

(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  
3 janvier 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/00588 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C07C 51/31, 55/02, 55/14, B01J 23/84, 23/86, 23/889

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/01976

(22) Date de dépôt international : 22 juin 2001 (22.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/08323 28 juin 2000 (28.06.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
**RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES** [FR/FR];  
Avenue Ramboz, Boîte postale 103, F-69192 Saint-Fons  
(FR).

(71) Déposant et

(72) Inventeur : **FACHE, Eric** [FR/FR]; 33 A, chemin des Pe-  
tites Brosses, F-69300 Caluire et Cuire (FR).

(74) Mandataire : **ESSON, Jean-Pierre**; Rhodia Service, Di-  
rection de la Propriété Industrielle, CRL, Boîte postale 62,  
F-69192 Saint-Fons (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR OXIDISING HYDROCARBONS, ALCOHOLS AND/OR KETONES

(54) Titre : PROCEDE D'OXYDATION D'HYDROCARBURES, D'ALCOOLS ET/OU DE CETONES

(57) Abstract: The invention concerns a method for oxidising with oxygen or an oxygen-containing gas, hydrocarbons into corresponding carboxylic acids, alcohols and/or ketones or alcohols and/or ketones into corresponding carboxylic acids. More precisely the invention concerns a method for oxidising hydrocarbon, alcohol and/or ketone using oxygen or an oxygen-containing gas, in liquid phase and in the presence of a catalyst dissolved in a reaction medium. The invention is characterised in that the catalyst comprises a soluble manganese and/or cobalt compound, at least a soluble chromium compound and at least a soluble iron compound.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'oxydation par l'oxygène ou un gaz en contenant, d'hydrocarbures en acides carboxyliques, alcools et/ou cétones correspondants ou d'alcools et/ou de cétones en acides carboxyliques correspondants. Elle consiste plus précisément en un procédé d'oxydation d'hydrocarbure, d'alcool et/ou de cétone, à l'aide d'oxygène ou d'un gaz en contenant, en phase liquide et en présence d'un catalyseur dissous dans le milieu réactionnel, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un composé soluble du manganèse et/ou du cobalt, au moins un composé soluble du chrome et au moins un composé soluble du fer.



WO 02/00588 A1

**PROCEDE D'OXYDATION D'HYDROCARBURES, D'ALCOOLS ET/OU DE CETONES**

La présente invention concerne l'oxydation par l'oxygène ou un gaz en contenant, d'hydrocarbures en acides carboxyliques, alcools et/ou cétones correspondants ou  
5 d'alcools et/ou de cétones en acides carboxyliques correspondants.

L'oxydation directe par l'oxygène des hydrocarbures, plus particulièrement des cycloalcanes, en présence d'un catalyseur, est un procédé qui a été étudié depuis longtemps. En effet, il y aurait des avantages évidents à éviter l'emploi d'un oxydant comme l'acide nitrique, utilisé dans une des étapes des procédés industriels actuels,  
10 ce qui épargnerait le traitement des oxydes d'azote générés.

Dans les nombreuses variantes d'un tel procédé d'oxydation catalytique par l'oxygène, le cobalt est le catalyseur le plus fréquemment préconisé.

Ainsi le brevet américain US-A-2 223 493, publié en décembre 1940, décrit l'oxydation d'hydrocarbures cycliques en diacides correspondants, en phase liquide  
15 comportant généralement de l'acide acétique, à une température d'au moins 60°C, à l'aide d'un gaz contenant de l'oxygène et en présence d'un catalyseur d'oxydation tel qu'un composé du cobalt.

Le brevet américain US-A-4 902 827, publié en février 1990, décrit un perfectionnement à l'oxydation par l'air du cyclohexane en acide adipique, en phase  
20 liquide comportant l'acide acétique, à une température de 80°C à 160°C et en présence d'un catalyseur d'oxydation comprenant un composé soluble du cobalt et un composé soluble du zirconium et/ou de l'hafnium.

Plus récemment, il a été préconisé dans le brevet EP-A-0 694 333 de mettre en œuvre dans le cadre de l'oxydation des hydrocarbures par l'oxygène, un catalyseur  
25 comprenant un sel cobaltique et un sel ferrique.

Il a également été préconisé dans le brevet EP0870751 d'utiliser un catalyseur comprenant un sel cobaltique et un sel de chrome pour améliorer la sélectivité.

Comme autre catalyseur usuel de cette réaction d'oxydation, on peut citer le manganèse.

Pour des raisons économiques et également pour faciliter la purification des produits obtenus, il est préférable de travailler avec la concentration en catalyseur la plus  
30 faible possible. Ainsi, le manganèse est un catalyseur intéressant dans les procédés d'oxydation du cyclohexane.

