

Procédé de recyclage du catalyseur dans l'oxydation directe du cyclohexane en l'acide adipique

La présente invention concerne le domaine de l'oxydation en une étape du
5 cyclohexane en acide adipique, à l'aide d'un gaz contenant de l'oxygène, en phase
liquide et en présence d'un catalyseur contenant du cobalt.

L'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique est un procédé qui a été
travaillé depuis longtemps, notamment en raison des avantages évidents qu'il y aurait à
convertir le cyclohexane en acide adipique, en une seule étape et sans mettre en
10 oeuvre un oxydant tel que l'acide nitrique, ce composé générant des oxydes d'azote
qu'il faut ensuite traiter pour éviter toute pollution.

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
15 l'aide d'un gaz contenant de l'oxygène et en présence d'un catalyseur d'oxydation tel
qu'un composé du cobalt. Ce brevet prévoit une séparation de l'acide adipique formé par
cristallisation, mais n'enseigne rien sur la manière de recycler le catalyseur, dans une
nouvelle opération d'oxydation, ni a fortiori sur l'activité qu'aurait un catalyseur recyclé
une ou plusieurs fois.

20 La demande de brevet WO-A-94/07833 décrit un procédé similaire, en précisant
que le solvant représente moins que 1,5 mole par mole d'hydrocarbure cyclique, que
ledit solvant comprend un acide organique n'ayant que des atomes d'hydrogène
primaires ou secondaires et que la réaction est conduite en présence d'au moins
0,002 mole de catalyseur à base de cobalt pour 1000 g de mélange réactionnel. En fin
25 de réaction, le diacide formé est isolé.

La demande de brevet WO-A-94/07834, déposée le même jour que la précédente,
décrit également le même procédé, mais développe les phases de traitement du
mélange réactionnel final. Ce traitement consiste à séparer le diacide formé, en
refroidissant le mélange pour provoquer la précipitation dudit diacide, à séparer par
30 filtration le diacide de deux phases liquides, une non-polaire qui est recyclée, une
polaire qui est également recyclée après une éventuelle hydrolyse et une séparation
d'une quantité supplémentaire de diacide.

Ces différents brevets présentent des solutions permettant d'oxyder en une étape
le cyclohexane en acide adipique avec une sélectivité industriellement acceptable, mais
35 ils ne traitent pas du problème particulier de la désactivation progressive et relativement
rapide du catalyseur, lors de son recyclage.

En effet, lorsque le mélange réactionnel issu de la réaction d'oxydation du cyclohexane est refroidi pour faire cristalliser une partie de l'acide adipique, puis filtré pour séparer cet acide adipique précipité, le filtrat ainsi obtenu contient le catalyseur, de l'acide adipique résiduel, les sous-produits de la réaction (notamment acide glutarique, acide succinique, cyclohexanol, cyclohexanone, acide hydroxycaproïque, esters de cyclohexyle), le cyclohexane n'ayant pas réagi, le solvant acide acétique, l'eau formée.

Une partie de ces divers composés a certainement une influence sur la désactivation du catalyseur. Dans le procédé décrit dans la demande de brevet WO-A-94/07834 la plus grande partie de ces différents composés est recyclée à l'oxydation, éventuellement après ajout de quantités complémentaires de cyclohexane et éventuellement après séparation d'une quantité supplémentaire d'acide adipique restant dans le mélange. Il s'avère que lorsque le catalyseur et les différents sous-produits sont recyclés dans une nouvelle réaction d'oxydation, on observe une désactivation relativement rapide du catalyseur. Ainsi, il est indiqué dans les différents exemples de WO-A-94/07834 que la vitesse de formation de l'acide adipique diminue de 26 % à 43 % après quatre tours du catalyseur.

Un des objets de la présente invention est donc de permettre le recyclage du catalyseur au cobalt avec une désactivation faible ou nulle.

Afin d'atteindre ce but, le procédé de l'invention comporte une étape de traitement du mélange réactionnel obtenu lors de l'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique, consistant en une extraction d'au moins une partie des acides glutarique et succinique formés dans la réaction.

Un premier objet de l'invention consiste tout d'abord en un procédé de recyclage d'un catalyseur contenant du cobalt, dans une réaction d'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique, dans un solvant comprenant au moins un acide carboxylique aliphatique ne possédant que des atomes d'hydrogène primaires ou secondaires, par un gaz contenant de l'oxygène, ledit procédé de recyclage étant caractérisé :

- en ce que le mélange réactionnel provenant d'une opération antérieure d'oxydation du cyclohexane en acide adipique est traité pour éliminer les composés les plus volatils, après éventuellement la cristallisation et la séparation d'au moins une partie de l'acide adipique qu'il contient,

- en ce que le résidu obtenu est extrait à l'aide d'un solvant, choisi parmi les cétones, les alcools, les esters, leurs différents mélanges ou les mélanges d'hydrocarbure et d'acide carboxylique, solvant capable de dissoudre la totalité ou une grosse partie des diacides que contient ledit résidu,

- en ce que le résidu d'extraction ainsi obtenu, contenant la plus grosse partie du catalyseur au cobalt, est utilisé dans une nouvelle opération d'oxydation du cyclohexane en acide adipique, après ajout des compléments nécessaires en cyclohexane, en acide carboxylique et le cas échéant en catalyseur au cobalt.

- 5 Par l'expression "grosse partie", on entend dans le présent texte au moins 50 % en poids de la quantité totale du ou des composés considérés.

Le traitement du mélange réactionnel peut se faire commodément par distillation, sous pression atmosphérique ou sous pression réduite, des composés les plus volatils qui sont notamment le cyclohexane n'ayant pas réagi, l'acide carboxylique servant de
10 solvant dans la réaction d'oxydation, l'eau formée et certains composés intermédiaires comme le cyclohexanol et la cyclohexanone. Comme indiqué auparavant, ce traitement peut être précédé de la cristallisation d'une partie ou de la totalité de l'acide adipique, par refroidissement du mélange réactionnel, et de sa séparation, par exemple par filtration ou centrifugation.

- 15 Les cétones qui peuvent servir à l'extraction du catalyseur du résidu obtenu sont notamment l'acétone, la méthyléthylcétone, la cyclohexanone, la cyclohexanone étant préférée car elle peut le cas échéant être réutilisée dans d'autres phases du procédé, par exemple être recyclée en oxydation.

Les alcools qui peuvent servir à l'extraction du catalyseur du résidu obtenu sont
20 notamment le propanol-1, le propanol-2, le butanol-1, le butanol-2, le tertibutanol, le cyclohexanol, le cyclohexanol étant préféré car il peut le cas échéant être réutilisé dans d'autres phases du procédé, par exemple être recyclé en oxydation.

Les esters qui peuvent servir à l'extraction du catalyseur du résidu obtenu sont notamment les esters dérivant des alcools indiqués précédemment avec des acides
25 carboxyliques aliphatiques ne possédant que des atomes d'hydrogène primaires ou secondaires, tels que ceux qui sont mis en oeuvre dans la réaction d'oxydation du cyclohexane.

Des mélanges de plusieurs de ces solvants d'extraction peuvent bien sûr être mis en oeuvre, notamment des mélanges de cyclohexanol et de cyclohexanone (parfois
30 appelés olone). D'autres mélanges de solvants peuvent également convenir, par exemples des mélanges d'hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques et d'acides carboxyliques, qui seront définis ci-après.

Un deuxième objet de l'invention consiste également en un procédé de recyclage d'un catalyseur contenant du cobalt, dans une réaction d'oxydation directe du
35 cyclohexane en acide adipique, par un gaz contenant de l'oxygène, ledit procédé de recyclage étant caractérisé :

- en ce que le mélange réactionnel, provenant d'une opération antérieure d'oxydation du cyclohexane en acide adipique, dont au moins une partie des produits intermédiaires d'oxydation, tels que notamment le cyclohexanol et la cyclohexanone, du solvant acide carboxylique et de l'eau a été séparée et dont au moins une partie de l'acide adipique formé a été récupérée par cristallisation, est soumis à au moins une extraction à l'aide d'au moins un cosolvant ou d'un mélange comprenant un cosolvant et un acide carboxylique,

- en ce que l'on sépare d'une part un mélange contenant au moins une partie du catalyseur au cobalt, une partie de l'acide carboxylique et éventuellement des quantités résiduelles d'autres composés et d'autre part une solution contenant le cosolvant et au moins une partie des acides glutarique et succinique formés dans la réaction d'oxydation, ainsi que de l'acide carboxylique,

- et en ce que le mélange contenant au moins une partie du catalyseur au cobalt est utilisé dans une nouvelle opération d'oxydation du cyclohexane en acide adipique, éventuellement après l'ajout d'un appoint en catalyseur au cobalt.

Les cosolvants qui peuvent être mis en oeuvre dans le procédé selon le deuxième objet de l'invention sont généralement choisis parmi les hydrocarbures, surtout aliphatiques et cycloaliphatiques, les cétones et les alcools.

Parmi les hydrocarbures, on peut citer l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane, l'undécane, le dodécane, le cyclohexane.

Parmi les cétones, on peut utiliser celles qui ont été citées pour l'extraction du résidu dans le procédé selon le premier objet de l'invention, la cyclohexanone étant préférée.

Parmi les alcools, on peut utiliser ceux qui ont été cités pour l'extraction du résidu dans le procédé selon le premier objet de l'invention, le cyclohexanol étant préféré.

Il est préférable d'utiliser le cyclohexane comme cosolvant dans le procédé selon le deuxième objet de l'invention, car cela facilite le traitement des différentes solutions obtenues au cours du procédé et leur recyclage éventuel dans la réaction d'oxydation.

Le mélange réactionnel brut qui, après certaines opérations de séparation, est mis en oeuvre dans le procédé de l'invention, provient de l'oxydation connue en soi du cyclohexane, par un gaz contenant de l'oxygène, en milieu liquide comprenant un acide carboxylique et en présence d'un catalyseur contenant du cobalt.

Pour la préparation de ce mélange réactionnel brut, on peut se référer aux procédés décrits dans l'art antérieur notamment dans US-A-2 223 493 précité. Ainsi le rapport pondéral initial cyclohexane /acide carboxylique peut se situer par exemple entre 0,1/1 et 10/1 et de préférence entre 0,5/1 et 3/1. Le catalyseur au cobalt comprend de préférence un composé du cobalt soluble dans le milieu réactionnel, choisi par exemple

parmi les carboxylates de cobalt, comme de préférence l'acétate de cobalt tétrahydraté, le chlorure de cobalt, le bromure de cobalt, le nitrate de cobalt.

La quantité de catalyseur, exprimée en pourcentage pondéral de cobalt par rapport au mélange réactionnel, se situe généralement entre 0,01 % et 5 % et de
5 préférence entre 0,05 % 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.

Le catalyseur, outre le cobalt, peut également comporter d'autres composés à
10 base de métaux tels que le manganèse et/ou le cuivre et/ou le cérium et/ou le vanadium.

Il est avantageux de mettre en oeuvre 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 est tout particulièrement indiquée.
15 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.

20 L'acide carboxylique servant de solvant dans la réaction d'oxydation du cyclohexane est plus particulièrement un acide carboxylique aliphatique saturé ayant de 2 à 9 atomes de carbone et n'ayant que des atomes d'hydrogène primaires ou secondaires.

L'acide acétique est utilisé de préférence comme solvant de la réaction
25 d'oxydation du cyclohexane. Dans la suite de la présente description, on se référera par commodité à l'acide acétique comme acide carboxylique utilisé dans les diverses étapes du procédé.

