heures.

Cristallisation

Le précurseur mûri est cristallisé à 175°C, sans agitation, pression autogène pendant 5
20 jours.

Lavage, séchage, calcination

Le matériau obtenu après l'étape de cristallisation est récupéré par centrifugation pendant 30 à 45 minutes, à 9°C et 12000 tours par minute puis est lavé c'est-à-dire dispersé dans environ 150 à 200 mL d'eau déminéralisée et laissé sous agitation pendant environ 1 heure.

L'opération de lavage est répétée suffisamment de fois (en général 3 fois) de manière à ce
25 que le pH de l'eau du dernier lavage soit inférieur à 9. Entre chaque lavage, le solide est récupéré par centrifugation pendant 30 à 45 minutes, à 9°C et 12000 tours par minute. Ensuite, le produit est séché à 80°C pendant environ 16 heures puis calciné à 550°C, sous air pendant 3 heures.

Procédé D de préparation d'une zéolite titano-silicalite selon l'invention

Préparation du précurseur

377 mmol de TEOS et 132 mmol de TPAOH à 20 % poids dans l'eau sont ajoutées dans un flacon en polypropylène balayé par un flux d'argon. Cette première solution est alors agitée 3
35 heures à température ambiante. Une deuxième solution est ensuite préparée en diluant 8 mmol de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (TBOT) (Acros 99 %) dans 218 mmol d'isopropanol (Acros 99,5 %). L'ajout de cette deuxième solution se fait à 0°C, au goutte à goutte et toujours en

balayant par de l'argon. L'élimination des différents alcools présents s'effectue ensuite par chauffage du mélange réactionnel à 80°C pendant environ 3 heures. Finalement, 37 g d'eau déminéralisée sont ajoutés de manière à ce que le volume de la solution de précurseur soit égal aux 2/3 du volume de l'autoclave dans lequel la zéolite titano-silicalite est ensuite cristallisée. La composition molaire de la solution limpide résultant est :

Mûrissement du précurseur

Le précurseur obtenu est placé dans un autoclave de 250 mL, puis est chauffé à 80°C, 30 bars, sans agitation, pendant une durée déterminée de 14 heures. La pression est ajustée grâce à un gaz inerte tel que l'azote.

Cristallisation

Le précurseur mûri est cristallisé à 175°C, 60 bars, sans agitation, pendant 5 jours. La pression est ajustée grâce à un gaz inerte tel que l'azote.

Lavage, séchage, calcination

Le matériau obtenu après l'étape de cristallisation est récupéré par centrifugation pendant 30 à 45 minutes, à 9°C et 12000 tours par minute puis est lavé c'est-à-dire dispersé dans environ 150 à 200 mL d'eau déminéralisée et laissé sous agitation pendant environ 1 heure. L'opération de lavage est répétée suffisamment de fois (en général 3 fois) de manière à ce que le pH de l'eau du dernier lavage soit inférieur à 9. Entre chaque lavage, le solide est récupéré par centrifugation pendant 30 à 45 minutes, à 9°C et 12000 tours par minute. Ensuite, le produit est séché à 80°C pendant environ 16 heures puis calciné à 550°C, sous air pendant 3 heures.

Réaction d'hydroxylation du phénol

L'hydroxylation du phénol est opérée dans un réacteur agité (500 tours par minute) semi-batch d'un litre dans lequel sont tout d'abord ajoutés 200 g de phénol, 60 g de solvant tel que l'eau, l'acétone ou le méthanol et 6 g de catalyseur (TS-1 ou TS-2). Le réacteur est équipé d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur chauffé à 85°C permettant d'obtenir une température de 80°C dans le milieu réactionnel. Le début de la réaction correspond au début de l'introduction des 69,5 g d'eau oxygénée à 26 % poids dans l'eau. Celle-ci est coulée goutte à goutte, en 2 heures. Après la fin de la coulée de l'eau oxygénée, deux ou trois prélèvements de 5 à 10 g du milieu réactionnel sont effectués. Ceux-ci permettent à la fois de déterminer la quantité d'eau oxygénée restante par dosage potentiométrique mais aussi de quantifier, par analyse chromatographique en phase liquide, le pyrocatechol (PC) et l'hydroquinone (HQ). Dans ces conditions opératoires, le rapport molaire Phénol/H₂O₂/H₂O est de 1/0,25/2,9 et le rapport massique Phénol/TS-1 de 1/0,03.

Dosage de l'eau oxygénée et des produits de transformation du phénol

Le dosage de l'eau oxygénée s'effectue par oxydation d'ions iodures et dosage en retour de l'iode formée par du thiosulfate de sodium. La station de titrage potentiométrique utilisée pour cette analyse est un Titrilab[®] 865 de la société Radiometer Analytical.

- 5 Le pyrocatechol et l'hydroquinone sont analysés par chromatographie en phase liquide (Agilent 1200 series).

Dans les exemples qui suivent, les abréviations suivantes signifient :

- 10 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 rendement en diphénols ($RR(HQ+PC)/H_2O_2$) correspond au rapport entre le nombre de moles de diphénols formées (pyrocatechol + hydroquinone) et le nombre de moles de peroxyde d'hydrogène introduites.

- 15 Le rendement en pyrocatechol ($RR(PC)/H_2O_2$) correspond au rapport entre le nombre de moles de pyrocatechol formées et le nombre de moles de peroxyde d'hydrogène introduites.

- 20 Le rendement en hydroquinone ($RR(HQ)/H_2O_2$) 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 ($RT(HQ+PC)/H_2O_2$) correspond au rapport entre le nombre de moles de diphénols formées (pyrocatechol + hydroquinone) et le nombre de moles de peroxyde d'hydrogène transformées.