Il s'avère néanmoins que si les sélectivités obtenues avec les systèmes catalytiques utilisés dans les procédés antérieurs décrits ci-dessus sont acceptables, la  
35 productivité de ceux-ci doit être encore améliorée pour permettre une exploitation industrielle d'une telle réaction.

C'est ce que se propose de réaliser la présente invention. Elle consiste plus précisément en un procédé d'oxydation d'hydrocarbure, d'alcool et/ou de cétone à l'aide d'oxygène ou d'un gaz en contenant, en phase liquide et en présence d'un catalyseur dissous dans le milieu réactionnel, caractérisé en ce que le catalyseur comprend au moins un composé soluble du manganèse et/ou du cobalt, au moins un composé soluble du chrome et au moins un composé soluble du fer.

Les hydrocarbures qui sont utilisés comme substrats de départ dans le procédé de l'invention sont plus particulièrement les alcanes, les cycloalcanes, les hydrocarbures alkyl-aromatiques, les alcènes et les cycloalcènes ayant de 3 à 20 atomes de carbone.

Parmi ces hydrocarbures, les cycloalcanes, notamment ceux qui ont un cycle ayant de 5 à 12 atomes de carbone, sont certainement les plus importants, car leur oxydation conduit aux diacides carboxyliques ou aux cycloalcanols et cycloalcanones intermédiaires.

L'hydrocarbure le plus intéressant est le cyclohexane dont l'oxydation conduit à l'acide adipique, l'un des composés de base du polyamide 6-6, mais peut aussi fournir la cyclohexanone conduisant au caprolactame et donc au polyamide 6.

Le présent procédé peut également être utilisé pour l'oxydation des alcools ou cétones intermédiaires, notamment les cycloalcanols et cyclohexanones ayant de 5 à 12 atomes de carbone, pour préparer les diacides carboxyliques correspondants.

Dans ce qui suit, le procédé sera plus particulièrement décrit pour l'oxydation des hydrocarbures, essentiellement des cycloalcanes, et de manière privilégiée pour l'oxydation du cyclohexane.

Le système catalytique comprenant des composés du manganèse et/ou du cobalt, du chrome et du fer permet de préparer directement l'acide adipique avec une bonne sélectivité et une productivité améliorée, lorsque l'on réalise l'oxydation du cyclohexane. Ces propriétés catalytiques sont évidemment très avantageuses pour une exploitation industrielle de cette réaction d'oxydation.

Le système catalytique comprend soit au moins un composé du manganèse soluble dans le milieu réactionnel, choisi par exemple de manière non limitative parmi le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le nitrate de manganèse et les carboxylates de manganèse comme l'acétate de manganèse tétrahydraté, le propionate de manganèse, l'adipate de manganèse, le glutarate de manganèse, le succinate de manganèse, soit au moins un composé du cobalt soluble dans le milieu réactionnel, choisi par exemple de manière non limitative parmi le chlorure de cobalt, le bromure de cobalt, le nitrate de cobalt et les carboxylates de cobalt comme l'acétate de cobalt tétrahydraté, le propionate de cobalt, l'adipate de cobalt, le glutarate de cobalt, le succinate de cobalt.

Le catalyseur comprend également au moins un composé du chrome soluble dans le milieu réactionnel, choisi par exemple de manière non limitative parmi le chlorure de chrome, le bromure de chrome, le nitrate de chrome et les carboxylates de chrome comme l'acétate de chrome, le propionate de chrome, l'adipate de chrome, le glutarate de chrome, le succinate de chrome, des sels minéraux ou organiques de l'acide chromique.

Le catalyseur comprend également au moins un composé du fer soluble dans le milieu réactionnel, choisi par exemple de manière non limitative parmi les halogénures de fer, le nitrate de fer, les carboxylates de fer comme l'acétate, propionate, succinate, glutarate, adipate, les chélates de fer comme les acétylacétonates de fer.

Enfin, Le catalyseur peut comprendre également au moins un composé du zirconium et/ou de l'hafnium soluble dans le milieu réactionnel, choisi par exemple de manière non limitative parmi le chlorure de zirconium, le bromure de zirconium, le nitrate de zirconium et les carboxylates de zirconium comme l'acétate de zirconium, le propionate de zirconium, l'adipate de zirconium, le glutarate de zirconium, le succinate de zirconium et le chlorure d'hafnium, le bromure d'hafnium, le nitrate d'hafnium et les carboxylates d'hafnium comme l'acétate d'hafnium, le propionate d'hafnium, l'adipate d'hafnium, le glutarate d'hafnium, le succinate d'hafnium.

Les rapports molaires entre le manganèse et/ou le cobalt, le chrome et le fer dans le système catalytique peuvent varier dans de larges limites. On peut ainsi mettre en œuvre des rapports molaires Mn et/ou Co / Cr / Fe compris avantageusement entre 1/0,00001/0,0001 à 1/100/100, préférentiellement entre 1/0,001/0,01 à 1/10/10.

