

Procédé d'oxydation d'hydrocarbures par l'oxygène

La présente invention concerne un procédé d'oxydation par l'oxygène d'hydrocarbures saturés, de préférence
5 d'hydrocarbures cycliques saturés tels que le cyclohexane pour la production d'hydroperoxyde d'alkyle.

Elle concerne plus particulièrement un procédé d'oxydation par l'oxygène d'hydrocarbures saturés, l'oxydation étant réalisée en plusieurs étapes successives pour contrôler l'avancement de la réaction d'oxydation de l'hydrocarbure et pour obtenir une bonne sélectivité en hydroperoxyde d'alkyle.

10 Ainsi, le procédé d'oxydation peut être réalisé dans plusieurs dispositifs tels qu'un dispositif comprenant plusieurs réacteurs montés en série ou en cascade ou une colonne à bulles compartimentée comprenant plusieurs étages définis par des plateaux, ou analogues. Une telle mise en œuvre du procédé d'oxydation permet d'obtenir une sélectivité élevée en hydroperoxyde d'alkyle.

15 Cette étape d'oxydation forme souvent la première étape d'un procédé permettant de fabriquer des composés oxydés tels que des cétones, alcools, aldéhydes et acides. Ainsi, l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène pour former l'hydroperoxyde de cyclohexyle est la première étape du procédé de fabrication du cyclohexanol et de la cyclohexanone, qui peuvent eux-mêmes être des intermédiaires de synthèse, par exemple de l'acide adipique ou de l'épsilon-caprolactame.

20 Dans les procédés de fabrication de l'acide adipique, un des plus utilisés à l'échelle industrielle consiste à oxyder par l'oxygène moléculaire, le cyclohexane en hydroperoxyde de cyclohexyle en présence ou non de catalyseur, puis à décomposer catalytiquement l'hydroperoxyde en un mélange de cyclohexanone et cyclohexanol. Le mélange de cétone et d'alcool est ensuite oxydé en acide adipique par l'acide nitrique.

25 La première étape d'oxydation du cyclohexane est généralement réalisée en milieu biphasique gaz/liquide, le gaz oxydant, de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, est introduit dans le milieu liquide dans des réacteurs constitués d'une ou plusieurs colonnes à bulles compartimentées ou non, montées en série lorsque leur nombre est supérieur à un, fonctionnant soit à co-courant, soit à contre-courant du sens de circulation de
30 la phase liquide constituée principalement par du cyclohexane à l'état liquide. Cette étape est notamment décrite dans les brevets GB 777087, 1112837, 964869, 1191573, US 3479394, US 4877903.

Le milieu réactionnel liquide contenant les produits oxydés dont principalement l'hydroperoxyde d'alkyle est récupéré généralement en tête de chaque réacteur.

35 Chaque réacteur contient également au moins une phase gazeuse formant le "ciel" de la zone de réaction.

Pour obtenir un rendement et une sélectivité convenables en hydroperoxyde d'alkyle, il est favorable de réaliser la réaction avec un faible taux de conversion de l'hydrocarbure dans chaque réacteur ou compartiment pour avoir dans le milieu réactionnel une concentration basse en produits oxydés. Pour ce faire, il faut maîtriser le dégagement de chaleur induit par la réaction.

En effet, une concentration élevée en produits oxydés accélère la vitesse de la réaction et dégrade sa sélectivité en produits valorisables tels que : hydroperoxyde d'alkyle, alcool, cétone. L'élévation non maîtrisée de température accélère également la vitesse de la réaction et favorise la déperoxydation de l'hydroperoxyde d'alkyle.

De ce fait, pour obtenir un taux de production d'hydroperoxyde d'alkyle compatible avec une exploitation industrielle, la réaction d'oxydation est généralement réalisée dans plusieurs réacteurs montés en série ou en cascade ou dans une colonne à bulles compartimentée par la présence de plateaux, ou analogues.

Dans un tel procédé, il est important de contrôler d'une part, la température dans chaque réacteur ou chaque compartiment pour maintenir le milieu réactionnel dans le domaine optimal et d'autre part, la concentration en produits oxydés dans le milieu réactionnel. Cette régulation peut être, par exemple, obtenue par alimentation d'hydrocarbure à une température plus basse dans un ou plusieurs réacteurs ou compartiments, notamment les derniers réacteurs de la cascade ou derniers compartiments de la colonne.

