

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 27936

(54) Procédé de préparation de phénols métachlorés.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 39/28.

(22) Date de dépôt 24 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 25-6-1982.

(71) Déposant : RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : Georges Cordier.

(73) Titulaire : *idem* (71)

(74) Mandataire : Roger Rioufrays, Rhône-Poulenc Industries,
BP 62, 69190 Saint-Fons.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de phénols comportant un atome de chlore sur l'une au moins des positions
05 méta par rapport à l'hydroxyle phénolique, par hydrodéchloration de chlorophénols plus fortement chlorés.

Par la suite, pour des raisons de commodité, on désignera par l'expression "phénols métachlorés" les phénols comportant un atome de chlore sur l'une au moins des positions méta.

10 Les phénols métachlorés, et en particulier le chloro-3 phénol et le dichloro-3,5 phénol, sont des composés qui revêtent un très grand intérêt industriel comme intermédiaires en synthèse organique.

Diverses méthodes de préparation des phénols métachlorés ont été proposées. On distingue notamment des méthodes engendrant la fonction
15 phénol sur des composés aromatiques chlorés (par exemple l'hydrolyse alcaline des polychlorobenzènes ; la nitration des chloro-3 et dichloro-3,5 benzènes suivie de la réduction du groupe nitro en groupe amino, de la diazotation de ce dernier et de la décomposition du sel de diazonium) ; des méthodes de chloration de phénols et des méthodes de
20 déchloration de polychlorophénols. Cette dernière méthode présente un très grand intérêt industriel en raison de la disponibilité des polychlorophénols dont certains sont des produits courants et d'autres des sous-produits d'intérêt limité qu'il importe de valoriser.

C'est ainsi, par exemple, que l'on obtient des tri- et
25 tétrachlorophénols isomères dont certains comportent un ou deux atomes de chlore en position méta par rapport à l'hydroxyle phénolique lors de la préparation du tétrachloro-2,3,4,6 phénol et du pentachlorophénol par chloration du dichloro-2,6 phénol sous-produit de la préparation du dichloro-2,4 phénol. Ces divers polychlorophénols constituent des
30 matières premières de choix pour la préparation des phénols métachlorés par déchloration. Une méthode d'élimination des atomes de chlore excédentaires consiste à soumettre les polychlorophénols à une hydrogénation en phase vapeur ou en phase liquide en présence d'un catalyseur. Pour des raisons de simplification, on désignera par la suite
35 par "hydrodéchloration" la déchloration des polychlorophénols par

hydrogénation.

Le problème essentiel posé par l'hydrodéchloration des polychlorophénols en chloro-3 ou dichloro-3,5 phénols réside dans l'élimination sélective des atomes de chlore en position 2 et/ou 4 et/ou 05 6 par rapport à l'hydroxyle phénolique. On a proposé divers procédés d'hydrodéchloration des polychlorophénols mais aucun ne s'est révélé jusqu'ici pleinement satisfaisant.

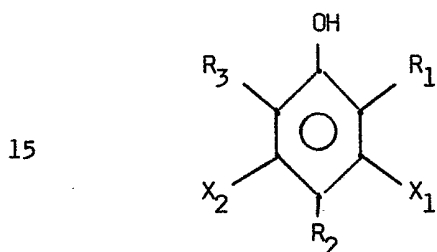
Ainsi, dans le brevet américain 2 803 669 délivré le 20 août 1957 on a décrit un procédé d'hydrodéchloration de polychlorophénols en 10 phase vapeur par passage d'un mélange gazeux hydrogène/polychlorophénols sur un catalyseur à base d'halogénures cuivreux (chlorure cuivreux par exemple) déposés sur de l'alumine, maintenu à température élevée (350 à 550°C). Appliqué à l'hydrodéchloration du tétrachloro-2,3,4,6 phénol, ce procédé n'a pas permis d'obtenir une élimination sélective des atomes de 15 chlore en position 2, 4 et 6 par rapport à l'hydroxyle phénolique. La masse réactionnelle résultant de l'hydrogénation est constituée pour l'essentiel de dichloro-2,4 et de dichloro-2,6 phénols.

