(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 643 633**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **89 02868**

(51) Int Cl[5] : C 07 C 37/60, 39/08, 43/23.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 28 février 1989.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 35 du 31 août 1990.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *RHONE-POULENC CHIMIE.* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Michel Costantini ; Eric Garcin ; Michel Gubelmann ; Jean-Michel Popa.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** Noël Vignally, Rhône-Poulenc Chimie.

(54) Procédé d'hydroxylation de phénols et d'éthers de phénols.

(57) La présente invention concerne un procédé d'hydroxylation de phénols ou d'éthers de phénols par le peroxyde d'hydrogène.

Plus précisément elle consiste en un procédé d'hydroxylation de phénols ou éthers de phénols, et de préférence du phénol, par réaction avec le peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce que la réaction est conduite en présence d'une quantité efficace de dioxyde de titane.

FR 2 643 633 - A1

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

La présente invention concerne un procédé d'hydroxylation de phénols ou d'éthers de phénols par le peroxyde d'hydrogène.

L'hydroxylation du phénol ou de phénols substitués, par le peroxyde d'hydrogène, pour préparer des diphénols est une réaction connue.

Le brevet français n° 69-45467 publié sous le n° 2 071 464 a décrit un procédé dans lequel la réaction est catalysée par un acide fort, tel que par exemple l'acide perchlorique ou l'acide sulfurique.

Le brevet allemand n° 2 410 742 a décrit un procédé semblable au précédent, dans lequel le peroxyde d'hydrogène est mis en oeuvre sous forme de solution organique pratiquement anhydre.

Ces deux procédés sont très intéressants et le premier procédé est mis en oeuvre industriellement.

Cependant depuis quelques années, on cherche à catalyser la réaction d'hydroxylation à l'aide de solides non dissous dans le milieu, afin de simplifier leur séparation du milieu réactionnel et leur éventuel recyclage et éviter les sous-produits salins, qui se forment le plus souvent lors de l'élimination des catalyseurs acides dissous.

Ainsi, la demande de brevet français n° 81-17023 (publiée sous le n° 2 489 816) préconise l'emploi de silicalite de titane comme catalyseur hétérogène de l'hydroxylation de composés aromatiques par le peroxyde d'hydrogène.

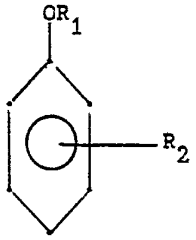
La fine taille des particules de catalyseur utilisées rend leur séparation du milieu réactionnel très difficile et leur recyclage problématique, alors que dans un procédé industriel, il est indispensable de pouvoir recycler un catalyseur coûteux.

Pour remédier à ce problème de la séparation du catalyseur, il a été proposé, dans la demande de brevet européen publiée sous le n° 200 260, d'utiliser des agglomérats de ces fines particules de silicalite de titane.

Il a également été proposé dans la demande de brevet européen EP-A-0 299 893 d'utiliser comme catalyseur des argiles pontées. Bien que des résultats intéressants aient ainsi été obtenus, les recherches concernant la catalyse hétérogène de l'hydroxylation des phénols ou éthers de phénols par le peroxyde d'hydrogène ont été poursuivies.

C'est ainsi que la présente invention a été effectuée.

L'invention consiste donc en un procédé d'hydroxylation de phénols ou éthers de phénols de formule générale (I) :



(I)

dans laquelle :

- R_1 représente un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, un groupement éthyle ou un groupement phényle,
- R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un radical alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle ou cyclohexyle ;

par réaction avec le peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce que la réaction est conduite en présence d'une quantité efficace de dioxyde de titane.

Il existe différentes variétés naturelles et artificielles de dioxyde de titane, qui peuvent être utilisées dans le cadre de l'invention.

Ainsi on peut mettre en oeuvre le dioxyde de titane anatase, le dioxyde de titane rutile et le dioxyde de titane brookite, bien que cette dernière forme soit rare car son domaine thermique de stabilité est étroit.

Le dioxyde de titane naturel peut être utilisé comme catalyseur, mais le plus fréquemment on utilise les dioxydes de titane obtenus artificiellement, qui se trouvent dans le commerce.

On peut également le préparer à partir des minerais tels que l'ilménite.