Pour l'économie du procédé, il est également important de récupérer la phase gazeuse formant le ciel des réacteurs ou compartiments et recycler les produits présents dans ces phases gazeuses tels que l'hydrocarbure non oxydé, les produits oxydés comme les hydroperoxydes, alcools, et cétones. Toutefois, le recyclage de ces produits récupérés ne doit pas perturber ou diminuer les performances du procédé et notamment les conditions de fonctionnement du réacteur ou compartiment dans lequel a lieu ledit recyclage.

Un des buts de la présente invention est de proposer un procédé d'oxydation d'un hydrocarbure saturé mis en œuvre dans un dispositif permettant de réaliser l'oxydation en plusieurs étapes successives tel que, par exemple, plusieurs réacteurs montés en série ou une ou plusieurs colonnes à bulles compartimentées et comprenant un processus de récupération et recyclage de phases gazeuses formant le ciel des réacteurs ou des compartiments de la colonne présentant de nombreux avantages pour l'économie globale du procédé.

A cet effet, l'invention propose un procédé d'oxydation par l'oxygène d'hydrocarbure saturé pour produire un hydroperoxyde d'alkyle. Ce procédé consiste à mettre en contact un hydrocarbure en phase liquide avec de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, cette réaction étant réalisée en plusieurs étapes successives. Dans un tel procédé, l'hydrocarbure saturé est alimenté au moins dans la première étape à une température

comprise entre 100 et 250°C, de préférence entre 150 et 200°C lorsque la réaction est mise en œuvre en l'absence de catalyseur. En outre, au moins dans la dernière étape, le milieu réactionnel est refroidi pour maintenir la température du milieu réactionnel à un niveau inférieur ou égal à celui de la première étape pour obtenir une sélectivité convenable en hydroperoxyde d'alkyle. De préférence, au moins dans la dernière étape, le milieu réactionnel est refroidi pour maintenir la température du milieu réactionnel à un niveau inférieur à celui de la première étape.

Le procédé de l'invention se caractérise en ce que les phases gazeuses formant le ciel dans chaque étape de réaction sont récupérées et au moins partiellement condensées soit séparément soit après mélange de phases gazeuses issues de plusieurs étapes de réaction. Le ou les condensats obtenus sont recyclés dans au moins une étape dont la concentration en produits oxydés dans le milieu réactionnel alimenté dans ladite étape est au moins égale à la concentration en produits oxydés contenus dans le ou les condensats à recycler. De préférence, le ou les condensats obtenus sont recyclés directement dans au moins une étape dont la concentration en produits oxydés dans le milieu réactionnel alimenté dans ladite étape est au moins égale à la concentration en produits oxydés contenus dans le ou les condensats à recycler. Par directement, on entend au sens de la présente invention, que le ou les condensats ne subissent aucun traitement de purification intermédiaire, notamment de distillation.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la phase gazeuse récupérée en tête d'une étape de réaction est condensée partiellement et le condensat obtenu est recyclé à l'alimentation de l'étape précédente.

Ainsi notamment, la phase gazeuse récupérée en tête de la dernière étape de réaction est condensée partiellement, le condensat obtenu est avantageusement recyclé dans une des étapes située en amont, notamment à l'alimentation de l'étape précédente.

Le recyclage de ce condensat permet notamment de contrôler et maintenir la température dans ladite étape de réaction dans le domaine optimal décrit précédemment et sans augmenter la concentration en produits oxydés dans le milieu réactionnel. En effet, la température de ces condensats est inférieure à celle du milieu réactionnel présent dans ladite étape et donc permet de maintenir la température dans un domaine diminuant la rapidité d'avancement de la réaction d'oxydation et donc améliorer la sélectivité en hydroperoxyde d'alkyle. En effet, cette sélectivité décroît très rapidement avec le degré d'avancement de la réaction. Le domaine de température optimal est déterminé pour avoir un effet autocatalytique de la réaction minimal.

Dans les procédés connus, ce contrôle de la température est généralement obtenu par alimentation d'hydrocarbure froid dans la dite étape. Les sources d'hydrocarbure froid disponibles sont constituées des distillats assurant, dans l'aval du procédé, le recyclage de l'hydrocarbure non transformé. Cet hydrocarbure froid est donc un produit purifié par distillation.

