

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 82 16407**

---

⑤4 Procédé de production d'esters cyanovalériques et de caprolactame.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 D 223/10; C 07 C 120/00, 121/407.

⑫② Date de dépôt..... 29 septembre 1982.

⑫③ ⑫② ⑫① Priorité revendiquée : JP, 15 octobre 1981, n° 164567/81, et 4 décembre 1981,  
n° 194376/81.

④1 Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 22-4-1983.

---

⑦1 Déposant : Société dite : ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA.

⑦2 Invention de : Kohji Kimura et Toshiro Isoya.

⑦3 Titulaire :

⑦4 Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,  
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé de production de caprolactame sans former du tout de sulfate d'ammonium comme sous-produit. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un procédé de production de caprolactame à partir d'acide adipique et d'adiponitrile comme matière première, ne formant sensiblement pas de sous-produits.

Pour la production industrielle du caprolactame, le procédé qui consiste à oximer la cyclohexanone avec de l'hydroxylamine puis à soumettre la cyclohexanone oxime résultante à un réarrangement de Beckmann pour obtenir le caprolactame, a jusqu'à maintenant été utilisé de façon très intensive. Cependant, ce procédé présente le défaut sérieux que la formation du sulfate d'ammonium, en tant que sous-produit, ne peut être évitée dans toutes les étapes de la production de l'hydroxylamine, l'oximation et le réarrangement de Beckmann. Pour cette raison, diverses améliorations techniques ont toutes eu pour but de supprimer la formation du sulfate d'ammonium en tant que sous-produit. Par exemple, la production d'hydroxylamine par la formation du sulfate d'ammonium comme sous-produit a été considérablement inhibée en remplaçant la méthode de Roschig pour produire l'hydroxylamine qui consiste à réduire le nitrate d'ammonium avec  $\text{SO}_2$  puis à hydrolyser le produit réduit par un procédé qui consiste à réduire  $\text{NO}_3^-$  avec de l'hydrogène dans une solution de tampons de phosphate, ou en substituant l'extraction directe du caprolactame avec l'alkylphénol de la solution d'acide sulfurique contenant du caprolactame formée par le réarrangement de Beckmann, à la neutralisation de la solution d'acide sulfurique contenant du caprolactame avec  $\text{NH}_3$  avec ensuite extraction du caprolactame au moyen d'un solvant, du produit de neutralisation. Cependant, il y a toujours production de sulfate d'ammonium comme sous-produit, donc on attend le développement d'un nouveau procédé de production de caprolactame sans formation de sous-produits.

L'un de ces procédés consiste à acétyler la cyclohexanone avec un mélange de cétène/anhydride acétique en acétate de cyclohexényle, puis à azoter ce dernier pour obtenir de la nitrocyclohexanone avec libération d'acide  
5 acétique, ensuite à hydrolyser la nitrocyclohexanone, à réduire l'hydrolysate en acide aminocaproïque et à chauffer ce dernier dans un solvant aqueux pour obtenir le caprolactame (publication du brevet japonais N° 8 542/72). Dans ce procédé, le cétène pour acétyler la cyclohexanone  
10 peut être régénéré à partir de l'acide acétique et réutilisé. Cependant, le prix de la régénération est très élevé. Par ailleurs, il n'y a pas de solvant approprié capable d'extraire efficacement le caprolactame de sa solution aqueuse, donc l'enlèvement du solvant d'extraction  
15 par distillation pour isoler le caprolactame nécessite un coût énorme. Par conséquent, on ne peut dire que ce procédé soit économiquement excellent, et il n'a pas encore été industrialisé.

Selon un autre procédé, on réduit l'acide cyanovalérique ou un ester cyanovalérique en acide aminocaproïque  
20 ou ester aminocaproïque avec ensuite cyclisation de l'acide aminocaproïque ou de l'ester pour obtenir le caprolactame. Cependant, ce procédé n'est pas pratique parce que la méthode de production de l'acide cyanovalérique ou son  
25 ester et la méthode de cyclisation de celui-ci en caprolactame posent de nombreux problèmes.

Le procédé pour la production industrielle de l'acide cyanovalérique ou de l'ester cyanovalérique n'a pas encore été établi. Bien que l'acide cyanovalérique  
30 puisse être produit à partir d'acide adipique à l'échelle de laboratoire, en appliquant la méthode de préparation de l'acide cyanopélagonique (Org. Synth., III, 768), le rendement est si faible que ce procédé ne peut être mis en pratique. Par ailleurs, bien que la production de  
35 l'acide cyanovalérique ou d'un ester cyanovalérique par l'oxo-réaction de pentènonitrile soit également connue (demande de brevet au Japon (publiée) N° 36 625/77), on ne

peut dire qu'elle soit pratique parce qu'elle a un mauvais rendement.

Dans un autre procédé de production de l'acide cyanovalérique, on utilise une réaction entre l'acide adipique et un cyanure (appelée ci-après réaction d'échange) (Zhur. Obshechi Khim., 29, 3350 (1959) et la demande de brevet au Japon Kokai (publiée) N° 47 927/75). Cependant, quand on prolonge la durée de la réaction ou si la quantité de cyanure est accrue afin d'améliorer la conversion de l'acide adipique, le rendement en acide cyanovalérique diminue et au lieu de celui-ci, l'adiponitrile devient le produit principal. Par ailleurs, quand l'acide adipique et l'adiponitrile sont soumis à la réaction d'échange, on ne peut obtenir un rendement suffisamment élevé de l'acide cyanovalérique.

Un autre problème de cette technique concerne la faible conversion du cyanure en acide carboxylique lors de la réaction d'échange avec l'acide adipique. En ce qui concerne la production de l'adiponitrile à partir de l'acide adipique par la réaction d'échange, dans le brevet U.S. N° 2 377 795 et dans Ann. Chem. 716, 78 (1968), n'est pas indiquée la conversion du cyanure en un acide carboxylique bien que soit indiquée la production de l'adiponitrile en se basant sur l'acide adipique. Les présents inventeurs ont entrepris une expérience sur l'acide adipique et l'acétonitrile afin de déterminer ce point pour révéler que le rendement de l'acide acétique n'est que d'environ 50% de la valeur théorique et que des amides se forment en plus. Les amides sont sublimables, donc elles rendent difficiles la séparation et la purification du produit.

On a étudié une technique perfectionnée pour la réaction d'échange entre l'acide adipique et un cyanure (publication du brevet japonais N° 13 201/68 et J. Org. Chem. 36, 3050 (1971). Cependant, il est clair qu'une telle technique perfectionnée n'est pas adaptée à la production de l'acide cyanovalérique, même si elle contribue à une

amélioration du rendement du dinitrile.