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

30 La réaction d'oxydation du cyclohexane est généralement effectuée à une température de 60°C à 180°C et de préférence de 70°C à 120°C.

La pression n'est pas un paramètre critique de la réaction et se situe généralement entre 10 kPa (0,1 bar) et 10000 kPa (100 bars).

Avant de réaliser l'opération d'extraction selon l'invention, le mélange réactionnel
35 brut issu de l'oxydation du cyclohexane est soumis à différentes opérations de séparation de certains de ses constituants.

Selon une première variante du procédé selon le deuxième objet de l'invention, 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 adipique formé. On obtient ainsi un milieu triphasique comprenant

5 une phase solide constituée essentiellement d'acide adipique, une phase liquide cyclohexanique supérieure contenant essentiellement le cyclohexane n'ayant pas réagi et une phase liquide acétique inférieure contenant essentiellement l'acide acétique, l'eau formée, de l'acide adipique, les intermédiaires d'oxydation du cyclohexane tels que le cyclohexanol, la cyclohexanone, l'acide hydroxycaproïque, les sous-produits tels que

10 les acides glutarique et succinique et le catalyseur au cobalt. Le milieu obtenu par refroidissement du mélange réactionnel peut le cas échéant être biphasique, c'est-à-dire ne comporter que l'acide adipique précipité et la phase acétique, si la transformation du cyclohexane au cours de l'oxydation est complète ou presque complète.

Après filtration ou centrifugation du solide, on procède s'il y a lieu à la séparation

15 par décantation des deux phases liquides constituant le filtrat ou le centrifugat : la phase cyclohexanique, qui contient de faibles quantités de produits d'oxydation du cyclohexane, peut être recyclée dans une nouvelle réaction d'oxydation.

Il peut aussi être avantageux de procéder, préalablement à l'opération de cristallisation de l'acide adipique, à une concentration du mélange réactionnel ; on peut

20 alors retrouver, lors de la précipitation de l'acide adipique, une seule phase liquide acétique.

Selon une deuxième variante du procédé selon le deuxième objet de l'invention, 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 deux

25 phases liquides : une phase cyclohexanique supérieure contenant essentiellement le cyclohexane n'ayant pas réagi et une phase liquide acétique inférieure contenant essentiellement l'acide acétique, l'acide adipique, l'eau formée, les intermédiaires d'oxydation du cyclohexane tels que le cyclohexanol, la cyclohexanone, l'acide hydroxycaproïque, les sous-produits tels que les acides glutarique et succinique et le

30 catalyseur au cobalt.

Comme dans la première variante, on procède à la séparation par décantation des deux phases liquides : la phase cyclohexanique, qui contient de faibles quantités de produits d'oxydation du cyclohexane, peut être recyclée dans une nouvelle réaction d'oxydation.

La remarque faite précédemment pour la première variante est également valable

35 pour les autres variantes : si le cyclohexane mis en oeuvre à l'oxydation est pratiquement tout transformé, il peut ne pas y avoir deux phases liquides, mais une phase acétique unique.

La phase acétique, après une éventuelle concentration, est ensuite refroidie à une température de 16°C à 30°C par exemple, ce qui occasionne la cristallisation d'au moins une partie de l'acide adipique formé, qui est ensuite séparé par filtration ou centrifugation. Cet acide adipique peut être purifié par recristallisation dans un solvant approprié, qui peut avantageusement être l'acide acétique ou l'eau. Lorsque l'acide acétique sert de solvant de recristallisation, il peut ensuite être rajouté à la phase acétique obtenue précédemment.

Selon une troisième variante du procédé selon le deuxième objet de l'invention, on peut pendant la réaction d'oxydation distiller un mélange azéotropique eau/cyclohexane, puis après décantation de ce mélange réintroduire, si on le souhaite, le cyclohexane dans le réacteur. Cela permet d'éliminer au moins une partie de l'eau du mélange réactionnel. Le traitement du mélange réactionnel brut final peut se faire ensuite selon la première variante décrite précédemment, c'est-à-dire refroidissement pour faire précipiter l'acide adipique, filtration ou centrifugation. L'élimination de l'eau a pour conséquence d'éviter l'éventuelle décantation de la partie liquide en deux phases distinctes. La phase liquide unique obtenue est alors traitée comme la phase acétique.

La phase acétique, obtenue dans l'une ou l'autre de ces trois variantes de traitement du mélange réactionnel brut final, est soumise à une extraction par le cyclohexane, soit telle qu'elle est obtenue après décantation (notamment dans le cas où l'eau en a été éliminée), soit de préférence après avoir été concentrée par chauffage à une température de 30°C à 80° sous pression réduite. Cette concentration permet d'éliminer une partie de l'acide acétique, au moins la majeure partie de l'eau et une partie au moins des composés légers qui peuvent être présents, tels que du cyclohexane, du cyclohexanol ou de la cyclohexanone. Les composés ainsi séparés de la phase acétique peuvent être recyclés dans l'étape d'oxydation du cyclohexane, soit en totalité, soit après séparation d'au moins une partie de l'eau qu'ils contiennent. Généralement la concentration réduit la phase acétique à un volume représentant de 80 % à 10 % de son volume initial, ces valeurs n'étant données qu'à titre d'exemples. Une variante consiste à concentrer à sec la phase acétique, c'est-à-dire à éliminer la totalité de l'acide acétique qu'elle contient.

La concentration partielle de la phase acétique peut également permettre, si elle est suivie par un refroidissement, dans les conditions indiquées précédemment pour la cristallisation de l'acide adipique, de faire précipiter une quantité supplémentaire d'acide adipique.

L'extraction de la phase acétique, concentrée ou non, est réalisée soit avec le seul cyclohexane, soit avec des mélanges cyclohexane/acide acétique. Le point essentiel est cependant que l'ensemble constitué de la phase acétique soumise à l'extraction et du cyclohexane ait globalement un rapport pondéral cyclohexane/acide acétique compris

entre 1/1 et 50/1 et de préférence entre 2/1 et 15/1. Cela signifie que, selon la composition de la phase acétique obtenue après les différents traitements du mélange réactionnel décrits précédemment, l'acide acétique nécessaire pour réaliser l'extraction avec un mélange cyclohexane/acide acétique de la composition ainsi définie sera
5 constitué pour une part ou pour la totalité par l'acide acétique contenu dans la phase acétique ou sera introduit avec le cyclohexane dans le cas où l'acide acétique de ladite phase acétique aura été éliminé.

L'extraction peut être réalisée en une ou plusieurs fois ou dans le cadre d'un procédé en continu par les techniques industrielles habituelles. Elle peut être conduite à
10 une température allant jusqu'à la température d'ébullition du ou des solvants utilisés. Généralement on opère entre 10°C et 80°C et de préférence entre 50°C et 80°C.

L'opération d'extraction conduit d'une part à une solution qui contient au moins une partie des acides glutarique et succinique que l'on souhaite séparer, ainsi que des quantités résiduelles d'autres sous-produits qui peuvent encore demeurer, tels que des
15 lactones, des esters et des produits de sur-oxydation, et d'autre part à un mélange contenant essentiellement le catalyseur au cobalt. Ce mélange est généralement séparé par décantation.

Le catalyseur au cobalt ainsi séparé est recyclé dans une nouvelle réaction d'oxydation du cyclohexane, éventuellement après l'ajout d'un appoint pour compenser
20 les pertes subies au cours des différents traitements du mélange réactionnel issu de l'oxydation du cyclohexane.

Ce catalyseur demeure aussi actif que le catalyseur neuf mis en oeuvre dans la première opération d'oxydation du cyclohexane et il peut ainsi être recyclé un grand nombre de fois sans diminution importante de son activité et de la sélectivité de la
25 réaction en acide adipique.

Un troisième objet de l'invention consiste en un procédé continu d'oxydation du cyclohexane en acide adipique, à l'aide d'un gaz contenant de l'oxygène, en milieu liquide comprenant un acide carboxylique comme solvant et en présence d'un catalyseur contenant au moins du cobalt, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes
30 suivantes :

a) l'oxydation proprement dite du cyclohexane en acide adipique,

b) le mélange réactionnel provenant de l'oxydation du cyclohexane en acide adipique est traité pour éliminer les composés les plus volatils, après éventuellement la cristallisation et la séparation d'au moins une partie de l'acide adipique qu'il contient,

35 c) le résidu obtenu est extrait à l'aide d'un solvant, choisi parmi les cétones, les alcools, les esters, leurs différents mélanges ou les mélanges d'hydrocarbure et d'acide carboxylique, solvant capable de dissoudre la totalité ou une grosse partie des diacides que contient ledit résidu,

d) le résidu d'extraction ainsi obtenu, contenant la plus grosse partie du catalyseur au cobalt, est utilisé dans une nouvelle opération d'oxydation du cyclohexane a).

Chacune des différentes étapes de ce procédé continu a été détaillée précédemment et l'on peut se référer à cette description pour les modalités particulières de mise en oeuvre du procédé.

Un quatrième objet de l'invention consiste en un procédé continu d'oxydation du cyclohexane en acide adipique, à l'aide d'un gaz contenant de l'oxygène, en milieu liquide comprenant de l'acide acétique comme solvant et en présence d'un catalyseur contenant au moins du cobalt, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

10 a) l'oxydation proprement dite du cyclohexane en acide adipique,

b) soit : b1) le refroidissement du mélange réactionnel final brut, éventuellement après une concentration, afin de faire cristalliser au moins une partie de l'acide adipique, la séparation dudit acide adipique par filtration ou centrifugation, puis si nécessaire la séparation par décantation du filtrat ou du centrifugat obtenu en une phase cyclohexanique et une phase acétique,

15 soit : b2) le soutirage à chaud du mélange réactionnel final brut, ledit mélange réactionnel étant biphasique ou monophasique, son éventuelle séparation par décantation en une phase cyclohexanique et une phase acétique, le refroidissement de la phase acétique décantée ou le cas échéant de la phase acétique unique afin de faire cristalliser au moins une partie de l'acide adipique, la séparation par filtration ou centrifugation dudit acide adipique et de la phase acétique,

20 soit : b3) l'élimination de l'eau du mélange réactionnel pendant l'étape a) d'oxydation, par distillation de l'azéotrope cyclohexane/eau et réintroduction éventuelle dans le réacteur du cyclohexane distillé, puis traitement du mélange réactionnel final brut selon la variante b1), ledit traitement conduisant dans ce cas à une phase liquide unique qui est traitée pour la suite du procédé comme une phase acétique,

c) la concentration de la phase acétique pour en éliminer au moins la majeure partie de l'eau, si cela n'a pas été fait dans la variante b3),

30 d) l'extraction de la phase acétique à l'aide de cyclohexane ou de mélange cyclohexane/acide acétique en quantité telle que dans l'ensemble cyclohexane/phase acétique le rapport pondéral global cyclohexane/acide acétique soit compris entre 1/1 et 50/1 et de préférence entre 2/1 et 15/1,

35 e) la séparation d'une solution cyclohexanique contenant au moins une partie des acides glutarique et succinique, d'une part, et d'un mélange contenant essentiellement le catalyseur au cobalt, d'autre part,

f) le recyclage du mélange contenant le catalyseur au cobalt dans une nouvelle réaction d'oxydation a).

Chacune des différentes étapes de ce procédé continu a été détaillée précédemment et l'on peut se référer à cette description pour les modalités particulières de mise en oeuvre du procédé.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention.