Avec le procédé de l'invention, la quantité nécessaire d'hydrocarbure recyclé et purifié à alimenter dans ladite étape est fortement diminuée, même dans certains cas réduite à zéro.

- 5 En outre, l'hydrocarbure froid recyclé et purifié alimenté permettait de maintenir la concentration en produits oxydés dans ladite étape à une valeur inférieure à une valeur critique pour la sélectivité et la vitesse de la réaction.

10 Cet effet est également obtenu avec le recyclage des condensats conformément à l'invention car ces condensats présentent une concentration en produits oxydés au plus égale à celle présente dans le milieu réactionnel alimenté à la dite étape et donc permettent de maîtriser la concentration en produits oxydés dans la dite étape.

15 En outre, les produits lourds présents dans les phases gazeuses sont condensés et donc recyclés uniquement dans les dernières étapes de la réaction. Ainsi, la réaction d'oxydation est réalisée dans les premières étapes avec une concentration faible en produits lourds. Cette faible concentration permet également d'améliorer la sélectivité globale de la réaction.

20 Le procédé de l'invention permet donc de diminuer la quantité d'hydrocarbure recyclé et purifié utilisée pour refroidir les milieux réactionnels dans certaines étapes de la réaction. Cet hydrocarbure purifié pourra donc être directement alimenté dans la première étape de la réaction d'oxydation, améliorant la sélectivité de la réaction et l'économie du procédé.

25 En outre, les phases gazeuses ou condensats recyclés dans les premières étapes du procédé contiennent peu de produits dit « lourds », ce qui permet également d'améliorer la sélectivité en hydroperoxyde de la réaction d'oxydation.

Comme la sélectivité globale du procédé est améliorée, la quantité d'hydrocarbure consommée par tonne de cyclohexanol et cyclohexanone produite est diminuée.

30 Dans un mode de réalisation de l'invention, il est avantageux de récupérer et mélanger les phases gazeuses formant le ciel de plusieurs étapes de la réaction d'oxydation et de les mélanger avant de les condenser partiellement. Le condensat récupéré est avantageusement recyclé dans une des étapes dont la concentration en produits oxydés dans le mélange réactionnel alimenté est supérieure ou égale à celle dans le condensat à
35 recycler.

Toutefois, il est possible de réaliser toutes les combinaisons et associations possibles des phases gazeuses récupérées sans sortir du cadre de l'invention.

En outre, il est également possible de condenser chaque phase gazeuse séparément et de recycler les différents condensats obtenus de manière séparée ou après avoir les avoir mélangés ou réaliser des mélanges de certains d'entre eux.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les hydrocarbures saturés convenables pour l'invention sont avantageusement les hydrocarbures cycliques saturés tels que le cyclohexane, le cyclooctane, le cyclododécane, la décaline. De préférence, l'hydrocarbure saturé convenable pour l'invention est le cyclohexane.

Le cyclohexane est l'hydrocarbure utilisé pour la production d'hydroperoxyde de cyclohexyle, intermédiaire pour, notamment, la production de cyclohexanone et/ou cyclohexanol. Ce mélange d'alcool/cétone est par exemple utilisé pour la synthèse d'acide adipique, par oxydation nitrique.

Dans le cas de l'oxydation du cyclohexane mise en œuvre sans catalyseur, les phases gazeuses récupérées au niveau des différentes étapes de la réaction sont avantageusement condensées partiellement à une température supérieure à la température de condensation de l'acide formique. En effet, cet acide, qui se forme au cours de l'étape d'oxydation, joue un rôle défavorable vis-à-vis de la sélectivité de la réaction en catalysant la déperoxydation de l'hydroperoxyde.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les fractions gazeuses récupérées après condensation partielle des phases gazeuses recueillies en sortie des différentes étapes et recyclages des phases condensées ou condensats dans les différentes étapes d'oxydation, sont soumises à une deuxième condensation totale. Le condensat est ensuite flashé pour récupérer, en sus des incondensables, d'une part une phase organique qui est avantageusement recyclée à la première étape de l'oxydation, avantageusement après mélange avec l'hydrocarbure recyclé provenant des différentes distillations en aval de l'oxydation, d'autre part une phase aqueuse constituée de l'eau formée au cours de l'oxydation contenant la grande majorité de l'acide formique. Cette phase aqueuse est avantageusement détruite par exemple par incinération.