La quantité de zirconium ou d'hafnium quand ils sont présents, peut varier dans des rapports molaires par rapport au manganèse ou au cobalt, semblables à ceux indiqués ci-dessus pour le chrome.

Le catalyseur peut être obtenu in situ en chargeant les composés du manganèse et/ou du cobalt, du chrome, du fer et éventuellement, du zirconium ou de l'hafnium dans le milieu réactionnel. Il peut également être préparé extemporanément par mélange desdits composés dans les proportions nécessaires pour obtenir les rapports molaires Mn et/ou Co/Cr/Fe et éventuellement Zr et/ou Hf souhaités. De préférence ce mélange est réalisé en utilisant un solvant, avantageusement un solvant de même nature que celui utilisé pour la réaction d'oxydation ou directement dans ce solvant.

La quantité de catalyseur, exprimée en pourcentage pondéral d'éléments métalliques (manganèse, cobalt, chrome, fer et éventuellement, zirconium ou hafnium) par rapport au mélange réactionnel, se situe généralement entre 0,0001 et 5 %, avantageusement entre 0,001 et 2 %, sans que ces valeurs soient critiques. Il s'agit cependant d'avoir une activité suffisante sans toutefois utiliser des quantités trop

importantes. En effet, le catalyseur devra être séparé du milieu réactionnel final et recyclé.

Il est avantageux de mettre en œuvre également un composé initiateur de la réaction d'oxydation. Les initiateurs sont souvent des hydroperoxydes, par exemple  
5 l'hydroperoxyde de cyclohexyle ou l'hydroperoxyde de tertiobutyle. Ce sont également des cétones ou des aldéhydes, par exemple la cyclohexanone qui est l'un des composés formés lors de l'oxydation du cyclohexane ou l'acétaldéhyde. Généralement l'initiateur représente de 0,01 % à 20 % en poids du poids du mélange réactionnel mis en œuvre, sans que ces proportions aient une valeur critique. L'initiateur est surtout utile lors du  
10 démarrage de l'oxydation et lorsque l'on réalise l'oxydation du cyclohexane à une température inférieure à 120°C. Il peut être introduit dès le début de la réaction.

Le milieu réactionnel liquide contient préférentiellement un solvant au moins partiel de l'acide carboxylique et/ou de l'alcool et/ou de la cétone dont la préparation est visée par la mise en œuvre du procédé de l'invention. Ce solvant peut être de nature très  
15 variée dans la mesure où il n'est pas sensiblement oxydable dans les conditions réactionnelles. Il peut être notamment choisi parmi les solvants protiques polaires et les solvants aprotiques polaires. Comme solvants protiques polaires, on peut citer par exemple les acides carboxyliques ne possédant que des atomes d'hydrogène primaires ou secondaires, en particulier les acides aliphatiques ayant de 2 à 9 atomes de carbone, les acides perfluoroalkylcarboxyliques tel que l'acide trifluoroacétique, les alcools tels que  
20 le tertiobutanol. Comme solvants aprotiques polaires, on peut citer par exemple les esters d'alkyle inférieur (= radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone) d'acides carboxyliques, en particulier des acides carboxyliques aliphatiques ayant de 2 à 9 atomes de carbone ou des acides perfluoroalkylcarboxyliques, la tétraméthylène sulfone (ou sulfolane), l'acétonitrile, les hydrocarbures halogénés tel que le dichlorométhane, les  
25 cétones telles que l'acétone.

L'acide acétique est utilisé de préférence comme solvant de la réaction d'oxydation du cyclohexane. Il est commode de mettre en œuvre un catalyseur dont les constituants manganèse et chrome soient sous la forme de composés dérivant de l'acide  
30 carboxylique utilisé comme solvant, dans la mesure où lesdits composés sont solubles dans le milieu réactionnel. Les acétates de manganèse, de chrome et de fer sont donc utilisés de préférence, notamment pour cette raison.

Le solvant, tel que défini précédemment, représente généralement de 1 % à 99 % en poids du milieu réactionnel, de préférence de 10 % à 90 % et encore plus  
35 préférentiellement de 20 % à 80 %.

L'oxydation peut également être mise en œuvre en présence d'eau introduite dès le stade initial du procédé.

La température à laquelle est réalisée la réaction d'oxydation est variable, notamment selon le substrat mis en œuvre. Elle est généralement comprise entre 50°C et 200°C et de préférence entre 80 °C et 140°C.

La pression n'est pas un paramètre critique du procédé. Elle peut être inférieure, 5 égale ou supérieure à la pression atmosphérique. Généralement elle se situera entre 0,1 MPa (1 bar) et 20 MPa (200 bar), sans que ces valeurs soient impératives.