Dans la demande de brevet français No. 73-43.484 publiée sous le No. 2 209 738, on a proposé un procédé de préparation de phénols 20 métahalogénés par déshalogénéation des polyhalogénophénols par hydrogénation en phase liquide à température élevée, en présence d'un catalyseur comportant soit un ou plusieurs sulfures ou polysulfures de fer, de nickel ou de cobalt, soit un métal noble tel que le palladium ou le platine associé à un dérivé du soufre. La réaction est de préférence 25 conduite en présence d'une base telle que les hydroxydes ou les carbonates alcalins pour neutraliser les hydracides engendrés par la réaction au fur et à mesure de leur formation. Bien que ce procédé se montre très sélectif vis-à-vis de la formation des phénols métachlorés, il présente l'inconvénient de devoir être mis en oeuvre en présence d'une 30 base et en particulier d'une base alcaline dans des conditions de température (cette dernière doit être comprise de préférence entre 180 et 330°C) favorables à la formation d'halogénodioxines et en particulier de polychlorodioxines dont on sait que certaines présentent une toxicité élevée. Un tel inconvénient enlève en pratique tout intérêt industriel à 35 ce procédé. En définitive l'industrie est encore à la recherche d'un

procédé sélectif d'obtention de phénols métachlorés par hydrodéchloration de polychlorophénols s'affranchissant de la présence de bases alcalines. La présente invention se propose précisément de mettre à la disposition de l'industrie un procédé d'hydrodéchloration sélective des

05 polychlorophénols exempt des inconvénients précités.

Plus spécifiquement, la présente invention a pour objet un procédé d'obtention sélective de chlorophénols comportant un atome de chlore sur l'une au moins des positions méta par rapport à l'hydroxyle phénolique, par hydrogénation à chaud en phase liquide, en présence d'un
10 catalyseur à base d'un métal noble du groupe VIII de la classification périodique, de polychlorophénols de formule générale :



dans laquelle :

- X_1 et X_2 , identiques ou différents représentent un atome
20 de chlore, un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle, arylalkyle, alkyloxy, aryloxy, l'un au moins des symboles X_1 et X_2 représentant un atome de chlore,

- R_1 , R_2 , et R_3 , identiques ou différents, représentent
25 un atome de chlore, un atome d'hydrogène, un radical alkyle, un radical aryle, arylalkyle, un radical alkyloxy, aryloxy, l'un au moins des symboles R_1 , R_2 , et R_3 représentant un atome de chlore, caractérisé en ce que la réaction est conduite dans une solution aqueuse acide contenant des ions halogénures.

Plus spécifiquement ceux des radicaux X_1 , X_2 , R_1 , R_2 ,
30 et R_3 qui ne symbolisent pas un atome de chlore représentent un radical alkyle comportant de 1 à 10 atomes de carbone et de préférence de 1 à 4 atomes de carbone comme les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, t-butyle ; un radical phényle ; un radical benzyle ; un radical alkyloxy comportant de 1 à 10, et de
35 préférence de 1 à 4 atomes de carbone comme les radicaux méthoxy, éthoxy,

n-propyloxy, isopropyloxy, n-butyloxy ; le radical phénoxy.

Parmi les ions halogénures convenant à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on peut citer les ions chlorure, bromure et iodure qui peuvent être utilisés seuls ou en combinaison. On utilise de
05 préférence les ions bromure et chlorure seuls ou les associations Cl^-/I^- et Cl^-/Br^- .

Les solutions aqueuses acides contenant des ions halogénures utilisées comme milieu réactionnel pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention peuvent être obtenues par addition à des solutions
10 aqueuses d'acides minéraux forts non halogénés tels que les acides sulfurique ou phosphorique, d'un ou plusieurs composés libérant des ions halogénures en solution aqueuse, dénommés ci-après par commodité "vecteurs d'halogénures". Parmi ces derniers, on peut citer les halogénures (chlorures, bromures, iodures) alcalins ou alcalino-terreux,
15 les halogénures d'ammonium, les halogénures d'ammonium quaternaire, les halohydrates d'amines. Plus simplement on a recours de préférence à des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et d'acide bromhydrique qui fournissent à la fois au milieu réactionnel l'acidité et les ions chlorure et bromure nécessaires au déroulement de l'hydrodéchloration.

