

①⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 08.03.00.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.09.01 Bulletin 01/37.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIA-
TES — FR.

⑦② Inventeur(s) : FACHE ERIC.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ PROCEDE D'OXYDATION D'HYDROCARBURES EN ACIDES.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé d'oxyda-
tion d'hydrocarbures, notamment d'hydrocarbures aliphati-
ques saturés ramifiés ou non, d'hydrocarbures
cycloaliphatiques ou alkylaromatiques en composés acides
ou polyacides.

Elle se rapporte plus particulièrement à l'oxydation par
un agent oxydant contenant de l'oxygène moléculaire de cy-
clohexane en acide adipique, en présence d'acide organi-
que à caractère lipophile et en l'absence d'acide adipique.
La séparation et le recyclage du cyclohexane non oxydé,
des intermédiaires d'oxydation et du catalyseurs sont plus
aisés qu'en présence d'acide acétique.

FR 2 806 079 - A1



PROCEDE D'OXYDATION D'HYDROCARBURES EN ACIDES

La présente invention concerne un procédé d'oxydation d'hydrocarbures, notamment d'hydrocarbures aliphatiques saturés ramifiés ou non, d'hydrocarbures
5 cycloaliphatiques ou alkylaromatiques en composés acides ou polyacides.

Elle se rapporte plus particulièrement à l'oxydation par un agent oxydant contenant de l'oxygène moléculaire de cyclohexane en acide adipique.

L'oxydation du cyclohexane en acide adipique est un procédé qui a été étudié depuis de nombreuses années. En effet, l'acide adipique est un composé chimique
10 important utilisé comme matière première dans de nombreuses fabrications telles que la production de polymères comme les polyamides, polyesters ou polyuréthannes.

Plusieurs procédés de fabrication d'acide adipique à partir d'hydrocarbures tels que benzène, phénol, cyclohexène cyclohexane ont été proposés.

L'oxydation du cyclohexane soit directement soit en deux étapes sont les voies les
15 plus avantageuses pour produire l'acide adipique.

Ainsi, le brevet américain 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
20 du cobalt.

De nombreux autres brevets et articles décrivent cette réaction d'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique. Toutefois, pour obtenir des rendements acceptables de production d'acide adipique, ces documents décrivent l'utilisation de l'acide acétique comme solvant, en présence soit de catalyseur homogène soit de catalyseur
25 hétérogène. On peut citer, à titre d'illustration, l'article paru dans le journal "Chemtech", 555-559 (septembre 1974) dont l'auteur est K. Tanaka qui résume et commente le procédé d'oxydation directe du cyclohexane. On peut également citer les brevets américains 3,231,608 ; 4,032,569 ; 4,158,73 ; 4,263,453 et 5,321,157, le brevet européen 870751 qui décrivent différents systèmes catalytiques homogènes.

Il a également été proposé des procédés d'oxydation directe du cyclohexane en présence de catalyseur hétérogène comme des aluminophosphates substitués par du cobalt, comme dans le brevet européen n°519569.
30

Le choix du solvant, à savoir l'acide acétique, est une caractéristique importante pour obtenir un taux de transformation du cyclohexane et une production d'acide
35 adipique acceptables. L'utilisation d'un tel solvant présente de nombreux inconvénients provoqués par, par exemple, son caractère corrosif aux conditions de température et de pression utilisées. De plus, l'utilisation de ce solvant pose de nombreux problèmes pour

les étapes de séparation et extraction de l'acide adipique produit et le recyclage de divers composés.

En effet, en présence d'acide acétique, il est difficile de séparer et extraire du milieu réactionnel les composés sous-produits de l'oxydation tels que la cyclohexanone et le cyclohexanol formés

En outre, l'extraction de l'acide adipique par cristallisation et sa purification sont rendues difficiles car la solubilité à froid de cet acide est plus élevée à 25°C dans l'acide acétique et moins élevée à 80°C dans l'acide acétique que dans l'eau.

La séparation et le recyclage du catalyseur homogène sont également difficiles en présence d'acide acétique. En effet, d'une part un recyclage du catalyseur sans extraction de celui-ci ne permet pas de conserver une activité catalytique suffisante, et d'autre part les opérations de séparation du catalyseur avant recyclage comme décrites notamment dans les brevets français n° 2722783, 2746671, sont complexes et coûteuses.

De plus, ce solvant impose de réaliser une déshydratation difficile et coûteuse du milieu réactionnel..