On peut utiliser de l'oxygène pur, de l'air, de l'air enrichi ou appauvri en oxygène ou encore de l'oxygène dilué par un gaz inerte.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

10

### EXEMPLE 1

Dans un autoclave de 1,5 l en titane, muni de moyens de chauffage par collier chauffant, de moyens de refroidissement, d'une turbine et de moyens d'introduction et de 15 soutirage de gaz et de régulation de pression, préalablement purgé avec de l'azote, on charge :

- 292,5 g de cyclohexane
- 357 g d'acide acétique
- 3,4 g de cyclohexanone
- 20 - 4,16 g (16,7 mmol de Co) d'acétate de Cobalt tétrahydraté
- 0,162 g (0,74 mmol de Cr) d'acétate de chrome bis hydraté
- 1,183 g (3,2 mmol de Fe) d'acétyl acétonate de fer
- 0,8 g d'eau

Après fermeture du réacteur, on agite à 1000 tours par minute, on crée une 25 pression d'azote de 20 bar à 20°C et on chauffe. La température atteint 105°C dans la masse en 20 min. L'azote est remplacé par de l'air à 5 % d'oxygène sous une pression de 20 bar. Le débit normal gazeux de l'air est de 250 l/h. Après une brève période de l'ordre de quelques minutes sans consommation d'oxygène, la température s'élève de quelques degrés et une consommation d'oxygène est observée. La teneur en oxygène 30 dans l'air est progressivement augmentée jusqu'à la valeur de 21 %. La concentration en oxygène dans le gaz sortant du réacteur reste inférieure à 5 %.

Après 76 minutes de réaction, 52,8 normal litres d'oxygène ont été consommés, correspondant à un taux de conversion du cyclohexane d'environ 20 %.

Après arrêt du balayage d'air et refroidissement à une température de 70°C, le 35 mélange réactionnel est analysé pour déterminer le taux de conversion et la sélectivité. Ces analyses sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse (par sélectivité-ST-on entend le rapport molaire exprimé en pour cent du nombre de moles dosées d'une

espèce par rapport au nombre de moles théorique de l'espèce calculé à partir du nombre de moles de cyclohexane effectivement transformé) :

On obtient les résultats suivants :

	- taux de transformation (TT) du cyclohexane :	20,7 %
5	- ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :	6,3 %
	- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé :	4,9 %
	- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé :	67,1 %
	- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :	78,3 %
10	- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés :	85,9 %

### EXEMPLE 2 COMPARATIF

On répète l'exemple 1 dans le même appareillage et dans les mêmes conditions  
15 opératoires, avec la charge de réactifs suivante :

- 292,5 g de cyclohexane
- 357 g d'acide acétique
- 3,4 g de cyclohexanone
- 4,0 (16,2 mmol de Co) d'acétate de Cobalt tétrahydraté
- 20 - 0,157 g (0,64 mmol de Cr) d'acétate de chrome bis hydraté
- 0,6 g d'eau

. Le temps de réaction est de 95 minutes au lieu de 76 minutes dans l'exemple 1, pour un  
taux de transformation équivalent.

On obtient les résultats suivants :

25	- taux de transformation (TT) du cyclohexane :	21,1 %
	- ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :	5,1 %
	- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé :	3,4 %
	- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé :	70,9 %
	- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :	79,4 %
30	- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés :	85,7 %

Cet essai montre clairement l'influence du fer sur l'activité du catalyseur. En effet, pour  
obtenir un taux de transformation semblable du cyclohexane, le temps de réaction a été  
35 diminué de 25 % dans l'exemple 1, en conservant une sélectivité en acide adipique  
équivalente.

EXEMPLE 3 COMPARATIF

On répète l'exemple 1 dans le même appareillage et dans les mêmes conditions opératoires, mais en ajoutant la charge suivante :

- 5           - 292,5 g de cyclohexane  
          - 357 g d'acide acétique  
          - 3,4 g de cyclohexanone  
          - 4,17 g (16,7 mmol de Co) d'acétate de Cobalt tétrahydraté  
          - 0,8 g d'eau

10 Le temps de réaction est de 75 minutes.

Les résultats obtenus sont :

- |  |        |
|--|--------|
| - taux de transformation (TT) du cyclohexane :   | 20,3 % |
| - ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :                                     | 11,6 % |
| - ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé :                                    | 4,5 %  |
| 15 - ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé :                                | 61,9 % |
| - ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol<br>par rapport au cyclohexane transformé : | 78,2 % |
| - rapport molaire acide adipique/total des diacides formés :                                     | 85,4 % |

20 Cet essai montre, en comparaison avec l'exemple 1, l'effet positif de la présence du fer et du chrome sur la sélectivité et la productivité du catalyseur

EXEMPLE 4

25 On répète l'exemple 1 dans le même appareillage et dans les mêmes conditions opératoires, mais en chargeant dans le réacteur les composés suivants :

- 292,5 g de cyclohexane  
          - 357 g d'acide acétique  
          - 3,4 g de cyclohexanone  
30       - 4,13 g (16,6 mmol de Co) d'acétate de Cobalt tétrahydraté  
          - 0,2325 g (1,06 mmol de Cr) d'acétate de chrome bis hydraté  
          - 1,086 g (3,1 mmol de Fe) d'acétyl acétonate de fer  
          - 0,8 g d'eau

Le temps de la réaction est de 73 minutes.