Le dioxyde de titane peut également être soumis à un traitement avant son emploi comme catalyseur dans le procédé d'hydroxylation de l'invention.

Ainsi on peut procéder à une calcination pendant une à plusieurs heures à une température de 300°C à 1000°C environ et de préférence de 300°C à 700°C. On peut également obtenir un dioxyde de titane de structure différente par exemple en faisant réagir du TiO_2 anatase avec du nitrate de potassium à haute température (supérieure à 800°C) pour former du titanate de potassium, en hydrolysant à chaud le titanate obtenu et en le calcinant à une température de 400 à 600°C environ.

Le dioxyde de titane peut être utilisé sous diverses formes : poudre ou produits mis en forme tels que granulés (par exemple des cylindres ou des trilobes), billes ou monolithes (blocs en forme de nid d'abeilles) qui sont obtenus par extrusion, moulage, compactage ou tout autre type de procédé connu.

En pratique, ce sont les formes de granulés, de billes et de monolithes qui présentent le plus d'avantages, tant sur le plan de l'efficacité, car les sites actifs du catalyseur sont plus facilement atteints par la diffusion des réactifs, que sur le plan de la commodité de la manipulation.

Les phénols et éthers de phénols qui sont utilisés de préférence dans le procédé de l'invention sont les composés de formule (I) dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou un groupement éthyle, et R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, éthyle ou tertiobutyle, un groupement méthoxy ou éthoxy.

A titre d'exemple non limitatifs on peut citer le phénol, l'anisole, l'orthocrésol, le métacrésol, le paracrésol, le tertiobutyl-4 phénol, le méthoxy-2 phénol, le méthoxy-4 phénol.

Le procédé selon l'invention s'applique particulièrement bien au phénol pour la préparation d'hydroquinone et de pyrocatéchol.

On note que le rapport pyrocatéchol/hydroquinone obtenu est le plus souvent supérieur à 2, ce qui compte-tenu des importances relatives des débouchés de ces 2 diphénols est particulièrement intéressant.

On peut même obtenir des rapports pyrocatéchol/hydroquinone supérieurs à 3.

Le peroxyde d'hydrogène peut être utilisé sous la forme d'une solution aqueuse ayant généralement une concentration en peroxyde

d'hydrogène supérieure à 20 % en poids. Le peroxyde d'hydrogène peut également être utilisé sous la forme d'une solution dans un solvant organique. Comme solvants organiques utilisables pour la mise en oeuvre du peroxyde d'hydrogène, on peut utiliser des esters tels que notamment les esters d'alkyle ou de cycloalkyle d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ; de préférence on emploiera les acétates et les propionates d'alkyle ayant au total de 4 à 8 atomes de carbone ou des mélanges de tels esters. On peut également utiliser des solutions de peroxyde d'hydrogène dans un éther tel que par exemple le dioxanne, le diisopropyléther ou le méthyl-tertiobutyléther.

Le rapport molaire composé de formule I/peroxyde d'hydrogène est généralement de 25/1 à 3/1 et préférentiellement de 20/1 à 4/1.

La quantité d'oxyde de titane défini précédemment, que l'on peut mettre en oeuvre dans le présent procédé peut varier dans de très larges limites.

Lorsque l'on réalise le procédé en discontinu, le catalyseur peut représenter en poids par rapport au poids du composé de formule (I) engagé de 0,1 % à 20 %. De préférence, ce rapport pondéral sera compris entre 0,5 % et 10 %. Cependant si l'on réalise le procédé en continu, par exemple en faisant réagir un mélange de composé (I) et de solution de peroxyde d'hydrogène sur un lit fixe de catalyseur ou sur un monolithe, ces rapports catalyseur/composé (I) n'ont plus de sens et, à un instant donné, on pourra avoir un excès pondéral de catalyseur par rapport au composé (I).

Il est également possible d'effectuer la réaction d'hydroxylation du composé (I) dans un solvant du composé (I), qui soit de préférence miscible ou partiellement miscible à l'eau.

