



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 210 562** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 51/215, 55/14**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 98106628/04, 09.04.1998

(24) Дата начала действия патента: 09.04.1998

(30) Приоритет: 10.04.1997 FR 9704637

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2000

(46) Дата публикации: 20.08.2003

(56) Ссылки: АСАНО ЯСУСИ И ДР. Получение адипиновой кислоты. РЖХим, ВИНТИ. - М., 1972, 13(II), реф. 13Н27. US 4658056 А, 14.04.1987. SU 1659391 А1, 30.06.1991. SU 269158 А, 29.09.1977. SU 929213 А, 23.05.1982. GB 1250192 А, 20.10.1971. GB 415172 А, 23.08.1934. SU 982319 А1, 10.11.1996.

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Н.Г.Лебедевой, рег. № 112

(71) Заявитель:

РОДЬЯ ФИБЕР Э РЕЗЭН ЭНТЕРМЕДИАТ (FR)

(72) Изобретатель: КОСТАНТИНИ Мишель (FR),
ФАШ Эрик (FR)

(73) Патентообладатель:

РОДЬЯ ФИБЕР Э РЕЗЭН ЭНТЕРМЕДИАТ (FR)

(74) Патентный поверенный:

Лебедева Наталья Георгиевна

(54) СПОСОБ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

(57)

Изобретение относится к усовершенствованному способу прямого окисления углеводорода, выбранного из циклоалканов, цикл которых содержит от 5 до 12 атомов углерода, до карбоновой кислоты при помощи кислорода или кислородсодержащего газа в жидкой фазе в растворителе, выбранном из полярных протонных и апротонных растворителей, в присутствии катализатора, растворимого в реакционной среде, при этом катализатор

содержит, по меньшей мере, одно растворимое соединение кобальта, и, по меньшей мере, одно растворимое соединение хрома, причем молярное отношение между хромом и кобальтом в катализаторе составляет от 0,001 до 100, предпочтительно от 0,01 до 10. Способ позволяет получить целевой продукт с высокой селективностью (до 67,3%) без использования азотной кислоты, что освобождает от обработки окисей азота. 10 з.п. ф-лы.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 210 562** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 51/215, 55/14**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98106628/04, 09.04.1998
(24) Effective date for property rights: 09.04.1998
(30) Priority: 10.04.1997 FR 9704637
(43) Application published: 27.01.2000
(46) Date of publication: 20.08.2003
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. N.G.Lebedevoy, reg. № 112

(71) Applicant:
ROD'Ja FIBER Eh REZEhN EhNTERMEDIAT
(FR)
(72) Inventor: KOSTANTINI Mishel' (FR),
FASh Ehrik (FR)
(73) Proprietor:
ROD'Ja FIBER Eh REZEhN EhNTERMEDIAT
(FR)
(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **METHOD FOR OXIDATION OF HYDROCARBONS**

(57) Abstract:
FIELD: organic chemistry, chemical
technology. SUBSTANCE: invention relates to
method for the direct oxidation of
hydrocarbon taken among cycloalkanes where
their cycle comprises from 5 to 12 carbon
atoms up to carboxylic acid using oxygen or
oxygen-containing gas in liquid phase in
solvent taken among polar protonic and
aprotic solvents in the presence of
catalyst dissolved in medium. Catalyst

comprises at least one soluble cobalt
compound and at least one soluble chrome
compound taken in the molar ratio chrome to
cobalt in catalyst from 0.001 to 1000 but
preferably from 0.01 to 10. Method allows
preparing the end product with high
selectivity up to 67.3+ACU- being without
using nitric acid that excludes treatment of
nitrogen oxides. EFFECT: improved method of
oxidation. 11 cl

Изобретение относится к окислению углеводородов и/или спиртов, и/или кетон до соответствующих карбоновых кислот с помощью кислорода или кислородсодержащего газа.

Прямое окисление кислородом углеводородов, в частности циклоалканов, в присутствии катализатора, представляет собой способ, который изучается уже давно. В самом деле, он имеет очевидные преимущества, связанные с не использованием такого окислителя, как азотная кислота, используемой на одной из стадий современных промышленных способов, что освобождает от обработки образующихся окисей азота.

В многочисленных вариантах осуществления способа каталитического окисления с помощью кислорода чаще всего рекомендуемым катализатором является кобальт.

