Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2232520 C 2002/12/31

(11)(21) 2 232 520

(12) BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT

(13) C

(22) Date de dépôt/Filing Date: 1998/04/06

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1998/10/10

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2002/12/31

(30) Priorité/Priority: 1997/04/10 (97 04 637) FR

(51) Cl.Int.^{6}/Int.Cl.^{6} C07C 55/14, C07C 51/21, C07C 53/00

(72) Inventeurs/Inventors:
COSTANTINI, MICHEL, FR;
FACHE, ERIC, FR

(73) Propriétaire/Owner:
RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE D'OXYDATION D'HYDROCARBURES, D'ALCOOLS ET/OU DE CETONES
(54) Title: METHOD FOR OXIDISING HYDROCARBONS,ALCOHOLS AND/OR KETONES

(57) Abrégé/Abstract:
La présente invention concerne l'oxydation par l'oxygène ou un gaz en contenant,d'hydrocarbures, et/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 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 au moins un composé soluble du cobalt et un composé soluble du chrome.

CA 02232520 1998-04-06

ABRÉGÉ

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, et/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 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 au moins un composé soluble du cobalt et un composé soluble du chrome.

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 et/ou 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, 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 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-3 987 100 décrit un procédé de préparation de cyclohexanone et cyclohexanol par réaction de cyclohexane avec l'oxygène, en au moins trois étapes successives, à une température de 130°C à 180 °C et sous une pression d'environ 4 à 25 bar et en présence de très faibles quantités d'un système catalytique comprenant du cobalt et du chrome. Ce procédé est conduit sans solvant et ne permet pas de préparer directement l'acide adipique.

Le brevet anglais GB-A-1 086 951 décrit l'oxydation conjointe de mélanges de cyclohexanol et d'un aldéhyde, en phase liquide, par l'oxygène, en l'absence ou en présence d'un catalyseur comprenant au moins un composé d'un métal de transition. Ce procédé conduit à la cyclohexanone, à l'epsilon-caprolactone et à des acides dicarboxyliques à partir du cyclohexanol et à l'acide monocarboxylique correspondant à l'aldéhyde engagé.

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 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 oeuvre dans le cadre de l'oxydation des hydrocarbures par l'oxygène, un catalyseur comprenant un sel cobaltique et un sel ferrique.

Il s'avère néanmoins que les sélectivités obtenues avec les systèmes catalytiques utilisés dans les procédés antérieurs décrits précédemment doivent encore être améliorées.

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 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 au moins un composé soluble du cobalt et un composé soluble du chrome.

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 et en plus faibles proportions 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.

Le présent procédé peut également être utilisé pour l'oxydation des alcools ou cétones intermédiaires, notamment les cycloalcanols et cycloalcanones ayant de 5 à 12 atomes de carbone, de préférence le cyclohexanol et/ou la cyclohexanone, 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 catalyseur comprenant au moins un composé du cobalt et un composé du chrome permet de préparer directement l'acide adipique avec une bonne sélectivité, lorsque l'on réalise l'oxydation du cyclohexane ; cette capacité est évidemment très avantageuse.

Le catalyseur comprend 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, 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 et les chélates de cobalt comme l'acétylacétonate 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, 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 et les chélates de chrome comme l'acétylacétonate de chrome.

Le rapport molaire entre le chrome et le cobalt du catalyseur peut varier dans de larges limites. On peut ainsi mettre en oeuvre des rapports molaires Cr/Co de 0,001 à 100, et de préférence de 0,01 à 10.

Le catalyseur peut être réalisé in situ en chargeant les composés du cobalt et du chrome dans le milieu réactionnel. Il peut également être préparé extemporanément par mélange desdits composés dans les proportions nécessaires pour obtenir le rapport molaire Cr/Co souhaité. Ce mélange est réalisé plus commodément dans un solvant, de préférence le solvant qui servira pour la réaction d'oxydation.