20 L'acidité du milieu peut varier dans de larges limites. De préférence la concentration en protons de la solution aqueuse est d'au moins 0,5 ions H^+ par litre. Il n'y a pas de valeur supérieure critique de cette concentration, bien qu'une trop grande acidité du milieu réactionnel ne soit pas désirée afin de limiter la corrosion de
25 l'appareillage. En général la concentration en protons ne dépasse pas 15 ions H^+ par litre et, lorsque la nature de l'acide utilisé le permet, 8 ions H^+ par litre. En pratique la concentration en protons est de préférence comprise entre 1 et 6 ions H^+ par litre.

Il n'y a pas en général de valeur maximale critique pour la
30 concentration en ions halogénures ; cependant pour des raisons pratiques, il n'est pas nécessaire d'aller au delà d'une concentration de 15 ions-g/l d'halogénure. Par contre, on a constaté que la concentration en ions halogénures de la phase aqueuse ne pouvait être abaissée en deçà d'une valeur minimale si l'on veut conserver à l'hydrodéchloration son
35 caractère sélectif. Cette valeur minimale critique dépend de la nature de

l'halogénure. Ainsi lorsque l'ion halogénure est l'ion bromure la concentration en Br^- peut être abaissée jusqu'à 2 ions-g/l et de préférence 4 ion-g/l tout en conservant à l'hydrodéchloration une excellente sélectivité. Dans le cas des ions chlorures, la concentration est de préférence au moins égale à 8 ions Cl^- par litre et plus
05 préférentiellement encore au moins égale à 10 ions Cl^- par litre. Dans ce cas on constate que si l'on a recours à l'acide chlorhydrique comme fournisseur de protons et d'ions chlorures, la concentration en protons est dépendante de la concentration minimale en ions chlorures. La mise en
10 oeuvre de concentrations élevées d'ions chlorure se traduit "ipso facto" par une concentration en protons plus élevée que celle strictement nécessaire à un bon déroulement de la réaction. Dans ces conditions, l'emploi de l'acide chlorhydrique, plus avantageux au plan économique que celui de l'acide bromhydrique présente un inconvénient notable du point
15 de vue corrosion. Or il s'avère intéressant au plan industriel de limiter l'acidité du milieu de façon à limiter le plus possible la corrosion. On a trouvé, et cela constitue un autre aspect de la présente invention, que l'acide chlorhydrique peut être utilisé à des concentrations inférieures à 8 moles par litre, et en particulier à des concentrations fournissant
20 au milieu une acidité se situant entre les limites données plus haut, sans que le bon déroulement de la réaction en soit affecté, à la condition d'utiliser conjointement des composés fournissant des ions halogénures au milieu réactionnel sans modifier ou en modifiant peu l'acidité de ce milieu.

25 Parmi les composés qui conviennent à cet égard et que l'on nommera ci-après "vecteurs d'halogénures", on peut citer les halogénures alcalins ou alcalino-terreux tels que les chlorures, bromures et iodures de sodium, de potassium et de lithium ; les chlorure, iodure, bromure d'ammonium ; les chlorures, iodures, bromures d'ammonium quaternaires tel
30 que les chlorure, iodure, bromure de tétraéthylammonium ; les halohydrates d'amines. On peut également avoir recours aux acides bromhydrique et iodhydrique qui peuvent être mis en oeuvre en faible quantité et ne modifient pas sensiblement l'acidité du milieu. De préférence on fait appel aux halogénures alcalins et plus
35 préférentiellement encore aux bromures et iodures alcalins.