Il a également été proposé quelques procédés d'oxydation en une seule étape du cyclohexane en acide adipique sans utilisation d'acide acétique. Certains proposent de réaliser cette réaction en l'absence de solvants, d'autres avec des solvants tels que des esters organiques comme les acétates (US 4,098,817), de l'acétone (US 2,589,648) ou encore des alcools comme le butanol, le méthanol, le cyclohexanol ou l'acétonitrile (Ep 784045).

Ces procédés conduisent généralement à des sélectivités en acide adipique très faibles. Par ailleurs, les solvants utilisés présentent souvent une faible stabilité dans les conditions d'oxydation de l'hydrocarbure comme le cyclohexane. Cette faible stabilité provoque une consommation importante du solvant ce qui rend inexploitable de tels procédés.

Un des buts de la présente invention est de proposer un procédé d'oxydation d'hydrocarbures en une seule étape pour produire des acides ou polyacides, dans un milieu liquide aux conditions de la réaction d'oxydation et permettant une séparation de l'acide produit et un recyclage notamment du catalyseur par des opérations simples.

A cet effet, l'invention propose un procédé d'oxydation d'hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques saturés substitués ou non ou d'hydrocarbures alkylaromatiques en acides ou polyacides dans un milieu liquide par un agent d'oxydation comprenant de l'oxygène moléculaire, caractérisé en ce qu'un des constituants du milieu liquide est un composé organique acide insoluble dans l'eau, ou à caractère lipophile.

Selon l'invention, le composé acide lipophile est un composé qui doit former aux conditions de température et de pression de la réaction d'oxydation, au moins une phase liquide homogène avec le ou les hydrocarbures à oxyder. Ainsi, le composé acide lipophile pourra avantageusement être au moins partiellement miscible avec le ou les hydrocarbures à oxyder, aux conditions de température et de pression mises en œuvre pour réaliser la réaction d'oxydation.

Par au moins partiellement miscible, on entend qu'aux conditions de la réaction d'oxydation, la solubilité d'un composé dans l'autre soit au moins supérieure à 2% en poids, et qu'au moins une phase liquide homogène comprenant au moins une partie des hydrocarbures à oxyder et du composé acide lipophile soit formée.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la miscibilité entre l'hydrocarbure et le composé acide lipophile est telle qu'aux conditions de mise en œuvre de l'invention, ces deux composés forment une seule phase liquide homogène.

Par composé acide lipophile convenable pour l'invention, on entend les composés organiques aromatiques, aliphatiques, arylaliphatiques ou alkylaromatiques comprenant au moins 6 atomes de carbone, pouvant comprendre plusieurs fonctions acides et présentant une faible solubilité dans l'eau, c'est à dire une solubilité inférieure à 10 % en poids à température ambiante (10°C ; 30°C).

Toutefois, il est possible sans sortir du cadre de l'invention, d'utiliser des composés organiques présentant une solubilité dans l'eau supérieure à celle indiquée précédemment si le coefficient de partage de ce composé entre la ou les phases organiques du milieu réactionnel constituées essentiellement par l'hydrocarbure à oxyder, les intermédiaires d'oxydation et la phase non organique comprenant l'eau formée pendant la réaction d'oxydation permet d'obtenir une concentration du composé organique lipophile dans ladite phase aqueuse inférieure à 10 % en poids.

Comme composé organique lipophile on peut citer par exemple, les acides hexanoïque, heptanoïque, octanoïque, éthyl-2 hexanoïque, nonanoïque, décanoïque, undécanoïque, dodécanoïque, stéarique (octadécanoïque) et leurs dérivés perméthylés (substitution totale des hydrogènes des groupes méthylènes par le groupe méthyle), l'acide 2-octadécylsuccinique, 2,5-ditertiobutyl benzoïque, 4-tertibutylbenzoïque, 4-octylbenzoïque, l'hydrogéoorthophtalate de tertibutyle, les acides naphéniques ou anthracéniques substitués par des groupements alkyles, de préférence de type tertibutyle, les dérivés substitués des acides phéniques, les diacides gras comme le dimère d'acide gras. On peut également citer des acides appartenant aux familles précédentes et porteurs de différents substituants électrodonneurs (groupements avec hétéroatome du type O ou N) ou électroaccepteurs (halogènes, sulfonimides, groupements nitro, sulfonate ou analogue).