Le catalyseur mis en oeuvre dans le procédé de l'invention peut comprendre en outre au moins un composé du zirconium et/ou de l'hafnium soluble dans le milieu réactionnel. A titre d'exemples, les composés du zirconium et de l'hafnium peuvent être choisis de manière non limitative parmi le tétrachlorure de zirconium, le bromure de zirconium, le nitrate de zirconium, 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, les chélates de zirconium comme l'acétylacétonate de zirconium, le chlorure d'hafnium, le bromure d'hafnium, le nitrate d'hafnium, 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 et les chélates d'hafnium comme l'acétylacétonate d'hafnium.

Le rapport molaire entre le zirconium et/ou l'hafnium et le cobalt du catalyseur est de 0 à 10, et de préférence de 0,001 à 5.

La quantité de catalyseur, exprimée en pourcentage pondéral d'élément cobalt et d'élément chrome par rapport au mélange réactionnel, se situe généralement entre 0,001 % et 5 % et de préférence entre 0,01 % et 2 %, sans que ces valeurs soient critiques. Il s'agit cependant d'avoir une activité suffisante tout en n'utilisant pas des quantités trop importantes d'un catalyseur qu'il faut ensuite séparer du mélange réactionnel final et recycler.

Il est avantageux de mettre en oeuvre également un composé initiateur de la réaction d'oxydation. Les initiateurs sont souvent des hydroperoxydes, comme par exemple l'hydroperoxyde de cyclohexyle ou l'hydroperoxyde de tertiobutyle. Ce sont également des cétones ou des aldéhydes, comme 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 oeuvre, sans que ces proportions aient une valeur critique. L'initiateur est surtout utile lors du 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 un solvant au moins partiel de l'acide carboxylique dont la préparation est visée par la mise en oeuvre du procédé de l'invention. Ce solvant peut être de nature très variée dans la mesure où il n'est pas sensiblement oxydable dans les conditions réactionnelles. Il peut être 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 le tertiobutanol, les hydrocarbures halogénés tel que le dichlorométhane, les cétones telles que l'acétone. 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 tétraméthylènesulfone (ou sulfolane), l'acétonitrile.

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

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

L'oxydation peut également être mise en oeuvre 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 oeuvre. 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, 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.

EXEMPLE 1

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 :

- 21,25 g (253 mmol) de cyclohexane
- 27,35 g d'acide acétique
- 0,26 g (2,65 mmol) de cyclohexanone
- 0,32 g (1,29 mmol de Co) d'acétate de Cobalt tétrahydraté
- 0,0331 g (0,1445 mmol de Cr) d'acétate de chrome.

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 50 min.

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

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

On obtient les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) du cyclohexane : 12,2 %
- sélectivité (ST) en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 6,2 %
- sélectivité (ST) en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé : 11,9 %
- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé : 67,3 %
- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 85,4 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés (acides adipique, glutarique et succinique) : 85,3 %
- ST en autres composés (butyrolactone, valérolactone acide hydroxyadipique, acide hydroxycaproïque) : 3,0 %

ESSAI COMPARATIF 1

On répète l'exemple 1 dans le même appareillage et dans les mêmes conditions opératoires, mais en ne chargeant pas de composé du Cr et en utilisant une quantité d'acétate de Co tétrahydratée augmentée d'une quantité égale à la quantité molaire d'acétate de Cr de l'exemple 1.

On obtient les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) du cyclohexane : 15,0 %
- ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 14,7 %
- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé : 8,1 %
- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé : 54,7 %
- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 77,5 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés : 82,6 %
- ST en autres composés : 10,9 %

ESSAI COMPARATIF 2

On répète l'essai comparatif 1 dans le même appareillage et dans les mêmes conditions opératoires, mais en utilisant une quantité d'acétate de Co tétrahydratée encore plus importante (1,45 g).

On obtient les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) du cyclohexane : 13,2 %
- ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 9,5 %
- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé : 8,5 %
- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé : 56,7 %
- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 74,7 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés : 81,2 %
- ST en autres composés : 12,2 %

ESSAI COMPARATIF 3

On répète l'exemple 1 dans le même appareillage et dans les mêmes conditions opératoires, mais en remplaçant l'acétate de Cr par une même quantité molaire d'acétate de Fe.

