



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1990/06/21
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1990/12/22
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2002/01/08
(30) Priorité/Priority: 1989/06/22 (89 08 582) FR

(51) Cl.Int.⁵/Int.Cl.⁵ C07C 37/60, C07C 39/26, C07C 43/23,
C07C 39/02
(72) Inventeurs/Inventors:
Tirel, Philippe-Jean, FR;
Popa, Jean-Michel, FR;
Gubelmann, Michel, FR
(73) Propriétaire/Owner:
RHODIA CHIMIE, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE PHENOLS
(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF PHENOLS

(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention concerne un procédé de préparation de phénol ou de phénols substitués par mise en contact de benzène ou de benzènes substitués avec du protoxyde d'azote sur une zéolite modifiée par la présence d'un élément tel que Ga, Fe, B, In, Cr, Sc, Co, Ni, Be, Zn, Cu, Sb, As, V et acidifiée. Ce procédé d'hydroxylation est susceptible d'être appliqué à des substrats aromatiques divers et ne mettant pas en oeuvre le peroxyde d'hydrogène.

PRECIS DE LA DIVULGATION:

La présente invention concerne un procédé de préparation de phénol ou de phénols substitués par mise en contact de benzène ou de benzènes substitués avec du protoxyde d'azote sur une zéolite modifiée par la présence d'un élément tel que Ga, Fe, B, In, Cr, Sc, Co, Ni, Be, Zn, Cu, Sb, As, V et acidifiée. Ce procédé d'hydroxylation est susceptible d'être appliqué à des substrats aromatiques divers et ne mettant pas en oeuvre le peroxyde d'hydrogène.

PROCEDE DE PREPARATION DE PHENOLS

La présente invention concerne un procédé de préparation de phénol ou de phénols substitués. Elle concerne plus particulièrement un procédé catalytique d'hydroxylation de substrats aromatiques.

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

Le brevet français FR 2 071 464 a décrit un procédé dans lequel la réaction est catalysée par un acide fort, tel que par exemple
10 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
15 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
20 plus souvent lors de l'élimination des catalyseurs acides dissous.

Ainsi, le brevet français FR 2 489 816 préconise l'emploi de silicalite de titane comme catalyseur hétérogène de l'hydroxylation de composés aromatiques par le peroxyde d'hydrogène.

En fait, cette catalyse présente de grandes difficultés de
25 reproductibilité. En outre 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
30 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.

La difficulté de contrôler la sécurité des ateliers lors de
35 l'utilisation de peroxyde d'hydrogène et la relative médiocrité des rendements obtenus dans l'art antérieur fait que depuis de nombreuses

années, le chimiste cherche à introduire directement un groupe hydroxyle sur le noyau aromatique en l'absence de tout dérivé peroxydique. Cette chimie a longtemps échoué.

En outre, l'hydroxylation directe d'un composé aromatique, ne comportant pas de substituant ou comportant un substituant désactivant, tel que le benzène ou les halogénobenzènes n'a guère été décrite jusqu'à présent.

La seule publication décrivant l'introduction directe d'un groupe hydroxyle sur un noyau benzénique consiste en un article de IWAMOTO paru dans le Journal of Physical Chemistry, 87, 6, 1983.

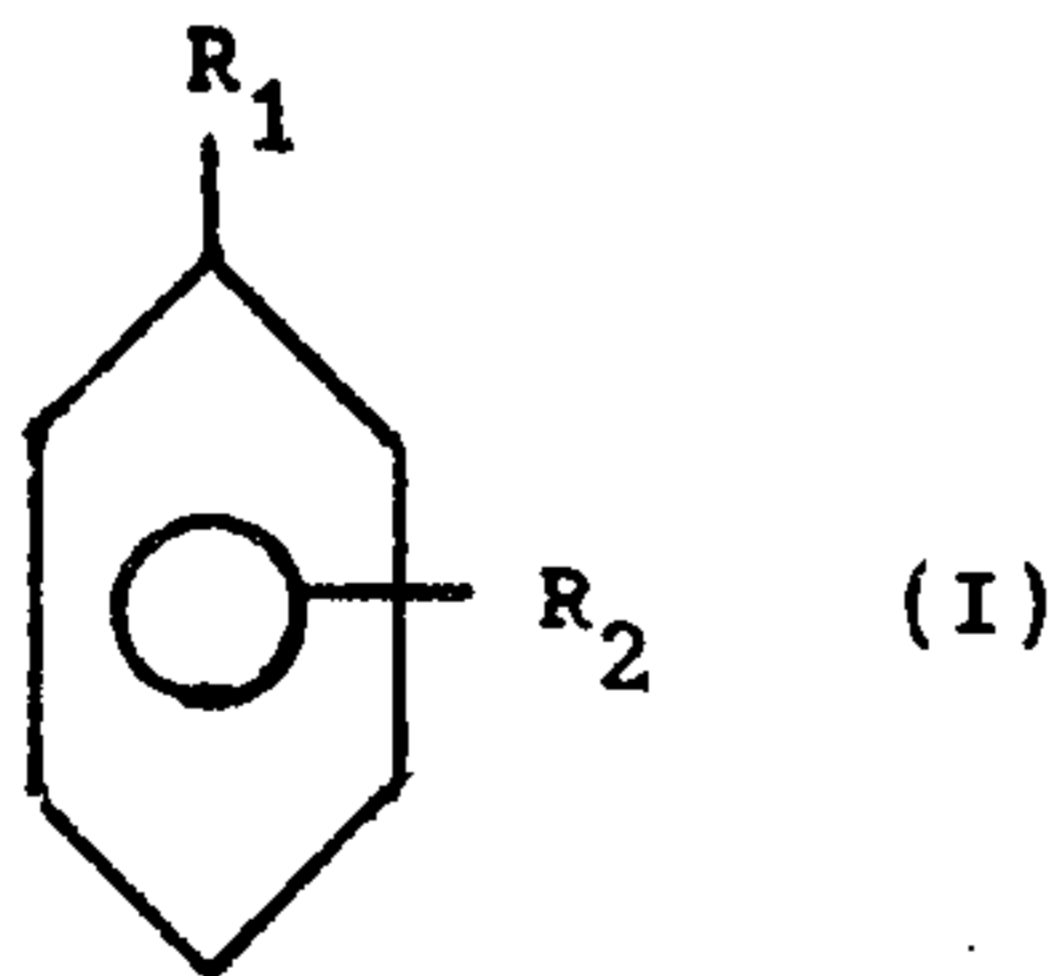
Cette réaction d'hydroxylation du benzène est réalisée par le protoxyde d'azote (N_2O) en présence d'un catalyseur à base d'un oxyde d'un métal des groupes V ou VI de la classification périodique.