- 25 Exemple 1 : Effet de l'étape de mûrissement sur les performances catalytiques de la TS-1 dans la réaction d'hydroxylation du phénol

- 30 La réaction d'hydroxylation du phénol décrite ci-dessus a été mise en œuvre avec des zéolites obtenues selon le procédé C (exemples 1.1 et 1.2), selon le procédé A (exemple 1.3), selon le procédé D (exemple 1.4) et selon le procédé B (exemple 1.5) dans lesquels l'étape de mûrissement est réalisée à 80°C pendant 14 heures, l'étape de cristallisation à 175°C pendant 5 jours, et l'étape de calcination à 550°C pendant 3 heures. Des prélèvements ont été réalisés dans le milieu réactionnel 15 et 60 minutes après la fin de la coulée de H_2O_2 . Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

- 35 Des réactions comparatives ont été effectuées avec des zéolites obtenues selon le procédé C (exemple 1.6), le procédé A (exemple 1.7) et le procédé D (exemple 1.8) mais qui n'ont pas subi l'étape de mûrissement. Ces zéolites ont seulement subi l'étape de cristallisation à

175°C pendant 5 jours et l'étape de calcination à 550°C pendant 3 heures. Des prélèvements ont été réalisés dans le milieu réactionnel 15 et 60 minutes après la fin de la coulée de H₂O₂. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

Exemples selon l'invention	1.1		1.2		1.3		1.4		1.5	
Prélèvement (T ₀ = 2h = temps de coulée d'H ₂ O ₂)	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min
TT(H ₂ O ₂) (%)	89	99	93	99	84	98	93	99	85	98
RR(HQ)/H ₂ O ₂ (%)	49	53	46	46	43	46	49	49	40	49
RR(PC)/H ₂ O ₂ (%)	30	32	29	28	27	29	29	31	29	30
RR(HQ+PC)/H ₂ O ₂ (%)	79	85	75	74	70	75	78	80	70	78
RT(HQ+PC)/H ₂ O ₂ (%)	89	86	81	75	83	76	83	80	82	79
Rapport molaire PC/HQ	0,62	0,61	0,63	0,62	0,64	0,63	0,59	0,63	0,73	0,61

5

Tableau 1

Exemples comparatifs	1.6		1.7		1.8	
Prélèvement (T ₀ = 2h = temps de coulée d'H ₂ O ₂)	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min
TT(H ₂ O ₂) (%)	67	81	65	80	74	89
RR(HQ)/H ₂ O ₂ (%)	26	31	24	28	32	37
RR(PC)/H ₂ O ₂ (%)	20	24	21	23	23	26
RR(HQ+PC)/H ₂ O ₂ (%)	46	54	45	52	55	63
RT(HQ+PC)/H ₂ O ₂ (%)	69	67	69	65	74	71
Rapport molaire PC/HQ	0,78	0,77	0,89	0,83	0,71	0,70

Tableau 2

10 Les résultats montrent que les performances catalytiques des matériaux cristallisés après l'étape de mûrissement sont nettement meilleures que celles des matériaux cristallisés sans mûrissement. En effet, d'un point de vue cinétique, on constate, 15 minutes après la fin de la

coulée de l'eau oxygénée ($T_0 + 15$ min), une conversion d' H_2O_2 de 84 % pour une TS-1 mûrie préparée selon le protocole A (exemple 1.3) alors qu'elle n'est que de 65 % pour le matériau synthétisé selon le même protocole mais sans l'étape de mûrissement (exemple 1.7). De plus, à iso-conversion de l'eau oxygénée (environ 80 %), ce même matériau présente une sélectivité en PC+HQ par rapport à l'eau oxygénée de 83 % (exemple 1.3) alors qu'elle n'est que de 69 % pour son homologue non mûri (exemple 1.7). Les mêmes observations peuvent être effectuées avec l'ensemble des TS-1 synthétisées selon les autres protocoles. De plus, on constate, indépendamment du protocole de synthèse, qu'un rapport molaire PC/HQ proche de 0,60 est obtenu pour les TS-1 mûries 14h/80°C.

Exemple 2 : Effet de l'étape de mûrissement sur la structure de la TS-1

Des zéolites ont été préparées selon le procédé A (exemple 2.1), le procédé D (exemple 2.2), le procédé C (exemple 2.3) et le procédé B (exemple 2.4) avec une étape de mûrissement à 80°C pendant 4,5 à 48 heures ou sans étape de mûrissement. Toutes les zéolites préparées ont subi une étape de cristallisation à 175°C pendant 5 jours et une étape de calcination à 550°C pendant 3 heures.

La taille des cristallites a été déterminée par diffraction de rayons X (DRX) et microscopie électronique en transmission (MET) après les étapes de mûrissement, de cristallisation et de calcination. La taille des cristallites a également été déterminée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) à partir des solutions aqueuses de synthèse (c'est-à-dire les solutions obtenues après mûrissement, après cristallisation et avant calcination des matériaux) diluées de 10 à 400 fois dans de l'eau déminéralisée et/ou traitées aux ultrasons pendant 1 à 10 minutes mais également à partir de solutions obtenues, après dispersion de 50 à 100 mg de catalyseur mûri, cristallisé et calciné dans 10 g d'eau déminéralisée, et traitées aux ultrasons pendant 15 minutes. La surface externe et la distance inter-grains ont été déterminées par adsorption/désorption d'azote. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

Exemples	Mûrissement	DRX	DLS			MET	Adsorption Désorption d'azote	
		Taille moyenne apparente des cristallites (raie 101) (nm)	Taille après mûrissement et cristallisation et avant calcination (nm)	Taille après mûrissement, cristallisation et calcination (nm)	Population (% du nombre de cristallites)	Taille cristallites (nm)	S _{externe} (m ² /g) [tplot]	D _{inter-grains} (nm) [BJH]
2.1	Aucun	80	---	---	---	90-160	39	50 ± 20
	4,5h/80°C	67	71	71	94	50-110	63	22 ± 7
	14h/80°C	55	---	59	97	30-90	79	19 ± 5
	23h/80°C	56	56	54	97	30-90	83	16 ± 6
	48h/80°C	55	51	51	98	40-90	82	21 ± 7
2.2	Aucun	95	---	---	---	---	33	40 ± 15
	14h/80°C	50	---	---	---	---	72	19 ± 5
2.3	Aucun	110	---	---	---	---	22	60 ± 20
	14h/80°C	68	---	---	---	---	60	30 ± 10
2.4	14h/80°C	55	---	---	---	---	79	19 ± 6