5

EXEMPLES 1 A 5

Dans un autoclave de 1,5 litre chemisé en titane et équipé d'une double turbine six pales et de diverses ouvertures pour l'introduction des réactifs et des fluides ou pour l'évacuation des produits de la réaction et des fluides, que l'on a préalablement purgé à l'azote, on charge à température ambiante :

- acétate de cobalt tétrahydraté : 4,0 g (16 mmol)
- acide acétique : 359 g (5,98 mol)
- cyclohexane : 289,7 (3,45 mol)
- 15 - acétaldéhyde : 1,2 g (27,3 mmol).

Après fermeture de l'autoclave, la pression d'azote est portée à 20 bar, l'agitation est mise en route à 800 tours/min et la température est amenée à 102°C en 29 min. L'azote est alors remplacé par 20 bar d'air appauvri (5,85 % d'oxygène). Le débit gazeux de sortie est réglé à 250 litres/heure.

Après une induction de 10 min environ, pendant laquelle il n'y a pas de consommation d'oxygène, la température s'élève brutalement à 106°C et l'oxygène commence à être consommé. Quand la teneur en oxygène de l'air à la sortie de l'autoclave atteint 1 %, l'alimentation en air appauvri à 5,85 % d'oxygène est remplacée par une alimentation en air à 11,35 % d'oxygène. La teneur en oxygène à la sortie du réacteur reste inférieure à 1 % durant la totalité de l'essai. La température moyenne dans l'autoclave est maintenue à 106-107°C.

Lorsque 50 litres d'oxygène ont été consommés, la vanne de sortie ainsi que l'alimentation en air sont fermées. Dans le même temps, la température dans l'autoclave est progressivement ramenée à 75°C.

Le mélange réactionnel est alors récupéré à l'aide d'une vanne de prélèvement reliée à un tube plongeant, puis il est rapidement refroidi vers 20°C.

On obtient un milieu triphasique constitué d'acide adipique brut ayant précipité (49 g), d'une phase acétique (451,4 g) et d'une phase cyclohexanique (143,2 g). L'autoclave est rincé avec de l'acide acétique et ce lavage est rajouté à la phase acétique. Le contenu d'un piège (5,5 g) placé après un réfrigérant de condensation est ajouté à la phase cyclohexanique.

Par recristallisation dans l'acide acétique, on obtient 294,5 mmol d'acide adipique recristallisé, ainsi que 38,5 mmol d'acide adipique, 1,6 mmol d'acide glutarique et 1,2 mmol d'acide succinique dissous. Environ 5 % du catalyseur, qui ont été entraînés par la précipitation de l'acide adipique, sont récupérés dans l'acide acétique de recristallisation et cette solution acétique est rajoutée à la phase acétique.

Les phases acétique et cyclohexanique sont dosées par chromatographie en phase vapeur.

Les résultats de l'exemple 1 ainsi que des exemples ou essais comparatifs qui suivent sont exprimés de la manière suivante :

10

- taux de conversion (TT) du cyclohexane : % molaire du cyclohexane converti dans les différents composés du mélange réactionnel final ;
- sélectivité (RT) en produit P : moles de produit P x 100 / moles de cyclohexane converties ;
- linéarité en diacides formés (Lté) : moles acide adipique formé x 100 / somme des moles des acides adipique, glutarique et succinique formés.

15

La phase acétique contient la quasi totalité des acides et des lactones formés et la très grande majorité du cyclohexanol, de la cyclohexanone et de l'acétate de cyclohexyle formés, ainsi que l'eau et la quasi-totalité du catalyseur.

20

La phase acétique est concentrée par chauffage à 50°C, sous pression réduite (4 kPa) pour éliminer l'eau, une partie de l'acide acétique, du cyclohexane, du cyclohexanol et de la cyclohexanone, jusqu'à obtenir une solution contenant 110 g d'acide acétique et 35 g de produits (essentiellement les diacides et le catalyseur au cobalt).

25

Cette phase acétique concentrée est traitée avec 1300 g de cyclohexane à 70°C. Il apparaît un précipité rouge et un liquide surnageant incolore qui est éliminé à chaud (60°C).

30

Le surnageant contient l'essentiel des produits d'oxydation (diacides, cyclohexanol, cyclohexanone, esters, lactones) tandis que le précipité contient plus de 95 % du cobalt (quantité déterminée par dosage sur un échantillon) qui est renvoyé au réacteur avec les appoints nécessaires en cobalt, cyclohexane et acide acétique pour retrouver les proportions indiquées précédemment pour le premier essai.

35

On effectue 4 recyclages successifs du catalyseur (exemples 2 à 5).

Les résultats obtenus avec les exemples 1 à 5 sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après.

Dans ce tableau les abréviations nouvelles suivantes sont utilisées :

- AdOH pour acide adipique
- olone pour le mélange cyclohexanol/cyclohexanone
- O₂ pour la quantité maximale d'oxygène consommée en litres/heure (cette valeur est représentative de la vitesse maximale d'oxydation)
- Pté en AdOH pour productivité en acide adipique formé exprimée en g/l.h.

Exemples	Durée de réaction	O ₂ en l/min	TT % du cyclohexane	RT % en AdOH	Pté en AdOH	RT % en olone	Lté %
Exemple 1	125 min	0,45	23,2	68,5	54,7	15,2	87,7
Exemple 2	130 min	0,45	23,9	67,9	53,8	14,9	86,9
Exemple 3	133 min	0,44	23,5	68,3	52,0	14,5	87,1
Exemple 4	130 min	0,44	22,9	67,9	51,5	14,8	86,8
Exemple 5	130 min	0,44	24,6	68,3	55,7	13,9	86,4

Tableau 1

On constate que l'activité catalytique, les sélectivités en acide adipique et en olone (mélange de composés adipogènes) et la linéarité sont conservées sur 5 oxydations successives.

ESSAIS COMPARATIFS a A e

Le premier essai d'oxydation est réalisé avec les mêmes quantités de réactifs et de catalyseur et les mêmes conditions opératoires que l'exemple 1, mais le traitement du mélange réactionnel final est différent.

Comme dans l'exemple 1, la phase acétique contient la quasi totalité des acides et des lactones formés et la très grande majorité du cyclohexanol, de la cyclohexanone et de l'acétate de cyclohexyle formés, ainsi que l'eau et la quasi-totalité du catalyseur (environ 5 % du catalyseur, qui ont été entraînés par la précipitation de l'acide adipique, sont récupérés dans l'acide acétique utilisé pour la recristallisation de l'acide adipique et cette solution acétique est rajoutée à la phase acétique.

La phase acétique est concentrée par chauffage à 50°C, sous pression réduite (4 kPa) pour éliminer l'eau, une partie de l'acide acétique, du cyclohexane, du cyclohexanol et de la cyclohexanone, jusqu'à obtenir une solution contenant 110 g d'acide acétique et 35 g de produits (essentiellement les diacides et le catalyseur au cobalt).

Cette solution concentrée acétique est renvoyée au réacteur avec les appoints nécessaires en cobalt, cyclohexane et acide acétique pour retrouver les proportions indiquées précédemment pour le premier essai a.

On effectue 4 recyclages successifs du catalyseur (essais comparatifs b, c, d, e).

5 Les résultats obtenus avec les essais a à e sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après.

Essai comparatif	Durée de réaction	O ₂ en l/min	TT % du cyclohexane	RT % en AdOH	Pté en AdOH	RT % en olone	Lté %
Essai a	122 min	0,46	21,7	65,4	50,1	15,0	86,8
Essai b	125 min	0,44	21,3	69,0	50,6	9,1	84,7
Essai c	130 min	0,36	13,8	71,0	32,5	7,0	84,3
Essai d	181 min	0,30	16,2	71,1	27,4	7,6	87,7
Essai e	223 min	0,21	15,2	69,7	20,5	9,1	85,3

Tableau 2

10

On constate que la sélectivité globale en acide adipique et olone et la linéarité sont conservées sur 5 oxydations successives. Par contre si l'activité est conservée au cours du premier recyclage du catalyseur, on observe une désactivation progressive dudit catalyseur.

15

En outre, l'acide adipique brut qui précipite lors du refroidissement du mélange réactionnel final est de plus en plus souillé par les autres produits d'oxydation dont la concentration augmente au fil des recyclages et cet acide adipique précipité entraîne de plus en plus de cobalt.

20 EXEMPLE 6

25

Une solution, homogène à 100°C, contenant 120 g d'acide acétique, 3,7 g d'acide succinique (31,6 mmol), 7,3 g d'acide glutarique (55,3 mmol) et 29,2 g d'acide adipique (200 mmol) ainsi que 4 g d'acétate de cobalt tétrahydraté (16 mmol), est progressivement ramenée à température ambiante.

On sépare par filtration un solide contenant 21 g d'acide adipique et on récupère un filtrat constitué de 116 g d'acide acétique, de 3,0 g d'acide succinique (25,4 mmol), de 7,0 g d'acide glutarique (53 mmol) et de 8,2 g d'acide adipique (56 mmol) ainsi que de 4 g d'acétate de Co tétrahydraté (16 mmol).

Ce filtrat est concentré à sec, puis traité par 2 fois 50 ml d'acétone à chaud (56°C).

La répartition des composés entre l'extrait acétonique et le résidu solide restant est indiquée dans le tableau 3 ci-après.

Composés	Filtrat à sec	Extrait acétonique	Résidu solide après extraction
acide succinique	25,4 mmol	18 mmol (70,9 %)	7,1 mmol (28 %)
acide glutarique	53 mmol	36,4 mmol (68,7 %)	16,1 mmol (30,4 %)
acide adipique	56 mmol	45,1 mmol (80,5 %°)	10,7 mmol (19,1 %)
cobalt	16 mmol	<0,016 mmol (<0,1%)	15,9 mmol (99,4 %)

5

Tableau 3

EXEMPLE 7

10 Une solution de même composition que celle de l'exemple 6 est traitée de la même manière pour séparer par cristallisation et filtration la majeure partie de l'acide adipique.

15 Le filtrat obtenu est constitué de 115 g d'acide acétique, de 3,7 g d'acide succinique (31 mmol), de 7,3 g d'acide glutarique (55 mmol) et de 8,8 g d'acide adipique (60 mmol) ainsi que de 4 g d'acétate de Co tétrahydraté (16 mmol).

Ce filtrat est concentré à sec, puis traité par 5 fois 100 ml d'un mélange cyclohexanone/acide acétique (82/18 en poids par poids) à chaud (70°C).

La répartition des composés entre l'extrait du mélange de solvants et le résidu solide restant est indiquée dans le tableau 4 ci-après.

20

Composés	Filtrat à sec	Extrait solvants	Résidu solide après extraction
acide succinique	31 mmol	16,4 mmol (52,9 %)	14,5 mmol (46,7 %)
acide glutarique	55 mmol	44,8 mmol (81,5 %)	10,1 mmol (18,4 %)
acide adipique	60 mmol	42,9 mmol (71,5 %°)	17,1 mmol (28,5 %)
cobalt	16 mmol	0,9 mmol (5,6%)	15 mmol (93,8 %)

Tableau 4

EXEMPLE 8

Une solution, homogène à 100°C, contenant 120 g d'acide acétique, 3,4 g d'acide succinique, 6,3 g d'acide glutarique et 29,9 g d'acide adipique, ainsi que 4,1 g d'acétate de cobalt tétrahydraté, est progressivement ramenée à température ambiante.