L'oxyde de vanadium est l'oxyde préféré parmi les oxydes des métaux des groupes V et VI de la classification. Il est préférable d'utiliser cet oxyde en présence d'un support à base de silice en quantité pondérale comprise entre 1 et 10 % par rapport au support. Le support est constitué de préférence de silice, l'alumine provoquant majoritairement la formation d'un mélange d'oxydes de carbone.

Le procédé de IWAMOTO était intéressant, mais l'utilisation de ces catalyseurs le rendait peu attrayant pour l'industrie.

L'industrie est donc toujours à la recherche d'un procédé d'hydroxylation susceptible d'être appliqué à des substrats aromatiques divers et ne mettant pas en oeuvre le peroxyde d'hydrogène.

La présente invention représente une solution à ce problème. Elle a pour objet un procédé d'hydroxylation d'un composé aromatique de formule (I) :



dans laquelle :

- R_1 représente :

35 . un groupement OH,

- . un atome de brome,
- . un atome de chlore,
- . un atome de fluor,
- . un atome d'hydrogène,
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone,
- . un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone,

05

- R₂ représente :

- . un atome d'hydrogène,
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone,
- . un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone,

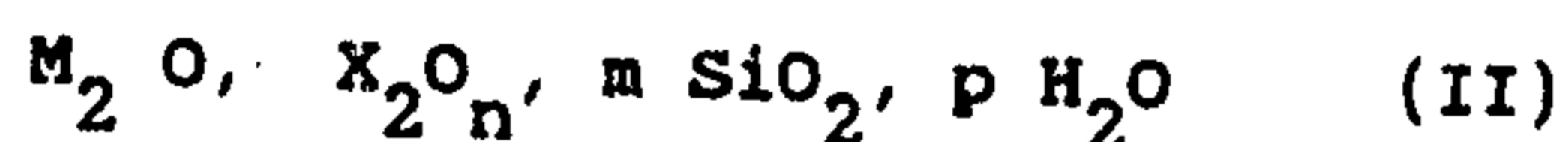
10

caractérisé en ce que l'on met en présence, à une température de 250°C à 500°C, le composé aromatique de formule (I), du protoxyde d'azote et une zéolite modifiée choisie parmi :

15

- a) les zéolites modifiées de type ZSM-5 de formule générale (II) exprimée en termes de rapports d'oxydes :

20



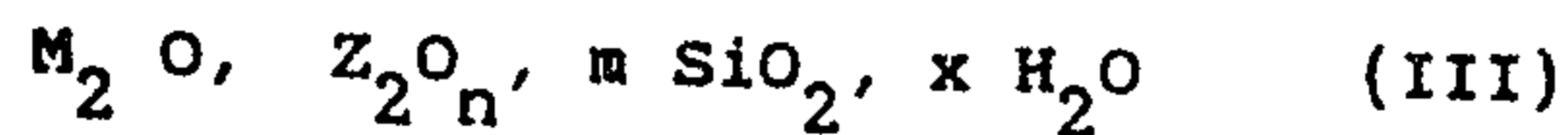
dans laquelle :