La quantité de vecteur d'halogénures utilisé conjointement à l'acide chlorhydrique dépend essentiellement de la nature de l'ion halogénure. Ainsi lorsqu'on utilise un chlorure cette quantité est calculée pour que la concentration totale en ions chlorures de la solution aqueuse acide soit au moins égale à 8 ions chlorures par litre. Par concentration totale en ions chlorure on entend la concentration en ions chlorure provenant de l'acide chlorhydrique d'une part et du vecteur d'ions chlorures utilisé d'autre part. En pareil cas la quantité d'acide chlorhydrique est calculée de façon à ce que la concentration en protons soit comprise entre les limites indiquées précédemment et en particulier entre 1 et 6 ions H^+ par litre, le complément d'ions chlorures nécessaire pour atteindre la valeur minimale de la concentration en ions Cl^- étant fournie par le vecteur d'ions chlorures mis en oeuvre. Lorsqu'on fait appel à des vecteurs d'iodures ou à des vecteurs d'ions bromures les quantités utilisées pourront être notablement inférieures à celles des vecteurs d'ions chlorures. En effet, on a constaté que des concentrations en ions I^- aussi faibles que 1.10^{-6} ions I^- par litre et en ions Br^- aussi faibles que 1.10^{-2} Br^- par litre permettent d'obtenir de bons résultats. De préférence la concentration en ions I^- dans le milieu réactionnel est au moins égale à 1.10^{-4} ion I^- par litre et la concentration en ions bromures à au moins 0,1 ion Br^- par litre. Il n'y a pas de limite supérieure critique des concentrations en ions halogénures comme cela a été indiqué précédemment. Néanmoins, pour des raisons pratiques, il n'est pas nécessaire de dépasser 1 ion I^- par litre et 10 ions Br^- par litre et de préférence 6 ions Br^- par litre.

On pourrait, sans sortir du cadre de la présente invention, faire appel à l'emploi conjoint d'acide chlorhydrique et de deux ou plusieurs vecteurs d'ions halogénures mais cela n'apporterait pas d'avantage particulier.

La température de la réaction est généralement comprise entre 50 et 350°C et, de préférence entre 100 et 250°C.

La pression partielle d'hydrogène peut varier dans de larges limites et être supérieure, inférieure ou égale à la pression atmosphérique. Plus spécifiquement la pression partielle d'hydrogène est

comprise entre 0,1 et 60 bars et, de préférence entre 0,5 et 50 bars. On pourrait avoir recours à des pressions supérieures à 60 bars mais sans que cela se traduise par des avantages particuliers. La pression totale à laquelle s'effectue la réaction dépend essentiellement des conditions de
05 température, de la volatilité de l'acide mis en oeuvre dans ces conditions et de la valeur de la pression partielle d'hydrogène. Il va de soi que la pression totale doit être suffisante pour maintenir le milieu réactionnel liquide et/ou la concentration en acide de la phase aqueuse dans les limites précitées.

10 Les métaux nobles constituant la base des catalyseurs utilisés dans l'invention sont principalement des métaux du groupe VIII de la classification périodique tels que le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine ; le palladium est le métal préféré. Le métal peut être à l'état métallique ou à l'état de composé
15 chimique ; généralement on préfère que le métal soit mis en oeuvre à l'état métallique car, dans les conditions opératoires, les composés ont tendance à être réduits à l'état métallique. Le catalyseur peut être supporté ou non supporté. Comme support du catalyseur, on peut utiliser tout support connu en soi pour supporter des catalyseurs, pourvu que ce
20 support soit résistant à l'eau et aux acides ; comme support convenant plus particulièrement, on peut citer le noir de carbone, la silice, le sulfate de baryum ; le noir de carbone est un support préféré. Le catalyseur ainsi que son support sont avantageusement sous forme finement divisée ; des surfaces spécifiques supérieures à 100 m²/g conviennent
25 généralement bien.

La quantité de catalyseur mise en oeuvre est telle que la proportion pondérale de métal noble du catalyseur par rapport au composé de formule (I) à traiter est généralement comprise entre 0,01 et 10 %, de préférence entre 0,5 et 5 %.