Selon une autre caractéristique de l'invention, la concentration en composé acide lipophile dans le milieu réactionnel est déterminée pour obtenir un rapport molaire entre le nombre de mole d'acide lipophile et le nombre de mole de métal formant le catalyseur compris entre 0,5 et 100 000, de préférence entre 1 et 1000.

- 5 La concentration en composé acide lipophile dans le milieu liquide d'oxydation peut varier dans de larges limites. Ainsi, il peut être compris entre 1 et 99 % en poids par rapport au poids total du milieu liquide, plus avantageusement il peut être compris entre 10 et 80 % en poids du milieu liquide.

- 10 Il est également possible, sans pour cela sortir du cadre de l'invention, d'utiliser le composant acide lipophile en association avec un autre composé qui peut notamment avoir comme effet d'améliorer la productivité et/ou la sélectivité de la réaction d'oxydation en acide adipique, et notamment la solubilisation de l'oxygène.

- 15 Comme exemple de tels composés, on peut citer, en particulier, les nitriles, les composés halogénés, plus avantageusement les composés fluorés. Comme composés plus particulièrement convenables, on peut citer les nitriles comme l'acétonitrile, le benzonitrile, des dérivés halogénés comme le dichlorométhane, les composés fluorés comme :

- Hydrocarbures aliphatiques fluorés ou perfluorés cycliques ou acycliques, hydrocarbures fluorés aromatiques tels le perfluorotoluène,
- 20 perfluorométhylcyclohexane, perfluorohexane, perfluoroheptane, perfluorooctane, perfluorononane, perfluorodécane, perfluorométhyl-décane, α, α, α -trifluorotoluène, 1,3-bis(méthyl trifluoro)benzène.
- Esters perfluorés ou fluorés tels que perfluorooctanoates d'alkyle, perfluoronanoates d'alkyle
- 25 – Cétones fluorés ou perfluorés telles que acétone perfluorée
- Alcools fluorés ou perfluorés tels que hexanol, octanol, nonanol, décanol perfluorés, t-butanol perfluoré, isopropanol perfluoré, hexafluoro-1,1,1,3,3,3-propanol-2
- Nitriles fluorés ou perfluorés tels que acétonitrile perfluoré
- 30 – Acides fluorés ou perfluorés tels que acides trifluorométhyl benzoïque, acide pentafluorobenzoïque, acide hexanoïque, heptanoïque, octanoïque, nonanoïque perfluorés, acide adipique perfluoré
- Halogénures fluorés ou perfluorés tels que iodo octane perfluoré, bromooctane perfluoré
- 35 – Amines fluorées ou perfluorées tels que tripropylamine perfluorée, tributylamine perfluorée, tripentylamine perfluorée :

L'oxydation est réalisée, en général, en présence d'un catalyseur. Ce catalyseur comprend avantageusement un élément métallique choisi dans le groupe comprenant Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Sc, In, Tl, Y, Ga, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, les lanthanides
5 comme Ce et les combinaisons de ceux-ci.

Ces éléments catalytiques sont mis en œuvre soit sous forme de composés avantageusement au moins partiellement solubles dans le milieu liquide d'oxydation aux conditions de mise en œuvre de la réaction d'oxydation, soit supportés, absorbés ou liés à un support inerte tel que silice, alumine, par exemple.

10 Le catalyseur est de préférence, notamment aux conditions de mise en œuvre de la réaction d'oxydation :

- Soit soluble dans l'hydrocarbure à oxyder,
- Soit soluble dans le composé acide lipophile,
- Soit soluble dans le mélange hydrocarbure/composé acide lipophile formant
15 une phase liquide homogène aux conditions de mise en œuvre de la réaction.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur utilisé est soluble dans l'un de ces milieux à température ambiante ou à la température de recyclage de ces milieux dans une nouvelle oxydation.

20 Par le terme soluble, on entend que le catalyseur soit au moins partiellement soluble dans le milieu considéré.

Dans le cas d'une catalyse hétérogène, les éléments métalliques catalytiquement actifs sont supportés ou incorporés dans une matrice minérale micro ou mésoporeuse ou dans une matrice polymérique ou sont sous forme de complexes organométalliques greffés sur un support organique ou minéral. Par incorporé, on entend que le métal est
25 un élément du support ou que l'on travaille avec des complexes stériquement piégés dans des structures poreuses dans les conditions de l'oxydation.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur homogène ou hétérogène est constitué de sels ou de complexes de métaux des groupes IVb (groupe du Ti), Vb (groupe du V), VIIb (groupe du Cr), VIIb (groupe du Mn), VIII (groupe du Fe ou
30 Co ou Ni), Ib (groupe du Cu), et cérium, seuls ou en mélange. Les éléments préférés sont, en particulier, Co et/ou Mn et/ou Cr et/ou Zr, Hf, Ce et/ou Zr, Hf. La concentration en métal dans le milieu liquide d'oxydation varie entre 0,00001 et 5 % (% poids), de préférence entre 0,001% et 2%.