A titre d'exemples non limitatifs de tels solvants, on peut citer l'eau ; les alcools comme le méthanol, le tertiobutanol, l'isopropanol ou l'éthanol ; les cétones comme l'acétone ou la méthylisobutylcétone ; les nitriles comme l'acétonitrile ; les acides carboxyliques comme l'acide acétique ; les esters comme l'acétate de propyle ; les éthers comme le méthyl-tertiobutyléther ; des solvants aprotiques polaires comme le dioxyde de tétrahydrothiophène (sulfolane), le carbonate d'éthylène glycol, le carbonate de propylène glycol, la N-méthylpyrrolidone.

La température à laquelle est conduite la réaction est généralement comprise entre 45° et 160°C sous pression atmosphérique. On peut également opérer à plus haute température et sous pression supérieure à la pression atmosphérique.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

PREPARATION DES CATALYSEURS UTILISES DANS LES EXEMPLES CI-APRES

I - TiO_2 (I) B de SBE = 6 m^2/g

On fait réagir à 1000°C du nitrate de potassium et du dioxyde de titane anatase, afin de préparer du tétratitanate de potassium $K_2 Ti_4 O_9$.

Ce tétratitanate de potassium est ensuite hydrolysé à chaud, puis calciné à 500°C pour donner le TiO_2 (I) B ayant une surface spécifique BET de 6 m^2/g.

II - TiO_2 (II) B de SBE = 62 m^2/g

On fait réagir à 1000°C du nitrate de potassium et du dioxyde de titane anatase, afin de préparer du tétratitanate de potassium $K_2 Ti_4 O_9$.

Ce tétratitanate de potassium est ensuite hydrolysé à chaud, calciné à 500°C, puis broyé pour donner le TiO_2 (II) B ayant une surface spécifique BET de 62 m^2/g.

III - TiO_2 (III) RUTILE de SBE = 23 m^2/g.

On hydrolyse l'oxychlorure de titane. La solution obtenue est lavée par décantation, filtrée, puis séchée en étuve à 120°C pendant 24 heures.

IV - TiO_2 (IV) ANATASE de SBE = 4 m^2/g

On calcine à 650°C le TiO_2 (I) B préparé en I. On obtient ainsi du TiO_2 (IV) ANATASE ayant une surface spécifique BET de 4 m^2/g.

V - TiO_2 (V) ANATASE de SBE = 208 m^2/g

On attaque de manière classique par l'acide sulfurique de l'ilménite. A la suspension d'oxyde de titane obtenue après hydrolyse et

filtration et contenant des anions sulfates en quantité telle que le rapport en poids SO_4/TiO_2 soit égal à 0,08, on incorpore de l'hydroxyde de calcium, de manière à faire réagir 90 % des sulfates.

La suspension est ensuite atomisée.

On obtient le TiO_2 (V) ANATASE ayant une surface spécifique BET de 208 m^2/g.

VI - TiO_2 (VI) ANATASE de SBE = 212 m^2/g

On attaque de manière classique par l'acide sulfurique de l'ilménite. A la suspension d'oxyde de titane obtenue après hydrolyse et filtration et contenant des anions sulfates en quantité telle que le rapport en poids SO_4/TiO_2 est égal à 0,08, on incorpore de l'hydroxyde de calcium, de manière à pouvoir faire réagir 120 % des sulfates.

La suspension est ensuite atomisée.

On obtient le TiO_2 (VI) ANATASE ayant une surface spécifique BET de 212 m^2/g.

VII - TiO_2 (VII) ANATASE de SBE = 286 m^2/g

On attaque de manière classique par l'acide sulfurique de l'ilménite. La suspension d'oxyde de titane obtenue après hydrolyse et filtration est lavée par une solution d'ammoniaque 2N de telle sorte que le rapport en poids SO_4/TiO_2 soit égal à 0,06.

La suspension est ensuite atomisée.

On obtient le TiO_2 (VII) ANATASE ayant une surface spécifique BET de 286 m^2/g.

VIII - TiO_2 (VIII) ANATASE de SBE = 105 m^2/g

On attaque de manière classique par l'acide sulfurique de l'ilménite. La suspension d'oxyde de titane obtenue après hydrolyse et filtration est lavée par une solution d'ammoniaque 2N de telle sorte que le rapport en poids SO_4/TiO_2 soit égal à 0,0001.

La suspension est ensuite atomisée.

On calcine 3 heures à 400°C.