Le problème dans un procédé de cyclisation de l'acide aminocaproïque ou d'un ester aminocaproïque en caprolactame provient du fait que la concentration de  
5 l'acide aminocaproïque ou de l'ester doit être maintenue à un faible niveau à l'étape de cyclisation afin de supprimer la formation du polymère. En effet, dans le procédé de production de caprolactame en chauffant de l'acide aminocaproïque ou un ester aminocaproïque dans  
10 l'eau ou un solvant organique (publications de brevets japonais N°s 9 473/74; 6 112/55; et 14 563/63, demande de brevet au Japon Kokai (publiée) N° 43 780/76 et Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 9 (1978)), quand l'acide aminocaproïque est, par exemple, chauffé dans un solvant  
15 d'eau à une faible concentration, on obtient du caprolactame sous forme d'une solution aqueuse diluée. Par conséquent, afin d'isoler le caprolactame, il est nécessaire de retirer une grande quantité d'eau ou d'extraire le caprolactame avec un solvant organique comme le chloroforme, le benzène  
20 ou analogue. Cependant, le prix de l'équipement nécessaire pour retirer l'eau ou extraire le solvant est énorme. Même si l'on utilise un solvant organique, le prix de l'équipement est encore élevé et le rendement n'est pas satisfaisant.

25 Les présents inventeurs ont découvert un procédé de production de caprolactame à partir d'une matière première peu coûteuse, sans former de sous-produits, procédé par lequel ces inconvénients ont été surmontés. En effet, on a découvert que le caprolactame pouvait être  
30 obtenu sans former de sous-produits en utilisant, comme matière première, de l'acide adipique et de l'adiponitrile que l'on obtient tous deux à un faible prix, en tant que précurseurs de départ du Nylon 6,6.

35 Selon l'invention, on prévoit un procédé de production de caprolactame à un haut rendement, sans former de sous-produits, qui consiste à soumettre l'acide adipique et l'adiponitrile à une réaction d'échange à une température

élevée, à ajouter directement un alcool au mélange de la réaction d'échange sans isoler l'acide cyanovalérique qui est le produit de la réaction d'échange, à estérifier l'acide cyanovalérique avec cet alcool pour obtenir un  
5 ester cyanovalérique, à réduire l'ester cyanovalérique en utilisant un catalyseur pour obtenir un ester aminocaproïque, à chauffer l'ester aminocaproïque dans un alcool polyhydrique ayant un point d'ébullition supérieur à celui du caprolactame pour convertir l'ester en caprolactame, à isoler  
10 le caprolactame résultant par distillation et à recycler le résidu liquide de distillation vers le système pour chauffer l'alcool polyhydrique et l'ester aminocaproïque.

L'invention sera mieux comprise, et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci  
15 apparaîtront plus clairement au cours de la description explicative qui va suivre faite en référence aux dessins schématiques annexés donnés uniquement à titre d'exemple illustrant plusieurs modes de réalisation de l'invention et dans lesquels :

- 20 - la figure 1 est un graphique illustrant les rendements (sur l'axe des ordonnées) de l'acide cyanovalérique (a) et du cyanovalérianate de méthyle (b) dans la réaction d'échange entre l'acide adipique et l'adiponitrile, en fonction du temps, sur l'axe des abscisses; et  
25 - la figure 2 est un schéma de fonctionnement illustrant un exemple du procédé de production de caprolactame à partir d'acide adipique et d'adiponitrile.

Dans le procédé selon l'invention, du caprolactame peut être produit avec un avantage économique, sans  
30 formation des sous-produits, en mettant en oeuvre les trois étapes qui suivent : ainsi, la première étape consiste à produire un ester cyanovalérique en chauffant et en soumettant de l'acide adipique et de l'adiponitrile à une réaction d'échange, en ajoutant directement un alcool au  
35 mélange de la réaction d'échange sans isoler l'acide cyanovalérique, qui est le produit de la réaction d'échange, du mélange réactionnel, et en chauffant le mélange résultant

pour estérifier l'acide cyanovalérique. La seconde étape consiste à produire un ester aminocaproïque en réduisant l'ester cyanovalérique obtenu à la première étape en présence d'un catalyseur et en présence ou en l'absence  
5 d'un solvant . La troisième étape consiste à produire du caprolactame en chauffant l'ester aminocaproïque obtenu à la seconde étape dans un alcool polyhydrique (solvant), ayant un point d'ébullition supérieur à celui du caprolactame, en séparant le caprolactame résultant par  
10 distillation, en recyclant le résidu liquide de distillation contenant les substances qui n'ont pas été converties en caprolactame (ces substances comprennent le produit converti en aminocaprolactame et l'oligomère de caprolactame, et  
ci-après, on les appellera substances non converties) vers  
15 le système, pour chauffer l'acide aminocaproïque afin de produire ainsi du caprolactame à partir des substances non converties et de l'ester aminocaproïque.

Les détails de la production d'un ester cyanovalérique à la première étape, en soumettant l'acide  
20 adipique et l'adiponitrile à une réaction d'échange, en estérifiant le produit réactionnel avec un alcool, sont comme suit :

Dans la réaction d'échange entre l'acide adipique et l'adiponitrile, la relation quantitative entre les deux  
25 substances peut être choisie librement. Cependant, si l'on considère le fait que le produit de la réaction d'échange est subséquentement soumis à une estérification, il est préférable que l'adiponitrile soit en excès. Ainsi, on emploie usuellement 1-100 moles, de préférence 1-70 moles  
30 et mieux 1-50 moles d'adiponitrile par mole de l'acide adipique. L'utilisation de plus de 100 moles d'adiponitrile n'a pas de mérite particulier, nécessitant seulement un agrandissement de dispositif pour la réaction.

La température pour la réaction d'échange est  
35 usuellement de 100°C ou plus, de préférence de 150-170°C et mieux de 200-250°C. Si la température est inférieure à 100°C, la vitesse de la réaction est faible. L'utilisation d'une

température supérieure à 270°C ne présente aucun mérite, rendant seulement les conditions de la réaction plus sévères. Bien que la durée de la réaction puisse être modifiée selon la relation quantitative entre l'acide adipique et l'adiponitrile que l'on utilise et selon la température de la réaction, elle est usuellement de 0,1 à 20 heures, de préférence de 0,5 à 10 heures et mieux de 1 à 5 heures.