L'invention s'applique plus particulièrement à l'oxydation de composés
35 cycloaliphatiques tels que le cyclohexane, le cyclododécane en diacides linéaires correspondants.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, elle concerne l'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique, par un gaz contenant de l'oxygène, en milieu liquide et en présence d'un catalyseur. Le catalyseur comprend préférentiellement du cobalt.

5 La réaction d'oxydation est mise en œuvre à une température comprise entre 50°C et 200°C, de préférence entre 70°C et 180°C. Elle peut être réalisée sous pression atmosphérique. Toutefois, elle est généralement mise en œuvre sous pression pour maintenir les composants du milieu réactionnel sous forme liquide. La pression peut être comprise entre 10 KPa (0,1 bar) et 20000 KPa (200 bars), de préférence entre 100Kpa
10 (1 bar) et 10000 Kpa (100 bar).

L'oxygène utilisé peut être sous forme pure ou en mélange avec un gaz inerte tel que l'azote ou l'hélium. On peut également utiliser de l'air plus ou moins enrichi en oxygène. La quantité d'oxygène alimentée dans le milieu est avantageusement comprise entre 1 et 1000 moles par mole de composés à oxyder.

15 Le procédé d'oxydation peut être réalisé de manière continue ou selon un procédé discontinu. Avantageusement, le milieu réactionnel liquide sorti du réacteur est traité selon des procédés connus permettant d'une part de séparer et récupérer l'acide produit et d'autre part recycler les composés organiques non oxydés ou partiellement oxydés comme le cyclohexane, le cyclohexanol et/ou le cyclohexanone, le catalyseur et le
20 composé acide lipophile.

La quantité de catalyseur, exprimée en pourcentage pondéral de cobalt par rapport au mélange réactionnel, se situe généralement entre 0,00001 % et 5 % et de préférence entre 0,001 % 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
25 importantes d'un catalyseur qu'il faut ensuite séparer du mélange réactionnel final et recycler.

Le catalyseur, outre le cobalt, peut également comporter d'autres composés à base de métaux choisis dans le groupe comprenant le manganèse, le cuivre, le cérium, le vanadium, le chrome, le zirconium, l'hafnium ou une association de certains de ces
30 éléments .

Il est avantageux de mettre en œuvre également un composé initiateur de la réaction d'oxydation, tel que par exemple une cétone ou un aldéhyde. La cyclohexanone qui est un intermédiaire réactionnel dans le cas de l'oxydation du cyclohexane, est tout particulièrement indiquée. Généralement l'initiateur représente de
35 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 démarrage de l'oxydation et lorsque l'on réalise l'oxydation à une température inférieure à 120°C. Il peut être introduit dès le début de la réaction.

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

Comme indiqué ci-dessus, le mélange réactionnel issu de l'oxydation est soumis à différentes opérations de séparation de certains de ses constituants pour, par exemple, permettre leur recyclage au niveau de l'oxydation et la récupération des acides produits.

Selon une première variante du procédé, on peut soumettre tout d'abord le mélange réactionnel brut à un refroidissement à une température de 16°C à 30°C par exemple, ce qui occasionne la cristallisation d'au moins une partie de l'acide formé. On obtient ainsi un milieu comprenant une phase solide constituée essentiellement d'acide, au moins une phase liquide organique contenant essentiellement le composé à oxyder n'ayant pas réagi, éventuellement le composé acide lipophile et les intermédiaires d'oxydation, (ou plusieurs phases organiques si le composé acide lipophile et l'hydrocarbure ne sont pas totalement miscibles à basse température) et une phase liquide aqueuse contenant essentiellement des sous produits acides de l'oxydation et l'eau formée. Le catalyseur peut se trouver dans une des phases organiques s'il est soluble dans ladite phase, ou dans la phase aqueuse inférieure.