On sépare par filtration un solide contenant 21,2 g d'acide adipique et on récupère un filtrat constitué de 116 g d'acide acétique, de 3,2 g d'acide succinique (27,1 mmol), de 6,2 g d'acide glutarique (47 mmol) et de 8,7 g d'acide adipique (60 mmol) ainsi que de 4,1 g d'acétate de Co tétrahydraté (16,4 mmol).

Ce filtrat est concentré en partie, pour donner une solution à chaud de 52 g environ. Cette solution concentrée chaude est traitée par coulée de 168,5 g d'acétone. La température du mélange se stabilise à 60°C. Le mélange est constitué par un solide et un liquide surnageant, qui sont séparés à chaud.

La répartition des composés entre le liquide surnageant et le résidu solide séparé est indiquée dans le tableau 5 ci-après.

Composés	Filtrat initial	Liquide surnageant	Résidu solide séparé
acide succinique	27,1 mmol	17,2 mmol (63,5 %)	9,5 mmol (35 %)
acide glutarique	47 mmol	42,5 mmol (90,4 %)	4,5 mmol (9,6 %)
acide adipique	60 mmol	55,5 mmol (92,5 %)	4,4 mmol (7,3 %)
cobalt	16 mmol	0,25 mmol (1,5%)	15 mmol (98,2 %)

Tableau 5

**REVENDEICATIONS**

1) - Procédé de recyclage d'un catalyseur contenant du cobalt, dans une réaction d'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de traitement du mélange réactionnel obtenu lors de l'oxydation du cyclohexane en acide adipique, consistant en une extraction d'au moins une partie des acides glutarique et succinique formés dans la réaction.

2) - Procédé selon la revendication 1 de recyclage d'un catalyseur contenant du cobalt, dans une réaction d'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique, dans un solvant comprenant au moins un acide carboxylique aliphatique ne possédant que des atomes d'hydrogène primaires ou secondaires, par un gaz contenant de l'oxygène, ledit procédé de recyclage étant caractérisé :

- en ce que le mélange réactionnel provenant d'une opération antérieure d'oxydation du cyclohexane en acide adipique est traité pour éliminer les composés les plus volatils, après éventuellement la cristallisation et la séparation d'au moins une partie de l'acide adipique qu'il contient,

- en ce que le résidu obtenu est extrait à l'aide d'un solvant, choisi parmi les cétones, les alcools, les esters, leurs différents mélanges ou les mélanges d'hydrocarbure et d'acide carboxylique, solvant capable de dissoudre la totalité ou une grosse partie des diacides que contient ledit résidu,

- en ce que le résidu d'extraction ainsi obtenu, contenant la plus grosse partie du catalyseur au cobalt, est utilisé dans une nouvelle opération d'oxydation du cyclohexane en acide adipique, après ajout des compléments nécessaires en cyclohexane, en acide carboxylique et le cas échéant en catalyseur au cobalt.

3) - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le traitement du mélange réactionnel se fait par distillation, sous pression atmosphérique ou sous pression réduite, des composés les plus volatils qui sont notamment le cyclohexane n'ayant pas réagi, l'acide carboxylique servant de solvant dans la réaction d'oxydation, l'eau formée et certains composés intermédiaires comme le cyclohexanol et la cyclohexanone.



4) - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le solvant qui sert à l'extraction du catalyseur du résidu obtenu est choisi parmi l'acétone, la méthyléthylcétone, la cyclohexanone, le propanol-1, le propanol-2, le butanol-1, le butanol-2, le tertibutanol, le cyclohexanol, les esters dérivant des alcools indiqués précédemment avec des acides carboxyliques aliphatiques ne possédant que des atomes d'hydrogène primaires ou secondaires, tels que ceux qui sont mis en oeuvre dans la réaction d'oxydation du cyclohexane, des mélanges de plusieurs de ces solvants d'extraction, des mélanges d'hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques et d'acides carboxyliques.

5) - Procédé selon la revendication 1 de recyclage d'un catalyseur contenant du cobalt, dans une réaction d'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique, par un gaz contenant de l'oxygène, ledit procédé de recyclage étant caractérisé :

- en ce que le mélange réactionnel, provenant d'une opération antérieure d'oxydation du cyclohexane en acide adipique, dont au moins une partie des produits intermédiaires d'oxydation, tels que notamment le cyclohexanol et la cyclohexanone, du solvant acide carboxylique et de l'eau a été séparée et dont au moins une partie de l'acide adipique formé a été récupérée par cristallisation, est soumis à au moins une extraction à l'aide d'au moins un cosolvant ou d'un mélange comprenant un cosolvant et un acide carboxylique,

- en ce que l'on sépare d'une part un mélange contenant au moins une partie du catalyseur au cobalt, une partie de l'acide carboxylique et éventuellement des quantités résiduelles d'autres composés et d'autre part une solution contenant le cosolvant et au moins une partie des acides glutarique et succinique formés dans la réaction d'oxydation, ainsi que de l'acide carboxylique,

- et en ce que le mélange contenant au moins une partie du catalyseur au cobalt est utilisé dans une nouvelle opération d'oxydation du cyclohexane en acide adipique, éventuellement après l'ajout d'un appoint en catalyseur au cobalt.

6) - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le cosolvant mis en oeuvre est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques, les cétones et les alcools, et est de préférence le cyclohexane.

7) - Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que l'acide carboxylique aliphatique utilisé est l'acide acétique.



8) - Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que le mélange réactionnel brut est soumis à un refroidissement à une température de 16°C à 30°C pour occasionner la cristallisation d'au moins une partie de l'acide adipique formé, en conduisant ainsi soit à un milieu triphasique comprenant une phase solide constituée essentiellement d'acide adipique, une phase liquide cyclohexanique supérieure et une phase liquide acétique inférieure, soit à un milieu biphasique comprenant une phase solide constituée essentiellement d'acide adipique et une phase acétique, puis, après filtration ou centrifugation du solide, séparation par décantation des deux phases liquides, s'il y a lieu.

9) - Procédé selon l'une des revendications 5 ou 8, caractérisé en ce que l'on procède, préalablement à l'opération de cristallisation de l'acide adipique, à une concentration du mélange réactionnel.

10) - Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que l'on soutire à chaud le mélange réactionnel brut final, ledit mélange réactionnel étant alors biphasique ou monophasique, l'on procède si nécessaire à la séparation par décantation de deux phases liquides : une phase cyclohexanique supérieure et une phase liquide acétique inférieure, l'on refroidit à une température de 16°C à 30°C ladite phase acétique inférieure ou la phase acétique unique, pour occasionner la cristallisation d'au moins une partie de l'acide adipique formé, qui est ensuite séparé par filtration ou centrifugation de la phase acétique.

11) - Procédé selon l'une des revendications 8 ou 10, caractérisé en ce que l'on purifie l'acide adipique par recristallisation dans un solvant approprié, tel que l'acide acétique ou l'eau, éventuellement ensuite rajouté à la phase acétique obtenue précédemment.

12) - Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que l'on distille un mélange azéotropique eau/cyclohexane pendant la réaction d'oxydation, puis l'on réintroduit le cyclohexane dans le réacteur après décantation de ce mélange et l'on traite le mélange réactionnel brut final.

13) - Procédé selon l'une des revendications 7 à 12, caractérisé en ce que la phase acétique, obtenue dans le traitement du mélange réactionnel brut final, est soumise à une extraction par le cyclohexane, soit telle qu'elle est obtenue après décantation, soit de préférence après avoir été concentrée par chauffage à une température de 30°C à 80° sous pression réduite.



14) - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la concentration de la phase acétique réduit celle-ci à un volume représentant de 80 % à 10 % de son volume initial.

5 15) - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on concentre à sec la phase acétique, c'est-à-dire que l'on élimine la totalité de l'acide acétique qu'elle contient.

10 16) - Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que les composés séparés de la phase acétique lors de sa concentration sont recyclés dans l'étape d'oxydation du cyclohexane, soit en totalité, soit après séparation d'au moins une partie de l'eau qu'ils contiennent.

15 17) - Procédé selon l'une des revendications 7 à 16, caractérisé en ce que l'extraction de la phase acétique, concentrée ou non, est réalisée soit avec le seul cyclohexane, soit avec des mélanges cyclohexane/acide acétique, de manière à ce que l'ensemble phase acétique soumise à l'extraction/cyclohexane ait globalement un rapport pondéral cyclohexane/acide acétique compris entre 1/1 et 50/1 et de préférence entre 2/1 et 15/1.

20 18) - Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'extraction est réalisée en une ou plusieurs fois ou dans le cadre d'un procédé en continu par les techniques industrielles habituelles et qu'elle est conduite à une température allant jusqu'à la température d'ébullition du ou des solvants utilisés, de préférence entre 10°C et 80°C et plus préférentiellement entre 50°C et 80°C.

25 19) - Procédé selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisé en ce que l'opération d'extraction conduit d'une part à une solution qui contient au moins une partie des acides glutarique et succinique, ainsi que des quantités résiduelles d'autres sous-produits et d'autre part à un mélange contenant essentiellement le catalyseur au cobalt, ce mélange pouvant être séparé par décantation.

30 20) - Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le catalyseur au cobalt séparé est recyclé dans une nouvelle réaction d'oxydation du cyclohexane, éventuellement après l'ajout d'un appoint pour compenser les pertes subies au cours des différents traitements du mélange réactionnel issu de l'oxydation du cyclohexane.



21) - Procédé continu d'oxydation du cyclohexane en acide adipique, à l'aide d'un gaz contenant de l'oxygène, en milieu liquide comprenant un acide carboxylique comme solvant et en présence d'un catalyseur contenant au moins du cobalt, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- 5 a) l'oxydation proprement dite du cyclohexane en acide adipique,
- b) le mélange réactionnel provenant de l'oxydation du cyclohexane en acide adipique est traité pour éliminer les composés les plus volatils, après éventuellement la cristallisation et la séparation d'au moins une partie de l'acide adipique qu'il contient,
- 10 c) le résidu obtenu est extrait à l'aide d'un solvant, choisi parmi les cétones, les alcools, les esters, leurs différents mélanges ou les mélanges d'hydrocarbure et d'acide carboxylique, solvant capable de dissoudre la totalité ou une grosse partie des diacides que contient ledit résidu,
- d) le résidu d'extraction ainsi obtenu, contenant la plus grosse partie du catalyseur au cobalt, est utilisé dans une nouvelle opération d'oxydation du cyclohexane a).