On obtient les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) du cyclohexane : 15,0 %
- ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 9,3 %

- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé : 7,3 %
- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé : 58,9 %
- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 75,5 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés : 81,0 %
- ST en autres composés : 10,7 %

ESSAI COMPARATIF 4

On répète l'exemple 1 dans le même appareillage et dans les mêmes conditions opératoires, mais en remplaçant l'acétate de Cr par une même quantité molaire d'acétate de Mn.

On obtient les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) du cyclohexane : 13,9 %
- ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 17,1 %
- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé : 8,1 %
- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé : 54,2 %
- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 79,4 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés : 83,4 %
- ST en autres composés : 9,8 %

ESSAI COMPARATIF 5

Dans l'appareillage décrit dans l'exemple 1, on charge :

- 47,4 g d'acide acétique
- 0,25 g (2,54 mmol) de cyclohexanone
- 1,72 g (6,88 mmol de Co) d'acétate de Cobalt tétrahydraté
- 0,194 g (1,11 mmol de Fe) d'acétate de fer.

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 50 min.

Après refroidissement et dépressurisation, on rajoute alors 10,1 g de cyclohexane. Après fermeture du réacteur, on met une pression de 100 bar d'air et on chauffe à 105°C avec une agitation à 1000 tours/minute.

On laisse réagir pendant 1 heure à 105°C en maintenant constante la pression à l'aide d'une réserve d'oxygène pur.

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

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

On obtient les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) du cyclohexane : 40,9 %
- ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 9,6 %
- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé : 0 %
- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé : 66,8 %
- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 76,4 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés : 81,1 %
- ST en autres composés : 8,2 %

EXEMPLE 2

On répète l'exemple 1 dans le même appareillage, dans les mêmes conditions de température et de pression et avec les mêmes réactifs, mais avec une durée de réaction de 115 min.

On obtient les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) du cyclohexane : 15,0 %
- ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 4,3 %
- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé : 0 %
- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé : 75,2 %
- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 79,5 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés : 83 %
- ST en autres composés : 5,0 %

EXEMPLE 3

On répète l'exemple 2 dans le même appareillage, dans les mêmes conditions opératoires et avec les mêmes réactifs, mais en rajoutant 0,0049 g (0,01 mmol de Zr) d'acétylacétonate de Zr et avec une durée de réaction de 35 min.

On obtient les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) du cyclohexane : 14,1 %
- ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 4,8 %
- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé : 10,0 %
- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé : 67,1 %
- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 81,9 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés : 84,5 %
- ST en autres composés : 5,8 %

EXEMPLE 4

On répète l'exemple 1 dans le même appareillage et dans les mêmes conditions opératoires, mais en utilisant 0,0672 g (0,29 mmol de Cr) d'acétate de Cr et avec une durée de réaction de 115 min.

On obtient les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) du cyclohexane : 14,6 %
- ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 4,5 %
- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé : 3,5 %
- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé : 72,9 %
- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 80,8 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés : 84,7 %
- ST en autres composés : 6,0 %

EXEMPLE 5

On répète l'exemple 1 dans le même appareillage et dans les mêmes conditions opératoires, mais en utilisant 0,0033 g (0,0145 mmol de Cr) d'acétate de Cr et avec une durée de réaction de 60 min.

On obtient les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) du cyclohexane : 14,0 %
- ST en cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 7,6 %
- ST en cyclohexanone par rapport au cyclohexane transformé : 14,7 %
- ST en acide adipique par rapport au cyclohexane transformé : 59,4 %
- ST en acide adipique + cyclohexanone + cyclohexanol par rapport au cyclohexane transformé : 81,7 %
- rapport molaire acide adipique/total des diacides formés : 83,7 %
- ST en autres composés : 6,5 %

REVENDICATIONS

1. Procédé d'oxydation d'hydrocarbure, d'alcool et/ou de cétone en acide carboxylique, à l'aide d'oxygéne 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 au moins un composé soluble du cobalt et un composé soluble du chrome.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrocarbure utilisé comme substrat de départ est choisi dans le groupe constitué par les cycloalcanes qui ont un cycle ayant de 5 à 12 atomes de carbone.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'hydrocarbure utilisé est le cyclohexane.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcool et/ou la cétone utilisés comme substrats de départ sont choisis dans le groupe constitué par les cycloalcanols et les cycloalcanones qui ont un cycle ayant de 5 à 12 atomes de carbone.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le substrat de départ est le cyclohexanol et/ou la cyclohexanone.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur comprend au moins un composé du cobalt soluble dans le milieu réactionnel, choisi dans le groupe constitué par le chlorure de cobalt, le bromure de cobalt, le nitrate de cobalt et les chélates de cobalt.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un carboxylate de cobalt choisi dans le groupe constitué par l'acétate de cobalt tétrahydraté, le propionate de cobalt, l'adipate de cobalt, le glutarate de cobalt et le succinate de cobalt.