Après filtration ou centrifugation du solide, on procède s'il y a lieu à la séparation par décantation des phases liquides organiques et aqueuse constituant le filtrat ou le centrifugat : la ou les phases organiques peuvent être recyclées dans une nouvelle réaction d'oxydation.

Il peut être avantageux de procéder, préalablement à l'opération de cristallisation de l'acide, à une concentration du mélange réactionnel.

Selon une deuxième variante du procédé, on peut soutirer à chaud le mélange réactionnel brut final, par exemple à une température pouvant atteindre 75°C. Le mélange réactionnel décante alors en au moins deux phases liquides : une ou plusieurs phases organiques contenant essentiellement l'hydrocarbure n'ayant pas réagi, le composé acide lipophile les intermédiaires d'oxydation et une phase liquide aqueuse contenant essentiellement les acides formés et l'eau formée. Selon la solubilité et la nature du catalyseur celui-ci peut être présent dans la ou les phases organiques, récupéré par séparation solide/liquide avant précipitation ou cristallisation de l'acide formé dans le cas d'une catalyse hétérogène ou s'il est soluble dans la phase aqueuse, extrait par extraction liquide/liquide, sur résine ou électrodialyse.

Comme dans la première variante, on procède à la séparation par décantation des phases liquides : la ou les phases organiques peuvent être recyclées dans une nouvelle réaction d'oxydation.

Dans ces modes de réalisation, le composé acide lipophile utilisé conformément à l'invention est généralement contenu ou forme un élément essentiel de la ou des phases organiques. En conséquence, après séparation de l'acide formé et

éventuellement de la phase liquide contenant l'eau formée, les sous-produits d'oxydation et le catalyseur, le composé acide lipophile est recyclé dans l'étape d'oxydation avec l'hydrocarbure n'ayant pas été oxydé et les intermédiaires d'oxydation.

Par ailleurs, si le composé acide lipophile est solide dans une phase de traitement
5 du milieu réactionnel, il sera avantageusement séparé et récupéré par mise en œuvre des procédés de séparation solide/liquide soit avant traitement du milieu réactionnel pour récupérer l'acide produit, soit avec l'acide produit. Dans ce dernier cas, l'acide produit pourra être récupéré par extraction à l'eau.

Dans ces exemples de mode de réalisation de l'invention, de l'eau peut être ajouté
10 au milieu réactionnel pour obtenir une meilleure dissolution des sous produits acides de l'oxydation et une meilleure récupération de l'acide formé.

La récupération de l'acide est généralement réalisée par précipitation lors du refroidissement du milieu réactionnel. L'acide ainsi récupéré peut être purifié selon des techniques habituelles et décrites dans de nombreux brevets. On peut citer, à titre
15 d'exemple, les brevets français n° 2749299 et 2749300.

Si la phase liquide non organique ou aqueuse contient le catalyseur celui-ci est extrait soit avant la cristallisation de l'acide formé par précipitation ou extraction selon des procédés connus comme l'extraction liquide - liquide, l'électrodialyse, traitement sur résines échangeuses d'ions par exemple, soit après cristallisation de l'acide formé par
20 des techniques d'extraction décrites ci-dessus ou analogues.

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif et d'illustration.

Exemple 1 : Préparation du 3,5-ditertiobutyl benzoate de cobalt (II)

25

2, 42 g (10,3 mmol) d'acide 3,5-tertiobutyl benzoïque sont dissous dans 60 ml de cyclohexane à température ambiante (solution incolore). En parallèle on prépare une solution aqueuse constituée de 10 ml d'eau et 0,42 g de soude (10,5 mmol) à laquelle on ajoute 1,28 g (5,13 mmol) d'acétate de cobalt tétrahydraté dissous dans 10 ml d'eau
30 (solution rose).

La solution aqueuse est ajoutée à la solution cyclohexanique sous agitation, à température ambiante. Au bout de 3 h, la phase aqueuse est incolore et la phase cyclohexanique bleu.

Après séparation des deux phases par décantation et élimination du cyclohexane
35 par concentration, on récupère 2,69 g de cristaux bleu de 3,5 ditertiobutyl benzoate de cobalt (M=525,5).

Exemple 2 :

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 :

- 40,68 g (484,3 mmol) de cyclohexane
- 4,87 g (33 mmol) d'acide 2-éthylhexanoïque
- 0,4811 g (4,91 mmol) de cyclohexanone
- 0,42 g (0,80 mmol de Co) de 3,5 ditertiobutyl benzoate de cobalt de l'exemple 1.