Tableau 3

La caractéristique principale des matériaux mûris à 80°C est que la taille moyenne apparente des particules est environ 1,5 à 2 fois plus faible que celle des matériaux non mûris (taille déterminée après analyse DLS, observation au MET et calculée après analyse DRX à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie (101)). De plus, quel que soit le protocole de synthèse, on observe que des particules de TS-1 de 50 à 70 nm sont obtenues si la zéolite a subi une étape de mûrissement, et ceci quel que soit le temps de mûrissement à 80°C. Les particules étant plus petites après mûrissement, l'espace entre les grains (D_{inter-grains} déterminé par la méthode BJH) est par conséquent plus faible. De plus, les zéolites mûries de 4,5 à 48 heures à 80°C présentent une surface externe environ deux fois supérieure à celle des matériaux non mûris. D'après la DLS, quels que soient le protocole de synthèse et le temps de mûrissement à 80°C, la taille des cristallites obtenues après les étapes de mûrissement et cristallisation et avant l'étape de calcination est similaire, voire identique, à la taille des cristallites obtenues après les étapes de mûrissement, cristallisation et calcination.

Exemple 3 : Effet de la durée et de la température de mûrissement sur les performances catalytiques de la TS-1 dans la réaction d'hydroxylation du phénol

La réaction d'hydroxylation présentée ci-dessus a été réalisée avec différentes zéolites préparées selon le protocole A ayant subi une étape de mûrissement à 80°C pendant 4,5h (exemple 3.2), pendant 14h (exemple 3.3), pendant 23h (exemple 3.4) et pendant 48h (exemple 3.5) et à 90°C pendant 14h (exemple 3.6) et pendant 23h (exemple 3.7).

Un exemple comparatif (exemple 3.1) d'hydroxylation du phénol a également été effectué avec une zéolite obtenue par le procédé A mais n'ayant pas subi l'étape de mûrissement.

Toutes les zéolites préparées ont subi une étape de cristallisation à 175°C pendant 5 jours et une étape de calcination à 550°C pendant 3 heures.

Des prélèvements ont été réalisés dans le milieu réactionnel 15 et 60 minutes après la fin de la coulée de H₂O₂. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.

Exemples	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7
Mûrissement	Aucun	4,5h/80°C	14h/80°C	23h/80°C	48h/80°C	14h/90°C	23h/90°C
Prélèvement (T ₀ = 2h = temps de coulée d'H ₂ O ₂)	T ₀ + 15 min T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min T ₀ + 60 min
TT(H ₂ O ₂) (%)	65 80	80 94	84 98	93 99	65 82	78 95	83 98
RR(HQ)/H ₂ O ₂ (%)	24 28	32 40	43 46	47 49	28 34	36 41	36 37
RR(PC)/H ₂ O ₂ (%)	21 23	23 28	27 29	29 30	20 24	24 27	24 24
RR(HQ+PC)/H ₂ O ₂ (%)	45 52	55 68	70 75	77 78	48 58	60 68	59 61
RT(HQ+PC)/H ₂ O ₂ (%)	69 65	69 72	83 76	83 79	74 71	77 72	71 63
Rapport molaire PC/HQ	0,89 0,83	0,69 0,69	0,64 0,63	0,62 0,60	0,71 0,69	0,68 0,65	0,66 0,65

Tableau 4

On remarque qu'il est possible de jouer sur la sélectivité en hydroquinone et pyrocatechol par rapport à l'eau oxygénée (RT(HQ+PC)/H₂O₂) qui varie entre 60 et 85 % en modifiant la température de mûrissement comprise entre 80 et 90°C et le temps de mûrissement compris entre 4,5 et 48 heures. En revanche, quels que soient les catalyseurs mûris, les rapports molaires PC/HQ sont proches voire identiques et strictement inférieurs à 0,70.

Exemple 4 : Effet de la durée de cristallisation sur les performances catalytiques de la TS-1 mûrie dans la réaction d'hydroxylation du phénol

La réaction d'hydroxylation présentée ci-dessus a été réalisée avec différentes zéolites préparées selon le protocole A et ayant subi une étape de mûrissement à 80°C pendant 14 heures et une étape de cristallisation à 175°C pendant 6h (exemple 4.1), pendant 24h (exemple 4.2), pendant 5 jours (exemple 4.3). Toutes les zéolites ont été calcinées à 550°C pendant 3 heures.

Des prélèvements ont été réalisés dans le milieu réactionnel 15 et 60 minutes après la fin de la coulée de H₂O₂. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.

Exemples	4.1		4.2		4.3	
Cristallisation	6h/175°C		24h/175°C		5j/175°C	
Prélèvement (T ₀ = 2h = temps de coulée d'H ₂ O ₂)	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min	T ₀ + 15 min	T ₀ + 60 min
TT(H ₂ O ₂) (%)	84	98	95	99	84	98
RR(HQ)/H ₂ O ₂ (%)	43	46	44	48	43	46
RR(PC)/H ₂ O ₂ (%)	27	28	28	29	27	29
RR(HQ+PC)/H ₂ O ₂ (%)	70	74	72	77	70	75
RT(HQ+PC)/H ₂ O ₂ (%)	84	75	76	78	83	76
Rapport molaire PC/HQ	0,64	0,61	0,62	0,61	0,64	0,63

Tableau 5

Les résultats montrent qu'après mûrissement 14h/80°C, le temps de cristallisation à 175°C peut être abaissé à 6 heures sans modifier les performances catalytiques de la TS-1. En effet, à conversion quasi-totale de l'eau oxygénée, les RT(HQ+PC)/H₂O₂ sont très proches et respectivement de 75 %, 78 % et 76 % pour des temps de cristallisation à 175°C de 6 heures, 24 heures et 5 jours. Enfin, quel que soit le temps de cristallisation à 175°C, le rapport molaire PC/HQ est de 0,60.