22) - Procédé continu d'oxydation du cyclohexane en acide adipique, à l'aide d'un gaz contenant de l'oxygène, en milieu liquide comprenant de l'acide acétique comme solvant et en présence d'un catalyseur contenant au moins du cobalt, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes selon l'une des revendications 5 à 20 :

- 20 a) l'oxydation proprement dite du cyclohexane en acide adipique,
- b) soit : b1) le refroidissement du mélange réactionnel final brut, éventuellement après une concentration, afin de faire cristalliser au moins une partie de l'acide adipique, la séparation dudit acide adipique par filtration ou centrifugation, puis si nécessaire la séparation par décantation du filtrat ou du centrifugat obtenu en une phase
25 cyclohexanique et une phase acétique,
- soit : b2) le soutirage à chaud du mélange réactionnel final brut, ledit mélange réactionnel étant biphasique ou monophasique, son éventuelle séparation par décantation en une phase cyclohexanique et une phase acétique, le refroidissement de la phase acétique décantée ou le cas échéant de la phase acétique unique, afin de faire
30 cristalliser au moins une partie de l'acide adipique, la séparation par filtration ou centrifugation dudit acide adipique et de la phase acétique,
- soit : b3) l'élimination de l'eau du mélange réactionnel pendant l'étape a) d'oxydation, par distillation de l'azéotrope cyclohexane/eau et réintroduction éventuelle dans le réacteur du cyclohexane distillé, puis traitement du mélange réactionnel final
35 brut selon la variante b1), ledit traitement conduisant à une phase acétique unique,
- c) la concentration de la phase acétique pour en éliminer au moins la majeure partie de l'eau, si cela n'a pas été fait dans la variante b3),



d) l'extraction de la phase acétique à l'aide de cyclohexane ou de mélange cyclohexane/acide acétique en quantité telle que dans l'ensemble cyclohexane/phase acétique le rapport pondéral global cyclohexane/acide acétique soit compris entre 1/1 et 50/1 et de préférence entre 2/1 et 15/1,

5 e) la séparation d'une solution cyclohexanique contenant au moins une partie des acides glutarique et succinique, d'une part, et d'un mélange contenant essentiellement le catalyseur au cobalt, d'autre part,

f) le recyclage du mélange contenant le catalyseur au cobalt dans une nouvelle réaction d'oxydation a).

**PROCESS FOR THE PREPARATION OF ADIPIC ACID BY DIRECT
OXIDATION OF CYCLOHEXANE AND RECYCLING OF THE CATALYST**

The present invention relates to the field of the one-step oxidation of cyclohexane to adipic acid, using a gas containing oxygen, in liquid phase and in the presence of a catalyst containing cobalt.

The direct oxidation of cyclohexane to adipic acid is a process which has been worked at for a long time, in particular on account of the obvious advantages there would be in converting cyclohexane into adipic acid, in a single step and without using an oxidant such as nitric acid, this compound generating nitrogen oxides which must then be treated in order to avoid any contamination.

Thus, American patent US-A-2,223,493, published in December 1940, describes the oxidation of cyclic hydrocarbons to corresponding diacids, in a liquid phase generally containing acetic acid, at a temperature of at least 60°C, using a gas containing oxygen and in the presence of an oxidation catalyst such as a cobalt compound. This patent makes provision for a separation of the adipic acid formed by crystallization, but teaches nothing about the manner of recycling the catalyst, in a new oxidation operation, and less still about the activity which a catalyst that has been recycled one or more times would have.

Patent Application WO-A-94/07833 describes a similar process, specifying that the solvent represents less than 1.5 mol per mole of cyclic hydrocarbon, that the said solvent comprises an organic acid having only
5 primary or secondary hydrogen atoms and that the reaction is carried out in the presence of at least 0.002 mol of cobalt-based catalyst per 1000 g of reaction mixture. At the end of the reaction, the diacid formed is isolated.

10 Patent Application WO-A-94/07834, filed on the same day as the above patent application, also describes the same process, but develops the phases for the treatment of the final reaction mixture. This treatment consists in separating the diacid formed, by
15 cooling the mixture in order to bring about precipitation of the said diacid, and in separating by filtration the diacid from two liquid phases, a non-polar one which is recycled, and a polar one which is also recycled after an optional hydrolysis and a
20 separation of an additional amount of diacid.

These various patents present solutions which allow the one-step oxidation of cyclohexane to adipic acid with an industrially acceptable selectivity, but they do not address the specific problem of the
25 progressive and relatively rapid deactivation of the catalyst during its recycling.

Indeed, when the reaction mixture obtained from the cyclohexane oxidation reaction is cooled in

order to crystallize some of the adipic acid, and then filtered in order to separate out this precipitated adipic acid, the filtrate thus obtained contains the catalyst, residual adipic acid, the reaction by-

5 products (especially glutaric acid, succinic acid, cyclohexanol, cyclohexanone, hydroxycaproic acid and cyclohexyl esters), the unreacted cyclohexane, the acetic acid solvent and the water formed.

Some of these various compounds definitely
10 influence the deactivation of the catalyst. In the process described in Patent Application WO-A-94/07834, the larger part of these various compounds is recycled to the oxidation, optionally after addition of further amounts of cyclohexane and optionally after separation
15 of an additional amount of adipic acid remaining in the mixture. It turns out that when the catalyst and the various by-products are recycled in a new oxidation reaction, relatively rapid deactivation of the catalyst is observed. Thus, it is indicated in the various
20 examples of WO-A-94/07834 that the rate of formation of the adipic acid decreases by 25 % to 43 % after four cycles of the catalyst.

One of the subjects of the present invention is thus to allow the recycling of the cobalt catalyst
25 with little or no deactivation.

In order to achieve this aim, the process of the invention includes a step for the treatment of the reaction mixture obtained during the direct oxidation

of the cyclohexane to adipic acid, consisting of an extraction of at least some of the glutaric acid and succinic acid which are formed in the reaction.

A first subject of the invention consists
5 first of all of a process for recycling a catalyst containing cobalt, in a reaction for the direct oxidation of cyclohexane to adipic acid, in a solvent comprising at least one aliphatic carboxylic acid having only primary or secondary hydrogen atoms, by a
10 gas containing oxygen, the said recycling process being characterized:

- in that the reaction mixture derived from a prior operation for the oxidation of the cyclohexane to adipic acid is treated in order to remove the more
15 volatile compounds, optionally after the crystallization and separation of at least some of the adipic acid which it contains,

- in that the residue obtained is extracted using a solvent, chosen from ketones, alcohols, esters,
20 various mixtures thereof or mixtures of hydrocarbon and carboxylic acid, this solvent being capable of dissolving all or a large part of the diacids contained in the said residue,

- in that the extraction residue thus obtained,
25 containing the larger part of the cobalt catalyst, is used in a new operation for the oxidation of cyclohexane to adipic acid, after addition of the necessary complements of cyclohexane, of carboxylic

acid and, where appropriate, of cobalt catalyst.

In the present text, the term "large part" means at least 50 % by weight of the total amount of the compound or compounds under consideration.

5 The reaction mixture may conveniently be treated by distillation, at atmospheric pressure or at reduced pressure, of the more volatile compounds which are especially the unreacted cyclohexane, the carboxylic acid serving as solvent in the oxidation
10 reaction, the water formed and certain intermediate compounds such as cyclohexanol and cyclohexanone. As mentioned previously, this treatment may be preceded by the crystallization of some or all of the adipic acid, via cooling of the reaction mixture, and by its
15 separation, for example via filtration or centrifugation.

 The ketones which may be used to extract the catalyst from the residue obtained are especially acetone, methyl ethyl ketone and cyclohexanone,
20 cyclohexanone being preferred since it can, if required, be reused in other stages of the process, for example it can be recycled in the oxidation.

 The alcohols which may be used to extract the catalyst from the residue obtained are especially
25 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, tert-butanol and cyclohexanol, cyclohexanol being preferred since it can, if required, be reused in other stages of the process, for example it can be recycled in the

oxidation.

The esters which may be used to extract the catalyst from the residue obtained are especially esters derived from the alcohols mentioned above with
5 aliphatic carboxylic acids having only primary or secondary hydrogen atoms, such as those which are used in the cyclohexane oxidation reaction.

Mixtures of several of these extraction solvents may, of course, be used, especially mixtures
10 of cyclohexanol and cyclohexanone (sometimes referred to as clone). Other solvent mixtures may also be suitable, for example mixtures of aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbons and of carboxylic acids, which will be defined below.

15 A second subject of the invention also consists of a process for recycling a catalyst containing cobalt, in a reaction for the direct oxidation of cyclohexane to adipic acid, by a gas containing oxygen, the said recycling process being
20 characterized;

- in that the reaction mixture, obtained from a prior operation of oxidation of the cyclohexane to adipic acid, from which mixture at least some of the intermediate oxidation products, especially such as
25 cyclohexanol and cyclohexanone, some carboxylic acid solvent and water has been separated and from which mixture at least some of the adipic acid formed has been recovered by crystallization, is subjected to at

least one extraction using at least one cosolvent or using a mixture comprising a cosolvent and a carboxylic acid,

- in that there are separated, on the one hand, a mixture containing at least some of the cobalt catalyst, some of the carboxylic acid and possibly residual amounts of other compounds and, on the other hand, a solution containing the cosolvent and at least some of the glutaric acid and succinic acid which are formed in the oxidation reaction, as well as some carboxylic acid,

- and in that the mixture containing at least some of the cobalt catalyst is used in a new operation for the oxidation of cyclohexane to adipic acid, optionally after the addition of extra cobalt catalyst.

The cosolvents which may be used in the process according to the second subject of the invention are generally chosen from hydrocarbons, especially aliphatic and cycloaliphatic hydrocarbons, ketones and alcohols.

Among the hydrocarbons, there may be mentioned hexane, heptane, octane, nonane, decane, undecane, dodecane and cyclohexane.

Among the ketones, those which have been mentioned for the extraction of the residue in the process according to the first subject of the invention may be used, cyclohexanone being preferred.

Among the alcohols, those which have been

mentioned for the extraction of the residue in the process according to the first subject of the invention may be used, cyclohexanol being preferred.

It is preferable to use cyclohexane as
5 cosolvent in the process according to the second subject of the invention, since this facilitates the treatment of the various solutions obtained during the process and their possible recycling in the oxidation reaction.

10 The crude reaction mixture which, after certain separation operations, is used in the process of the invention, is obtained from the oxidation known per se of cyclohexane, by a gas containing oxygen, in a liquid medium comprising a carboxylic acid and in the
15 presence of a catalyst containing cobalt.

For the preparation of this crude reaction mixture, reference may be made to the processes described in the prior art, especially in the abovementioned US-A-2,223,493. Thus, the initial
20 cyclohexane/carboxylic acid weight ratio may, for example, be between 0.1/1 and 10/1 and preferably between 0.5/1 and 3/1. The cobalt catalyst preferably comprises a cobalt compound which is soluble in the reaction medium, chosen for example from cobalt
25 carboxylates, preferably such as cobalt acetate tetrahydrate, cobalt chloride, cobalt bromide and cobalt nitrate.

The amount of catalyst, expressed as a weight

percentage of cobalt relative to the reaction mixture, is generally between 0.01 % and 5 % and preferably between 0.05 % and 2 %, without these values being critical. It is, however, a question of having a
5 sufficient activity while not using excessive amounts of a catalyst which must then be separated from the final reaction mixture and recycled.

Besides cobalt, the catalyst may also contain other compounds based on metals such as manganese
10 and/or copper and/or cerium and/or vanadium.

It is advantageous also to use an initiator compound for the oxidation reaction, for example such as a ketone or an aldehyde. Cyclohexanone, which is a reaction intermediate, is most particularly mentioned.
15 The initiator generally represents from 0.01 % to 20 % by weight of the weight of the reaction mixture used, without these proportions having a critical value. The initiator is especially useful when starting the oxidation and when the cyclohexane is oxidized at a
20 temperature below 120°C. It may be introduced at the start of the reaction.

The carboxylic acid acting as solvent in the cyclohexane oxidation reaction is more particularly a saturated aliphatic carboxylic acid having from 2 to 9
25 carbon atoms and having only primary or secondary hydrogen atoms.

Acetic acid is preferably used as solvent for the cyclohexane oxidation reaction. In the rest of the

present description, acetic acid will be referred to for convenience as the carboxylic acid used in the various steps of the process.