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 3 heures.

Après refroidissement et dépressurisation, le mélange réactionnel comprend une phase comprenant le cyclohexane et un précipité.

Après séparation de la phase cyclohexanique, le précipité est dissous dans de l'acide acétique. La phase cyclohexanique et la solution acétique sont analysées par chromatographie en phase gazeuse, les résultats sont rassemblés dans le tableau I ci-dessous.

Le taux de transformation (TT) du cyclohexane est de : 2,0%

TABLEAU I

Produits	Phase cyclohexanique mmol	Solution acétique Mmol	Total Mmol	ST %
Cyclohexanone*	6,13	0,21	1,42*	14,3
Cyclohexanol	5,45	0,19	5,64	57,0
Butyrolactone	0,08		0,08	<1
Valérolactone	0,05		0,05	<1
Acide succinique	Traces	Traces	Traces	<1
Acide glutarique	0,17	0,24	0,41	4,1
Acide adipique	0,38	1,92	2,30	23,2

* cyclohexanone dosée - cyclohexanone initiale = cyclohexanone formée,

ST% = sélectivité en composé indiqué à la 1^{ère} colonne par rapport au cyclohexane transformé.

ESSAI COMPARATIF 2

- On répète l'exemple 2 dans le même appareillage et dans les mêmes conditions opératoires, mais en ne chargeant pas d'acide 2-éthyl hexanoïque en utilisant une
- 5 quantité de cyclohexane de 40,2 g (479 mmol).

On obtient les résultats suivants (tableau II):

Taux de transformation (TT) du cyclohexane : 0,55 %

TABLEAU II

10

Produits	Total mmol	RT %
Cyclohexanone	0,83*	31,4
Cyclohexanol	1,61	61,0
Butyrolactone	0,07	2,7
Valérolactone	0,06	2,2
Acide succinique	Traces	
Acide glutarique	Traces	
Acide adipique	0,07	2,7

* cyclohexanone dosée - cyclohexanone initiale = cyclohexanone formée,

Exemples 3 à 5

- 15 L'exemple 2 est répété, mais avec des quantités d'acide 2-éthyl hexanoïque variables.

Le tableau III ci-dessous donne les quantités des produits engagés dans chaque exemple, le tableau IV rassemble les résultats obtenus par l'analyse du milieu d'oxydation après réaction, selon la méthode décrite à l'exemple 2.

20

TABLEAU III (exprimé en g)

Exemple 3				Exemple 4				Exemple 5			
Cyclo	Co	One	Acide	Cyclo	Co	One	Acide	Cyclo	Co	One	Acide
40,36	0,1036	0,503	0	40,17	0,1070	0,459	3,70	22,07	0,1036	0,4963	19,96

Cyclo = Cyclohexane

Co = Catalyseur exprimé en g de catalyseur de l'exemple 1

- 25 One = Cyclohexanone

Acide = Acide hexanoïque

Les taux de transformation du cyclohexane sont :

-exemple 3 : 0,52%

-exemple 4 : 1,85%

-exemple 5 : 2,26%

5

TABLEAU IV

Produits	Exemple 3		Exemple 4		Exemple 5	
	Total mmol	ST%	Total mmol	ST%	Total mmol	ST%
Cyclohexanone*	0,6*	23,8	1,56*	17,6	0,16*	2,7
Cyclohexanol	1,79	71,0	5,12	57,9	2,74	46,1
Butyrolactone			0,06	<1	0,11	1,9
Valérolactone			0,06	<1		
Acide succinique					0,18	3,0
Acide glutarique			0,33	3,7	0,75	12,6
Acide adipique	0,13	5,2	1,71	19,3	2,00	33,7

* cyclohexanone dosée - cyclohexanone initiale = cyclohexanone formée,

Exemple 6 :

10

L'exemple 2 est répété mais en utilisant les produits de départ suivants :

- 40,34 g (480,37 mmol) de cyclohexane,
- 0,4688 g (478 mmol) de cyclohexanone,
- 2,67 g (11,4 mmol) d'acide 3,5-ditertiobutyl benzoïque,
- 0,1078 g (0,205 mmol de Co) de 3,5 ditertiobutyl benzoate de cobalt;

15

Le taux de transformation (TT) du cyclohexane est de 1,26%

Les résultats de l'analyse du milieu réactionnel sont donnés dans le tableau V ci-dessous.