Pour produire un ester cyanovalérique en estérifiant le mélange de la réaction d'échange avec un alcool, il est indispensable d'effectuer l'estérification en ajoutant directement l'alcool dans le mélange de la réaction d'échange, sans isoler l'acide cyanovalérique formé par la réaction d'échange. La raison en sera expliquée en se référant aux dessins joints. La figure 1 illustre le rendement en acide cyanovalérique formé en chauffant une mole de l'acide adipique et 10 moles de l'adiponitrile à 230°C, pendant la durée de réaction indiquée sur la figure 1, où le rendement de l'acide cyanovalérique est exprimé par l'équation qui suit :

$$\text{Rendement de l'acide cyanovalérique} = \frac{\text{Acide cyanovalérique formé (mole)}}{\text{Acide adipique (mole) utilisé dans la réaction d'échange}} \times 100$$

25

et le rendement en cyanovalérianate de méthyle formé en ajoutant du méthanol au mélange de la réaction d'échange et en estérifiant l'acide cyanovalérique à 200°C pendant 2 heures, où le rendement en cyanovalérianate de méthyle est exprimé par l'équation qui suit :

$$\text{Rendement en cyanovalérianate de méthyle} = \frac{\text{Cyanovalérianate de méthyle formé (mole)}}{\text{Acide adipique (mole) utilisé dans la réaction d'échange}} \times 100$$

35

Il est apparent, sur la figure 1, que le rendement

en acide cyanovalérique formé en chauffant l'acide adipique et l'adiponitrile pour permettre à la réaction d'échange entre eux de se passer, atteint une valeur maximale de l'ordre de 160% et diminue ensuite avec l'écoulement du  
5 temps, mais quand du méthanol est directement ajouté au mélange de la réaction d'échange selon le procédé de l'invention pour entreprendre l'estérification, on peut obtenir du cyanovalérianate de méthyle à un rendement de l'ordre de 190%.

10 Il est impossible de permettre à la réaction d'échange et à l'estérification de se passer simultanément, parce que l'estérification de l'acide adipique se passe préférentiellement.

L'alcool utilisé pour estérifier le mélange de la  
15 réaction d'échange peut être tout alcool primaire et on peut utiliser du méthanol, de l'éthanol, du n-propanol, du i-propanol, du n-butanol, du butanol secondaire, du t-butanol et analogues, parmi lesquels on préfère particulièrement le méthanol et l'éthanol du point de vue facilité  
20 de séparation de l'ester cyanovalérique formé et de l'adiponitrile par distillation.

La quantité de l'alcool utilisé pour estérifier le mélange de la réaction d'échange est d'au moins 2 moles par mole de l'acide adipique utilisé pour la réaction  
25 d'échange. Usuellement, l'alcool est utilisé en une quantité de 2-400 moles, de préférence de 2-200 moles et mieux de 2-100 moles, par mole de l'acide adipique. L'utilisation de plus de 400 moles de l'alcool n'est pas pratique, nécessitant seulement d'agrandir le dispositif de la réaction.  
30 La température de la réaction est usuellement de 70-350°C, de préférence de 100-300°C et mieux de 150-230°C. Si la température de la réaction est inférieure à 70°C, sa vitesse est trop faible. L'utilisation d'une température de la réaction supérieure à 300°C ne présente aucun mérite,  
35 provoquant uniquement une élévation de la pression de la réaction. La durée de la réaction est usuellement de 0,5-20 heures et de préférence de 1-10 heures.

Dans la réaction d'échange selon l'invention, il est également possible d'utiliser un monoester de l'acide adipique à la place de l'acide adipique. Le résidu liquide de distillation obtenu en séparant l'ester cyanovalérique  
5 formé du mélange réactionnel, par distillation, peut, bien entendu, être réutilisé comme adiponitrile pour la réaction d'échange. Ainsi, en ajoutant, au résidu de distillation, de l'acide adipique frais et de l'adiponitrile en quantités égales aux quantités des produits convertis en ester  
10 cyanovalérique et en soumettant le mélange résultant à la réaction d'échange, on peut obtenir un ester cyanovalérique à un rendement de l'ordre de 200% en se basant sur l'acide adipique fraîchement ajouté.

Le diester de l'acide adipique formé en tant que  
15 sous-produit par l'estérification peut être retiré du système, ou peut être réutilisé en le recyclant vers le système de la réaction d'échange. Le fait que le diester peut être recyclé et réutilisé est particulièrement avantageux dans le procédé de l'invention qui donne un  
20 procédé de production de caprolactame sans formation de sous-produits.

Les détails de la seconde étape de l'invention pour la réduction de l'ester cyanovalérique obtenu à la première étape, en utilisant un catalyseur pour produire  
25 un ester aminocaproïque seront mentionnés ci-après.

En général, on utilise, comme catalyseur pour réduire les nitriles en amines primaires, du nickel, du palladium, du platine, du rhodium, du cobalt et analogues. De préférence, on utilise, dans ce but, des catalyseurs de  
30 Raney, c'est-à-dire du nickel de Raney et du cobalt de Raney, parmi lesquels on préfère le cobalt de Raney. Pour réduire l'ester cyanovalérique avec du cobalt de Raney comme catalyseur, il est également possible d'utiliser l'ammoniac comme agent d'activation.

35 Dans la réaction de réduction, le cobalt de Raney peut être utilisé à toute proportion par rapport à l'ester cyanovalérique. La température de la réaction est usuellement

de 20 à 100°C et de préférence de 40 à 80°C. Si la température de la réaction est inférieure à 20°C, sa vitesse est trop lente. Si la température de la réaction est supérieure à 100°C, des réactions secondaires ont lieu de façon remarquable, et le rendement en produit principal diminue. La pression de la réaction, exprimée en termes de la pression d'hydrogène, est de 4,9 à 98 bars, de préférence de 9,8 à 49 bars. Si la pression est inférieure à 4,9 bars, la vitesse de la réaction est trop lente. L'utilisation d'une pression d'hydrogène supérieure à 98 bars ne présente pas de mérite en ce qui concerne le rendement et la vitesse de la réaction, il faut seulement un récipient réactionnel résistant à une pression supérieure. Pour le solvant, l'alcool pour estérifier le mélange de la réaction d'échange ainsi qu'un éther, un dioxane et analogues, peuvent être utilisés. Il est également possible d'effectuer la réaction en l'absence du solvant. La réaction peut être effectuée de façon discontinue ou continue. Dans le procédé en continu, la majeure partie de l'ester aminocaproïque obtenu est recyclée vers le système réactionnel après hydrogénation pour réduire l'ester cyanovalérique dans un excès important de l'ester aminocaproïque.

Les détails de la troisième étape selon l'invention pour chauffer l'ester aminocaproïque obtenu à la seconde étape dans un alcool polyhydrique ayant un point d'ébullition supérieur à celui du caprolactame afin de produire le caprolactame, sont les suivants :

La raison pour laquelle un alcool polyhydrique ayant un point d'ébullition supérieur à celui du caprolactame est utilisé est la suivante : après avoir chauffé l'ester aminocaproïque dans un alcool polyhydrique ayant un point d'ébullition supérieur à celui du caprolactame pour convertir l'ester en caprolactame, le caprolactame produit est séparé par distillation pour permettre aux substances non converties d'être présentes dans le résidu de distillation liquide à l'état où elles sont diluées avec l'alcool polyhydrique ayant un point d'ébullition supérieur

à celui du caprolactame et quand le résidu liquide de distillation est ramené au système pour chauffer l'ester aminocaproïque, les substances non converties peuvent être converties en caprolactame, donc on peut obtenir du  
5 caprolactame sensiblement quantitativement à partir de l'ester aminocaproïque. Bien entendu, les substances non converties peuvent être converties en caprolactame également en chauffant le résidu liquide de distillation tout seul.