5 The oxidation may also be carried out in the presence of water introduced in the initial stage of the process.

The cyclohexane oxidation reaction is generally carried out at a temperature of from 60°C to 180°C and preferably of from 70°C to 120°C.

10 The pressure is not a critical parameter of the reaction and is generally between 10 kPa (0.1 bar) and 10,000 kPa (100 bar).

Before performing the extraction operation according to the invention, the crude reaction mixture
15 obtained from oxidation of the cyclohexane is subjected to various operations for the separation of some of its constituents.

According to a first variant of the process according to the second subject of the invention, the
20 crude reaction mixture may first be subjected to cooling to a temperature of 15°C to 30°C for example, which brings about the crystallization of at least some of the adipic acid formed. A three-phase medium is thus obtained comprising a solid phase essentially
25 consisting of adipic acid, an upper cyclohexane liquid phase essentially containing the unreacted cyclohexane and a lower acetic liquid phase essentially containing the acetic acid, the water formed, adipic acid, the

cyclohexane oxidation intermediates such as cyclohexanol, cyclohexanone and hydroxycaproic acid, by-products such as glutaric acid and succinic acid, and the cobalt catalyst. The medium obtained by cooling
5 the reaction mixture may, where appropriate, be a two-phase medium, that is to say that it contains only the precipitated adipic acid and the acetic phase, if the conversion of the cyclohexane during the oxidation is complete or almost complete.

10 After filtration or centrifugation of the solid, the two liquid phases constituting the filtrate or the centrifugate are separated by settling, if need be; the cyclohexane phase, which contains small amounts of cyclohexane oxidation products, may be recycled in a
15 new oxidation reaction.

It may also be advantageous to concentrate the reaction mixture, prior to the adipic acid crystallization operation; a single acetic liquid phase may then be found, during the precipitation of the
20 adipic acid.

According to a second variant of the process according to the second subject of the invention, the final crude reaction mixture may be removed while hot, for example at a temperature which may be up to 75°C.
25 The reaction mixture then separates into two liquid phases by settling: an upper cyclohexane phase essentially containing the unreacted cyclohexane and a lower acetic liquid phase essentially containing the

acetic acid, the adipic acid, the water formed, the cyclohexane oxidation intermediates such as cyclohexanol, cyclohexanone and hydroxycaproic acid, by-products such as glutaric acid and succinic acid,
5 and the cobalt catalyst.

As in the first variant, the two liquid phases are separated by settling: the cyclohexane phase, which contains small amounts of cyclohexane oxidation products, may be recycled in a new oxidation
10 reaction.

The comment made above for the first variant is also valid for the other variants: if the cyclohexane used in the oxidation is virtually all converted, there cannot be two liquid phases there, but
15 only a single acetic phase.

After possible concentration, the acetic phase is then cooled to a temperature of 16°C to 30°C for example, which causes the crystallization of at least some of the adipic acid formed, which is then
20 separated by filtration or centrifugation. This adipic acid may be purified by recrystallization from a suitable solvent, which may advantageously be acetic acid or water. When acetic acid is used as the recrystallization solvent, it may then be added to the
25 acetic phase obtained above.

According to a third variant of the process according to the second subject of the invention, a water/cyclohexane azeotropic mixture may be distilled

off during the oxidation reaction and, after separation of this mixture by settling, the cyclohexane may then, if so desired, be reintroduced into the reactor. This allows at least some of the water to be removed from
5 the reaction mixture. The final crude reaction mixture may then be treated according to the first variant described above, that is to say by cooling in order to precipitate the adipic acid, filtration or centrifugation. The consequence of removing the water
10 is to avoid the possible separation of the liquid part into two distinct phases on settling. The single liquid phase obtained is then treated in the same way as the acetic phase.

The acetic phase, obtained in one or other of
15 these three variants for the treatment of the final crude reaction mixture, is subjected to an extraction with cyclohexane, either such as it is obtained after separation by settling (especially in the case where the water has been removed therefrom), or preferably
20 after having been concentrated by heating to a temperature of 30°C to 80°C at reduced pressure. This concentrating makes it possible to remove some of the acetic acid, at least the majority of the water and at least some of the light compounds which may be present,
25 such as some of the cyclohexane, of the cyclohexanol or of the cyclohexanone. The compounds thus separated from the acetic phase may be recycled in the cyclohexane oxidation step, either in total or after separation of

at least some of the water which they contain.

Generally, concentrating reduces the acetic phase to a volume representing from 80 % to 10 % of its initial volume, these values being given merely as examples.

- 5 One variant consists in concentrating to dryness the acetic phase, that is to say in removing all of the acetic acid which it contains.

- Partial concentration of the acetic phase may also allow, if it is followed by a cooling under the
10 conditions indicated above for the crystallization of the adipic acid, an additional amount of adipic acid to be precipitated.

- The concentrated or non-concentrated acetic phase is extracted either with cyclohexane alone or
15 with cyclohexane/acetic acid mixtures. The essential point is, however, that the mixture consisting of the acetic phase subjected to the extraction and of the cyclohexane should have an overall cyclohexane/acetic acid weight ratio between 1/1 and 50/1 and preferably
20 between 2/1 and 15/1. This means that, depending on the composition of the acetic phase obtained after the various treatments of the reaction mixture which are described above, the acetic acid required to extract the composition thus defined with a cyclohexane/acetic
25 acid mixture will consist partly or totally of the acetic acid contained in the acetic phase or will be introduced with the cyclohexane in the case where the acetic acid of the said acetic phase has been removed.

The extraction may be performed one or more times or, within the context of a continuous process, by the usual industrial techniques. It may be carried out at a temperature ranging up to the boiling point of the solvent or solvents used. The extraction is
5 generally performed between 10°C and 60°C and preferably between 50°C and 80°C.

The extraction operation gives, on the one hand, a solution which contains at least some of the glutaric acid and succinic acid which it is desired to
10 separate out, as well as residual amounts of other by-products which may still remain, such as lactones, esters and products of over-oxidation, and, on the other hand, a mixture essentially containing the cobalt catalyst. This mixture is generally separated by
15 settling.

The cobalt catalyst thus separated out is recycled in a new cyclohexane oxidation reaction, optionally after a further addition to compensate for the losses suffered during the various treatments of
20 the reaction mixture obtained from the cyclohexane oxidation.

This catalyst remains as active as the new catalyst used in the first cyclohexane oxidation operation and it may thus be recycled a large number of
25 times without considerably decreasing its activity and the selectivity of the reaction to form acetic acid.

A third subject of the invention consists of

a continuous process for the oxidation of cyclohexane to adipic acid, using a gas containing oxygen, in a liquid medium comprising a carboxylic acid as solvent and in the presence of a catalyst containing at least cobalt, characterized in that it includes the following steps:

- a) the actual oxidation of the cyclohexane to adipic acid,
- b) the reaction mixture derived from the oxidation of the cyclohexane to adipic acid is treated in order to remove the more volatile compounds, optionally after crystallization and separation of at least some of the adipic acid which it contains,
- c) the residue obtained is extracted using a solvent chosen from ketones, alcohols, esters, various mixtures thereof or mixtures of hydrocarbon and carboxylic acid, which solvent is capable of dissolving all or a large part of the diacids contained in the said residue,
- d) the extraction residue thus obtained, containing the larger part of the cobalt catalyst, is used in a new cyclohexane oxidation operation a).

Each of the various steps of this continuous process has been outlined above and reference may be made to this description for the particular embodiments of the process.

A fourth subject of the invention consists of a continuous process for the oxidation of cyclohexane

to adipic acid, using a gas containing oxygen, in a liquid medium comprising acetic acid as solvent and in the presence of a catalyst containing at least cobalt, characterized in that it includes the following steps:

5 a) the actual oxidation of the cyclohexane to adipic acid,

 b) either: b1) cooling of the crude final reaction mixture, optionally after concentrating, in order to crystallize at least some of the adipic acid,
10 separation of the said adipic acid by filtration or centrifugation and then, if necessary, separation by settling of the filtrate or of the centrifugate obtained into a cyclohexane phase and an acetic phase,

 or: b2) removal of the crude final reaction
15 mixture while hot, the said reaction mixture being a two-phase or a monophasic mixture, its possible separation by settling into a cyclohexane phase and an acetic phase, cooling of the acetic phase which has been separated by settling or, where appropriate, of
20 the single acetic phase so as to crystallize at least some of the adipic acid, and separation by filtration or centrifugation of the said adipic acid and of the acetic phase,

 or: b3) removal of the water from the
25 reaction mixture during the oxidation step a), by distillation of the cyclohexane/water azeotrope and optional reintroduction of the distilled cyclohexane into the reactor, followed by treatment of the crude

final reaction mixture according to the variant b1), the said treatment giving, in this case, a single liquid phase which is treated in the same way as an acetic phase for the remainder of the process.

5 c) concentration of the acetic phase in order to remove therefrom at least the majority of the water, if this has not been done in the variant b3),

 d) extraction of the acetic phase using cyclohexane or a cyclohexane/acetic acid mixture in an
10 amount such that, in the cyclohexane/acetic phase mixture, the overall cyclohexane/acetic acid weight ratio is between 1/1 and 50/1 and preferably between 2/1 and 15/1,

 e) separation of a cyclohexane solution
15 containing at least some of the glutaric acid and succinic acid, on the one hand, and of a mixture essentially containing the cobalt catalyst, on the other hand,

 f) recycling of the mixture containing the
20 cobalt catalyst in a new oxidation reaction a).

Each of the various steps of this continuous process has been outlined above and reference may be made to this description for the particular embodiments of the process.

25 The examples which follow illustrate the present invention.

EXAMPLES 1 TO 5

The compounds given below are charged, at room temperature, into a titanium-sleeved 1.5 litre autoclave which has been pre-purged with nitrogen and which is fitted with a six-blade double turbine and various openings for introduction of the reagents and the fluids or for removal of the reaction products and the fluids:

	- cobalt acetate tetrahydrate:	4.0 g (16 mmol)
10	- acetic acid:	359 g (5.98 mol)
	- cyclohexane:	289.7 g (3.45 mol)
	- acetaldehyde:	1.2 g (27.3 mmol).

After closing the autoclave, the nitrogen pressure is brought to 20 bar, stirring is started at 800 revolutions/min and the temperature is brought to 102°C over 29 min. The nitrogen is then replaced by 20 bar of depleted air (5.85 % oxygen). The outlet gas flow rate is set at 250 litres/hour.

After about 10 min of induction, during which there is no oxygen consumption, the temperature rises suddenly to 106°C and the oxygen starts to be consumed. When the oxygen content of the air at the autoclave outlet reaches 1 %, the supply of depleted air at an oxygen content of 5.85 % is replaced by a supply of air at an oxygen content of 11.35 %. The oxygen content at the reactor outlet remains below 1 % throughout the test. The average temperature in the autoclave is maintained at 106-107°C.

When 50 litres of oxygen have been consumed, the outlet valve and the air supply are closed. At the same time, the temperature in the autoclave is gradually brought to 75°C.

5 The reaction mixture is then recovered using a withdrawal valve connected to a dipping tube, and is then rapidly cooled to about 20°C.

A three-phase medium is obtained, consisting of crude adipic acid which has precipitated (49 g), an
10 acetic phase (451.4 g) and a cyclohexane phase (143.2 g). The autoclave is rinsed with acetic acid and this rinsing liquid is added to the acetic phase. The contents of a trap (5.5 g) placed after a condenser are added to the cyclohexane phase.