TABLEAU V

20

Produits	Total mmol	ST %
Cyclohexanone*	1,4	23,2
Cyclohexanol	3,76	62,4
Butyrolactone		
Valérolactone		
Acide succinique		
Acide glutarique	0,11	1,8
Acide adipique	0,76	12,6

* cyclohexanone dosée - cyclohexanone initiale = cyclohexanone formée,

Exemples 7 à 14

5

Le mode opératoire de l'exemple 2 est répété. Les essais ci-dessous ont été réalisés en engageant 0,39 g (4 mmol) de cyclohexanone, et un poids de catalyseur constitué par de l'acétylacétonate de cobalt à l'état d'oxydation 3 pour avoir une concentration exprimée en cobalt de 1500 mg/kg de milieu réactionnel.

10 Les quantités de cyclohexane et de composés acides lipophiles engagées sont indiquées dans le tableau VI ci-dessous qui rassemblent également les résultats de l'analyse des milieux réactionnels obtenus.

TABLEAU VI

15

Exemples	Ac octanoïque / Co (mol)	Cyclohexane engagé mmol	Cyclohexane converti mmol	TT% Cyclohexane	ST Acide adipique %	ST cyclohexanone %	ST cyclohexano l %
7	0	479	4,0	0,84	6,0	37,6	75,5
8	26,3	470,4	10,6	2,25	12,7	29,9	51,9
9	13,7 (Co 3000 ppm)	430,4	16,3	3,8	15,7	33,7	43,8
10	7,0 (Co 6000 ppm)	428,8	21,9	4,8	15,3	38,7	45,0
11	58,3	396,9	13,1	3,3	29,6	12,7	43,8
12	77,9	334,6	19,4	5,8	54,5	0	27,3
13	114,2	287,3	17,5	6,1	71,9	0	22,2
14	174,9	193	12,25	6,35	72,0	0	21,4

Exemple 15

L'exemple 8 a été répété mais en utilisant comme composé acide lipophile de l'acide palmitique à la place de l'acide octanoïque.

- 5 Le tableau VII rassemble les quantités de cyclohexane et de composés acides engagés et l'analyse du milieu obtenu après oxydation.

TABLEAU VII

Exemple	Acide Palmitique / Co (mol)	Cyclohexane engagé mmol	Cyclohexane converti mmol	TT% Cyclohexane	ST acide adipique %	RT cyclohexanone %	RT cyclohexanol %
18	16,4	429,9	9,1	2,1	9,2	32,3	54,1

10

Exemple 16

- 15 L'essai 8 est répété mais en ajoutant au composé de cobalt de l'acétylacétonate ferrique pour obtenir 250 ppm de Fe dans le milieu.

Les quantités de produits et les résultats de l'analyse du milieu réactionnel obtenu sont rassemblés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

20

Ex.	Cocatalyseur	Acide Octanoïque / Co (mol)	Cyclohexane engagé mmol	Cyclohexane converti mmol	TT% Cyclohexane	ST acide adipique %	RT cyclohexanone %	RT cyclohexanol %
16	Fe(acac) ₃ , [Fe]=250 ppm	17,5	432,5	14,42	3,35	18,9	30,1	40,6

Exemple 17

- 25 L'essai 16 a été répété mais en remplaçant le cocatalyseur acétylacétonate ferrique par de l'acétylacétonate de chrome pour obtenir 53 ppm en Cr dans le milieu. La durée de la réaction a été portée à 6 heures.

Les quantités de produits et les résultats de l'analyse du milieu réactionnel obtenu sont rassemblés dans le tableau IX suivant.

TABLEAU IX

Exemple	Cocatalyseur	Acide octanoïque / Co (mol)	Cyclohexane engagé mmol	Cyclohexane converti mmol	TT%	ST acide adipique %	ST cyclohexanone %	ST cyclohexanol %
Comparatif	O	28,4	430	17,4	4,05	12,1	38,5	43,9
17	Cr(Oac) ₃ [Cr]=53 ppm	28,4	430	19,3	4,5	16	37,6	38,8

5

Exemples 18 à 20

L'exemple 8 a été répété mais en utilisant comme composés acides lipophiles, l'acide p-chlorobenzoïque ou un mélange de cet acide avec l'acide octanoïque.

10 Les quantités de produits et les résultats de l'analyse des milieux réactionnels obtenus sont rassemblés dans le tableau X ci-dessous.