- M représente un cation choisi parmi l'hydrogène et les métaux alcalins, M étant au moins en partie un atome d'hydrogène ;
- X représente Ga, Fe, B, In, Cr, Sc, Co, Ni, Be, Zn, Cu, Sb, As, V ;
- n représente 2, 3 ou 5 selon la valence de l'élément X ;
- m représente un nombre supérieur ou égal à 20 ;
- p représente un nombre de 0 à 40 ;

25

30

- b) les zéolites modifiées de type ZSM-11 de formule générale (III), exprimée en termes de rapports d'oxydes :



35

dans laquelle :

- M représente un cation choisi parmi l'hydrogène et les métaux alcalins, M étant au moins en partie un atome d'hydrogène ;
- Z représente Al, Ga, Fe, B, In, Cr, Sc, Co, Ni, Be, Zn, Cu, Sb, As, V ;
- n représente 2, 3 ou 5 selon la valence de l'élément Z ;
- m représente un nombre supérieur ou égal à 20 ;
- x représente un nombre de 6 à 12.

Les zéolites modifiées de formule (II) ou (III) peuvent comporter simultanément plusieurs des éléments représentés par X ou Z.

Les zéolites modifiées de type ZSM-5 et ZSM-11 de formule (II) ou (III) qui sont le plus généralement utilisées dans le procédé de l'invention sont celles pour lesquelles le symbole X ou le symbole Z représente plus particulièrement les éléments trivalents (Al, Ga, Fe, B, In, Cr et Sc) ou divalents (Co, Ni, Be, Zn et Cu) indiqués précédemment, respectivement seuls ou associés entre eux ou associés aux éléments pentavalents indiqués précédemment (Sb, As et V).

Le mode de préparation des zéolites de type ZSM-5 peut être celui qui est décrit dans le brevet américain n° 3 702 888, en remplaçant le composé d'aluminium par un composé inorganique de gallium, de fer, de bore, d'indium, de chrome, de scandium, de cobalt, de nickel, de beryllium, de zinc, de cuivre, d'antimoine, d'arsenic, de vanadium ou par un mélange de composés inorganiques de plusieurs de ces éléments.

On peut procéder en préparant une solution contenant de l'hydroxyde de tétraalkylammonium, tel que le tétrapropylammonium par exemple ; de l'oxyde de sodium ; de l'oxyde de gallium, de fer, de bore, d'indium, de chrome, de scandium, de cobalt, de nickel, de beryllium, de zinc, de cuivre, d'antimoine, d'arsenic, de vanadium ou un mélange de plusieurs de ces oxydes ; de la silice et de l'eau ; la solution comporte des rapports d'oxydes compris dans les intervalles suivants :

- OH^-/SiO_2 : de 0,07 à 10,0 ;
- tétraalkylammonium/tétraalkylammonium + Na^+ : de 0,2 à 0,95 ;
- $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$: de 10 à 300 ;
- $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_n$ supérieur ou égal à 20.

On peut utiliser un excès d'hydroxyde de tétraalkylammonium, ce qui augmente le rapport OH^-/SiO_2 indiqué précédemment. Mais l'excès d'hydroxyde ne participe pas à la réaction.

Le traitement pour l'obtention de cristaux de zéolites consiste généralement à chauffer le mélange précédent à une température de 100°C à 200°C pendant une durée de quelques heures à 60 jours sous pression autogène.

De préférence, les conditions de la réaction sont d'une dizaine d'heures à une dizaine de jours à une température de 150°C à 200°C. Ensuite les cristaux sont séparés du liquide par refroidissement à une température ambiante, filtration et lavage à l'eau.

La zéolite est ensuite séchée vers 100°C, en général pendant plusieurs heures. La préparation des zéolites de type ZSM-5 peut être effectuée en utilisant des composés qui génèrent les oxydes nécessaires.

Ainsi on peut mettre en oeuvre les nitrates de gallium, de fer, de bore, d'indium, de chrome, de scandium, de cobalt, de nickel, de beryllium, de zinc, de cuivre, d'antimoine, d'arsenic, de vanadium, le silicate de sodium, les gels de silice, l'acide silicique, l'hydroxyde de sodium ou des mélanges de ces différents composés avec les oxydes correspondants.

Le mode de préparation des zéolites de types ZSM-11 peut être celui qui est décrit dans le brevet américain n° 3 709 979 en remplaçant le cas échéant le composé d'aluminium par un composé inorganique de gallium, de fer, de bore, d'indium, de chrome, de scandium, de cobalt, de nickel, de beryllium, de zinc, de cuivre, d'antimoine, d'arsenic, de vanadium ou par un mélange de composés inorganiques de plusieurs de ces éléments.

On peut ainsi procéder comme décrit précédemment pour les zéolites de type ZSM-5 en préparant une solution contenant de l'oxyde de tétraalkylammonium ; de l'oxyde de sodium ; de l'oxyde d'aluminium, de gallium, de fer, de bore, d'indium, de chrome, de scandium, de cobalt, de nickel, de beryllium, de zinc, de cuivre, d'antimoine, d'arsenic, de vanadium ou un mélange de plusieurs de ces oxydes ; de la silice et de l'eau, les rapports d'oxydes de cette solution étant compris dans les intervalles suivants :

- $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: de 0,05 à 0,7 ;

- oxyde de tétraalkylammonium/SiO₂ : de 0,02 à 0,20 ;
- H₂O/Na₂O : de 50 à 800 ;
- SiO₂/Z₂O_n supérieur ou égal à 20.