Так, патент США А-2 223493, опубликованный в декабре 1940, описывает окисление циклических углеводородов до соответствующих двухосновных кислот в жидкой фазе, содержащей в основном уксусную кислоту, при температуре, по меньшей мере, 60°C, при помощи газа, содержащего кислород, и в присутствии катализатора окисления, такого как соединение кобальта.

Патент США А-3 987100 описывает способ получения циклогексанона и циклогексанола реакцией циклогексана с кислородом, по меньшей мере, в три последовательные стадии, при температуре от 130 до 180°C, при давлении приблизительно от 4 до 25 бар и в присутствии очень небольших количеств каталитической системы, содержащей кобальт и хром. Этот способ осуществляют без растворителя и он не позволяет получать непосредственно адипиновую кислоту.

Патент Великобритании А-1 086951 описывает совместное окисление смеси циклогексанола и альдегида в жидкой фазе кислородом в отсутствие или в присутствии катализатора, содержащего, по меньшей мере, одно соединение переходного металла. Этот способ приводит к образованию циклогексанона, эпсилон-капролактона и дикарбоновых кислот из циклогексанола и монокарбоновой кислоты, соответствующей вводимому альдегиду.

Патент США А-4 902827, опубликованный в феврале 1990, описывает усовершенствованный способ окисления воздухом циклогексана до адипиновой кислоты, в жидкой фазе, содержащей уксусную кислоту, при температуре от 80 до 160°C и в присутствии катализатора окисления, содержащего растворимое соединение кобальта и растворимое соединение циркония и/или гафния.

В патенте ЕР-А-О 694333 рекомендуется применять в процессе окисления углеводородов кислородом катализатор, содержащий соль кобальта и соль трехвалентного железа.

Документ GB 1250192 относится к окислению циклоалканона до дикарбоновой кислоты, а не циклоалкана. В этом документе хотя и названы каталитически активные соединения кобальта и хрома, но они названы в ряду прочих соединений других металлов, и нигде не оговаривается, что конкретная пара

элементов может благоприятствовать в такой степени окислению, что можно исходить из циклоалкана для получения соответствующих дикислот.

Однако оказалось, что селективность, достигаемая с каталитическими системами, используемыми в вышеописанных способах, может быть улучшена.

Эту задачу предлагается решить в настоящем изобретении. Настоящее изобретение заключается в способе окисления углеводорода, спирта и/или кетона до карбоновой кислоты при помощи кислорода или кислородсодержащего газа в жидкой фазе в растворителе, выбираемом среди полярных апротонных и полярных протонных растворителей, и в присутствии катализатора, растворенного в реакционной среде, отличающемся тем, что катализатор содержит, по меньшей мере, одно растворимое соединение кобальта и одно растворимое соединение хрома.

Углеводороды, которые используют как исходные субстраты в способе согласно изобретению, представляют собой, в частности, алканы, циклоалканы, алкилароматические углеводороды, алкены и циклоалкены, имеющие от 3 до 20 атомов углерода.

Среди углеводородов наиболее главными являются, конечно, циклоалканы, в частности, такие, которые содержат в цикле от 5 до 12 атомов углерода, так как их окисление приводит к двухосновным карбоновым кислотам и к небольшому содержанию циклоалканолов и циклоалканонов как промежуточных продуктов.

Наиболее интересным углеводородом является циклогексан, окисление которого приводит к адипиновой кислоте - одному из основных соединений получения полиамида 6-6.

Настоящий способ может быть использован также для окисления промежуточных спиртов или кетон, в частности циклоалканолов и циклогексанонов, имеющих от 5 до 12 атомов углерода, чтобы получать соответствующие карбоновые кислоты.

Ниже будет описан, в частности, способ окисления углеводородов, в основном циклоалканов, предпочтительно способ окисления циклогексана.

Катализатор, содержащий, по меньшей мере, одно соединение кобальта и одно соединение хрома, позволяет непосредственно получать адипиновую кислоту с хорошей селективностью, если осуществляют окисление циклогексана; это является большим преимуществом способа. Катализатор, включающий, по меньшей мере, одно соединение кобальта, растворимое в реакционной среде, выбирают, например, без ограничения, из хлорида кобальта, бромид кобальта, нитрата кобальта, карбоксилатов кобальта, например тетрагидрата ацетата кобальта, пропионата кобальта, адипата кобальта, глутарата кобальта, сукцината кобальта и хелатов кобальта, например ацетилацетоната кобальта.