30 Comme exemple de polychlorophénols de formule (I) qui peuvent être utilisés comme matière première dans le procédé conforme à la présente invention, on peut citer :

- le dichloro-2,3 phénol
- le dichloro-2,5 phénol
- 35 - le dichloro-3,4 phénol

- le trichloro-2,3,4 phénol
- le trichloro-2,3,6 phénol
- le trichloro-2,4,5 phénol
- le trichloro-2,3,5 phénol
- 05 - le trichloro-3,4,5 phénol
- le tétrachloro-2,3,4,6 phénol
- le tétrachloro-2,3,4,5 phénol
- le tétrachloro-2,3,5,6 phénol
- le pentachlorophénol
- 10 - le trichloro-2,3,4 méthyl-6 phénol
- le dichloro-2,3 méthyl-6 phénol
- le tétrachloro-2,3,4,6 méthyl-5 phénol
- le dichloro-2,3 méthyl-4 phénol
- le tétrachloro-2,3,5,6 méthyl-4 phénol
- 15 - le dichloro-2,5 diméthyl-3,4 phénol
- le dichloro-2,5 éthyl-4 phénol
- le dichloro-2,5 propyl-4 phénol
- le dichloro-2,5 t-butyl-4 phénol
- le trichloro-3,4,6 benzyl-2 phénol
- 20 - le dichloro-3,4 méthoxy-2 phénol
- le dichloro-3,6 méthoxy-2 phénol
- le dichloro-4,5 méthoxy-2 phénol
- le dichloro-5,6 méthoxy-2 phénol
- le trichloro-3,4,6 méthoxy-2 phénol
- 25 - le trichloro-3,4,5 méthoxy-2 phénol
- le tétrachloro-3,4,5,6 méthoxy-2 phénol
- le dichloro-4,5 méthoxy-3 phénol
- le dichloro-5,6 méthoxy-3 phénol
- le dichloro-2,5 méthoxy-3 phénol
- 30 - le trichloro-4,5,6 méthoxy-3 phénol
- le trichloro-2,3,6 méthoxy-3 phénol
- le dichloro-4,5 phénoxy-2 phénol
- le tétrachloro-2,3,5,6 phénoxy-4 phénol
- le dichloro-3,4 éthoxy-2 phénol
- 35 - le trichloro-3,4,5 éthoxy-2 phénol

- le dichloro-3,4 phényl-2 phénol
- le trichloro-3,5,6 phényl-2 phénol.

En pratique on fait appel de préférence aux di- et trichlorophénols.

05 Parmi les phénols comportant un atome de chlore sur l'une au moins des positions en méta par rapport à l'hydroxyle phénolique qui peuvent être préparés par le procédé selon la présente invention, on peut citer :

- le chloro-3 phénol
- 10 - le dichloro-3,5 phénol
- le chloro-3 méthyl-6 phénol
- le chloro-3 méthyl-5 phénol
- le chloro-3 méthyl-4 phénol
- le dichloro-3,5 méthyl-4 phénol
- 15 - le dichloro-3 méthyl-4,5 phénol
- le dichloro-3 éthyl-4 phénol
- le dichloro-3 propyl-4 phénol
- le dichloro-3 t-butyl-4 phénol
- le dichloro-3 benzyl-2 phénol
- 20 - le dichloro-3 méthoxy-2 phénol
- le chloro-3 méthoxy-6 phénol
- le dichloro-3,5 méthoxy-2 phénol
- le chloro-3 méthoxy-5 phénol
- le chloro-3 phénoxy-6 phénol
- 25 - le dichloro-3,5 phénoxy-6 phénol
- le chloro-3 éthoxy-2 phénol
- le chloro-3 phényl-2 phénol.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre de façon continue ou discontinue. En fin de réaction le catalyseur est séparé par
30 filtration et peut être recyclé tel quel dans une nouvelle opération d'hydrodéchloration. Les métachlorophénols formés peuvent être séparés du milieu réactionnel par extraction à l'aide d'un solvant organique non miscible à l'eau puis récupérés par distillation après élimination du solvant d'extraction.