Par produits oxydés, on entend les composés obtenus par oxydation de l'hydrocarbure et comprenant des atomes d'oxygène. Ces produits sont notamment les hydroperoxydes d'alkyle, alcools, cétones, aldéhydes, acides et analogues.

Le procédé de l'invention permet de produire un hydroperoxyde d'alkyle, notamment l'hydroperoxyde de cyclohexyle avec un rendement convenable et une consommation de cyclohexane par tonne de cyclohexanol

et cyclohexanone produits plus faible que celle constatée lorsque le recyclage des condensats issus des phases gazeuses formant le ciel des différentes étapes d'oxydation mis en œuvre selon le procédé de l'invention est remplacé par un appoint de cyclohexane froid recyclé et purifié en aval de l'étape d'oxydation.

5

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre en continu dans différents types d'installations comme décrit ultérieurement. Le nombre de réacteurs et le type de réacteur utilisé ne sont pas critiques pour l'invention.

- 10 Selon des caractéristiques préférées de l'invention, les types d'installation préférés sont une installation comprenant un réacteur d'oxydation constitué par une colonne à bulles compartimentée par des plateaux ou une installation comprenant plusieurs réacteurs d'oxydation montés en cascade ou série, chaque réacteur peut être du type colonne à bulles. Ainsi, chaque espace délimité par deux plateaux adjacents ou chaque réacteur correspond à une étape de la réaction d'oxydation. Le nombre de plateaux dans une colonne ou le
- 15 nombre de réacteurs formant une cascade de réacteur est variable et peut être avantageusement compris entre 3 et 10.

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

20

Exemple comparatif n°1

- Dans une installation d'oxydation de cyclohexane en hydroperoxyde de cyclohexyle comprenant une cascade de n réacteurs du type colonne à bulles avec alimentation à co-courant du gaz oxydant (air) et du
- 25 milieu réactionnel à oxyder, un flux de cyclohexane chaud est alimenté dans le premier réacteur de la colonne à une température de 182°C. Le flux de cyclohexane chaud contient 0,31 % poids d'hydroperoxyde de cyclohexyle, cyclohexanol et cyclohexanone.

- La réaction d'oxydation est mise en œuvre sans catalyseur. Le milieu réactionnel liquide sortant d'un
- 30 réacteur est alimenté dans le réacteur suivant de la cascade. Les phases gazeuses ou gaz d'oxydation de chaque réacteur sont récupérées et condensées, certaines après mélange.

- La température dans le dernier réacteur n de la cascade est de 180°C. Pour maintenir la température à cette valeur, du cyclohexane « froid », à 70°C, est alimenté, en complément du milieu réactionnel, dans les deux
- 35 derniers réacteurs n et n-1 de la cascade. Le flux de cyclohexane « froid » alimenté dans chaque réacteur représente 8,3 % en poids du flux de cyclohexane « chaud » alimenté dans le premier réacteur de la cascade.

En sortie du dernier réacteur d'oxydation, une partie du cyclohexane n'ayant pas réagi est séparée du mélange réactionnel pour être recyclée à l'oxydation. Le mélange réactionnel est ensuite lavé à l'eau, puis traité avec un catalyseur pour transformer l'hydroperoxyde de cyclohexyle en cyclohexanol et cyclohexanone. Le cyclohexane est ensuite séparé par distillation, puis le mélange cyclohexanol -
5 cyclohexanone brut est purifié par distillation.

Les gaz d'oxydation sont mélangés et condensés dans un train de condenseurs. La fraction liquide récupérée est flashée. La phase organique récupérée après séparation de l'eau est recyclée dans le cyclohexane alimenté dans le premier réacteur de la cascade avant l'étape de chauffage du cyclohexane.

10 Exemple 1 conforme à l'invention :

L'exemple 1 est réalisé dans l'installation décrite à l'exemple comparatif avec les mêmes réactifs.

15 Toutefois, conformément à l'invention, les gaz d'oxydation ou phase gazeuse récupérés dans le dernier réacteur n de la cascade sont condensés séparément. Le condensat ainsi récupéré à une température de 145°C, représentant 4,5 % du débit de cyclohexane chaud alimenté au premier réacteur, est mélangé avec le milieu réactionnel alimenté au réacteur n-1 en complément et remplacement partiel du cyclohexane « froid » alimenté dans ce réacteur.