Exemple 5 : Effet de la durée de cristallisation sur les caractéristiques de la TS-1

Différentes zéolites préparées selon le protocole A ont subi une étape de mûrissement à 80°C pendant 14 heures et une étape de cristallisation à 175°C pendant 6h (exemple 5.1),

pendant 24h (exemple 5.2) et pendant 5 jours (exemple 5.3). Toutes les zéolites ont été calcinées à 550°C pendant 3 heures.

La taille des cristallites a été déterminée par DRX et DLS. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.

5

Exemples	Cristallisation	Ti/(Ti+Si) molaire ($\pm 0,001$)	DRX	DLS	
			Taille moyenne apparente des cristallites (raie 101) (nm)	Taille (nm)	Population (% du nombre de cristallites)
5.1	6h/175°C	0,013	49	---	---
5.2	24h/175°C	0,016	53	54	93
5.3	5j/175°C	0,020	55	59	97

Tableau 6

Les résultats montrent que la taille des cristallites, d'environ 50 nm, ne dépend pas du temps de cristallisation à 175°C pour des matériaux préalablement mûris 14h/80°C. En revanche, on observe que la teneur en titane du matériau augmente avec le temps de cristallisation. Le rapport molaire Ti/(Ti+Si) est respectivement de 0,013, 0,016 et 0,020 pour des temps de cristallisation à 175°C de 6 heures, 24 heures et 5 jours. L'augmentation de la teneur en titane de 0,013 à 0,016 et 0,020 correspond à la formation de plus en plus importante d'anatase comme mis en évidence sur la figure 8.

15

Exemple 6 : Effet de la nature du solvant dans la réaction d'hydroxylation du phénol en présence d'un catalyseur du type zéolite titano-silicalite

La réaction d'hydroxylation présentée ci-dessus a été réalisée avec différents solvants ou mélange de solvants tels que l'eau (exemple 6.1), l'eau/acétone (exemple 6.2) et l'eau/méthanol (exemple 6.3).

20

La zéolite utilisée pour la réaction d'hydroxylation du phénol a été préparée selon le protocole A et a d'abord subi une étape de mûrissement à 80°C pendant 23h, puis une étape de cristallisation à 175°C pendant 5 jours, et enfin une étape de calcination à 550°C pendant 3 heures.

25

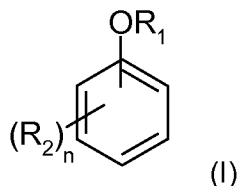
Des prélèvements ont été réalisés dans le milieu réactionnel 15, 60 ou 120 minutes après la fin de la coulée de H₂O₂. Les résultats sont présentés dans le tableau ci dessous.

Exemples	6.1		6.2			6.3		
Solvant	Eau		Eau/acétone			Eau/méthanol		
Prélèvement ($T_0 = 2h =$ temps de coulée d' H_2O_2)	$T_0 +$ 15 min	$T_0 +$ 60 min	$T_0 +$ 15 min	$T_0 +$ 60 min	$T_0 +$ 120 min	$T_0 +$ 15 min	$T_0 +$ 60 min	$T_0 +$ 120 min
TT(H_2O_2) (%)	93	99	67	84	97	70	90	98
RR(HQ)/ H_2O_2 (%)	47	49	27	32	35	32	36	37
RR(PC)/ H_2O_2 (%)	29	30	26	30	33	22	25	25
RR(HQ+PC)/ H_2O_2 (%)	77	78	52	62	68	54	60	62
RT(HQ+PC)/ H_2O_2 (%)	83	79	79	74	70	77	67	63
Rapport molaire PC/HQ	0,62	0,60	0,96	0,95	0,94	0,69	0,69	0,69

Les résultats montrent que le meilleur solvant pour l'hydroxylation du phénol est l'eau utilisée seule. En effet, d'un point de vue cinétique, on constate, 60 minutes après la fin de la coulée de l'eau oxygénée ($T_0 + 60$ min), une conversion totale de l'eau oxygénée pour l'hydroxylation du phénol dans l'eau alors qu'elle n'est que de 84 et 90 % pour l'hydroxylation du phénol respectivement dans l'eau/acétone et eau/méthanol. De plus, à iso-conversion de l'eau oxygénée (environ 100%), l'hydroxylation du phénol dans l'eau conduit à une sélectivité en PC+HQ par rapport à l'eau oxygénée de 79 % qui est plus importante que celle obtenue pour l'hydroxylation du phénol dans les mélanges eau/acétone et eau/méthanol qui sont respectivement de 70 et 63 %. Enfin, le plus faible rapport PC/HQ a été obtenu pour l'hydroxylation du phénol dans l'eau (PC/HQ = 0,60). Celui-ci est respectivement de 0,94 et 0,69 pour l'hydroxylation du phénol dans les mélanges de solvants eau/acétone et eau/méthanol.

Revendications

1.- Procédé d'hydroxylation d'un composé de formule (I)



5 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, alkoxy, hydroxyle, un atome d'halogène, un groupe perhalogénoalkyle ;

10 par réaction du composé de formule (I) avec un agent oxydant, en présence d'une zéolite titano-silicalite préparée par cristallisation précédée d'une étape de mûrissement.

2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel R₁ est un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

15

3.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel R₁ est un atome d'hydrogène.

4.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la zéolite titano-silicalite est une TS-1 ou une TS-2.

20

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la réaction est mise en œuvre dans l'eau, dans un solvant protique, dans un solvant aprotique ou dans un mélange eau/solvant protique ou eau/solvant aprotique.