Par zéolite modifiée, on entend dans le présent texte les zéolites de type ZSM-5 et ZSM-11 telles que définies précédemment, dont
05 au moins une partie des cations M est constituée par l'hydrogène et de préférence la majorité ou la totalité des cations M est constituée par l'hydrogène.

Cela peut être obtenu en traitant les zéolites de type ZSM-5 et ZSM-11, dans la formule desquelles les cations M sont uniquement des
10 métaux alcalins ou des ions tétraalkylammonium, par un acide organique ou inorganique.

A titre d'exemples d'acides inorganiques que l'on peut utiliser pour acidifier les zéolites, on peut citer l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide
15 perchlorique et l'acide phosphorique.

A titre d'exemples d'acides organiques que l'on peut utiliser pour acidifier les zéolites, on peut citer les acides halosulfoniques comme l'acide chlorosulfonique, l'acide fluorosulfonique, les acides halométhanesulfoniques comme l'acide trifluorométhanesulfonique, les
20 acides halocarboxyliques comme l'acide trichloroacétique, l'acide dichloroacétique, l'acide monochloroacétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide difluoroacétique, l'acide monofluoroacétique, l'acide monobromoacétique.

Selon un mode de mise en oeuvre généralement utilisé,
25 l'acidification de la zéolite de type ZSM-5 ou ZSM-11 se fait par passage de 10 cm³ à 100 cm³ d'acide, présentant une normalité de 0,1 N à 2 N, par gramme de zéolite.

Un tel passage peut être réalisé en une seule étape ou préférentiellement en plusieurs étapes successives.

30 Dans les formules (II) et (III) des zéolites de type ZSM-5 et ZSM-11 modifiées, le cation M qui éventuellement ne représente pas l'hydrogène est de préférence le sodium.

L'obtention des zéolites de types ZSM-5 et ZSM-11 modifiées peut également se faire par échange de tout ou partie des métaux
35 alcalins à l'aide d'une solution de sel inorganique d'ammonium, tel que

par exemple le nitrate d'ammonium, le fluorure d'ammonium, le chlorure d'ammonium, suivie d'un traitement thermique de quelques heures à des températures de 300°C à 800°C, dans un courant d'air sec afin de créer des sites H⁺.

05 Dans le cadre de la présente invention, on préfère les zéolites de types ZSM-5 de formule (II) et de type ZSM-11 de formule (III) dans lesquelles le rapport $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_n$ ou $\text{SiO}_2/\text{Z}_2\text{O}_n$ est compris entre 20 et 500.

Plus préférentiellement ce rapport $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_n$ ou $\text{SiO}_2/\text{Z}_2\text{O}_n$ dans les formules (II) et (III) est compris entre 40 et 300.

10 Il est favorable de procéder à un traitement des zéolites de type ZSM-5 et ZSM-11 modifiées, afin d'améliorer leur activité catalytique dans la réaction d'hydroxylation des composés aromatiques de formule (I), à l'aide du protoxyde d'azote.

Cette activation peut notamment consister à effectuer un
15 traitement thermique des zéolites modifiées, à une température de 300°C à 800°C et de préférence de 400°C à 700°C, pendant quelques heures, dans un courant de gaz inerte sec tel que l'azote. Eventuellement le traitement thermique peut être poursuivi pendant quelques heures à une température comprise dans les zones indiquées précédemment, mais sous
20 courant d'air sec.

Les zéolites modifiées de type ZSM-5 et ZSM-11 peuvent être utilisées sous différentes formes dans le procédé de l'invention : poudre, notamment dans les essais de laboratoire, ou produits mis en forme tels que granulés (par exemple des cylindres ou des billes),
25 billes, pastilles 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 sur le plan industriel, ce sont les formes de granulés, de billes et de monolithes qui présentent le plus d'avantages,
30 tant sur le plan de l'efficacité que sur le plan de la commodité de la manipulation.

Le procédé de l'invention étant réalisé en phase vapeur, le problème de la récupération du catalyseur est ainsi résolu.

Parmi les composés de formule (I) on peut citer plus
35 particulièrement le fluorobenzène, le phénol, le benzène, le toluène,

l'orthocrésol, le métacrésol, le paracrésol, l'anisole, le bromobenzène, le chlorobenzène, l'orthochlorophénol, le parachlorophénol.

Le phénol, le fluorobenzène et le benzène sont des composés de formule (I) tout particulièrement intéressants à hydroxyler selon le procédé de l'invention.

05 Le protoxyde d'azote est utilisé pur ou en mélange avec un gaz inerte ne contenant pas d'oxygène tel que l'azote.

Le composé de formule (I) est de préférence introduit en mélange avec le protoxyde d'azote selon un rapport molaire du protoxyde d'azote par rapport au composé de formule (I) compris entre 1 et 10.