Катализатор, включающий также, по меньшей мере, одно соединение хрома, растворимое в реакционной среде, выбирают, например, без ограничения из хлорида хрома, бромид хрома, нитрата хрома,

карбоксилатов хрома, таких как ацетат хрома, пропионат хрома, адипат хрома, глутарат хрома, сукцинат хрома, и хелатов хрома, таких как ацетилацетонат хрома.

Молярное соотношение между хромом и кобальтом в катализаторе может изменяться в широких пределах. Так, можно применять молярные отношения Cr/Co от 0,001 до 100, предпочтительно от 0,01 до 10.

Катализатор можно получить "ин ситу", вводя соединения кобальта и хрома в реакционную среду. Его можно получать также перед самым употреблением смешиванием выше названных соединений в необходимых пропорциях для получения желаемого молярного отношения Cr/Co. Это смешивание удобнее осуществлять в растворителе, предпочтительно в растворителе, который используется для реакции окисления.

Катализатор, используемый в способе согласно изобретению, может содержать дополнительно, по меньшей мере, одно соединение циркония и/или гафния, растворимое в реакционной среде. В качестве примеров соединения циркония и гафния можно выбирать без ограничения из тетрахлорида циркония, бромида циркония, нитрата циркония, карбоксилатов циркония, как, например, ацетат циркония, пропионат циркония, адипат циркония, глутарат циркония, сукцинат циркония, хелатов циркония, таких как ацетилацетонат циркония, хлорид гафния, бромид гафния, нитрат гафния, карбоксилатов гафния, как, например, ацетат гафния, пропионат гафния, адипат гафния, глутарат гафния, сукцинат гафния, и хелатов гафния, таких как ацетилацетонат гафния.

Молярное соотношение между цирконием и/или гафнием и кобальтом в катализаторе составляет от 0 до 10, предпочтительно от 0,001 до 5.

Количество катализатора, выраженное в весовых процентах элемента кобальта и элемента хрома по отношению к реакционной смеси, составляет обычно между 0,001 и 5%, преимущественно между 0,01 и 2%, причем эти величины не являются критическими. Однако для обеспечения достаточной активности, не используя при этом слишком больших количеств катализатора, его затем отделяют из конечной реакционной смеси и рециркулируют.

Целесообразно использовать также инициатор реакции окисления. Инициаторами часто являются гидроперекиси, такие как, например, гидроперекись циклогексана или гидроперекись трет-бутила. В процессе окисления циклогексана образуются также кетоны или альдегиды, как, например, циклогексанон или ацетальдегид. Обычно инициатор составляет от 0,01 до 20 вес. % от используемой реакционной смеси, причем эти пропорции не являются критической величиной. Инициатор особенно полезен при начале окисления и когда осуществляют окисление циклогексана при температуре ниже 120°C. Его можно вводить в самом начале реакции.

Жидкая реакционная среда содержит растворитель, по меньшей мере, частичный, карбоновой кислоты, получение которой является целью способа согласно изобретению. Этот растворитель может быть

самой разной природы, лишь бы он не окислялся в значительной мере в условиях реакции. Его можно выбирать из полярных протонных растворителей и полярных апротонных растворителей. В качестве полярных протонных растворителей можно назвать, например, карбоновые кислоты, имеющие только первичные или вторичные атомы водорода, в частности алифатические кислоты, имеющие от 2 до 9 атомов углерода, перфторалкилкарбоновые кислоты, такие как трифторуксусная кислота, спирты, такие как трет-бутанол, галогенсодержащие углеводороды, такие как дихлорметан, кетоны, такие как ацетон. В качестве полярных апротонных растворителей можно назвать, например, низшие алкиловые сложные эфиры (радикал алкила имеет от 1 до 4 атомов углерода) карбоновых кислот, в частности алифатических карбоновых кислот, имеющих от 2 до 9 атомов углерода, или перфторалкилкарбоновых кислот, тетраметилсульфон (или сульфолан), ацетонитрил.

Уксусную кислоту используют преимущественно как растворитель реакции окисления циклогексана. Целесообразно использовать катализатор, кобальтовые и хромовые компоненты которого находятся в форме соединений - производных карбоновой кислоты, используемой в качестве растворителя, если выше названные соединения растворимы в реакционной среде. Следовательно, ацетаты кобальта и хрома используют предпочтительно как раз по этой причине.

Растворитель, описанный выше, составляет от 1 до 99 вес. % от реакционной среды, предпочтительно от 10 до 90%, более предпочтительно от 20 до 80%.