Ainsi, l'alcool polyhydrique ayant un point  
10 d'ébullition supérieur à celui du caprolactame indiqué dans la présente invention peut être tout alcool ayant un point d'ébullition suffisamment différent de celui du caprolactame pour séparer le caprolactame par distillation et permettre à l'alcool polyhydrique contenant les substances non  
15 converties d'être présent en tant que résidu de distillation. Comme alcool polyhydrique, on peut utiliser, par exemple, le triéthylène glycol, le tétraéthylène glycol, le polypropylène glycol, l'alcool butylique, la glycérine, la diglycérine, le pentaérythritol, le 1,2,3-butanetriol,  
20 le 2,3,4-pentanetriol et analogues.

Si l'on utilise, comme solvant, un composé ayant un point d'ébullition supérieur à celui du caprolactame, autre que l'alcool polyhydrique, comme un hydrocarbure, un alcool monohydrique ou analogue, il se forme un polymère  
25 insoluble. Si l'on utilise, comme solvant, un composé ayant un point d'ébullition inférieur à celui du caprolactame, les substances non converties sont dénaturées par une polymérisation ou analogue au cours de l'enlèvement du solvant par distillation et la séparation subséquente du  
30 caprolactame par distillation, donc la conversion des substances non converties en caprolactame devient impossible.

La température à laquelle l'ester aminocaproïque est chauffé et à laquelle on le fait réagir est usuellement de 80-300°C, de préférence de 100-280°C et mieux de  
35 180-250°C. L'utilisation d'une température supérieure à 300°C n'a aucun mérite par rapport au rendement, rendant seulement la condition de la réaction plus sévère. La durée

de la réaction est usuellement de 0,1 à 10 heures et de préférence de 0,5 à 5 heures.

La concentration de l'ester aminocaproïque utilisé dans la réaction est usuellement de 0,5-30% en poids, de 5 préférence de 3-20% en poids et mieux de 5-15% en poids. L'utilisation d'une concentration supérieure à 30% en poids n'est pas souhaitable parce que cela provoque la formation d'une grande quantité d'un polymère insoluble.

La conversion de l'ester aminocaproïque en 10 caprolactame en chauffant le premier dans le solvant ci-dessus mentionné est accompagnée d'une formation simultanée d'un alcool. On peut laisser la réaction se passer tout en retirant cet alcool, ou bien en laissant l'alcool rester dans le système en utilisant un dispositif de réaction du 15 type fermé.

Même quand l'ester aminocaproïque remplace l'acide aminocaproïque, on peut obtenir du caprolactame de la même façon.

Comme ci-dessus, le procédé selon l'invention est 20 totalement différent des techniques selon l'art antérieur pour la production de caprolactame parce qu'il donne un procédé de production de caprolactame à un haut rendement en utilisant l'acide adipique et l'adiponitrile comme matières premières et sans former du tout de sous-produits, 25 sa valeur pratique est donc très élevée.

Le procédé selon l'invention pour la production de caprolactame à partir d'acide adipique et d'adiponitrile sera illustré ci-après en se référant à la figure 2 des 30 dessins joints et en se basant sur le mode de réalisation préféré, en le subdivisant en trois étapes comme suit : première étape de production de cyanovalérianate de méthyle (I), seconde étape de production d'aminocaproate de méthyle (II) et troisième étape de production de caprolactame (III).

Sur la figure 2, on a ADA : acide adipique, 35 AND : adiponitrile, AME<sub>2</sub> : adipate de diméthyle, CVME : cyanovalérianate de méthyle, R-CO : cobalt de Raney, ACME : aminocaproate de méthyle, TEG : tétraéthylène glycol,

C/L : caprolactame, L : fraction de faible point d'ébullition.

La figure 2 montre un schéma de fonctionnement illustrant un exemple du procédé de production de capro-  
5 lactame à partir d'acide adipique et d'adiponitrile, en estérifiant le mélange de la réaction d'échange entre l'acide adipique et l'adiponitrile avec du méthanol, en effectuant la réduction du cyanovalérianate de méthyle de  
10 l'aminocaproate de méthyle en caprolactame en chauffant le premier tout en retirant le méthanol.

A la première étape de la production du cyanovalérianate de méthyle, 1 est un réacteur d'échange, auquel sont amenés de l'acide adipique et de l'adiponitrile  
15 respectivement par les conduits 10 et 11, et l'adipate de diméthyle et l'adiponitrile retirés des tours de distillation 5 et 6 sont recyclés. La réaction d'échange entre l'acide adipique et l'adiponitrile progresse dans le réacteur d'échange 1, et le mélange réactionnel est envoyé  
20 directement à un réacteur d'estérification 2 sous pression sans être soumis à une opération telle qu'une séparation ou analogue, et le méthanol est recyclé vers le réacteur 2 à partir d'une tour de distillation 3 et d'un réacteur de cyclisation 8. Le mélange réactionnel liquide  
25 contenant du cyanovalérianate de méthyle formé dans le réacteur d'estérification 2 sous pression est envoyé à la tour 3 d'enlèvement du méthanol, c'est-à-dire la tour de distillation 3, une tour de déshydratation 4 et la tour 5 enlevant l'adipate de diméthyle, c'est-à-dire la tour de  
30 distillation 5, en succession, et le méthanol, l'eau et l'adipate de diméthyle sont retirés par distillation dans les tours respectives, ensuite le mélange réactionnel résiduel liquide est envoyé à la tour de distillation 6. Le méthanol retiré par distillation est recyclé vers le  
35 réacteur d'estérification 2 par un conduit 13. L'eau retirée par distillation est enlevée du système par un conduit 14. L'adipate de diméthyle retiré par distillation est recyclé

vers le réacteur d'échange 1 par un conduit 15. Dans la tour de distillation 6, le cyanovalérianate de méthyle est distillé. Le cyanovalérianate de méthyle enlevé par distillation est envoyé à un réacteur d'hydrogénation 7, 5 tandis que le résidu de distillation liquide composé principalement d'adiponitrile, est retiré de la partie inférieure de la tour de distillation 6 et est envoyé au réacteur d'échange 1 par un conduit 20.

A la seconde étape de production d'aminocaproate 10 de méthyle, le cyanovalérianate de méthyle envoyé de la tour de distillation 6, par un conduit 16, est mis en contact dans un réacteur d'hydrogénation 7, avec le cobalt de Raney amené par un conduit 17 et l'hydrogène amené par un conduit 21, il est donc réduit en aminocaproate de 15 méthyle. Le mélange réactionnel est envoyé à un réacteur de cyclisation 8.