25 6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'étape de mûrissement de la zéolite titano-silicalite est mise en œuvre à une température de 20 à 120°C pendant une durée de 30 minutes à 9 mois.

30 7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la zéolite titano-silicalite présente une taille moyenne apparente de particules de 10 à 300 nm, de préférence de 20 à 150 nm, de manière plus préférée de 35 à 75 nm.

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la zéolite est utilisée dans une proportion de 0,001 à 0,30, de préférence de 0,01 à 0,10 et de façon plus préférée de 0,01 à 0,06 en poids par rapport au composé de formule (I).

5 9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'agent oxydant est utilisé dans un ratio molaire par rapport au composé de formule (I) de 0,005 à 0,60, de préférence de 0,05 à 0,50, de manière encore plus préférée de 0,15 à 0,35.

10 10.- Procédé d'hydroxylation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel le composé de formule (I) est le phénol et conduisant à la formation d'hydroquinone (HQ) et de pyrocatechol (PC).

11.- Procédé selon la revendication 10, pour lequel le ratio molaire PC/HQ est inférieur à 1,4, de préférence strictement inférieur à 0,8, de préférence strictement inférieur à 0,7.

15

12.- Zéolite titano-silicalite mûrie présentant une taille moyenne apparente de particules de 10 à 300 nm, de préférence de 20 à 150 nm, de manière plus préférée de 35 à 75 nm.

20 13.- Procédé de préparation d'une zéolite titano-silicalite selon la revendication 12 comprenant les étapes suivantes :

a) préparation d'un précurseur de zéolite à partir d'au moins une source de silicium, d'au moins une source de titane, d'au moins un agent minéralisant et d'au moins un agent structurant ;

b) mûrissement du précurseur ;

25

c) cristallisation du précurseur mûri, et éventuellement,

d) calcination du précurseur mûri et cristallisé,

pour l'obtention d'une zéolite titano-silicalite présentant une taille moyenne apparente de particules de 10 à 300 nm, de préférence de 20 à 150 nm, de manière plus préférée de 35 à 75 nm.

30

14.- Procédé selon la revendication 13, dans lequel l'étape de mûrissement est menée à une température de 20 à 120°C, de préférence de 20 à 110°C pendant une durée de 30 minutes à 9 mois.

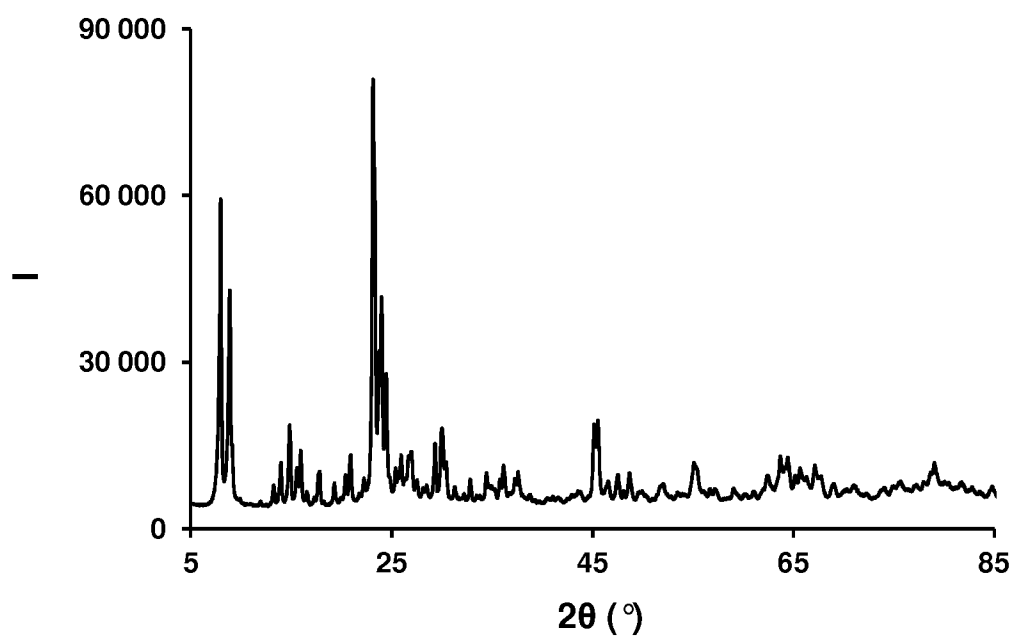
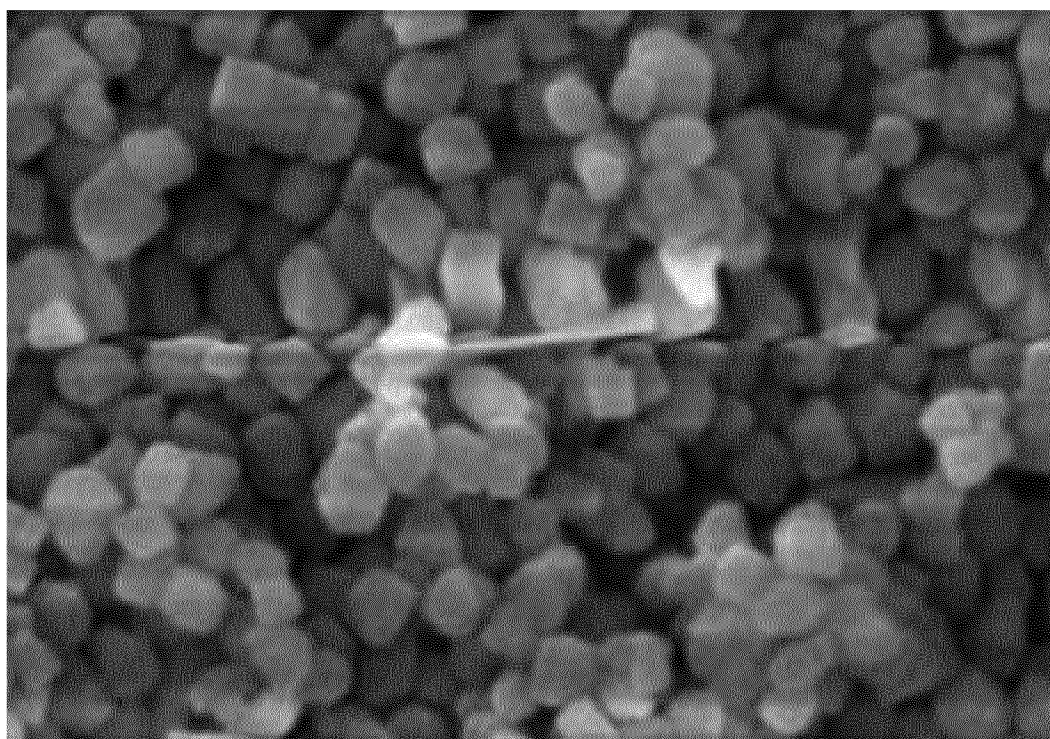