On obtient le TiO_2 (VIII) ANATASE ayant une surface spécifique BET de 105 m^2/g et un taux d'ions sulfates en surface de 0,01 %.

IX - TiO_2 (IX) ANATASE de SBE = 237 m^2/g

On attaque de manière classique par l'acide sulfurique de l'ilménite. La suspension d'oxyde de titane obtenue après hydrolyse et filtration est lavée par une solution d'ammoniaque 2N de telle sorte que le rapport en poids SO_4/TiO_2 soit égal à 0,01.

La suspension est ensuite atomisée.

On obtient le TiO_2 (IX) ANATASE ayant une surface spécifique BET de 237 m^2/g.

X - TiO_2 (X) ANATASE

On attaque de manière classique par l'acide sulfurique de l'ilménite. A la suspension d'oxyde de titane obtenue après hydrolyse et filtration et contenant des anions sulfates en quantité telle que le rapport en poids SO_4/TiO_2 soit égal à 0,08, on incorpore de l'hydroxyde de calcium, de manière à faire réagir 90 % des sulfates.

La suspension est ensuite atomisée, puis calcinée 3 heures à 400°C.

On obtient le TiO_2 (X) ANATASE ayant un taux d'ions sulfates en surface de 7 à 8 % et une surface spécifique BET de 190 m^2/g.

EXEMPLES 1 à 13

Dans un réacteur en verre pyrex de 30 cm^3, muni d'une agitation centrale par barreau aimanté, d'un réfrigérant relié à un gazomètre, d'un système de chauffage régulé et d'un système d'injection, on charge après avoir préalablement purgé l'appareil à l'aide d'azote :

- 9,4 g de phénol (0,10 mol)
- 0,25 g de dioxyde de titane.

On chauffe à 80°C sous agitation, puis on injecte une solution aqueuse de H_2O_2 à 70 % en poids par poids. (0,0050 mol de H_2O_2).

On laisse ensuite réagir pendant 2 heures 30 minutes.

Après filtration du catalyseur, on dose H_2O_2 non transformée par iodométrie et les diphénols par chromatographie liquide haute performance (CLHP).

On détermine ainsi pour chaque essai :

- le taux de transformation (TT) de H_2O_2 ;

- le rendement en pyrocatéchol par rapport à H_2O_2 transformée (RT/PC) ;
- le rendement en hydroquinone par rapport à H_2O_2 transformée (RT/HQ) ;
- le rendement total en diphénols.

Le catalyseur utilisé ainsi que les résultats obtenus dans chaque essai, sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après.

EXEMPLES	CATALYSEURS	TT % H2O2	RT % PC	RT % HQ	RT % DIPHENOLS	PC/HQ
1	TiO2 (I) B de SBE = 6 m2/g	46,5	11,0	0,5	11,5	22
2	TiO2 (II) B de SBE = 62 m2/g calciné 3 heures à 400°C	96,5	12,5	6,5	19,0	1,9
3	TiO2 (III) RUTILE de SBE = 23 m2/g	97,5	9,5	4,5	14,0	2,1
4	TiO2 (IV) ANATASE de SBE = 4 m2/g calciné 3 heures à 400°C	41,5	11,0	3,0	14,0	3,6
5	TiO2 (V) ANATASE de SBE = 208 m2/g	99,0	9,5	2,5	12,0	3,8
6	TiO2 (V) ANATASE de SBE = 208 m2/g calciné 5 heures à 550°C	97,5	33,0	8,0	41,0	4,1
7	TiO2 (VI) ANATASE de SBE = 212 m2/g calciné 5 heures à 550°C	88,0	35,5	6,5	42,0	5,5

Tableau 1

SBE = surface spécifique BET

2643633

EXEMPLES	CATALYSEURS	TT % H2O2	RT % PC	RT % HQ	RT % DIPHENOLS	PC/HQ
8	TiO2 (VII) ANATASE de SBE = 286 m2/g	98,5	15,0	5,5	20,5	2,7
9	TiO2 (VII) ANATASE de SBE = 286 m2/g calciné 5 heures à 550°C	99,5	29,0	9,5	38,5	3,0
10	TiO2 (VIII) ANATASE de SBE = 105 m2/g calciné 3 heures à 400°C	75,5	35,0	9,5	44,5	3,7
11	TiO2 (IX) ANATASE de SBE = 237 m2/g	97,0	15,5	2,0	17,5	7,7
12	TiO2 (IX) ANATASE de SBE = 237 m2/g calciné 5 heures à 550°C	98,0	21,5	7,5	29,0	2,9
13	TiO2 (X) ANATASE de SBE = 190 m2/g calciné 3 heures à 400°C	99,5	13,5	4,5	18,0	3,0