Окисление можно осуществлять также в присутствии воды, вводимой на начальной стадии способа.

Температура, при которой осуществляют реакцию окисления, изменяется, в частности, в зависимости от используемого субстрата. Она составляет обычно между 50 и 200 °C, предпочтительно между 80 и 140 °C.

Давление не является критическим параметром способа. Оно может быть ниже, равно или выше атмосферного давления. Обычно оно составляет между 0,1 МПа (1 бар) и 20 МПа (200 бар), причем эти величины не являются обязательными.

Можно использовать чистый кислород, воздух, воздух, обогащенный или обедненный кислородом, или же кислород, разбавленный инертным газом.

Следующие примеры иллюстрируют изобретение.

ПРИМЕР 1

В автоклав емкостью 125 мл из титана, снабженный нагревательными устройствами в виде нагревающего обруча, турбиной и устройствами для введения газа и регулирования давления, загружают

21,25 г (253 ммоль) циклогексана,

27,35 г уксусной кислоты,

0,26 г (2,65 ммоль) циклогексанона,

0,32 г (1,29 ммоль Co) тетрагидрата ацетата кобальта,

0,0331 г (0,1445 ммоль Cr) ацетата хрома.

После закрывания реактора перемешивают со скоростью 1000 об/мин, создают давление воздуха (100 бар при

20 °С) и нагревают. Температура достигает в массе 105°С за 10 мин, и эту температуру поддерживают еще в течение 50 мин.

После охлаждения и сброса давления реакционная смесь состоит из двух жидких фаз, которые гомогенизируют введением уксусной кислоты.

Полученную таким способом однородную смесь анализируют хроматографией в газовой фазе.

Получают следующие результаты, %:

Степень превращения (ТТ) циклогексана - 12,2

Селективность (ST) циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 6,2

Селективность (ST) циклогексанона по отношению к превращенному циклогексану - 11,9

ST адипиновой кислоты по отношению к превращенному циклогексану - 67,3

ST адипиновой кислоты + циклогексанона + циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 85,4

Молярное отношение адипиновой кислоты ко всем образованным двухосновным кислотам (адипиновая, глутаровая и сукциновая кислоты) - 85,3

ST других соединений (бутиролактон, валеролактон, гидроксиадипиновая кислота, гидроксикапроновая кислота) - 3,0

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ОПЫТ 1

Повторяют пример 1 в таком же аппарате и при таких же рабочих условиях, но не вводя соединение Cr и используя количество тетрагидрата ацетата Co, превышающее количество, равное молярному количеству ацетата Cr примера 1.

Получают следующие результаты, %:

Степень превращения (ТТ) циклогексана - 15,0

ST циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 14,7

ST циклогексанона по отношению к превращенному циклогексану - 8,1

ST адипиновой кислоты по отношению к превращенному циклогексану - 54,7

ST адипиновой кислоты + циклогексанона + циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 77,5

Молярное отношение адипиновой кислоты ко всем образованным двухосновным кислотам - 82,6

ST других соединений - 10,9

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ОПЫТ 2

Повторяют сравнительный опыт 1 в таком же аппарате и при таких же рабочих условиях, но используя еще более значительное количество (1,45 г) тетрагидрата ацетата кобальта.

Получают следующие результаты, %:

Степень превращения (ТТ) циклогексана - 13,2

ST циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 9,5

ST циклогексанона по отношению к превращенному циклогексану - 8,5

ST адипиновой кислоты по отношению к превращенному циклогексану - 56,7

ST адипиновой кислоты + циклогексанона + циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 74,7

Молярное отношение адипиновой кислоты ко всем образованным двухосновным кислотам - 81,2

ST других соединений - 12,2

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ОПЫТ 3

Повторяют пример 1 в таком же аппарате и при таких же условиях работы, но заменяя ацетат Cr таким же молярным количеством ацетата Fe.

Получают следующие результаты, %:

Степень превращения (ТТ) циклогексана - 15,0

ST циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 9,3

ST циклогексанона по отношению к превращенному циклогексану - 7,3

ST адипиновой кислоты по отношению к превращенному циклогексану - 58,9

ST адипиновой кислоты + циклогексанона + циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 75,5

Молярное отношение адипиновой кислоты ко всем образованным двухосновным кислотам - 81,0

ST других соединений - 10,7

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ОПЫТ 4

Повторяют пример 1 в таком же аппарате и при таких же условиях работы, но заменяя ацетат Cr таким же молярным количеством Mn.