10 Selon un procédé de mise en oeuvre préférentiel, on vaporise le composé (I), on le mélange avec le protoxyde d'azote selon les proportions préalablement définies et on le fait circuler sur la zéolites de formule (II) ou (III). La réaction se déroule de préférence à une température comprise entre 300 et 500°C.

15 Les gaz issus de la réaction contenant le cas échéant un mélange d'isomères, sont condensés et séparés par toute technique connue de l'Homme de l'art.

Lorsqu'il est appliqué au phénol, le procédé de l'invention est particulièrement intéressant car il permet d'obtenir les 3
20 dihydroxybenzènes, pyrocatechol, hydroquinone et résorcinol, alors que les procédés connus d'hydroxylation du phénol conduisent pratiquement uniquement à un mélange pyrocatechol-hydroquinone. Le procédé fournit donc une voie originale d'accès au résorcinol.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

25

EXEMPLE 1 - Préparation d'une zéolite de type ZSM-5 au gallium

Une solution de 5,94 g de nitrate de gallium hydraté
($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) et de 16 g de H_2SO_4 (à 96 %) dans 200 g d'eau, est
30 coulée dans une solution de 200 g de silicate de sodium
($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,22$) dans 200 g d'eau.

Au gel ainsi obtenu sont ajoutés 24 g de bromure de tétrapropylammonium dans 100 g d'eau.

On agite plusieurs minutes, puis le mélange est placé dans un
35 autoclave agité de 1 litre, sous pression autogène, pendant 4 jours à 170°C.

Le solide blanc ainsi obtenu est filtré, lavé à l'eau et séché à 100°C.

Une analyse de la poudre par diffraction X confirme la formation de zéolite de type ZSM-5 au gallium.

Le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$ est de 80.

05 L'activation de cette zéolite au gallium consiste à la traiter thermiquement à 550°C, pendant 18 heures sous courant d'azote sec, puis pendant 5 heures à 550°C sous courant d'air sec.

Après refroidissement, la zéolite est échangée avec une solution 1 M de NH_4NO_3 et traitée thermiquement pendant 10 heures dans un courant d'air sec, afin de former les sites H^+ .

EXEMPLE 2 - Préparation d'une zéolite de type ZSM-5 au fer

Une solution de 50 g de métasilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) dans 50 g d'eau est coulée dans une solution contenant 2,1 g de nitrate ferrique ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) dans 50 g d'eau.

15 Le pH est ajusté à une valeur fortement acide à l'aide de 5,0 g de H_2SO_4 à 96 %.

Au gel obtenu, de couleur citron pâle, sont ajoutés 6,5 g de bromure de tétrapropylammonium dans 10 g d'eau.

20 Après agitation vigoureuse, le mélange est placé dans un autoclave en acier inoxydable, fermé et chauffé sous pression autogène et sous agitation pendant 5 jours à 170°C.

Le solide blanc obtenu est filtré, lavé à l'eau et séché à 100°C.

25 Une analyse de la poudre par diffraction X confirme la formation de zéolite de type ZSM-5 au fer.

Le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ est de 90.

30 On prépare selon le même mode opératoire des zéolites au fer ayant respectivement des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 120 et 150, en modifiant la proportion métasilicate de sodium/nitrate ferrique et en ajustant la teneur en hydroxyde.

L'activation de ces zéolites au fer se fait de la manière décrite dans l'exemple 1 pour former les sites H^+ .

EXEMPLE 3 - Préparation d'une zéolite de type ZSM-5 au cobalt

On prépare dans un premier temps une solution A de 0,27 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et 0,6 g de H_2SO_4 dans 15 g d'eau.

On prépare ensuite une solution B de 10 g de silice (commercialisée sous la marque Q-Brand*) dans 10 g d'eau, puis une solution C de 1 g de bromure de tétrapropylammonium dans 10 g d'eau.

On mélange tout d'abord les solutions A et B rapidement et on agite jusqu'à obtention d'un gel.

On ajoute alors à ce gel la solution C sous agitation douce.

Le gel ainsi obtenu est placé dans un autoclave agité pendant 3 jours à 170°C

10 Le solide blanc obtenu est filtré, lavé à l'eau et séché à 100°C.

Une analyse de la poudre par diffraction X confirme la formation de zéolite de type ZSM-5 au cobalt.

Le rapport molaire $\text{SiO}_2/2 \text{CoO}$ est de 80.

L'activation de cette zéolite au cobalt se fait de la manière décrite dans l'exemple 1 pour former les sites H^+ .

EXEMPLES 4 - Préparation d'une zéolite de type ZSM-11 à l'aluminium

On prépare une solution A contenant 55 g de silicate de sodium ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,22$) et 1,3 g de diamino-1,8 octane dans 38 g d'eau.

20 On prépare une solution B contenant 0,7 g d'aluminate de sodium dans 40 g d'eau.

On mélange les deux solutions A et B.

Le pH du gel ainsi obtenu est ajusté à 11 à l'aide d'acide sulfurique.