Tableau 1 (fin)

SBE = surface spécifique BET

2643633

EXEMPLES 14 à 17

Dans un réacteur en verre pyrex de 30 cm^3, muni d'une agitation centrale par barreau aimanté, d'un réfrigérant relié à un gazomètre, d'un système de chauffage régulé et d'un système d'injection, on charge après avoir préalablement purgé l'appareil à l'aide d'azote :

- 4,7 g de phénol (0,05 mol)
- 0,25 g de TiO_2 (VIII) ANATASE de SBE 105 m^2/g, calciné 3 heures à 400°C
- 4,7 g de solvant (voir tableau 2 ci-après).

On chauffe à 100°C sous agitation, puis on injecte une solution aqueuse de H_2O_2 à 70 % en poids par poids. (0,0025 mol de H_2O_2).

On laisse ensuite réagir pendant 2 heures 30 minutes.

Après filtration du catalyseur, on dose H_2O_2 non transformée par iodométrie et les diphénols par chromatographie liquide haute performance (CLHP).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après.

EXEMPLES	SOLVANTS	TT % H2O2	RT % PC	RT % HQ	RT % diphénols	Rapport PC/HQ
14	Acide acétique	90,0	31,5	10,0	41,5	3,1
15	Acétonitrile	91,5	37,0	5,5	42,5	6,7
16	Méthylisobutyl cétone	52,5	27,0	4,5	31,5	6,0
17	Sulfolane	96,0	33,5	8,5	42,0	3,9

TABLEAU 2

EXEMPLE 18

On répète l'exemple 10, en ajoutant aux charges initiales 0,412 g (0,2 mmol) de tétrahydrogénodiphosphate d'hydroxy-1 éthane.

Après addition de H_2O_2, on maintient l'essai 20 heures à 80°C.

On obtient les résultats suivants :

- TT de H_2O_2 : 85,5 %
- RT en pyrocatéchol : 40,5 %
- RT en hydroquinone : 25,0 %
- RT total en diphénols : 65,5 %
- Rapport PC/HQ : 1,6

EXEMPLE 19

Dans un réacteur en verre pyrex de 100 cm^3, muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant relié à un gazomètre, d'un système de chauffage régulé et d'un système d'injection, on charge après avoir préalablement purgé l'appareil à l'aide d'azote :

- 50,1 g de phénol (0,53 mol)
- 0,499 g de TiO_2 (IX) ANATASE, calciné 1 h 30 à 400°C, puis 2 heures à 550°C.

On chauffe à 80°C sous agitation, puis on injecte 0,335 g d'une solution aqueuse de H_2O_2 à 69,5 % en poids par poids. (6,85 mmol de H_2O_2).

On laisse ensuite réagir pendant 45 minutes à 80°C.

Après filtration du catalyseur, on dose H_2O_2 non transformée par iodométrie et les diphénols par chromatographie liquide haute performance (CLHP).

On obtient les résultats suivants :

- TT de H_2O_2 : 99,5 %
- RT en pyrocatéchol : 58,0 %
- RT en hydroquinone : 13,5 %
- RT total en diphénols : 71,5 %
- Rapport PC/HQ : 4,3

EXEMPLE 20

Dans un réacteur en verre pyrex de 100 cm^3, muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant relié à un gazomètre, d'un système de chauffage régulé et d'un système d'injection, on charge après avoir préalablement purgé l'appareil à l'aide d'azote :

- 47,0 g de phénol (0,5 mol)
- 0,5 g de TiO_2 (IX) ANATASE, calciné 1 h 30 à 400°C, puis 2 heures à 550°C.

On chauffe à 80°C sous agitation, puis on injecte 1,287 g d'une solution aqueuse de H_2O_2 à 70 % en poids par poids. (26,5 mmol de H_2O_2).