35 Les exemples suivants illustrent l'invention et montrent

comment elle peut être mise en pratique.

EXEMPLE 1 :

Dans un autoclave de 250 ml en acier inoxydable comportant un revêtement intérieur en tantale, équipé d'un système d'agitation, on
05 charge :

- . 1 g de dichloro-3,4 phénol
- . 100 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 12 N
- . 0,14 g d'un catalyseur au palladium déposé sur un charbon actif de surface spécifique $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ contenant 5 % en poids de palladium
10 métal (soit 0,007 g de palladium).

On porte le contenu de l'autoclave à 190°C après avoir fermé ce dernier, puis on introduit de l'hydrogène jusqu'à ce que la pression totale soit de 65 bars et maintient ces conditions pendant 5 heures. On refroidit ensuite le contenu de l'autoclave, le dégaze puis le soutire.

15 On sépare le catalyseur de la phase aqueuse. Les chlorophénols sont ensuite extraits de la phase aqueuse par 300 ml d'éther. Le catalyseur est lavé par 3 fois 20 ml d'éther pour en extraire les chlorophénols qu'il contient. On réunit les extraits étherés puis élimine l'éther par distillation et dose et identifie les chlorophénols présents dans le
20 résidu de distillation par chromatographie en phase vapeur.

Les résultats de l'analyse montrent que la totalité du dichloro-3,4 phénol a été transformée [taux de transformation (TT) : 100 %]. On a identifié dans le résidu de distillation :

- . du chloro-3 phénol : rendement par rapport au dichloro-3,4
25 phénol chargé (RR) = 93,3 %
- . du phénol : RR = 6,7 %.

EXEMPLE 2 :

On opère comme à l'exemple 1 en remplaçant l'acide chlorhydrique par une solution 6N d'acide bromhydrique, et en chargeant
30 de l'hydrogène jusqu'à obtention d'une pression totale de 25 bars pour une température de 190°C. On maintient 90 mn dans ces conditions.

De cette façon on obtient le chloro-3 phénol avec un rendement de 100 % par rapport au dichloro-3,4 phénol chargé (TT = 100 %).

EXEMPLE 3 :

35 On opère comme à l'exemple 1 en remplaçant la solution aqueuse

d'acide chlorhydrique 12 N par 100 ml d'une solution aqueuse d'HCl 6N et en chargeant en outre 0,022 g d'iodure de potassium (soit 0,0013 mole par litre de solution).

05 La durée de la réaction est de 260 mn. Après séparation et dosage des produits de la réaction, on constate que le taux de transformation du dichlorophénol est de 100 %, le RR en chloro-3 phénol de 95 % et le RR en phénol de 5 %.

10 A titre comparatif, on a répété l'expérience précédente en omettant de charger l'iodure de potassium mais toutes choses étant égales par ailleurs. Dans ces conditions on constate qu'il ne se forme pas de chloro-3 phénol mais principalement du cyclohexanol et de la cyclohexanone.

EXEMPLE 4 :

15 On opère comme à l'exemple 3 mais en remplaçant le dichloro-3,4 phénol par le dichloro-2,5 phénol et en chargeant 0,11 g d'iodure de potassium par litre de solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Dans ces conditions le TT du dichlorophénol est de 93 % et le rendement en chloro-3 phénol par rapport au dichlorophénol transformé (RT) de 100 %.