15 On recrystallization from acetic acid, 294.5 mmol of recrystallized adipic acid are obtained, as well as 38.5 mmol of adipic acid, 1.6 mmol of glutaric acid and 1.2 mmol of succinic acid which are dissolved. About 5 % of the catalyst, which has been
20 entrained by precipitation of the adipic acid, are recovered in the acetic acid from the recrystallization and this acetic solution is added to the acetic phase.

The acetic and cyclohexane phases are assayed by gas chromatography.

25 The results of Example 1 and of the comparative tests or examples which follow are expressed in the following way:

- degree of conversion (DC) of the cyclohexane:

mol % of the cyclohexane converted into the various compounds of the final reaction mixture;

- selectivity (RT) towards product P: moles of product P $\times$ 100/moles of cyclohexane converted;

5 - linearity of diacids formed (Lty): moles of adipic acid formed $\times$ 100/sum of the moles of the adipic, glutaric and succinic acids formed.

The acetic phase contains virtually all of the acids and lactones formed and the very large majority of the cyclohexanol, the cyclohexanone and the cyclohexyl acetate which are formed, as well as the water and virtually all of the catalyst.

The acetic phase is concentrated by heating to 50°C, at reduced pressure (4 kPa) in order to remove the water and some of the acetic acid, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexanone, until a solution containing 110 g of acetic acid and 35 g of products (essentially the diacids and the cobalt catalyst) is obtained.

20 This concentrated acetic phase is treated with 1300 g of cyclohexane at 70°C. A red precipitate and a colourless supernatant liquid appear, the liquid being removed while hot (60°C).

The supernatant contains most of the oxidation products (diacids, cyclohexanol, cyclohexanone, esters and lactones) whereas the precipitate contains more than 95 % of the cobalt (amount determined by assay on a sample) which is

returned to the reactor with the extra cobalt, cyclohexane and acetic acid necessary to reestablish the proportions indicated above for the first test.

The catalyst is successively recycled 4 times (Examples 2 to 5).

The results obtained with Examples 1 to 5 are collated in Table 1 below.

In this table, the following new abbreviations are used:

- AdOH for adipic acid
- olone for the cyclohexanol/cyclohexanone mixture
- O₂ for the maximum amount of oxygen consumed in litres/hour (this value represents the maximum rate of oxidation)
- P_{eff} for AdOH for production efficiency for adipic acid formed expressed in g/l.h.

Examples	Reaction time	O ₂ in l/min	DC % of the cycle-hexane	RT % towards AdOH	P _{eff} for AdOH	RT % towards olone	Qty %
Example 1	128 min	0.48	23.2	68.8	54.7	18.2	87.7
Example 2	130 min	0.48	23.9	67.9	53.8	14.9	86.9
Example 3	133 min	0.44	23.5	68.3	52.0	14.5	87.1
Example 4	130 min	0.44	23.9	67.9	51.5	14.8	86.8
Example 5	130 min	0.44	24.6	68.3	55.7	13.9	86.4

Table 1

It is observed that the catalytic activity, the selectivities towards adipic acid and towards olone (mixture of adipegenic compounds) and the linearity are conserved over 3 successive oxidations.

5 COMPARATIVE TESTS a TO g

The first oxidation test is performed with the same amounts of reagents and catalyst and the same operating conditions as Example 1, but the treatment of the final reaction mixture is different.

10 As in Example 1, the acetic phase contains almost all of the acids and lactones formed and the very great majority of the cyclohexanol, cyclohexanone and cyclohexyl acetate which are formed, as well as the water and virtually all of the catalyst (about 5 % of
15 the catalyst, which were entrained by precipitation of the adipic acid, are recovered in the acetic acid used for the recrystallization of the adipic acid and this acetic solution is added to the acetic phase.

The acetic phase is concentrated by heating
20 to 50°C, at a reduced pressure (4 kPa) in order to remove the water and some of the acetic acid, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexanone, until a solution containing 110 g of acetic acid and 35 g of products (essentially the diacids and the cobalt
25 catalyst) is obtained.

This concentrated acetic solution is sent to the reactor with the extra cobalt, cyclohexane and acetic acid necessary to reestablish the proportions

indicated above for the first test a.

The catalyst is successively recycled 4 times (comparative tests b, c, d and e).

The results obtained with the tests a to e
5 are collated in Table 2 below.

10

Comparative test	Reaction time	Q2 in l/min	DC % of the cyclo-hexane	RT % towards AdOH	Eff for AdOH	RT % towards olene	Yty %
Test a	122 min	0.46	21.7	65.4	50.1	15.0	86.5
Test b	125 min	0.44	21.3	69.0	50.6	9.1	84.7
Test c	130 min	0.36	13.8	71.0	32.5	7.0	84.3
Test d	181 min	0.30	16.2	71.1	27.4	7.8	87.7
Test e	223 min	0.21	15.2	69.7	20.5	9.1	85.3

Table 2

It is observed that the overall selectivity
15 towards adipic acid and olene and the linearity are conserved over 5 successive oxidations. On the other hand, if the activity is conserved during the first recycling of the catalyst, a progressive deactivation of the said catalyst is observed.

20

In addition, the crude adipic acid which precipitates during cooling of the final reaction mixture is increasingly soiled by the other oxidation products whose concentration rises as the recyclings continue, and this precipitated adipic acid entrains

increasingly more cobalt.

EXAMPLE 6

A solution, which is homogeneous at 100°C, containing 120 g of acetic acid, 3.7 g of succinic acid (31.6 mmol), 7.3 g of glutaric acid (55.3 mmol), 29.2 g of adipic acid (200 mmol) and 4 g of cobalt acetate tetrahydrate (16 mmol) is gradually cooled to room temperature.

A solid containing 21 g of adipic acid is separated out by filtration and a filtrate consisting of 116 g of acetic acid, 3.0 g of succinic acid (25.4 mmol), 7.0 g of glutaric acid (53 mmol), 8.2 g of adipic acid (56 mmol) and 4 g of cobalt acetate tetrahydrate (16 mmol) is recovered.

This filtrate is concentrated to dryness and then treated with twice 50 ml of hot (56°C) acetone.

The distribution of the compounds between the acetone extract and the remaining solid residue is indicated in Table 3 below.

20

Compounds	Dry filtrate	Acetone extract	Solid residue after extraction
Succinic acid	25.4 mmol	18 mmol (70.9 %)	7.1 mmol (28 %)
Glutaric acid	53 mmol	36.4 mmol (68.7 %)	16.1 mmol (30.4 %)
Adipic acid	56 mmol	45.1 mmol (80.5 %)	10.7 mmol (19.1 %)
Cobalt	16 mmol	<0.016 mmol (<0.1 %)	15.9 mmol (99.4 %)

Table 3

EXAMPLE 7

A solution of the same composition as that of Example 6 is treated in the same way in order to separate out, by crystallization and filtration, the majority of the adipic acid.

The filtrate obtained consists of 115 g of acetic acid, 3.7 g of succinic acid (31 mmol), 7.3 g of glutaric acid (55 mmol), 8.8 g of adipic acid (60 mmol) and 4 g of cobalt acetate tetrahydrate (16 mmol).

This filtrate is concentrated to dryness and then treated with 5 times 100 ml of a hot (70°C) cyclohexanone/acetic acid mixture (82/18 weight/weight).

The distribution of the compounds between the extract of the solvent mixture and the remaining solid residue is indicated in Table 4 below.

Compounds	Dry filtrate	Solvent extract	Solid residue after extraction
Succinic acid	31 mmol	16.4 mmol (52.9 %)	14.5 mmol (46.7 %)
Glutaric acid	55 mmol	44.8 mmol (81.5 %)	10.1 mmol (18.4 %)
Adipic acid	60 mmol	42.9 mmol (71.5 %)	17.1 mmol (28.5 %)
Cobalt	16 mmol	0.9 mmol (5.6 %)	15 mmol (93.8 %)

Table 4**EXAMPLE 8**

A solution, which is homogeneous at 100°C, containing 120 g of acetic acid, 3.4 g of succinic

acid, 5.3 g of glutaric acid, 29.9 g of adipic acid and 4.1 g of cobalt acetate tetrahydrate is gradually cooled to room temperature.

A solid containing 21.2 g of adipic acid is separated out by filtration and a filtrate consisting of 116 g of acetic acid, 3.2 g of succinic acid (27.1 mmol), 6.2 g of glutaric acid (47 mmol), 8.7 g of adipic acid (60 mmol) and 4.1 g of cobalt acetate tetrahydrate (16.4 mmol) is recovered.

This filtrate is partially concentrated, in order to give a hot solution of about 52 g. This hot concentrated solution is treated by running 168.5 g of acetone therein. The temperature of the mixture stabilizes to 60°C. The mixture consists of a solid and a supernatant liquid, which are separated while hot.

The distribution of the compounds between the supernatant liquid and the separated solid residue is indicated in Table 5 below.

Compounds	Initial filtrate	Supernatant liquid	Separated solid residue
Succinic acid	27.1 mmol	17.2 mmol (63.5 %)	9.5 mmol (35 %)
Glutaric acid	47 mmol	42.5 mmol (90.4 %)	4.5 mmol (9.6 %)
Adipic acid	60 mmol	55.5 mmol (92.5 %)	4.4 mmol (7.3 %)
Cobalt	16 mmol	0.25 mmol (1.5 %)	15 mmol (98.2 %)

Table 5

CLAIMS

1. Process for recycling a catalyst containing cobalt, in a reaction for the direct oxidation of cyclohexane to adipic acid, characterized in that it includes a step for the treatment of the reaction mixture obtained during the oxidation of the cyclohexane to adipic acid, consisting of an extraction of at least some of the glutaric acid and succinic acid which are formed in the reaction.
2. Process according to Claim 1 for recycling a catalyst containing cobalt, in a reaction for the direct oxidation of cyclohexane to adipic acid, in a solvent comprising at least one aliphatic carboxylic acid having only primary or secondary hydrogen atoms, by a gas containing oxygen, the said recycling process being characterized:
- in that the reaction mixture derived from a prior operation for the oxidation of the cyclohexane to adipic acid is treated in order to remove the more volatile compounds, optionally after the crystallization and separation of at least some of the adipic acid which it contains,
 - in that the residue obtained is extracted using a solvent, chosen from ketones, alcohols, esters, various mixtures thereof or mixtures of hydrocarbon and carboxylic acid, this solvent being capable of dissolving all or a large part of the diacids contained in the said residue,



in that the extraction residue thus obtained, containing the larger part of the cobalt catalyst, is used in a new operation for the oxidation of cyclohexane to adipic acid, after addition of the
5 necessary complements of cyclohexane, of carboxylic acid and, where appropriate, of cobalt catalyst.

3. Process according to Claim 1, characterized in that the reaction mixture is treated by distillation, at atmospheric pressure or at reduced
10 pressure, of the more volatile compounds which are especially the unreacted cyclohexane, the carboxylic acid serving as solvent in the oxidation reaction, the water formed and certain intermediate compounds such as cyclohexanol and cyclohexanone.

4. Process according to Claim 2,
15 characterized in that the solvent which serves for extraction of the catalyst from the residue obtained is chosen from acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, tert-butanol, cyclohexanol, esters derived
20 from the alcohols mentioned above with aliphatic carboxylic acids having only primary or secondary hydrogen atoms, such as those which are used in the cyclohexane oxidation reaction, mixtures of several of
25 these extraction solvents, and mixtures of aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbons and carboxylic acids.