35 On obtient les résultats suivants :

- |   |        |
|---|--------|
| - taux de transformation (TT) du cyclohexane :                | 20,3 % |
| - ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :  | 9,8 %  |
| - ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé : | 2,5 %  |

- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé :	68,8 %
- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :	78,3 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés :	85,3 %

5

EXEMPLE 5 COMPARATIF

On répète l'exemple 1 dans le même appareillage et dans les mêmes conditions opératoires, mais en chargeant dans le réacteur les composés suivants :

- 10       - 292,5 g de cyclohexane  
           - 357 g d'acide acétique  
           - 3,4 g de cyclohexanone  
           - 4,0 g (16,1 mmol de Co) d'acétate de Cobalt tétrahydraté  
           - 0,309 g (1,25 mmol de Cr) d'acétate de chrome bis hydraté  
 15       - 0,6 g d'eau

Le temps d'induction de la réaction est de 50 minutes et le temps de la réaction est de 160 minutes.

On obtient les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) du cyclohexane :	17 %
20   - ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :	4,6 %
- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé :	1,7 %
- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé :	74,3 %
- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :	77,2 %
25   - rapport molaire acide adipique/total des diacides formés :	83,4 %

Cet essai pris en comparaison avec l'exemple 4 montre clairement l'effet positif sur la productivité de l'association du fer avec le chrome, sans affecter significativement la sélectivité.

30

EXEMPLE 6

Dans un autoclave de 1,5 l en titane, muni de moyens de chauffage par collier chauffant, de moyens de refroidissement, d'une turbine et de moyens d'introduction et de  
 35   soutirage de gaz et de régulation de pression, préalablement purgé avec de l'azote, on charge :

- 292,5 g de cyclohexane  
 - 357 g d'acide acétique

- 3,67g de cyclohexanone
- 4,13 g (16,6 mmol de Co) d'acétate de Cobalt tétrahydraté
- 0,1595 g (0,73 mmol de Cr) d'acétate de chrome bis hydraté
- 1,0895 g (3,1 mmol de Fe) d'acétyl acétonate de fer
- 5 - 0,8 g d'eau

Après fermeture du réacteur, on agite à 1000 tours par minute. On crée une pression d'azote de 20 bar à 20°C et on chauffe. La température atteint 105°C dans la masse en 20 min. L'azote est remplacé par de l'air à 5 % d'oxygène sous une pression de 20 bar. Le débit normal gazeux de l'air est de 250 l/h. Après une brève période de l'ordre de quelques minutes sans consommation d'oxygène, la température s'élève de quelques degrés et une consommation d'oxygène est observée. La teneur en oxygène dans l'air est progressivement augmenté jusqu'à la valeur de 21 %. La concentration en oxygène dans le gaz sortant du réacteur reste inférieure à 5 %.

Quand 50 normal litres d'oxygène ont été consommés, correspondant à un taux de conversion du cyclohexane d'environ 20 %, on commence l'injection en continu dans la phase liquide d'une solution d'acide acétique contenant 1,1 % en poids d'acétate de cobalt tétrahydraté, 0,043 % en poids d'acétate de chrome bis hydraté et 0,3% en poids d'acétyl acétonate de fer à un débit de 3,9 ml/min et une injection de 4,3 ml/min de cyclohexane.

20 La consommation d'oxygène pendant la période d'injection est de 0,6 l/min.

Après arrêt du balayage d'air et arrêt des injections de réactifs, le mélange est refroidi à une température de 70°C. Le mélange réactionnel est analysé pour déterminer les différents taux de conversion et la sélectivité. Ces analyses sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse.

25

On obtient les résultats suivants :

- |  |        |
|--|--------|
| - taux de transformation (TT) du cyclohexane :   | 19,6 % |
| - ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :                                     | 6,5 %  |
| - ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé :                                    | 6,0 %  |
| 30 - ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé :                                | 65,3 % |
| - ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol<br>par rapport au cyclohexane transformé : | 77,8 % |
| - rapport molaire acide adipique/total des diacides formés :                                     | 85,1 % |

35 La productivité du catalyseur est de 60,7 g d'acide adipique produit par litre et heure.

EXEMPLE 7 COMPARATIF

On répète l'exemple 6 dans le même appareillage et dans les mêmes conditions opératoires, mais en supprimant uniquement le fer dans la charge initiale et dans la solution injectée.