20

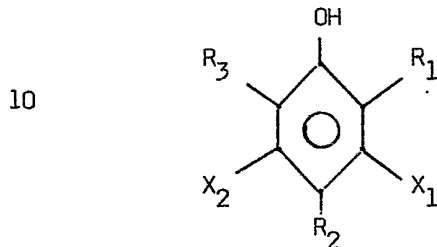
25

30

35

REVENDEICATIONS

1°) Procédé d'obtention sélective de chlorophénols comportant un atome de chlore sur l'une au moins des positions méta par rapport à l'hydroxyle phénolique, par hydrogénation à chaud en phase liquide, en présence d'un catalyseur à base d'un métal noble du groupe VIII de la classification périodique, de polychlorophénols de formule générale :



dans laquelle :

15 - X_1 et X_2 , identiques ou différents représentent un atome de chlore, un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle, arylalkyle, alkyloxy, aryloxy, l'un au moins des symboles X_1 et X_2 représentant un atome de chlore,

20 - R_1 , R_2 , et R_3 , identiques ou différents, représentent un atome de chlore, un atome d'hydrogène, un radical alkyle, un radical aryle, arylalkyle, un radical alkyloxy, aryloxy, l'un au moins des symboles R_1 , R_2 , et R_3 représentant un atome de chlore, caractérisé en ce que la réaction est conduite dans une solution aqueuse acide contenant des ions halogénures.

25 2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ceux des radicaux X_1 , X_2 , R_1 , R_2 et R_3 qui ne symbolisent pas un atome de chlore représentent un radical alkyle comportant de 1 à 10 atomes de carbone ; un radical phényle ; un radical benzyle ; un radical alkyloxy comportant de 1 à 10 atomes de carbone ; un radical phénoxy.

30 3°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que la concentration en protons de la solution aqueuse acide est d'au moins 0,5 ion-g/l.

35 4°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la concentration en protons de la solution aqueuse acide est au plus égale à 15 ions-g/l.

5°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la concentration en ions halogénures de la solution aqueuse acide est d'au moins 2 ions-g/l.

05 6°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la concentration en ions halogénures de la solution aqueuse acide est au plus égale à 15 ions-g/l.

7°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la solution aqueuse acide contenant des ions halogénures est une solution aqueuse d'un hydracide pris dans le groupe
10 formé par l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique.

8°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la solution aqueuse acide d'ions halogénures contient des ions chlorure associés à des ions bromure et/ou iodure.

9°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,
15 caractérisé en ce que la solution aqueuse contenant des ions halogénures est une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et d'au moins un composé vecteur d'ions halogénures pris dans le groupe formé par les ions chlorure, bromure, iodure.

10°) Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le
20 vecteur d'ions halogénures est pris dans le groupe formé par l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, les chlorures, bromures et iodures alcalins et alcalino-terreux, les chlorures, bromures et iodures d'ammonium, d'ammonium quaternaires, les chlorhydrates, bromhydrates et iodhydrates d'amines.

25 11°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 10, caractérisé en ce que la quantité de composé vecteur d'ions chlorures est telle que la concentration totale de la solution aqueuse acide en ions chlorure est d'au moins 8 ions-g/l.

12°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 10,
30 caractérisé en ce que le composé vecteur d'ions halogénures est un composé vecteur d'ions iodures et bromures et que la concentration de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique est au moins égale à 0,5 moles/l.

13°) Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que
35 la quantité de composé vecteur d'ions iodures est telle que la concentration de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique en ions

iodures est comprise entre 1.10^{-6} et 1 ion I^{-} par litre.

14°) Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la quantité de composé vecteur d'ions bromures est telle que la concentration de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique en ions bromures est comprise entre 1.10^{-2} et 10 ions Br^{-} par litre.

15°) Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le composé vecteur d'ions halogénures est pris dans le groupe des chlorures, bromures et iodures de sodium et de potassium.

16°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la température de la réaction est comprise entre 50 et 350°C.

17°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la pression partielle d'hydrogène est comprise entre 0,1 et 60 bars.

18°) Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le catalyseur est du palladium déposé sur un support inerte.

19°) Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur exprimée en poids de métal noble pour 100 g de polychlorophénol de formule (I) est comprise entre 0,01 g et 10 g.

20°) Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le polychlorophénol de formule (I) est pris dans le groupe formé par les dichloro- et trichlorophénols comportant un atome de chlore sur l'une au moins des positions méta par rapport à l'hydroxyle phénolique.

21°) Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le polychlorophénol de formule (I) est pris dans le groupe formé par les dichloro-3,4 phénol et dichloro-2,5 phénol.