A la troisième étape de la production de caprolactame, l'aminocaproate de méthyle provenant du réacteur d'hydrogénation 7 est chauffé dans le réacteur de cyclisa- 20 tion 8 en même temps que l'alcool polyhydrique ayant un point d'ébullition supérieur à celui du caprolactame et qui provient d'une tour de distillation 9, ainsi est produit du caprolactame, en 19.

L'alcool polyhydrique ayant un point d'ébullition 25 supérieur à celui du caprolactame, contenant du caprolactame, est envoyé à la tour de distillation 9, où le caprolactame est retiré de la partie supérieure et l'alcool polyhydrique ayant un point d'ébullition supérieur à celui du caprolactame, contenant les substances non converties, est 30 recyclé vers le réacteur de cyclisation 8 par un conduit 22. Dans le réacteur de cyclisation 8, il est chauffé avec de l'aminocaproate de méthyle nouvellement fourni, pour être converti en caprolactame.

La présente invention sera illustrée ci-après en 35 plus de détail en se référant aux exemples qui ne sont pas donnés pour la limiter mais pour l'illustrer.

Exemple 1

En premier lieu, on a préparé les solutions de départ A et B qui suivent.

Solution A

5 Dans un autoclave de 1 litre, en acier inoxydable, on a introduit 43,8 g (0,300 mole) d'acide adipique, 52,2 g (0,300 mole) d'adipate de diméthyle et 324,0 g (3,000 moles) d'adiponitrile. Après avoir purgé avec de l'azote, on a agité le contenu à 230°C pendant 2 heures et demie. L'analyse  
10 par chromatographie liquide de haute performance a révélé qu'il s'était formé 58,6 g d'acide cyanovalérique. Après refroidissement du mélange réactionnel, on a ajouté 160,0 g (5,000 moles) de méthanol et on a agité à 200°C pendant 2 heures. A la fin de l'estérification, on a analysé le  
15 mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse pour trouver la formation de 76,1 g (0,540 mole) de cyanovalérianate de méthyle et de 51,8 g (0,298 mole) d'adipate de diméthyle. Le méthanol, l'eau, l'adipate de diméthyle et le cyanovalérianate de méthyle ont été séparés  
20 du mélange réactionnel liquide, par distillation, à la façon usuelle pour obtenir 301,2 g du résidu liquide de distillation. Ci-après, le résidu liquide de distillation est appelé solution A.

Solution B

25 Dans un autoclave en acier inoxydable de 2 litres, on a introduit 82,4 g (0,568 mole) d'aminocaproate de méthyle et 741,6 g de tétraéthylène glycol. Après avoir purgé avec de l'azote, on a agité le contenu à 230°C pendant 1 heure. A la fin de la réaction, le mélange  
30 réactionnel a été distillé sous pression réduite pour retirer le méthanol et 56,5 g (0,500 mole) de caprolactame, afin d'obtenir ainsi 749,3 g du résidu liquide de distillation. Ci-après, ce résidu liquide de distillation est appelé "solution B".

35 Dans un autoclave en acier inoxydable de 1 litre, on a introduit 301,2 g de la solution A, 39,4 g (0,270 mole) d'acide adipique, 51,8 g (0,298 mole) d'adipate de diméthyle

et 29,2 g (0,270 mole) d'adiponitrile. On a agité le contenu de l'autoclave à 230°C pendant 2 heures et demie. Après refroidissement du mélange réactionnel, on a ajouté 160,0 g de méthanol et on agité le mélange résultant à 5 200°C pendant 2 heures. Alors, le mélange réactionnel liquide a été distillé sous pression réduite pour obtenir 77,5 g (0,550 mole) de cyanovalérianate de méthyle. Son rendement correspondait à 203,7% en se basant sur l'acide adipique introduit.

10 Alors, 70,5 g (0,500 mole) de cyanovalérianate de diméthyle et une bouillie, dans le méthanol, de cobalt de Raney (dénomination commerciale de Kawaken Fine Chemical K.K. ; écoulement naturel développé d'une façon conventionnelle (cette bouillie consiste en 20,0 g de cobalt de Raney 15 et 20,0 g de méthanol) ont été introduits dans un autoclave en acier inoxydable de 300 ml. Après avoir purgé avec de l'azote, la réaction a été effectuée à une pression d'hydrogène de 29,4 bars à une température de la réaction de 60°C tout en amenant de l'hydrogène afin de maintenir 20 la pression d'hydrogène à 29,4 bars, jusqu'à ce que l'absorption d'hydrogène cesse. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel liquide a été analysé par chromatographie en phase gazeuse pour confirmer la formation de 69,6 g (0,480 mole) d'aminocaproate de méthyle et de 1,9 g 25 (0,017 mole) de caprolactame. Le rendement total d'aminocaproate de méthyle et de caprolactame était de 99,4%. Ce mélange réactionnel liquide a été introduit dans un autoclave en acier inoxydable de 2 litres tout en lavant le catalyseur avec du méthanol, et ensuite on a ajouté 30 749,3 g de la solution B et le méthanol a été retiré par distillation sous pression réduite à la température ambiante.

Subséquentement, l'autoclave a été purgé avec de l'azote, et on a alors agité le contenu de l'autoclave à 35 230°C pendant 1 heure. On a analysé le mélange réactionnel liquide par chromatographie en phase gazeuse pour confirmer la formation de 56,4 g (0,499 mole) de caprolactame. Le

rendement correspondait à 99,8% en se basant sur le cyanovalérianate de méthyle utilisé dans la réaction de réduction, indiquant que les substances non confirmées comme produits de réduction pouvaient également être  
5 converties en caprolactame.

Exemple de Comparaison N°1

De la même façon qu'à l'exemple 1, on a réduit 70,5 g (0,500 mole) de cyanovalérianate de méthyle pour obtenir un mélange réactionnel liquide comprenant 69,8 g  
10 d'aminocaproate de méthyle et 1,9 g de caprolactame. Le mélange réactionnel a été introduit dans un autoclave en acier inoxydable de 2 litres, avec 652,5 g d'éthylène glycol. Après avoir retiré le méthanol par distillation, sous pression réduite à la température ambiante, la pression  
15 interne a été ramenée à la pression ordinaire en introduisant de l'azote, et ensuite on a agité le contenu de l'autoclave à 230°C pendant 1 heure. L'analyse du mélange réactionnel liquide a montré la formation de 49,1 g (0,435 mole) de caprolactame.

20 Alors, le mélange réactionnel liquide a été distillé et on a retiré, par distillation, le méthanol, l'éthylène glycol et 48,2 g (0,427 mole) de caprolactame. On n'a pas détecté de caprolactame dans le résidu de distillation. Le résidu de distillation, le mélange  
25 réactionnel obtenu en réduisant 60,2 g (0,427 mole) de cyanovalérianate de méthyle et 652,5 g d'éthylène glycol ont été introduits dans un autoclave en acier inoxydable de 2 litres, et on les a traités de la même façon que ci-dessus. On a analysé le mélange réactionnel pour  
30 confirmer la formation de 42,5 g (0,376 mole) de caprolactame. Le rendement en caprolactame correspondait à 88,1% en se basant sur le cyanovalérianate de méthyle nouvellement ajouté.