20 Les gaz d'oxydation ou phases gazeuses des autres réacteurs sont mélangés et condensés. La fraction la moins volatile de ces condensats, récupérée à une température de 125°C, représentant 11,5 % du débit de cyclohexane chaud alimenté au premier réacteur, est recyclée dans le milieu réactionnel entrant dans le réacteur n-2. Le reste des condensats est traité de manière similaire à celle décrite dans l'exemple comparatif
25 ci-dessus. La phase organique finalement récupérée est mélangée au cyclohexane résultant des différents recyclages en aval de l'oxydation, avant chauffage de ce cyclohexane pour alimentation au premier réacteur de la cascade.

Avec le recyclage d'au moins une partie des condensats, tel que décrit ci-dessus, le cyclohexane « chaud »
30 alimenté dans le premier réacteur contient 0,19% poids d'hydroperoxyde de cyclohexyle, cyclohexanol et cyclohexanone. La température dans le premier réacteur est égale à 185°C, la température du dernier réacteur restant maintenue à 180°C.

Les débits de cyclohexane « froid » alimenté dans les deux derniers réacteurs de la cascade représentent,
35 respectivement, 6,5 et 5,5 % du débit de cyclohexane chaud alimenté au premier réacteur.

La sélectivité du procédé en cyclohexanol et cyclohexanone calculée après l'étape de transformation de l'hydroperoxyde de cyclohexyle est augmentée de 1%. La sélectivité représente le pourcentage de cyclohexane consommé et transformé en cyclohexanol et cyclohexanone. Ce gain de sélectivité en cyclohexanol et cyclohexanone est essentiellement obtenu par la diminution de la concentration en produits oxydés dans le cyclohexane chaud alimenté au premier réacteur de la cascade.

Exemple comparatif n° 2

Dans une autre installation d'oxydation de cyclohexane en hydroperoxyde de cyclohexyle comprenant une cascade de n réacteurs du type colonne à bulles avec alimentation à co-courant du gaz oxydant (air) et du milieu réactionnel à oxyder, un flux de cyclohexane chaud est alimenté dans le premier réacteur de la colonne à une température de 185°C. Le flux de cyclohexane chaud contient 0,20 % poids d'hydroperoxyde de cyclohexyle, cyclohexanol et cyclohexanone.

La réaction d'oxydation est mise en œuvre sans catalyseur. Le milieu réactionnel liquide sortant d'un réacteur est alimenté dans le réacteur suivant de la cascade. Les phases gazeuses ou gaz d'oxydation de chaque réacteur sont récupérées et condensées, certaines après mélange.

La température dans le dernier réacteur n de la cascade est de 179°C. Pour maintenir la température à cette valeur, du cyclohexane « froid », à 70°C, est alimenté, en complément du milieu réactionnel, dans les trois derniers réacteurs n-2, n-1, et n de la cascade. Le flux de cyclohexane « froid » alimenté dans chaque réacteur représente 2,7, 3,1, et 2,7 % en poids du flux de cyclohexane « chaud » alimenté dans le premier réacteur de la cascade, soit 8,5 % au total.

En sortie du dernier réacteur d'oxydation, une partie du cyclohexane n'ayant pas réagi est séparée du mélange réactionnel pour être recyclée à l'oxydation. Le mélange réactionnel est ensuite lavé à l'eau, puis traité avec un catalyseur pour transformer l'hydroperoxyde de cyclohexyle en cyclohexanol et cyclohexanone. Le cyclohexane est ensuite séparé par distillation, puis le mélange cyclohexanol - cyclohexanone brut est purifié par distillation.

Les gaz d'oxydation sont mélangés et condensés dans un train de condenseurs. La fraction liquide récupérée est flashée. La phase organique récupérée après séparation de l'eau est recyclée dans le cyclohexane alimenté dans le premier réacteur de la cascade avant l'étape de chauffage du cyclohexane.

Exemple 2 conforme à l'invention :

L'exemple 2 est réalisé dans l'installation décrite à l'exemple comparatif n° 2 avec les mêmes réactifs.