Fig. 1



100 nm

Fig. 2

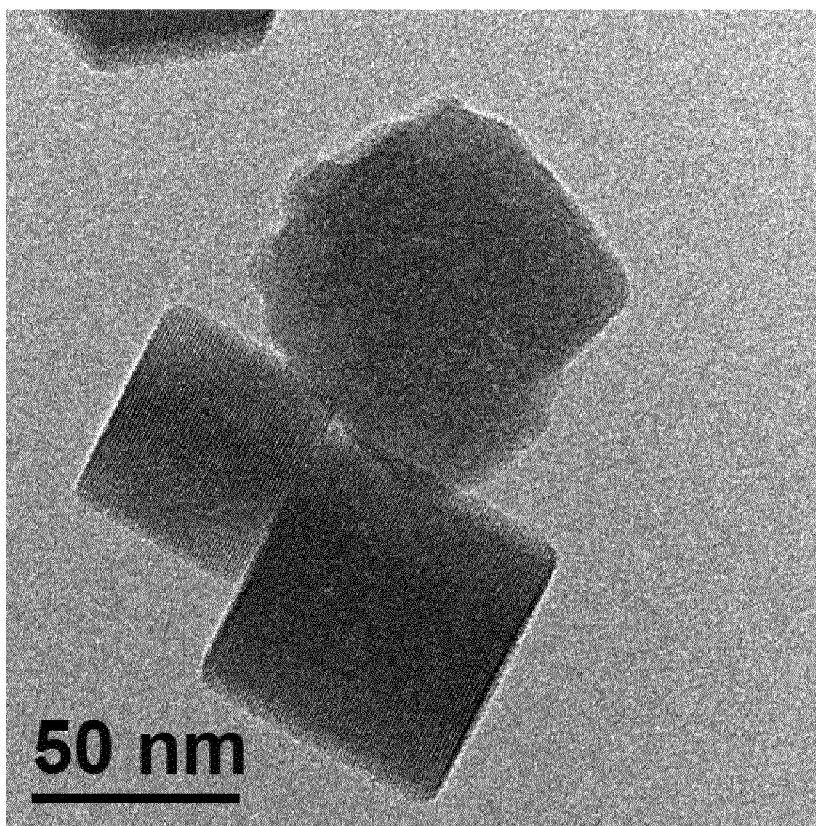


Fig 3

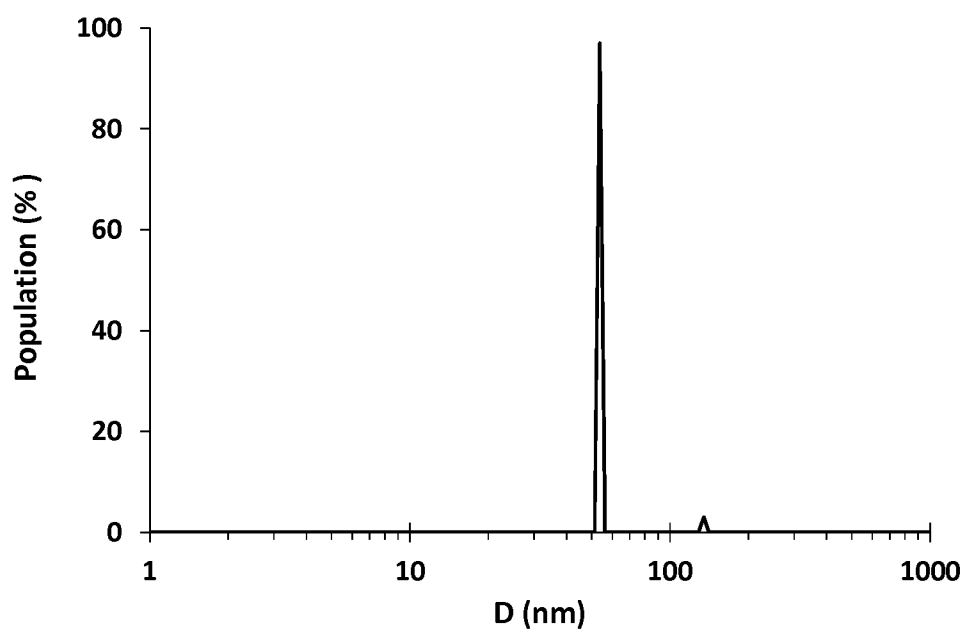


Fig. 4

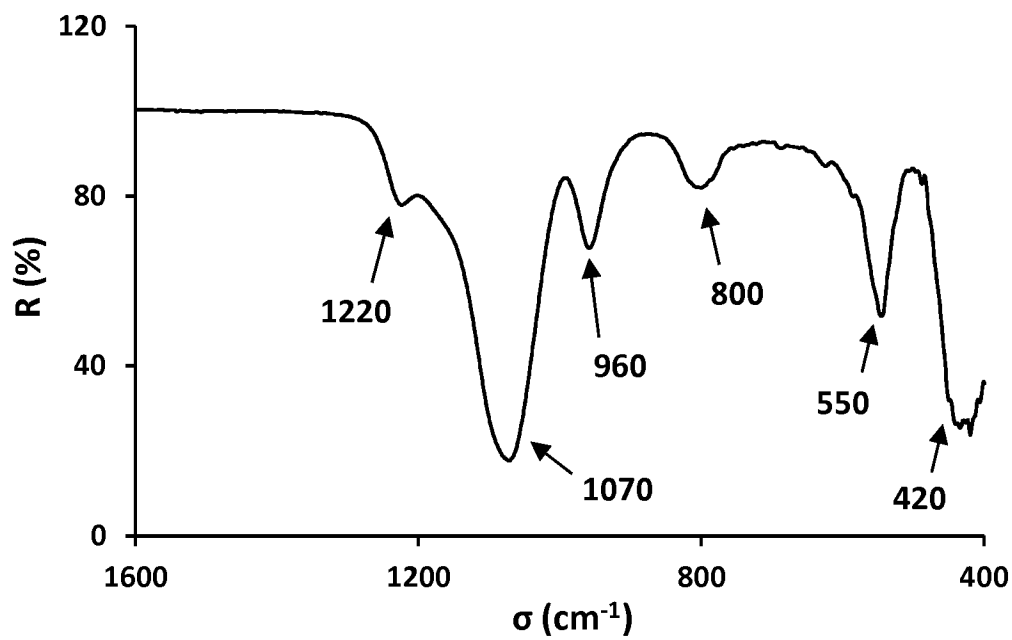


Fig. 5

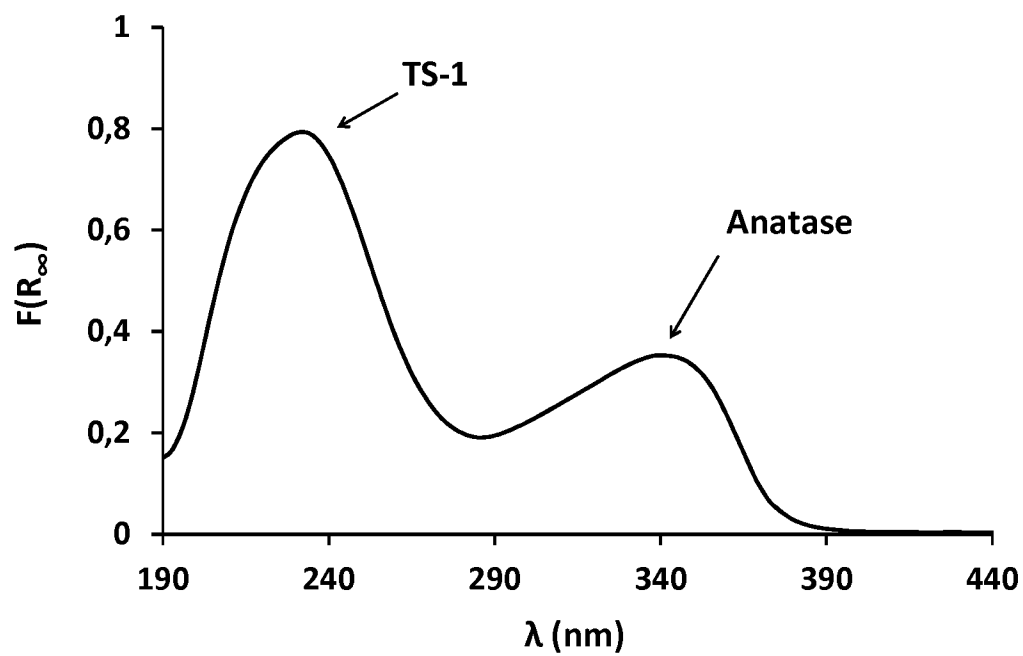


Fig. 6

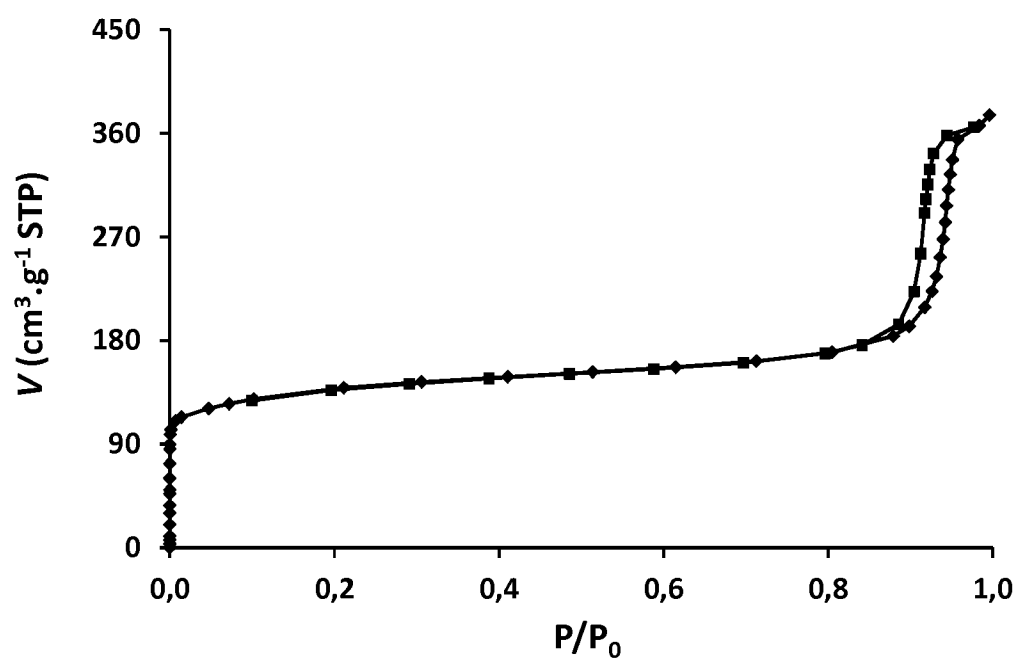


Fig. 7

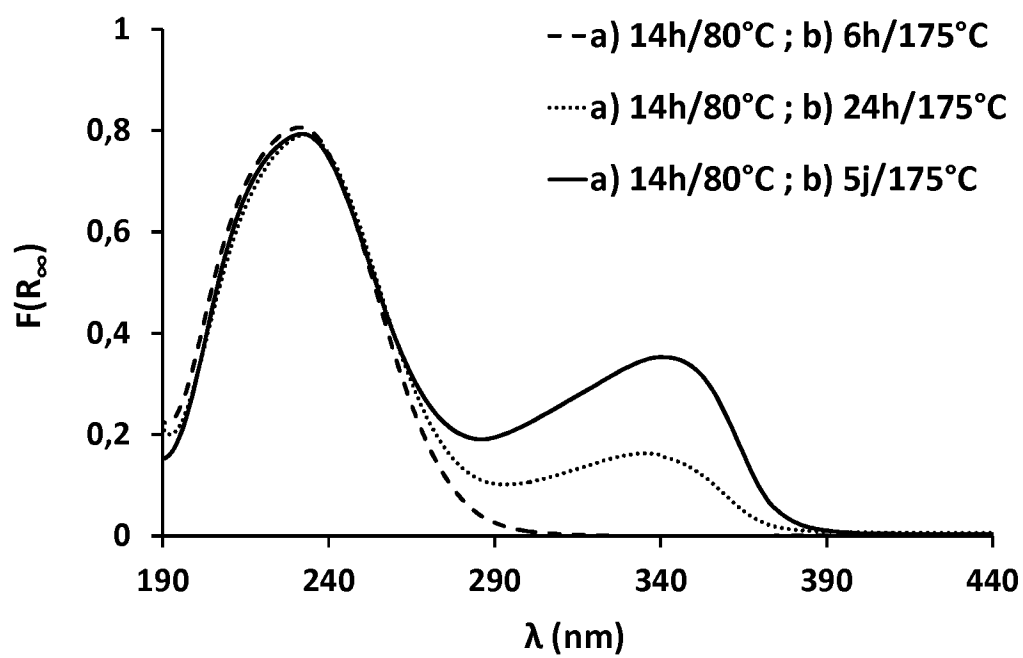


Fig. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/053054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J29/89 B01J35/02 C07C37/60 C07C37/58 C01B37/00
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)
B01J C07C C01B

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, 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	POL VAN DER A J H P ET AL: "WHY ARE SOME TITANIUM SILICALITE-1 SAMPLES ACTIVE AND OTHERS NOT?", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 92, no. 2, 16 December 1992 (1992-12-16), pages 113-130, XP001247238, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/0926-860X(92)80310-9 the whole document ----- -/--	1-14



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

25 July 2013

Date of mailing of the international search report

02/08/2013

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

Schoofs, Bart

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/053054

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	POL VAN DER A J H P ET AL: "PARAMETERS AFFECTING THE SYNTHESIS OF TITANIUM SILICALITE 1", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 92, no. 2, 16 December 1992 (1992-12-16), pages 93-111, XP001247236, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/0926-860X(92)80309-Z the whole document -----	12-14