TABLEAU X

15

Exemple	Acide p- chlorobenzoïque /Co (mol)	Acide Octanoïque / Co (mol)	Cyclohexane engagé mmol	Cyclohexane converti mmol	TT%	ST acide adipique %	ST cyclohexanone %	ST cyclohexanol %
18	6;5	27,9	241,5	12,4	2,9	14,7	28,5	48,4
19	6,6	0	476,9	11,0	2,3	7,6	33,3	53,8
20	2,4	0	432,6	11	2,6	6,1	34,9	54,4

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'oxydation de d'hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques saturés substitués ou non ou d'hydrocarbures alkylaromatiques en milieu liquide par un agent
5 d'oxydation comprenant de l'oxygène moléculaire en acides ou polyacides, caractérisé en ce qu'un des constituants du milieu liquide est un composé organique acide à caractère lipophile.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrocarbure à oxyder est
10 au moins partiellement miscible avec le composé acide lipophile, aux conditions de mise en œuvre de la réaction d'oxydation.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le composé
15 acide lipophile est choisi dans le groupe comprenant les composés organiques aromatiques, aliphatiques, arylaliphatiques ou alkylaromatiques comprenant au moins 6 atomes de carbone
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le
20 pourcentage pondéral de composés acides lipophiles dans le milieu liquide est compris entre 1 et 99 % en poids par rapport au poids total du milieu liquide.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le pourcentage pondéral
précité est compris entre 10 et 80 % en poids.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé acide lipophile est choisi dans le groupe comprenant , les acides hexanoïque, heptanoïque, octanoïque, éthyl-2 hexanoïque, nonanoïque, décanoïque, undécanoïque, dodécanoïque, stéarique (octadécanoïque) et leurs dérivés perméthylés, l'acide 2-octadécylsuccinique, 2,5-ditertiobutyl benzoïque, 4-
30 tertiobutylbenzoïque, 4-octylbenzoïque, l'hydrogénoorthophtalate de tertiobutyle, les acides naphténiques ou anthracéniques substitués par des groupements alkyles, de préférence de type tertiobutyle, les acides gras, les dérivés substitués des acides phtaliques.
- 35 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxydation est réalisée en présence d'un catalyseur.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le catalyseur est soluble dans le milieu liquide aux conditions de mise en œuvre de la réaction d'oxydation.
9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le catalyseur est insoluble dans le milieu liquide aux conditions de mise en œuvre de la réaction d'oxydation.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le catalyseur est un catalyseur supporté comprenant un support minéral ou polymérique.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydrocarbure à oxyder est choisi dans le groupe comprenant le cyclohexane, le cyclododecane.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'acide produit est l'acide adipique ou l'acide dodécanedioïque.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le milieu liquide, après oxydation, est décanté, en au moins une phase organique formées par l'hydrocarbure non oxydé, le composé acide lipophile, lesdites phases organiques étant recyclées dans une nouvelle oxydation, l'acide produit étant extrait de la phase aqueuse.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'acide est extrait de la phase aqueuse par cristallisation.
15. Procédé selon l'une des revendications 9 et 13 ou 14, caractérisé en ce que le catalyseur est recyclé avec la ou les phases organiques.
16. Procédé selon l'une des revendications 10 et 13 ou 14, caractérisé en ce que le catalyseur est séparé du milieu liquide par décantation ou séparation solide/liquide.
17. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que le catalyseur soluble dans la phase aqueuse est extrait par extraction liquide/liquide, séparation sur résines, ou par électrodialyse.
18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur comprend du cobalt comme élément catalytiquement actif.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
nationalétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 589919
FR 0002996

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 032 569 A (ONOPCHENKO ANATOLI ET AL) 28 juin 1977 (1977-06-28) * colonne 1, ligne 24-67 * * revendication 1 * ---	1-8, 11, 12, 18	C07C55/14 C07C55/21 C07C51/21 C07C53/128 C07C63/06 C07C63/70
X	US 3 907 881 A (KUHLMANN GEORGE E) 23 septembre 1975 (1975-09-23) * abrégé * * colonne 2, ligne 24-48 * * colonne 3, ligne 47-52 * * tableau 1 * ---	1-4, 6-8, 18	
X	GB 628 457 A (CARGILL) 27 novembre 1944 (1944-11-27) * page 1, ligne 26-40 * * page 3, ligne 1-25 * * exemples 1-10 * -----	1-4, 6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 novembre 2000		DeLanghe, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			