

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
15 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
20 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
25 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),
- d) l'extraction de la phase acétique à l'aide de cyclohexane ou de mélange
30 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,
- 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
35 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	O2 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

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

25

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 surageant, qui sont séparés à chaud.

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

Composés	Filtrat initial	Liquide surageant	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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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 tertiobutanol, 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 soufre 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).