Le gel est placé dans un autoclave, agité pendant 3 jours à 220°C.

Le solide blanc obtenu est filtré, lavé à l'eau et séché à 100°C.

Une analyse de la poudre par diffraction X confirme la formation de zéolite de type ZSM-11 à l'aluminium.

Le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est de 40.

30 L'activation de cette zéolite à l'aluminium se fait de la manière décrite dans l'exemple 1 pour former les sites H^+ .

* (marque de commerce)

EXEMPLES 5 à 10 - Hydroxylation du fluorobenzène en fluorophénolsConditions expérimentales

- 05
- phase vapeur : en continu
 - catalyseur : zéolite de type ZSM-5 ou ZSM-11 modifiée préparée dans les exemples 1, 2, 3 et 4 (voir tableau ci-après)
 - température : 400°C
- 10
- vitesse spatiale liquide heure (poids de substrat/poids de catalyseur/heure : $1,5 \text{ h}^{-1}$)
 - rapports molaires fluorobenzène/ $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$: 2 / 5 / 8

15

2 cm³ de zéolite modifiée (environ 1 g) en poudre, dispersé dans 4 cm³ de quartz en grains (inférieurs à 0,8 mm) sont introduits dans un réacteur tubulaire en quartz de longueur 16 cm et diamètre intérieur 1,8 cm.

On ajoute ensuite dans le réacteur un lit de 10 cm³ de billes de verre permettant d'homogénéiser le mélange gazeux.

20

Le réacteur ainsi chargé est conditionné 2 heures à 400°C sous azote dans un four tubulaire.

La réaction est effectuée en continu, en introduisant 1,5 cm³/h de fluorobenzène, 1,44 l/h de N_2O et 0,9 l/h d'azote. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-après.

25

30

35

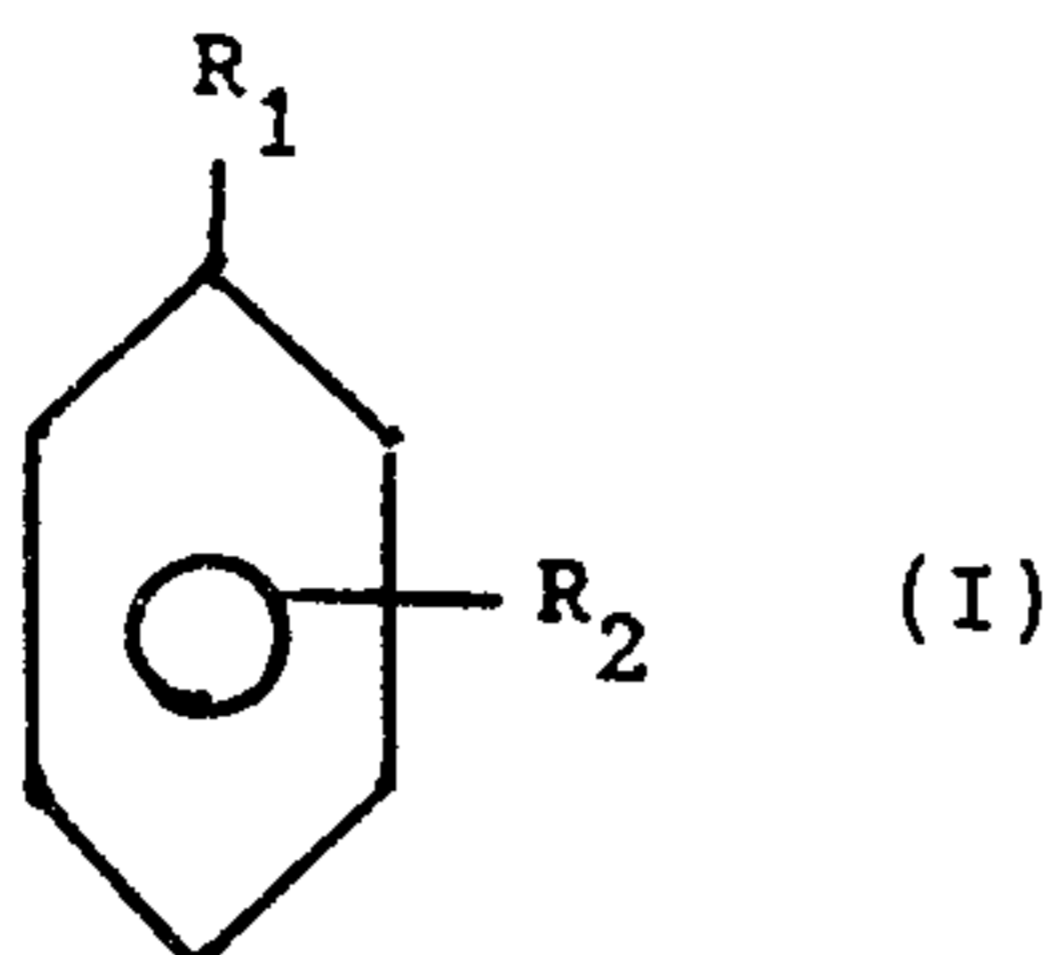
Exemples	Zéolite modifiée	Rapport molaire SiO ₂ /X ₂ O _n ou SiO ₂ /Z ₂ O _n	TT % du fluorobenzène	RT % en fluorophénols
Exemple 5	ZSM-5 Ga	80	4,1	75
Exemple 6	ZSM-5 Co	80	1,3	89
Exemple 7	ZSM-5 Fe	90	16,0	90
Exemple 8	ZSM-5 Fe	120	9,8	93
Exemple 9	ZSM-5 Fe	150	8,4	94
Exemple 10	ZSM-11 Al	40	1,2	69