X	EP 0 638 362 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 15 February 1995 (1995-02-15) claims; example 1 -----	1-14
A	FR 2 784 672 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 21 April 2000 (2000-04-21) the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/053054

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0638362	A1	15-02-1995	DE	69426907 D1		26-04-2001
			DE	69426907 T2		27-09-2001
			EP	0638362 A1		15-02-1995
			US	5683952 A		04-11-1997
			US	5691266 A		25-11-1997
			US	5874596 A		23-02-1999

FR 2784672	A1	21-04-2000	AU	6206799 A		08-05-2000
			CN	1324325 A		28-11-2001
			EP	1131264 A1		12-09-2001
			FR	2784672 A1		21-04-2000
			JP	2002527347 A		27-08-2002
			NO	20011920 A		19-06-2001
			WO	0023377 A1		27-04-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/053054

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J29/89 B01J35/02 C07C37/60 C07C37/58 C01B37/00 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) B01J C07C C01B		
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, 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	POL VAN DER A J H P ET AL: "WHY ARE SOME TITANIUM SILICALITE-1 SAMPLES ACTIVE AND OTHERS NOT?", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 92, no. 2, 16 décembre 1992 (1992-12-16), pages 113-130, XP001247238, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/0926-860X(92)80310-9 le document en entier ----- -/--	1-14