Получают следующие результаты, %:

Степень превращения (ТТ) циклогексана - 13,9

ST циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 17,1

ST циклогексанона по отношению к превращенному циклогексану - 8,1

ST адипиновой кислоты по отношению к превращенному циклогексану - 54,2

ST адипиновой кислоты + циклогексанона + циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 79,4

Молярное отношение адипиновой кислоты ко всем образованным двухосновным кислотам - 83,4

ST других соединений - 9,8

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ОПЫТ 5

В аппарат, описанный в примере 1, загружают

47,4 г уксусной кислоты,

0,25 г (2,54 ммол) циклогексанона,

1,72 г (6,88 ммол Co) тетрагидрата ацетата кобальта,

0,194 г (1,11 ммол Fe) ацетата железа.

После закрытия реактор перемешивают при скорости 1000 об/мин, создают давление воздуха (100 бар при 20°С) и нагревают. Температура достигает в массе 105°С за 10 мин, и эту температуру поддерживают еще в течение 50 мин.

После охлаждения и сброса давления добавляют затем 10,1 г циклогексана. После закрывания реактора создают давление воздуха 100 бар и нагревают до 105°С с перемешиванием при 1000 об/мин.

Осуществляют реакцию в течение 1 ч при 105°С, поддерживая постоянное давление при помощи резервного чистого кислорода.

После охлаждения и сброса давления реактора реакционная смесь состоит из двух жидких фаз, которые гомогенизируют при помощи уксусной кислоты.

Полученную таким способом однородную смесь анализируют хроматографией в газовой фазе.

Получают следующие результаты, %:

Степень превращения (ТТ) циклогексана - 40,9

ST циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 9,6

ST циклогексанона по отношению к превращенному циклогексану - 0

ST адипиновой кислоты по отношению к превращенному циклогексану - 66,8

ST адипиновой кислоты + циклогексанона + циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 76,4

Молярное отношение адипиновой кислоты ко всем образованным двухосновным кислотам - 81,1

ST других соединений - 8,2

ПРИМЕР 2

Повторяют пример 1 в таком же аппарате, при таких же условиях температуры и давления и с такими же реактивами, но при времени реакции 115 мин.

Получают следующие результаты, %:

Степень превращения (ТТ) циклогексана - 15,0

ST циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 4,3

ST циклогексанона по отношению к превращенному циклогексану - 0

ST адипиновой кислоты по отношению к превращенному циклогексану - 75,2

ST адипиновой кислоты + циклогексанона + циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 73,5

Молярное отношение адипиновой кислоты ко всем образованным двухосновным кислотам - 83

ST других соединений - 5

ПРИМЕР 3

Повторяют пример 2 в таком же аппарате, при таких же рабочих условиях и с такими же реактивами, но добавляя 0,0049 г (0,1 ммол Zr) ацетилацетоната Zr и при времени реакции 35 мин.

Получают следующие результаты, %:

Степень превращения (ТТ) циклогексана - 14,1

ST циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 4,8

ST циклогексанона по отношению к превращенному циклогексану - 10,0

ST адипиновой кислоты по отношению к превращенному циклогексану - 67,1

ST адипиновой кислоты + циклогексанона + циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 81,9

Молярное отношение адипиновой кислоты ко всем образованным двухосновным кислотам - 84,5

ST других соединений - 5,8

ПРИМЕР 4

Повторяют пример 1 в таком же аппарате и при таких же рабочих условиях, но используя 0,0672 г (0,29 ммол Cr) ацетата Cr и осуществляя реакцию в течение 115 мин.

Получают следующие результаты, %:

Степень превращения (ТТ) циклогексана - 14,6

ST циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 4,5

ST циклогексанона по отношению к превращенному циклогексану - 3,5

ST адипиновой кислоты по отношению к превращенному циклогексану - 72,9

ST адипиновой кислоты + циклогексанона + циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 80,8

Молярное отношение адипиновой кислоты ко всем образованным двухосновным

кислотам - 84,7

ST других соединений - 6,0

ПРИМЕР 5

Повторяют пример 1 в таком же аппарате и при таких же рабочих условиях, но используя 0,0033 г (0,0145 ммол Cr) ацетата Cr и осуществляя реакцию в течение 60 мин.