8. Procédé selon la revendicatin 6 ou 7, caractérisé en ce que le catalyseur comprend de l'acétylacétonate de cobalt.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le catalyseur comprend au moins un composé du chrome soluble dans le milieu réactionnel, choisi dans le groupe constitué par le chlorure de chrome, le bromure de chrome, le nitrate de chrome, les carboxylates de chrome et les chélates de chrome.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un carboxylate de chrome choisi dans le groupe constitué par l'acétate de chrome, le propionate de chrome, l'adipate de chrome, le glutarate de chrome et le succinate de chrome.

11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que le catalyseur comprend de l'acétylacétonate de chrome.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le rapport molaire entre le chrome et le cobalt du catalyseur est de 0,001 à 100.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le rapport molaire entre le chrome et le cobalt est de 0,01 à 10.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendica-

tions 1 à 13, caractérisé en ce que le catalyseur comprend en outre au moins un composé du zirconium et/ou de l'hafnium soluble dans le milieu réactionnel, choisi dans le groupe constitué par le tétrachlorure de zirconium, le bromure de zirconium, le nitrate de zirconium, les carboxylates de zirconium, les chélates de zirconium, les carboxylates d'hafnium et les chélates d'hafnium.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un carboxylate de zirconium choisi dans le groupe constitué par l'acétate de zirconium, le propionate de zirconium, l'adipate de zirconium, le glutarate de zirconium et le succinate de zirconium.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un chélate de zirconium choisi dans le groupe constitué par l'acétylacétonate de zirconium, le chlorure d'hafnium, le bromure d'hafnium, le nitrate d'hafnium.

17. Procédé selon la revendication 14, 15 ou 16, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un carboxylate d'hafnium choisi dans le groupe constitué par l'acétate d'hafnium, le propionate d'hafnium, l'adipate d'hafnium, le glutarate d'hafnium et le succinate d'hafnium.

18. Procédé selon la revendication 14, 15, 16 ou 17, caractérisé en ce que le catalyseur comprend de l'acétyl-acétonate d'hafnium.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendication 14 à 18, caractérisé en ce que le rapport molaire entre le zirconium et/ou l'hafnium et le cobalt du catalyseur est de 0 à 10.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé

en ce que le rapport molaire entre le zirconium et/ou l'hafnium et le cobalt est de 0,001 à 5.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur, exprimée en pourcentage pondéral d'élément cobalt et d'élément chrome par rapport au mélange réactionnel, se situe entre 0,001% et 5%.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur, se situe entre 0,01% et 2%.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que le milieu réactionnel liquide contient un solvant choisi dans le groupe constitué par les acides carboxyliques aliphatiques ayant de 2 à 9 atomes de carbone, les acides perfluoroalkylcarboxyliques, les alcools, les hydrocarbures halogénés, les cétones et les esters d'alkyle inférieur d'acides carboxyliques.

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que le milieu réactionnel liquide contient un solvant choisi dans le groupe constitué par les acides carboxyliques aliphatiques ayant de 2 à 9 atomes de carbone, les acides perfluoroalkylcarboxyliques, la tétraméthylène sulfone (ou sulfolane) et l'acétonitrile.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que le solvant utilisé est l'acide acétique.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que le solvant représente de 1% à 99% en poids du milieu réactionnel.

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que le solvant représente de 20% à 80% en poids du milieu réactionnel.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisé en ce que la température à laquelle est réalisée la réaction d'oxydation est comprise entre 50°C et 200°C.

29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que la température à laquelle est réalisée la réaction est comprise entre 80°C et 140°C.

30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, 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).