La consommation d'oxygène pendant la période d'injection est de 0,44 l/min.

On obtient les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) du cyclohexane :	18,2 %
- ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :	5,1 %
- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé :	4,8 %
- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé :	69,5 %
- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :	79,4 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés :	85,0 %.

La productivité du catalyseur est de 47,5 g d'acide adipique par litre et heure.

EXEMPLE 8 COMPARATIF

On répète l'exemple 7 dans le même appareillage et dans les mêmes conditions opératoires, mais en supprimant le fer et le chrome dans la charge initiale et dans la solution injectée.

La consommation d'oxygène pendant la période d'injection est de 0,55 l/min.

On obtient les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) du cyclohexane :	18,5 %
- ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :	10,8 %
- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé :	5,8 %
- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé :	61,6 %
- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :	78,2 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés :	84,0 %

La productivité du catalyseur est de 56,5 g d'acide adipique par litre et heure.

Exemple 9 comparatif

Dans un autoclave de 125 ml en titane, muni de moyens de chauffage par collier chauffant, d'une turbine et de moyens d'introduction de gaz et de régulation de pression, on charge :

- 5           - 21,25 g (253 mmol) de cyclohexane  
              - 27,35 g d'acide acétique  
              - 0,26 g (2,65 mmol) de cyclohexanone  
              - 0,0357 g (0,146 mmol de Mn) d'acétate de manganèse tétrahydraté  
              - 0,011 g d'acétate de chrome bis hydraté(0,04 mmol de Cr).

10           Après fermeture du réacteur, on agite à 1000 tours par minute, on crée une pression d'air (100 bar à 20°C) et on chauffe. La température atteint 105°C dans la masse en 10 min et on maintient cette température pendant encore 150 min.

Après refroidissement et dépressurisation, le mélange réactionnel est constitué de deux phases liquides que l'on homogénéise par addition d'acide acétique.

15           Le mélange homogène ainsi obtenu est dosé par chromatographie en phase gazeuse.

On obtient les résultats suivants :

- |    |  |        |
|----|--|--------|
|    | - taux de transformation (TT) du cyclohexane :   | 14,9 % |
|    | - ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :                                     | 19,4 % |
| 20 | - ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé :                                    | 0,0 %  |
|    | - ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé :                                   | 50 %   |
|    | - ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol<br>par rapport au cyclohexane transformé : | 69,4 % |
|    | - rapport molaire acide adipique/total des diacides formés :                                     | 77,6 % |

25

Exemple 10

L'exemple 9 est répété mais en utilisant comme système catalytique le système de composition suivante :

- 30           - 0,3107 g (1,247 mmol de Co) d'acétate de Cobalt tétrahydraté  
              - 0,0119 g (0,012 mmol de Cr) d'acétate de chrome bis hydraté  
              - 0,0861 g (0,244 mmol de Fe) d'acétyl acétonate de fer  
              - 0,0525 g (0,149 mmol de Mn) d'acétylacétonate de manganèse (III)

Le mélange est maintenu à 105°C pendant 45 minutes.

On obtient les résultats suivants :

- |    |  |        |
|----|--|--------|
| 35 | - taux de transformation (TT) du cyclohexane :                 | 12,1 % |
|    | - ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé :   | 9,5 %  |
|    | - ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé :  | 8,1 %  |
|    | - ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé : | 67 %   |

- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol  
par rapport au cyclohexane transformé : 85,6 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés : 85,5 %

5 Exemple 11

L'exemple 10 est répété mais en utilisant comme système catalytique le système de composition suivante :

- 10 - 0,3135 g (1,258 mmol de Co) d'acétate de Cobalt tétrahydraté
- 0,0114 g (0,0113 mmol de Cr) d'acétate de chrome bis hydraté
- 0,0828 g (0,234 mmol de Fe) d'acétyl acétonate de fer
- 0,0522 g (0,148 mmol de Mn) d'acétylacétonate de manganèse (III)
- 0,0059 g (0,0121 mmol de Zr) d'acétylacétonate de zirconium

15 On obtient les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) du cyclohexane : 11,7 %
- ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 8,8 %
- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé : 9,4 %
- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé : 67,4 %
- 20 - ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol  
par rapport au cyclohexane transformé : 85,6 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés : 85,7 %

## REVENDICATIONS

1) - Procédé d'oxydation d'hydrocarbures, d'alcools et/ou de cétones en acide carboxylique, à l'aide d'oxygène ou d'un gaz en contenant, en phase liquide dans un solvant choisi parmi les solvants protiques polaires et les solvants aprotiques polaires et en présence d'un catalyseur dissous dans le milieu réactionnel, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un composé soluble du manganèse et/ou du cobalt, un composé soluble du chrome, et un composé soluble du fer.

2) - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrocarbure utilisé comme substrat de départ est choisi parmi les cycloalcanes qui ont un cycle ayant de 5 à 12 atomes de carbone, et est de préférence le cyclohexane.

3) - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcool et/ou la cétone utilisés comme substrat de départ sont choisis parmi les cycloalcanols et cycloalcanones qui ont un cycle ayant de 5 à 12 atomes de carbone, et sont de préférence le cyclohexanol et/ou la cyclohexanone.

4) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur comprend au moins un composé du manganèse soluble dans le milieu réactionnel, choisi parmi le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le nitrate de manganèse et les carboxylates de manganèse comme l'acétate de manganèse tétrahydraté, le propionate de manganèse, l'adipate de manganèse, le glutarate de manganèse, le succinate de manganèse.

5) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur comprend au moins un composé du cobalt soluble dans le milieu réactionnel, choisi parmi le chlorure de cobalt, le bromure de cobalt, le nitrate de cobalt et les carboxylates de cobalt comme l'acétate de cobalt, le propionate de cobalt, l'adipate de cobalt, le glutarate de cobalt, le succinate de cobalt.

6) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur comprend au moins un composé du chrome soluble dans le milieu réactionnel, choisi parmi le chlorure de chrome, le bromure de chrome, le nitrate de chrome et les carboxylates de chrome comme l'acétate de chrome, le propionate de chrome, l'adipate de chrome, le glutarate de chrome, le succinate de chrome, les sels minéraux ou organiques de l'acide chromique.

7) -Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le catalyseur comprend au moins un composé du fer soluble dans le milieu réactionnel, choisi parmi le chlorure de fer, le bromure de fer, le nitrate de fer et les carboxylates de fer comme l'acétate de fer, le propionate de fer, l'adipate de fer, le glutarate de fer, le succinate de fer.

8) – Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un composé soluble du zirconium ou d'hafnium

9) - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé soluble du zirconium dans le milieu réactionnel est choisi parmi le chlorure de zirconium, le bromure de zirconium, le nitrate de zirconium et les carboxylates de zirconium comme l'acétate de zirconium, le propionate de zirconium, l'adipate de zirconium, le glutarate de zirconium, le succinate de zirconium.

10) - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé soluble du hafnium dans le milieu réactionnel est choisi parmi le chlorure d'hafnium, le bromure d'hafnium, le nitrate d'hafnium et les carboxylates d'hafnium comme l'acétate d'hafnium, le propionate d'hafnium, l'adipate d'hafnium, le glutarate d'hafnium, le succinate d'hafnium.

11) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les rapports molaires entre le chrome, le manganèse ou le cobalt, le chrome et le fer est compris  $1/0,00001/0,0001$  et  $1/100/100$ .

12) - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les rapports molaires entre le chrome, le manganèse ou le cobalt, le chrome et le fer est compris  $1/0,001/0,001$  et  $1/10/10$ .

13) - Procédé selon l'une des revendications 6 à 12, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur, exprimée en pourcentage pondéral d'éléments métalliques par rapport au mélange réactionnel, se situe entre 0,0001 et 5 %, de préférence entre 0,001 et 2 %.

14) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le milieu réactionnel liquide contient un solvant choisi parmi les acides carboxyliques aliphatiques ayant de 2 à 9 atomes de carbone, les acides perfluoroalkylcarboxyliques,

les alcools, les hydrocarbures halogénés, les cétones, les esters d'alkyle inférieur d'acides carboxyliques, de préférence des acides carboxyliques aliphatiques ayant de 2 à 9 atomes de carbone ou des acides perfluoroalkylcarboxyliques, la tétraméthylène sulfone (ou sulfolane), l'acétonitrile.

5

15) – Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le solvant utilisé est l'acide acétique.

10 16) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le solvant représente de 1 % à 99 % en poids du milieu réactionnel, de préférence de 10 % à 90.

15 17) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la température à laquelle est réalisée la réaction d'oxydation est comprise entre 50°C et 200°C et de préférence entre 80 °C et 140°C.

18) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que la pression à laquelle est réalisée la réaction d'oxydation est comprise entre 0,1 MPa (1 bar) et 20 MPa (200 bar).