Exemple 2

35 A la place de la solution B utilisée à l'exemple 1, on a utilisé toute la quantité du résidu de distillation liquide obtenu à l'exemple 1 en enlevant, par distillation,

le méthanol et 56,1 g (0,496 mole) de caprolactame, de la solution de tétraéthylène glycol contenant du caprolactame (on n'a pas détecté de caprolactame dans le résidu de distillation liquide par chromatographie en phase gazeuse).

5 Ainsi, on a introduit ce résidu de distillation liquide dans un autoclave en acier inoxydable de 2 litres avec le mélange réactionnel liquide obtenu en réduisant 69,9 g (0,496 mole) de cyanovalérianate de méthyle de la même façon qu'à l'exemple 1, et ensuite la réaction a été  
10 effectuée de la même façon qu'à l'exemple 1. On a analysé le mélange réactionnel pour confirmer l'existence de 56,3 g (0,498 mole) de caprolactame. Le rendement en caprolactame correspondait à 100,4% en se basant sur le cyanovalérianate de méthyle nouvellement utilisé dans la réaction. Ci-après,  
15 cette expérience est appelée Expérience répétée 1.

Alors, par le même processus que ci-dessus, le mélange réactionnel obtenu en réduisant le cyanovalérianate de méthyle en une quantité équimolaire au caprolactame retiré par distillation, a été ensuite ajouté au résidu  
20 de distillation obtenu à l'essai précédent, et on a répété la réaction et la distillation. Ci-après, ces expériences sont appelées Expériences répétées 2-6. Les résultats sont indiqués au tableau 1.

Tableau 1

Expérience répétée N°	Caprolactame formé dans l'expérience répétée qui précède (mole)	Caprolactame enlevé par distillation dans l'expé- rience qui précède (mole)	Cyanovalé- riate de méthyle utilisé pour la réduction (mole)	Caprolactame formé (mole)	Rendement $\frac{\text{Caprolactame formé}}{\text{Cyanovalériate de}} \times 100$ méthyle utilisé pour la réduction
2	0,498	0,494	0,494	0,492	99,6
3	0,492	0,487	0,487	0,480	98,6
4	0,480	0,476	0,476	0,484	101,7
5	0,484	0,484	0,484	0,485	100,2
6	0,485	0,484	0,484	0,481	99,4

Exemple 3

Dans un autoclave en acier inoxydable de 1 litre, on a introduit 29,2 g (0,200 mole) d'acide adipique et 324,0 g (3,000 moles) d'adiponitrile. Après avoir purgé  
5 avec de l'azote, on a agité le contenu à 240°C pendant 3 heures. L'analyse par une chromatographie liquide de haute performance a révélé qu'il s'était formé 11,5 g d'acide cyanovalérique. Après refroidissement du mélange réactionnel, on a ajouté 138,0 g (3,000 moles) d'éthanol et on a agité  
10 à 190°C pendant 3 heures. Après la fin de l'estérification, on a analysé le mélange réactionnel par une chromatographie en phase gazeuse pour confirmer la formation de 60,1 g (0,388 mole) de cyanovalérianate d'éthyle et de 1,0 g (0,005 mole) d'adipate de diéthyle. Le mélange réactionnel  
15 a été distillé à la façon usuelle pour retirer l'éthanol, l'eau, l'adipate de diéthyle et le cyanovalérianate d'éthyle.

Alors, on a ajouté 29,1 g (0,199 mole) d'acide adipique et 21,0 g (0,194 mole) d'adiponitrile, dans le  
20 mélange résultant dans un autoclave de 1 litre en acier inoxydable. Après avoir purgé avec de l'azote, on a agité le contenu à 240°C pendant 3 heures. Après refroidissement du mélange réactionnel, on a ajouté 138,0 g (3,000 moles) d'éthanol et on a agité le mélange résultant à 190°C pendant  
25 3 heures. Par suite de l'analyse, on a pu confirmer qu'il s'était formé 60,3 g (0,389 mole) de cyanovalérianate d'éthyle et 1,2 g (0,006 mole) d'adipate de diéthyle.

Une portion de 108,5 g (0,700 mole) du cyanovalérianate d'éthyle obtenu dans les deux essais ci-dessus  
30 mentionnés de la réaction, a été introduite dans un autoclave de 1 litre en même temps qu'une bouillie de cobalt de Raney dans l'éthanol (consistant en 21,7 g de cobalt de Raney et 60,0 g d'éthanol) et 374,0 g d'éthanol. Après avoir purgé à l'azote, la réaction a été effectuée à  
35 une pression d'hydrogène de 58,9 bars à une température de réaction de 45°C tout en amenant de l'hydrogène afin de maintenir la pression d'hydrogène à 58,9 bars jusqu'à ce que

l'absorption d'hydrogène cesse. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel a été analysé par une chromatographie en phase gazeuse pour confirmer la formation de 109,4 g (0,688 mole) d'aminocaproate d'éthyle et de 1,1 g (0,010 mole) de caprolactame (le rendement total en aminocaproate d'éthyle et caprolactame était de 99,7%). Le catalyseur a été séparé du mélange réactionnel et lavé avec de l'éthanol, ensuite les produits de lavage ont été ajoutés au mélange réactionnel pour obtenir 700,0 g d'une solution dans l'éthanol. Une portion de 100,0 g de cette solution dans l'éthanol (0,100 mole sous forme de cyanovalérianate d'éthyle utilisé pour la réduction) et 90,0 g de diglycérine ont été introduits dans un ballon à trois cols de 300 ml, l'éthanol a été retiré par distillation en élevant la température interne à 80°C et ensuite on a agité le contenu du ballon à 200°C pendant 4 heures tout en retirant l'éthanol par distillation. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel a été distillé sous pression réduite pour obtenir 9,3 g (0,082 mole) de caprolactame. Le rendement correspondait à 82,0% en se basant sur le cyanovalérianate d'éthyle utilisé pour la réduction (ci-après, dans cet exemple, le rendement du caprolactame est basé sur le cyanovalérianate d'éthyle).