TT % = taux de transformation

RT % = rendement par rapport au fluorobenzène transformé

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme il suit:

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



dans laquelle :

- R_1 représente :

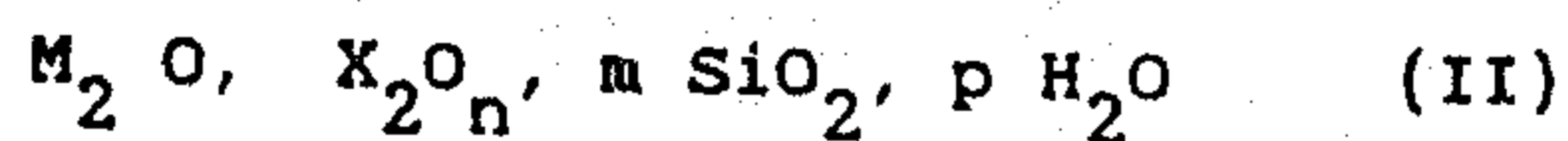
- . un groupement OH,
- . un atome de brome,
- . un atome de chlore,
- . un atome de fluor,
- . un atome d'hydrogène,
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, ou
- . un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone,

- R_2 représente :

- . un atome d'hydrogène,
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, ou
- . un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone,

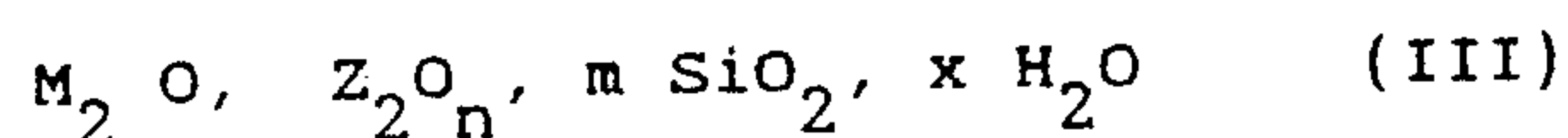
caractérisé en ce que l'on met en présence, à une température de 250°C à 500°C, le composé aromatique de formule (I), du protoxyde d'azote et une zéolite modifiée choisie parmi :

a) les zéolites modifiées de type ZSM-5 de formule générale (II) exprimée en termes de rapports d'oxydes :



dans laquelle :

- M représente un cation choisi parmi l'hydrogène et les métaux alcalins, M étant au moins en partie un atome d'hydrogène ;
 - X représente Ga, Fe, B, In, Cr, Sc, Co, Ni, Be, Zn, Cu, Sb, As, V ;
 - n représente 2, 3 ou 5 selon la valence de l'élément X ;
 - m représente un nombre supérieur ou égal à 20 ;
 - p représente un nombre de 0 à 40 ;
- b) les zéolites modifiées de type ZSM-11 de formule générale (III), exprimée en termes de rapports d'oxydes :



dans laquelle :

- M représente un cation choisi parmi l'hydrogène et les métaux alcalins, M étant au moins en partie un atome d'hydrogène ;
- Z représente Al, Ga, Fe, B, In, Cr, Sc, Co, Ni, Be, Zn, Cu, Sb, As, V ;
- n représente 2, 3 ou 5 selon la valence de l'élément Z ;
- m représente un nombre supérieur ou égal à 20 ;
- x représente un nombre de 6 à 12.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les zéolites modifiées de type ZSM-5 et ZSM-11 qui sont utilisées dans le procédé de l'invention sont celles pour lesquelles le symbole X ou le symbole Z représente des éléments trivalents ou divalents indiqués dans la revendication 1, respectivement seuls ou associés entre eux ou associés aux éléments Sb, As et/ou V.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les zéolites modifiées de type ZSM-5 et ZSM-11 sont obtenues en traitant les zéolites de type ZSM-5 et ZSM-11, dans la formule desquelles les cations M sont uniquement des métaux alcalins ou des ions tétraalkylammonium, par un acide organique ou inorganique.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise un acide inorganique choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide perchlorique et l'acide phosphorique.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise un acide organique choisi parmi les acides halosulfoniques, les acides halométhanesulfoniques, les acides halocarboxyliques.