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/01976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C51/31 C07C55/02 C07C55/14 B01J23/84 B01J23/86  
B01J23/889

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)

IPC 7 C07C B01J

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 775 685 A (RHONE POULENC FIBRES) 10 September 1999 (1999-09-10) page 2, line 21-31 page 3, line 1-4 examples 1,2 claims 1,3,4,6	1-10, 13-18
Y	EP 0 784 045 A (COUNCIL SCIENT IND RES) 16 July 1997 (1997-07-16) column 1, line 57 -column 4, line 43 claims 1-14	1-10, 13-18
Y	WO 00 15598 A (COSTANTINI MICHEL ;MARIN GILBERT (FR); FACHE ERIC (FR); RHONE POUL) 23 March 2000 (2000-03-23) page 3, line 7-33 claims 3-11	1-10, 13-18
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document 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

28 November 2001

Date of mailing of the international search report

06/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01976

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 870 751 A (RHONE POULENC FIBRES) 14 October 1998 (1998-10-14) cited in the application page 3, line 34 -page 4, line 45 claims 1-3,13 -----	1-7, 13-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 01/01976

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2775685	A	10-09-1999	FR 2775685 A1 10-09-1999
			BR 9908395 A 31-10-2000
			CN 1291971 T 18-04-2001
			EP 1060157 A1 20-12-2000
			WO 9944980 A1 10-09-1999
			PL 342734 A1 02-07-2001
			SK 13112000 A3 12-02-2001
EP 0784045	A	16-07-1997	EP 0784045 A1 16-07-1997
			DE 69609940 D1 28-09-2000
			DE 69609940 T2 01-03-2001
			ES 2150069 T3 16-11-2000
WO 0015598	A	23-03-2000	FR 2784099 A1 07-04-2000
			EP 1114019 A1 11-07-2001
			WO 0015598 A1 23-03-2000
EP 0870751	A	14-10-1998	FR 2761984 A1 16-10-1998
			BR 9801026 A 08-02-2000
			CA 2232520 A1 10-10-1998
			CN 1195657 A 14-10-1998
			CZ 9801070 A3 14-10-1998
			EP 0870751 A1 14-10-1998
			JP 3073961 B2 07-08-2000
			JP 11021264 A 26-01-1999
			PL 325751 A1 12-10-1998
			SG 67496 A1 21-09-1999
			SK 45498 A3 02-12-1998
			US 6147256 A 14-11-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Code Internationale No  
PCI/FR 01/01976

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

CIB 7 C07C51/31 C07C55/02 C07C55/14 B01J23/84 B01J23/86  
B01J23/889

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)

CIB 7 C07C B01J

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 775 685 A (RHONE POULENC FIBRES) 10 septembre 1999 (1999-09-10) page 2, ligne 21-31 page 3, ligne 1-4 exemples 1,2 revendications 1,3,4,6 ---	1-10, 13-18
Y	EP 0 784 045 A (COUNCIL SCIENT IND RES) 16 juillet 1997 (1997-07-16) colonne 1, ligne 57 -colonne 4, ligne 43 revendications 1-14 ---	1-10, 13-18
Y	WO 00 15598 A (COSTANTINI MICHEL ;MARIN GILBERT (FR); FACHE ERIC (FR); RHONE POUL) 23 mars 2000 (2000-03-23) page 3, ligne 7-33 revendications 3-11 ---	1-10, 13-18
	-/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/12/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De langhe, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C      ide Internationale No  
PCT/FR 01/01976

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>EP 0 870 751 A (RHONE POULENC FIBRES)                      14 octobre 1998 (1998-10-14)                      cité dans la demande                      page 3, ligne 34 -page 4, ligne 45                      revendications 1-3,13                      -----</p>	<p>1-7,                      13-18</p>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

C de Internationale No  
PCT/FR 01/01976

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2775685	A	10-09-1999	FR 2775685 A1	10-09-1999
			BR 9908395 A	31-10-2000
			CN 1291971 T	18-04-2001
			EP 1060157 A1	20-12-2000
			WO 9944980 A1	10-09-1999
			PL 342734 A1	02-07-2001
			SK 13112000 A3	12-02-2001
EP 0784045	A	16-07-1997	EP 0784045 A1	16-07-1997
			DE 69609940 D1	28-09-2000
			DE 69609940 T2	01-03-2001
			ES 2150069 T3	16-11-2000
WO 0015598	A	23-03-2000	FR 2784099 A1	07-04-2000
			EP 1114019 A1	11-07-2001
			WO 0015598 A1	23-03-2000
EP 0870751	A	14-10-1998	FR 2761984 A1	16-10-1998
			BR 9801026 A	08-02-2000
			CA 2232520 A1	10-10-1998
			CN 1195657 A	14-10-1998
			CZ 9801070 A3	14-10-1998
			EP 0870751 A1	14-10-1998
			JP 3073961 B2	07-08-2000
			JP 11021264 A	26-01-1999
			PL 325751 A1	12-10-1998
			SG 67496 A1	21-09-1999
			SK 45498 A3	02-12-1998
			US 6147256 A	14-11-2000