5. Process according to Claim 1 for recycling a catalyst containing cobalt, in a reaction



for the direct oxidation of cyclohexane to adipic acid, by a gas containing oxygen, the said recycling process being characterized:

- in that the reaction mixture, obtained from a prior operation of oxidation of the cyclohexane to adipic acid, from which mixture at least some of the intermediate oxidation products, especially such as cyclohexanol and cyclohexanone, some carboxylic acid solvent and water has been separated and from which mixture at least some of the adipic acid formed has been recovered by crystallization, is subjected to at least one extraction using at least one cosolvent or using a mixture comprising a cosolvent and a carboxylic acid,

- in that there are separated, on the one hand, a mixture containing at least some of the cobalt catalyst, some of the carboxylic acid and possibly residual amounts of other compounds and, on the other hand, a solution containing the cosolvent and at least some of the glutaric acid and succinic acid which are formed in the oxidation reaction, as well as some carboxylic acid,

- and in that the mixture containing at least some of the cobalt catalyst is used in a new operation for the oxidation of cyclohexane to adipic acid, optionally after the addition of extra cobalt catalyst.

6. Process according to Claim 5, characterized in that the cosolvent used is chosen from



aliphatic and cycloaliphatic hydrocarbons, ketones and alcohols, and is preferably cyclohexane.

7. Process according to one of Claims 2 to 6, characterized in that the aliphatic carboxylic acid used is acetic acid.

8. Process according to one of Claims 5 to 7, characterized in that the crude reaction mixture is subjected to cooling to a temperature of 16°C to 30°C to bring about the crystallization of at least some of the adipic acid formed, thus giving either a three-phase medium comprising a solid phase essentially consisting of adipic acid, an upper cyclohexane liquid phase and a lower acetic liquid phase, or giving a two-phase medium comprising a solid phase essentially consisting of adipic acid and an acetic phase, followed, if need be, after filtration or centrifugation of the solid, by separation of the two liquid phases after settling.

9. Process according to either of Claims 5 and 8, characterized in that the reaction mixture is concentrated prior to the adipic acid crystallization operation.

10. Process according to one of Claims 5 to 7, characterized in that the final crude reaction mixture is removed while hot, the said reaction mixture then being a two-phase or monophasic mixture, two liquid phases: an upper cyclohexane phase and a lower acetic liquid phase are separated after settling, if



necessary, and the said lower acetic phase or the single acetic phase is cooled to a temperature of 16°C to 30°C to bring about the crystallization of at least some of the adipic acid formed, which is then separated
5 out by filtration or centrifugation of the acetic phase.

11. Process according to either of Claims 8 and 10, characterized in that the adipic acid is purified by recrystallization from a suitable solvent,
10 such as acetic acid or water, which is then optionally added to the acetic phase obtained above.

12. Process according to one of Claims 2 to 5, characterized in that a water/cyclohexane azeotropic mixture is distilled off during the oxidation reaction,
15 and the cyclohexane is then reintroduced into the reactor after separation of this mixture by settling and the final crude reaction mixture is treated.

13. Process according to one of Claims 7 to 12, characterized in that the acetic phase, obtained in
20 the treatment of the final crude reaction mixture, is subjected to an extraction with cyclohexane, either such as it is obtained after separation by settling, or preferably after having been concentrated by heating to a temperature of 30°C to 80°C at reduced pressure.

25 14. Process according to Claim 13, characterized in that concentration of the acetic phase reduces this phase to a volume representing from 80 % to 10 % of its initial volume.



15. Process according to Claim 13, characterized in that the acetic phase is concentrated to dryness, that is to say that all of the acetic acid which it contains is removed.

5 16. Process according to one of Claims 13 to 15, characterized in that the compounds separated from the acetic phase during concentration thereof are recycled in the cyclohexane oxidation step, either in total or after separation of at least some of the water
10 which they contain.

17. Process according to one of Claims 7 to 16, characterized in that the concentrated or non-concentrated acetic phase is extracted either with cyclohexane alone or with cyclohexane/acetic acid
15 mixtures, so that the acetic phase subjected to the extraction/cyclohexane mixture has an overall cyclohexane/acetic acid weight ratio between 1/1 and 50/1 and preferably between 2/1 and 15/1.

18. Process according to Claim 17,
20 characterized in that the extraction is performed one or more times or, within the context of a continuous process, by the usual industrial techniques and in that it is carried out at a temperature ranging up to the boiling point of the solvent or solvents used,
25 preferably between 10°C and 80°C and more preferably between 50°C and 80°C.

19. Process according to either of Claims 17 and 18, characterized in that the extraction operation



gives, on the one hand, a solution which contains at least some of the glutaric acid and succinic acid, as well as residual amounts of other by-products, and, on the other hand, a mixture essentially containing the cobalt catalyst, it being possible for this mixture to be separated by settling.

20. Process according to Claim 19, characterized in that the separated cobalt catalyst is recycled in a new cyclohexane oxidation reaction, optionally after a further addition to compensate for the losses suffered during the various treatments of the reaction mixture obtained from the cyclohexane oxidation.

21. Continuous process for the oxidation of cyclohexane to adipic acid, using a gas containing oxygen, in a liquid medium comprising a carboxylic acid as solvent and in the presence of a catalyst containing at least cobalt, characterized in that it includes the following steps:

- a) the actual oxidation of the cyclohexane to adipic acid,
- b) the reaction mixture derived from the oxidation of the cyclohexane to adipic acid is treated in order to remove the more volatile compounds, optionally after crystallization and separation of at least some of the adipic acid which it contains,
- c) the residue obtained is extracted using a solvent chosen from ketones, alcohols, esters, various



* C L N S *

mixtures thereof or mixtures of hydrocarbon and carboxylic acid, which solvent is capable of dissolving all or a large part of the diacid contained in the said residue,

- 5 d) the extraction residue thus obtained, containing the larger part of the cobalt catalyst, is used in a new cyclohexane oxidation operation a).

21. Continuous process for the oxidation of cyclohexane to adipic acid, using a gas containing
20 oxygen, in a liquid medium comprising acetic acid as solvent and in the presence of a catalyst containing at least cobalt, characterized in that it includes the following steps according to one of Claims 5 to 20:

- 13 a) the actual oxidation of the cyclohexane to adipic acid,

- b) either: b1) cooling of the crude final reaction mixture, optionally after concentrating, in order to crystallize at least some of the adipic acid, separation of the said adipic acid by filtration or
20 centrifugation and then, if necessary, separation by settling of the filtrate or of the centrifugate obtained into a cyclohexane phase and an acetic phase,

- or: b2) removal of the crude final reaction mixture while hot, the said reaction mixture being a
25 two-phase or a monophasic mixture, its possible separation by settling into a cyclohexane phase and an acetic phase, cooling of the acetic phase which has been separated by settling or, where appropriate, of



* C L M S *

the single acetic phase so as to crystallize at least some of the adipic acid, and separation by filtration or centrifugation of the said adipic acid and of the acetic phase,

- 5 or: b3) removal of the water from the reaction mixture during the oxidation step a), by distillation of the cyclohexane/water azeotrope and optional reintroduction of the distilled cyclohexane into the reactor, followed by treatment of the crude
- 10 final reaction mixture according to the variant b1), the said treatment giving a single acetic phase
- c) concentration of the acetic phase in order to remove therefrom at least the majority of the water, if this has not been done in the variant b3),
- 15 d) extraction of the acetic phase using cyclohexane or a cyclohexane/acetic acid mixture in an amount such that, in the cyclohexane/acetic phase mixture, the overall cyclohexane/acetic acid weight ratio is between 1/1 and 50/1 and preferably between
- 20 2/1 and 15/1,
- e) separation of a cyclohexane solution containing at least some of the glutaric acid and succinic acid, on the one hand, and of a mixture essentially containing the cobalt catalyst, on the
- 25 other hand,
- f) recycling of the mixture containing the cobalt catalyst in a new oxidation reaction a).





DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 55/14, 51/42, 51/31	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/03365 (43) Date de publication internationale: 8 février 1996 (08.02.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00944 (22) Date de dépôt international: 13 juillet 1995 (13.07.95) (30) Données relatives à la priorité: 94/09253 21 juillet 1994 (21.07.94) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC FIBER & RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): COSTANTINI, Michel [FR/FR]; 10, rue du Docteur-Bonhomme, F-69003 Lyon (FR). FACHE, Eric [FR/FR]; 118 A, rue Alexis-Perroncel, F-69100 Villeurbanne (FR). NIVERT, Daniel [FR/FR]; 7, les Hauts-de-Seyssuel, F-38200 Seyssuel (FR). (74) Mandataire: VIGNALLY, Noël; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.I.T. - Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).		(81) Etats désignés: BR, BY, CA, CN, CZ, JP, KR, PL, RU, SG, SK, UA, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> SG 9700817-1.
(54) Title: METHOD OF RECYCLING A CATALYST IN A REACTION INVOLVING THE DIRECT OXIDATION OF CYCLOHEXANE INTO ADIPIC ACID		
(54) Titre: PROCEDE DE RECYCLAGE DU CATALYSEUR DANS L'OXYDATION DIRECTE DU CYCLOHEXANE EN L'ACIDE ADIPIQUE		
(57) Abstract <p>Method of recycling a cobalt-containing catalyst in a reaction involving the direct oxidation of cyclohexane into adipic acid using an oxygen-containing gas. The method is characterized in that the reaction mixture, obtained in a preceding stage where the cyclohexane was oxidized into adipic acid, of which at least part of the intermediate oxidation products, such as cyclohexanol and cyclohexanone, the carboxylic acid solvent and water has been separated and of which at least part of the adipic acid formed has been recovered by crystallization, undergoes at least one extraction operation using at least one cosolvent or a mixture comprising a cosolvent and a carboxylic acid. The method is also characterized by the separation of a mixture containing at least part of the cobalt catalyst, part of the carboxylic acid and optionally residual quantities of other compounds and a solution containing the cosolvent and at least part of the glutaric and succinic acids formed during the oxidation reaction, and the carboxylic acid. The mixture containing at least part of the cobalt catalyst is involved in a novel operation for oxidizing cyclohexane into adipic acid, optionally after the addition of an additional quantity of the cobalt catalyst.</p>		
(57) Abrégé <p>La présente invention consiste en un procédé de recyclage d'un catalyseur contenant du cobalt, dans une réaction d'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique, par un gaz contenant de l'oxygène, ledit procédé de recyclage étant caractérisé: en ce que le mélange réactionnel, provenant d'une opération antérieure d'oxydation du cyclohexane en acide adipique, dont au moins une partie des produits intermédiaires d'oxydation, tels que notamment le cyclohexanol et la cyclohexanone, du solvant acide carboxylique et de l'eau a été séparée et dont au moins une partie de l'acide adipique formé a été récupérée par cristallisation, est soumis à au moins une extraction à l'aide d'au moins un cosolvant ou d'un mélange comprenant un cosolvant et un acide carboxylique, en ce que l'on sépare d'une part un mélange contenant au moins une partie du catalyseur au cobalt, une partie de l'acide carboxylique et éventuellement des quantités résiduelles d'autres composés et d'autre part une solution contenant le cosolvant et au moins une partie des acides glutarique et succinique formés dans la réaction d'oxydation, ainsi que de l'acide carboxylique, et en ce que le mélange contenant au moins une partie du catalyseur au cobalt est utilisé dans une nouvelle opération d'oxydation du cyclohexane en acide adipique, éventuellement après l'ajout d'un appoint en catalyseur au cobalt.</p>		