Les gaz d'oxydation ou phases gazeuses des n-1 premiers réacteurs sont mélangés et condensés. La fraction la moins volatile de ces condensats, récupérée à une température de 125°C, représentant 8,1 % du débit de cyclohexane chaud alimenté au premier réacteur, est recyclée dans le milieu réactionnel entrant dans le réacteur n-2. Le reste des condensats est traité de manière similaire à celle décrite dans l'exemple comparatif ci-dessus. La phase organique finalement récupérée est mélangée au cyclohexane résultant des différents recyclages en aval de l'oxydation, avant chauffage de ce cyclohexane pour alimentation au premier réacteur de la cascade.

10 Avec le recyclage d'au moins une partie des condensats, tel que décrit ci-dessus, le cyclohexane « chaud » alimenté dans le premier réacteur contient 0,16 % poids d'hydroperoxyde de cyclohexyle, cyclohexanol et cyclohexanone. La température dans le premier réacteur est égale à 186,5°C, la température du dernier réacteur restant maintenue à 179°C.

15 Du cyclohexane « froid » est alimenté dans les réacteurs n-3, n-2, n-1 et n de la cascade avec des débits représentant respectivement 1 , 0,5 , 2,7 , et 1,6 % du débit de cyclohexane chaud alimenté au premier réacteur, soit 5,8 % au total.

20 La sélectivité du procédé en cyclohexanol et cyclohexanone calculée après l'étape de transformation de l'hydroperoxyde de cyclohexyle est augmentée de 0,6 %. La sélectivité représente le pourcentage de cyclohexane consommé et transformé en cyclohexanol et cyclohexanone. Ce gain de sélectivité en cyclohexanol et cyclohexanone est essentiellement obtenu par la diminution de la concentration en produits oxydés dans le cyclohexane chaud alimenté au premier réacteur de la cascade.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'hydroperoxyde d'alkyle par oxydation d'un hydrocarbure saturé en phase
5 liquide par un gaz contenant de l'oxygène, la réaction étant mise en œuvre dans plusieurs étapes successives, l'hydrocarbure étant alimenté au moins dans la première étape à une température comprise entre 100 et 250°C, au moins la dernière étape de la réaction étant refroidie pour maintenir et contrôler la température dans ladite étape à un niveau inférieur ou égal à celui de la première étape, caractérisé en ce que chaque étape de la réaction comprend une phase liquide et une phase gazeuse formant un ciel gazeux dans ladite étape, ladite phase gazeuse formant le ciel étant soutirée et évacuée pour être condensée au moins partiellement et en ce que le condensat récupéré à partir de la phase gazeuse d'une
10 étape est recyclé dans une desdites étapes d'oxydation dont la concentration en produits oxydés dans le milieu réactionnel alimenté est au moins égal à la concentration en produits oxydés dans le condensat à recycler.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le condensat recyclé dans une étape est obtenu par mélange de condensats ou de phases gazeuses provenant d'au moins deux étapes d'oxydation.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la phase gazeuse récupérée en tête d'une
20 étape de réaction est condensée partiellement et le condensat obtenu est recyclé à l'alimentation de l'étape précédente.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la phase gazeuse récupérée en tête de la dernière étape de réaction est condensée partiellement et le condensat obtenu est recyclé à
25 l'alimentation de l'étape précédente.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydrocarbure saturé est un hydrocarbure cyclique.
- 30 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'hydrocarbure saturé est choisi dans le groupe comprenant le cyclohexane, le cyclooctane, le cyclododécane, la décaline.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'hydrocarbure saturé est le cyclohexane.
- 35 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'après condensation partielle des phases gazeuses forment le ciel de chaque étape, la fraction non condensée est condensée totalement,

puis ledit condensat obtenu est flashé pour obtenir une fraction liquide aqueuse et une fraction organique, ladite fraction organique étant recyclée dans la première étape d'oxydation.

- 5 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxydation est réalisée dans une installation comprenant plusieurs réacteurs d'oxydation montés en série ou cascade, chaque réacteur formant une étape d'oxydation.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les réacteurs sont du type colonne à bulles.
- 10 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'oxydation est réalisée dans une installation comprenant comme réacteur d'oxydation, une colonne à bulle compartimentée, chaque compartiment formant une étape d'oxydation.