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">25 juillet 2013</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">02/08/2013</div>
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 <div style="text-align: center;">Schoofs, Bart</div>

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	POL VAN DER A J H P ET AL: "PARAMETERS AFFECTING THE SYNTHESIS OF TITANIUM SILICALITE 1", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 92, no. 2, 16 décembre 1992 (1992-12-16), pages 93-111, XP001247236, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/0926-860X(92)80309-Z le document en entier -----	12-14
X	EP 0 638 362 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 15 février 1995 (1995-02-15) revendications; exemple 1 -----	1-14
A	FR 2 784 672 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 21 avril 2000 (2000-04-21) le document en entier -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/053054

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0638362	A1	15-02-1995	DE	69426907 D1	26-04-2001
			DE	69426907 T2	27-09-2001
			EP	0638362 A1	15-02-1995
			US	5683952 A	04-11-1997
			US	5691266 A	25-11-1997
			US	5874596 A	23-02-1999

FR 2784672	A1	21-04-2000	AU	6206799 A	08-05-2000
			CN	1324325 A	28-11-2001
			EP	1131264 A1	12-09-2001
			FR	2784672 A1	21-04-2000
			JP	2002527347 A	27-08-2002
			NO	20011920 A	19-06-2001
	WO	0023377 A1	27-04-2000		