On laisse ensuite réagir pendant 10 minutes à 80°C.

Après filtration du catalyseur, on dose H_2O_2 non transformée par iodométrie et les diphénols par chromatographie liquide haute performance (CLHP).

On obtient les résultats suivants :

- TT de H_2O_2 : 93,5 %
- RT en pyrocatéchol : 40,0 %
- RT en hydroquinone : 7,0 %
- RT total en diphénols : 47,0 %
- Rapport PC/HQ : 5,9

EXEMPLE 21

Dans un réacteur en verre pyrex de 100 cm^3, muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant relié à un gazomètre, d'un système de chauffage régulé et d'un système d'injection, on charge après avoir préalablement purgé l'appareil à l'aide d'azote :

- 47,0 g de phénol (0,5 mol)
- 0,5 g de TiO_2 (IX) ANATASE, calciné 1 h 30 à 400°C, puis 2 heures à 550°C.

On chauffe à 110°C sous agitation, puis on injecte 1,287 g d'une solution aqueuse de H_2O_2 à 70 % en poids par poids. (26,5 mmol de H_2O_2).

On laisse ensuite réagir pendant 5 minutes à 110°C.

Après filtration du catalyseur, on dose H_2O_2 non transformée par iodométrie et les diphénols par chromatographie liquide haute performance (CLHP).

On obtient les résultats suivants :

- TT de H_2O_2 : 98,0 %
- RT en pyrocatéchol : 34,0 %
- RT en hydroquinone : 9,0 %
- RT total en diphénols : 43,0 %
- Rapport PC/HQ : 3,8

EXEMPLE 22

On répète l'exemple 21 mais en réalisant la réaction à 150°C.

On obtient les résultats suivants :

- TT de H_2O_2 : 100 %
- RT en pyrocatéchol : 22,0 %
- RT en hydroquinone : 8,5 %
- RT total en diphénols : 30,5 %
- Rapport PC/HQ : 2,6

EXEMPLES 23 à 25

Dans un réacteur en verre pyrex de 30 cm^3, muni d'une agitation centrale par barreau aimanté, d'un réfrigérant relié à un gazomètre, d'un système de chauffage régulé et d'un système d'injection, on charge après avoir préalablement purgé l'appareil à l'aide d'azote :

- 4,7 g de phénol (0,05 mol)
- 0,1 g de TiO_2 (IX) ANATASE, calciné 1 heure 30 à 400°C puis 2 heures à 550°C
- 4,7 g de solvant (voir tableau 3 ci-après).

On chauffe à 80°C sous agitation, puis on injecte une solution aqueuse de H_2O_2 à 70 % en poids par poids. (0,0025 mol de H_2O_2).

On laisse ensuite réagir pendant 2 heures 30 minutes.

Après filtration du catalyseur, on dose H_2O_2 non transformée par iodométrie et les diphénols par chromatographie liquide haute performance (CLHP).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3 ci-après.

EXEMPLES	SOLVANTS	TT % H2O2	RT % PC	RT % HQ	RT % diphénols	Rapport PC/HQ
23	Acétonitrile	97,5	40,0	11,5	51,5	3,4
24	éthanol	97,5	28,5	14,5	43,0	1,9
25	Méthyltertio-butyléther	95,5	42,5	11,5	54,0	3,7

TABLEAU 3

EXEMPLES 26 et 27

Dans un réacteur en verre pyrex de 30 cm^3, muni d'une agitation centrale par barreau aimanté, d'un réfrigérant relié à un gazomètre, d'un système de chauffage régulé et d'un système d'injection, on charge après avoir préalablement purgé l'appareil à l'aide d'azote :

- 9,4 g de phénol (0,10 mol)
- 0,1 g de dioxyde de titane (IX) ANATASE calciné pendant 3 heures à différentes températures.

On chauffe à 80°C sous agitation, puis on injecte une solution aqueuse de H_2O_2 à 70 % en poids par poids. (0,0050 mol de H_2O_2).

On laisse ensuite réagir pendant 10 minutes à 80°C.