Subséquemment, on a ajouté 82,0 g de la solution ci-dessus mentionnée d'aminocaproate d'éthyle (0,082 mole sous forme de cyanovalérianate d'éthyle utilisé pour la réduction) dans l'éthanol, dans le résidu liquide de distillation, et la réaction et la distillation ont été effectuées dans les mêmes conditions que ci-dessus pour obtenir 9,2 g (0,081 mole) de caprolactame. Le rendement en caprolactame correspondait à 99,8% en se basant sur le cyanovalérianate d'éthyle d'où avait été formé l'aminocaproate d'éthyle nouvellement ajouté (Expérience répétée<sup>1</sup>). Subséquemment, de la même façon que ci-dessus, une solution dans l'éthanol obtenue en réduisant du cyanovalérianate d'éthyle en une quantité équimolaire au caprolactame retiré par distillation, a ensuite été ajoutée au résidu de

distillation liquide ci-dessus, et la réaction et la distillation ont été répétées (Expériences répétées 2-5). Les résultats sont indiqués au tableau 2.

Exemples 4-6

5 La réaction a été effectuée de la même façon qu'à l'exemple 3 à l'exception que la diglycérine utilisée comme solvant à l'exemple 3 a été remplacée par du tétraéthylène glycol à l'exemple 4, par du pentaérythritol à l'exemple 5 et par du 1,2,3-butanetriol à l'exemple 6. Les résultats  
10 sont indiqués au tableau 2. Le rendement en caprolactame est basé sur le cyanovalérianate d'éthyle comme à l'exemple 3.

Tableau 2

15	Exemple N°	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6
	Premier essai de la réaction	82,0	83,4	79,8	81,9
20	Expérience répétée 1	98,8	101,1	98,8	99,2
	Expérience répétée 2	99,2	97,2	96,2	99,6
25	Expérience répétée 3	99,2	100,6	99,9	98,2
	Expérience répétée 4	100,1	98,5	100,0	99,0
	Expérience répétée 5	98,8	99,0	99,8	100,7
30					

Exemple 7

Dans un autoclave de 2 litres en acier inoxydable, on a introduit 73,0 g (0,500 mole) d'acide adipique, 432,0 g  
35 (4,000 moles) d'adiponitrile et 26,1 g (0,150 mole) d'adipate de diméthyle. Après avoir purgé avec de l'azote, on a agité le contenu à 220°C pendant 5 heures. Après

refroidissement du mélange réactionnel, on a ajouté 320,0 g (10,000 moles) de méthanol et on a agité le mélange résultant à 220°C pendant 1 heure. En distillant le mélange réactionnel, on a obtenu 114,2 g (0,810 mole) de cyanovalérianate de méthyle et 26,8 g (0,154 mole) d'adipate de diméthyle.

Alors, on a ajouté 59,1 g (0,405 mole) d'acide adipique, 43,7 g (0,405 mole) d'adiponitrile et 26,8 g (0,154 mole) d'adipate de diméthyle, dans le résidu liquide de distillation et on a introduit le mélange résultant dans l'autoclave ci-dessus mentionné. Ensuite, la réaction a été effectuée de la même façon que ci-dessus. Par suite de la distillation, on a obtenu 120,0 g (0,851 mole) de cyanovalérianate de méthyle et 25,6 g (0,147 mole) d'adipate de diméthyle (expérience répétée 1). Subséquemment, par le même processus que ci-dessus, on a ajouté la même quantité d'acide adipique que celle utilisée à l'expérience répétée 1 et l'adiponitrile en une quantité telle qu'indiquée au tableau 3, dans le résidu liquide de distillation obtenu en enlevant, par distillation, le cyanovalérianate de méthyle et l'adipate de diméthyle, et on a répété la réaction et la distillation (Expériences répétées 2-5). Les résultats sont indiqués au tableau 3.

Tableau 3

Expérience répétée N°	Composition de la charge (g-mole)				Quantité de produit obtenu par distillation (g-mole)	
	Acide adipique	Adipate de diméthyle	Adiponitrile	Cyanovalérianate de méthyle	Adipate de diméthyle	
1	59,1-0,405	26,8-0,154	43,7-0,405	20,0-0,851	25,6-0,147	
2	59,1-0,405	25,6-0,147	48,2-0,446	122,4-0,868	24,6-0,141	
3	59,1-0,405	24,6-0,141	50,0-0,463	128,3-0,910	27,8-0,160	
4	59,1-0,405	27,8-0,160	54,5-0,505	134,2-0,952	26,1-0,150	
5	59,1-0,405	26,1-0,150	59,1-0,547	126,1-0,894	26,3-0,151	

Une portion de 141,0 g (1,000 mole) du cyanovalérianate de méthyle ainsi obtenu a été introduite dans un autoclave en acier inoxydable de 500 ml avec une bouillie de cobalt de Raney, dans le méthanol, consistant  
5 en 14,1 g de cobalt de Raney et 40,0 g de méthanol. Après avoir totalement retiré le méthanol par distillation, à la température ambiante, sous pression réduite, la pression interne a été ramenée à la pression ordinaire en introduisant de l'azote et ensuite l'autoclave a encore été purgé  
10 deux fois à l'azote, et ensuite la réaction a été effectuée à une pression d'hydrogène de 19,6 bars à une température de réaction de 80°C tandis que l'on amenait de l'hydrogène afin de maintenir la pression d'hydrogène à 19,6 bars jusqu'à ce que l'absorption d'hydrogène ait cessé. Le  
15 catalyseur a été retiré du mélange réactionnel par filtration et lavé avec du méthanol, et les produits de lavage dans le méthanol ont été ajoutés au mélange réactionnel pour obtenir 200,0 g d'une solution mélangée. On a analysé la solution par une chromatographie en phase  
20 gazeuse pour confirmer la formation de 125,0 g (0,862 mole) d'aminocaproate de méthyle et de 15,3 g (0,135 mole) de caprolactame.

Alors, on a introduit 100,0 g du mélange réactionnel de réduction dans un ballon de 1 litre, à trois cols, en  
25 même temps que 480,0 g de triéthylène glycol, et le méthanol a été retiré par distillation en élevant la température interne à 70°C. Alors, on a agité le contenu du ballon à 250°C pendant 1 heure tout en retirant le méthanol par distillation. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel  
30 a été distillé sous pression réduite pour obtenir 50,9 g (0,450 mole) de caprolactame. Le rendement en caprolactame correspondait à 90,0% en se basant sur le cyanovalérianate de méthyle. Alors, on a ajouté 90,0 g du mélange réactionnel de réduction, dans le résidu liquide de  
35 distillation, et ensuite la réaction a été effectuée de la même façon que ci-dessus et le produit a été distillé sous pression réduite. Par suite, on a obtenu 50,9 g (0,450 mole)

de caprolactame. Le rendement en caprolactame correspondait à 100% en se basant sur le cyanovalérianate de méthyle nouvellement ajouté dans le mélange réactionnel de réduction.

5            Exemple 8

En répétant le processus de l'exemple 7, on a obtenu 141,0 g de cyanovalérianate de méthyle. Subséquentement, on l'a réduit aux conditions indiquées au tableau 4 (Expérience N° 1-5). Les résultats sont indiqués au  
10 tableau 4.