Получают следующие результаты, %:

Степень превращения (ТТ) циклогексана - 14,0

ST циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 7,6

ST циклогексанона по отношению к превращенному циклогексану - 14,7

ST адипиновой кислоты по отношению к превращенному циклогексану - 59,4

ST адипиновой кислоты + циклогексанона + циклогексанола по отношению к превращенному циклогексану - 81,7

Молярное отношение адипиновой кислоты ко всем образованным двухосновным кислотам - 83,7

ST других соединений - 6,5

Формула изобретения:

1. Способ прямого окисления углеводорода, выбранного из циклоалканов, цикл которых содержит от 5 до 12 атомов углерода, до карбоновой кислоты при помощи кислорода или кислородсодержащего газа в жидкой фазе в растворителе, выбранном из полярных протонных и апротонных растворителей, в присутствии катализатора, растворенного в реакционной среде, отличающийся тем, что катализатор содержит, по меньшей мере, одно растворимое соединение кобальта и, по меньшей мере, одно растворимое соединение хрома, причем молярное отношение между хромом и кобальтом в катализаторе составляет от 0,001 до 100, предпочтительно от 0,01 до 10.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что катализатор, содержащий, по меньшей мере, одно соединение кобальта, растворимое в реакционной среде, выбирают из хлорида кобальта, бромида кобальта, нитрата кобальта, карбоксилатов кобальта, таких, как тетрагидрат ацетата кобальта, пропионат кобальта, адипат кобальта, глутарат кобальта, сукцинат кобальта, и хелатов кобальта, таких, как ацетилацетонат кобальта.

3. Способ по одному из пп. 1 и 2, отличающийся тем, что катализатор, содержащий, по меньшей мере, одно соединение хрома, растворимое в реакционной среде, выбирают из хлорида хрома, бромида хрома, нитрата хрома, карбоксилатов хрома, таких, как ацетат хрома, пропионат хрома, адипат хрома, глутарат хрома, сукцинат хрома, и хелатов хрома, таких, как ацетилацетонат хрома.

4. Способ по одному из пп. 1-3, отличающийся тем, что катализатор содержит дополнительно, по меньшей мере, одно соединение циркония и/или гафния, растворимое в реакционной среде, выбираемое из тетрахлорида циркония, бромида циркония, нитрата циркония, карбоксилатов циркония, таких, как ацетат циркония, пропионат циркония, адипат циркония, глутарат циркония, сукцинат циркония, хелатов циркония, таких, как ацетилацетонат циркония, хлорида гафния, бромида гафния, нитрата гафния, карбоксилатов гафния, таких, как ацетат

гафния, пропионат гафния, адипат гафния, глутарат гафния, сукцинат гафния, и хелатов гафния, таких как, ацетилацетонат гафния.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что молярное отношение между цирконием и/или гафнием и кобальтом в катализаторе составляет от 0 до 10, и предпочтительно от 0,001 до 5.

6. Способ по одному из пп. 1-5, отличающийся тем, что количество катализатора, выраженное в весовых процентах элемента кобальта и элемента хрома по отношению к реакционной смеси, составляет между 0,001 и 5%, предпочтительно между 0,01 и 2%.

7. Способ по одному из пп. 1-6, отличающийся тем, что жидкая реакционная среда содержит растворитель, выбираемый из алифатических карбоновых кислот, имеющих от 2 до 9 атомов углерода, перфторалкилкарбоновых кислот, спиртов, галогенсодержащих углеводородов, кетонов, низших алкиловых сложных эфиров карбоновых кислот, предпочтительно,

алифатических карбоновых кислот, имеющих от 2 до 9 атомов углерода или перфторалкилкарбоновых кислот, тетраметилсульфона (или сульфолана), ацетонитрила.

5 8. Способ по одному из пп. 1-7, отличающийся тем, что используемым растворителем является уксусная кислота.

10 9. Способ по одному из пп. 1-8, отличающийся тем, что растворитель составляет от 1 до 99 вес. % реакционной среды, предпочтительно от 10 до 90% или предпочтительнее от 20 до 80%.

15 10. Способ по одному из пп. 1-9, отличающийся тем, что температура, при которой осуществляют реакцию окисления, составляет между 50 и 200 °C и, предпочтительно между 80 и 140°C.

20 11. Способ по одному из пп. 1-10, отличающийся тем, что давление, при котором осуществляют реакцию окисления, составляет между 0,1 МПа (1 бар) и 20 МПа (200 бар).

25

30

35

40

45

50

55

60