Après filtration du catalyseur, on dose H_2O_2 non transformée par iodométrie et les diphénols par chromatographie liquide haute performance (CLHP).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4 ci-après :

EXEMPLES	TEMPERATURE DE CALCINATION	TT % H2O2	RT % PC	RT % HQ	RT % diphénols	Rapport PC/HQ
26	400°C SBE 122 m2/g *	99,0	42,5	10,0	52,5	4,2
27	700°C SBE 37 m2/g *	78,5	32,0	6,5	38,5	4,9

* SBE = surface spécifique BET

TABLEAU 4

EXEMPLES 28 à 30

Dans un réacteur en verre pyrex de 30 cm^3, muni d'une agitation centrale par barreau aimanté, d'un réfrigérant relié à un gazomètre, d'un système de chauffage régulé et d'un système d'injection, on charge après avoir préalablement purgé l'appareil à l'aide d'azote :

- 9,4 g de phénol (0,10 mol)
- 0,1 ou 0,25 g de dioxyde de titane (IX) ANATASE calciné pendant 3 heures à différentes températures.

On chauffe à 80°C sous agitation, puis on injecte une solution aqueuse de H_2O_2 à 70 % en poids par poids. (0,0050 mol de H_2O_2).

On laisse ensuite réagir pendant 2 heures 30 à 80°C.

Après filtration du catalyseur, on dose H_2O_2 non transformée par iodométrie et les diphénols par chromatographie liquide haute performance (CLHP).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 5 ci-après :

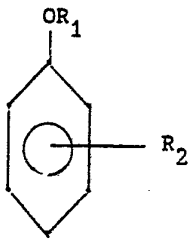
EXEMPLES	TEMPERATURE DE CALCINATION	TT % H2O2	RT % PC	RT % HQ	RT % diphénols	Rapport PC/HQ
28 *	700°C SBE 37 m2/g	92,5	23,5	7,0	30,5	3,3
29 **	850°C SBE 7 m2/g	57,0	21,5	3,5	25,0	6,1
30 **	1000°C SBE 2,5 m2/g	52,0	13,5	3,0	16,5	4,5

* 0,1 g de TiO_2
** 0,25 g de TiO_2

TABLEAU 5

REVENDICATIONS

1.- Procédé d'hydroxylation de phénols ou éthers de phénols de formule générale (I) :



(I)

dans laquelle :

- R_1 représente un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, un groupemen éthyle ou un groupement phényle,
- R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un radical alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle ou cyclohexyle ;

par réaction avec le peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce que la réaction est conduite en présence d'une quantité efficace de dioxyde de titane.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est appliqué aux phénols et éthers de phénol de formule (I) dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou un groupement éthyle, et R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, éthyle ou tertiobutyle, un groupement méthoxy ou éthoxy.

3.- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il est appliqué aux phénols et éthers de phénols choisis parmi le phénol, l'anisole, l'orthocrésol, le métacrésol, le paracrésol, le tertiobutyl-4 phénol, le méthoxy-2 phénol, le méthoxy-4 phénol.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 réalisé en discontinu, caractérisé en ce que le dioxyde de titane représente en poids par rapport au poids du composé de formule (I) engagé de 0,1 % à 20 % et de préférence de 0,5 % à 10 %.

05

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le procédé est réalisé en continu sur un lit fixe de dioxyde de titane.

10 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre le dioxyde de titane anatase, le dioxyde de titane rutile et le dioxyde de titane brookite.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en
15 ce que l'on procède à une calcination du dioxyde de titane pendant une à plusieurs heures à une température de 300°C à 1000°C environ et de préférence de 300°C à 700°C.

8.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé
20 en ce que le rapport molaire composé de formule (I)/peroxyde d'hydrogène est de 25/1 à 3/1 et de préférence de 20/1 à 4/1.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène est mis en oeuvre sous la forme d'une
25 solution aqueuse.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène est mis en oeuvre sous la forme d'une solution organique.

30

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la réaction d'hydroxylation est effectuée dans un solvant du composé de formule (I), de préférence miscible ou partiellement miscible à l'eau, tel que l'eau, un alcool, une cétone, un nitrile, un acide
35 carboxylique, un ester, un éther ou un solvant aprotique polaire.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la réaction d'hydroxylation est conduite à une température comprise entre 45°C et 160°C.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le dioxyde de titane est mis en oeuvre à l'état de poudre ou de produits mis en forme tels que granulés, billes et monolithes.