6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'acidification de la zéolite de type ZSM-5 ou ZSM-11 se fait par passage de 10 cm^3 à 100 cm^3 d'acide, présentant une normalité de 0,1 N à 2 N, par gramme de zéolite.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'acidification de la zéolite de type ZSM-5 ou ZSM-11 est réalisée en une seule étape.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans les formules (II) et (III) des zéolites de type ZSM-5 et ZSM-11 modifiées, le cation M qui ne représente pas l'hydrogène est le sodium.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les zéolites modifiées de type ZSM-5 et ZSM-11

sont obtenues par échange de tout ou partie des métaux alcalins à l'aide d'une solution d'un sel inorganique d'ammonium, suivie d'un traitement thermique de quelques heures à des températures de 300°C à 800°C, dans un courant d'air sec afin de créer des sites H⁺.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise les zéolites de types ZSM-5 de formule (II) et de type ZSM-11 de formule (III) dans lesquelles le rapport $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_n$ ou $\text{SiO}_2/\text{Z}_2\text{O}_n$ est compris entre 20 et 500.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise les zéolites de types ZSM-5 de formule (II) et de type ZSM-11 de formule (III) dans lesquelles le rapport $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_n$ ou $\text{SiO}_2/\text{Z}_2\text{O}_n$ est compris entre 40 et 300.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les zéolites de type ZSM-5 et ZSM-11 modifiées sont traitées à une température de 300°C à 800°C, pendant quelques heures, dans un courant de gaz inerte sec.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le traitement thermique est poursuivi pendant quelques heures à une température de 300°C à 800°C, mais sous courant d'air sec.

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de formule (I) est choisi parmi le fluorobenzène, le phénol, le benzène, le toluène, l'orthocrésol, le métacrésol, le paracrésol, l'anisole, le bromobenzène, le chlorobenzène, l'orthochlorophénol, le parachlorophénol.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de formule (I) est choisi parmi le fluorobenzène, le phénol et le benzène.

16. Procédé selon l'une des revendication 1 à 15, caractérisé en ce que le composé de formule (I) est introduit en mélange avec le protoxyde d'azote selon un rapport molaire du protoxyde d'azote par rapport au composé de formule (I) compris entre 1 et 10.

17. Procédé selon la revendication 1, dans lequel représente R_1 un groupement OH.

18. Procédé selon la revendication 1, dans lequel représente R_1 un atome de brome.

19. Procédé selon la revendication 1, dans lequel représente R_1 un atome de chlore.

20. Procédé selon la revendication 1, dans lequel représente R_1 un atome de fluor.

21. Procédé selon la revendication 1, dans lequel représente R_1 un atome d'hydrogène.

22. Procédé selon la revendication 1, dans lequel représente R_1 un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone.

23. Procédé selon la revendication 1, dans lequel représente R_1 un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone.

24. Procédé selon la revendication 1, dans lequel

représente R_2 un atome d'hydrogène.

25. Procédé selon la revendication 1, dans lequel représente R_2 un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone.

26. Procédé selon la revendication 1, dans lequel R_2 représente un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone.

27. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-5 et X représente Ga.

28. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-5 et X représente Fe.

29. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-5 et X représente B.

30. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-5 et X représente In.

31. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-5 et X représente Cr.

32. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-5 et X représente Sc.

33. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-5 et X représente Co.

34. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-5 et X représente Ni.

35. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-5 et X représente Be.

36. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-5 et X représente Zn.

37. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-5 et X représente Cu.

38. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-5 et X représente Sb.

39. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-5 et X représente As.

40. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-5 et X représente V.

41. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente Al.

42. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente Ga.

43. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente Fe.

44. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente B.

45. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente In.

46. Procédé selon la revendication 1, dans lequel

les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente Cr.

47. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente Sc.

48. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente Co.

49. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente Ni.

50. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente Be.

51. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente Zn.

52. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente Cu.

53. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente Sb.

54. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente As.

55. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les zéolites sont du type ZSM-11 et Z représente V.

56. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise un acide organique choisi qui est l'acide chlorosulfonique.

57. Procédé selon la revendication 3, caractérisé

en ce que l'on utilise un acide organique choisi qui est l'acide fluorosulfonique.

58. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise un acide organique choisi qui est l'acide trifluorométhanesulfonique.

59. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise un acide organique choisi qui est l'acide trichloroacétique.

60. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise un acide organique choisi qui est l'acide dichloroacétique.

61. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise un acide organique choisi qui est l'acide monochloroacétique.

62. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise un acide organique choisi qui est trifluoroacétique.

63. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise un acide organique choisi qui est l'acide difluoroacétique.

64. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise un acide organique choisi qui est l'acide monofluoroacétique.

65. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise un acide organique choisi qui est l'acide monobromoacétique.

66. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'acidification de la zéolite de type ZSM-5 ou ZSM-11 est réalisée en plusieurs étapes successives.

67. Procédé selon la revendication 12, dans lequel la température est de 400 à 700°C.

68. Procédé selon la revendication 13, dans lequel la température est de 400° à 700°C.

69. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le gaz inerte sec est l'azote.