Tableau 4

Expérience N°	Composition de la charge			Rendement du produit réactionnel (%)		
	Cyanovalérianate de méthyle (g)	Cobalt de Raney (g)	Solvant (g)	Aminocaproate de méthyle	Caprolactame	Rendement total
1	28,2	2,8	Ethyl éther 100,0	96,1	3,2	99,3
2	28,2	2,8	Dioxane 100,0	97,0	2,4	99,4
3	28,2	2,8	Méthanol 100,0	96,3	3,6	99,9
4	28,2	2,8	Méthanol 60,0	95,8	3,7	99,5
5	28,2	2,8	-	94,1	5,1	99,2

Note : Pression d'hydrogène : 29,4 bars  
 Température de la réaction : 40°C .

Subséquentement, on a introduit le mélange réactionnel obtenu à l'expérience N° 1 et 500,0 g de tétraéthylène glycol, dans un autoclave en acier inoxydable de 1 litre. Après avoir retiré totalement le solvant par 5 distillation à la température ambiante sous pression réduite et avoir purgé l'autoclave avec de l'azote, on a agité le contenu de l'autoclave à 210°C pendant 5 heures. A la fin de la réaction, la distillation a été effectuée sous pression réduite pour obtenir 18,1 g (0,160 mole) de 10 caprolactame.

Alors, une solution hydrogénée (solution préparée en mélangeant ensemble les solutions hydrogénées des expériences d'hydrogénation N°s 2 à 5 et en divisant le mélange en cinq portions égales) a été ajoutée au résidu 15 liquide de distillation. Après avoir retiré le solvant par distillation, la réaction et la distillation ont été répétées de la même façon que ci-dessus. Par suite, on a obtenu du caprolactame à des rendements de 99,6%, 101,4%, 97,2%, 98,1% et 100,8%.

R E V E N D I C A T I O N S  
-----

- 1.- Procédé de production d'un ester cyanovalérique, caractérisé en ce qu'on chauffe et on fait réagir de l'acide adipique ou un monoester de l'acide adipique et de l'adiponitrile, on retire l'adiponitrile en excès, du mélange réactionnel résultant puis on ajoute un alcool dans le mélange réactionnel ou on ajoute directement un alcool dans le mélange réactionnel sans retirer l'adiponitrile en excès, et ensuite on soumet le mélange résultant à une réaction pour former un ester cyanovalérique.
- 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'acide adipique ou un monoester de l'acide adipique et l'adiponitrile est choisi entre 1:1 et 1:50.
- 3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcool précité est du méthanol ou de l'éthanol.
- 4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcool précité est le même que l'alcool constituant le fragment alcool du monoester de l'acide adipique.
- 5.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcool précité est ajouté en une quantité de 1 à 50 moles par mole du groupe carboxyle libre de l'acide adipique ou du monoester de l'acide adipique.
- 6.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température à laquelle on ajoute l'alcool et on le fait réagir est de 150-230°C.
- 7.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le résidu de distillation obtenu en distillant le mélange d'estérification pour retirer l'ester cyanovalérique est recyclé vers le système réactionnel pour la réaction de l'acide adipique ou d'un monoester de l'acide adipique et de l'adiponitrile.
- 8.- Procédé de production de caprolactame, caractérisé en ce qu'on chauffe et on fait réagir de

l'acide aminocaproïque ou un ester aminocaproïque ou un mélange dans un alcool polyhydrique ayant un point d'ébullition supérieur au point d'ébullition du caprolactame, en retirant le caprolactame résultant par distillation sous 5 pression réduite puis en recyclant le résidu de distillation dans le système réactionnel.

9.- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la concentration de l'acide aminocaproïque ou ester aminocaproïque précité ou leur mélange dans l'alcool 10 polyhydrique est de 3 à 20% en poids.

10.- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la température pour le chauffage et la réaction est de 130-250°C.

11.- Procédé selon la revendication 8, caractérisé 15 en ce que l'ester aminocaproïque précité est l'aminocaproate de méthyle ou l'aminocaproate d'éthyle.

12.- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'alcool polyhydrique précité est du tétraéthylène glycol.

20 13.- Procédé de production de caprolactame, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre de l'acide adipique et de l'adiponitrile à une réaction d'échange à une température élevée, à ajouter un alcool directement au mélange de la réaction d'échange sans isoler l'acide 25 cyanovalérique résultant pour estérifier l'acide cyanovalérique avec l'alcool en un ester cyanovalérique, à réduire l'ester cyanovalérique avec un catalyseur en un ester aminocaproïque, à chauffer l'ester aminocaproïque dans un alcool polyhydrique ayant un point d'ébullition supérieur 30 à celui du caprolactame pour convertir l'ester en caprolactame, à isoler le caprolactame par distillation et recyclage du résidu liquide de distillation vers le système pour chauffer l'alcool polyhydrique et l'ester aminocaproïque.

FIG. 1

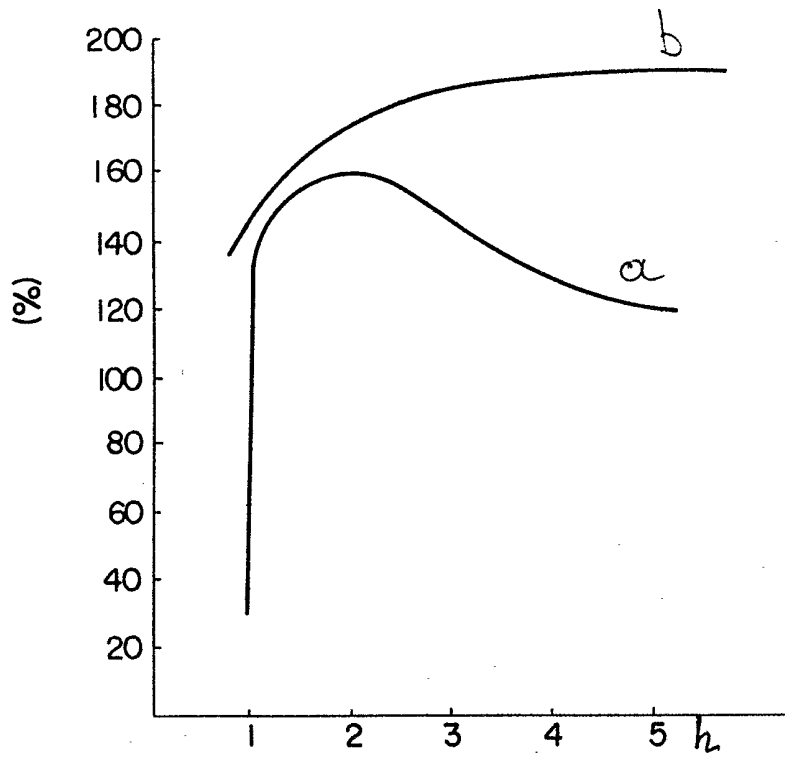


FIG. 2

