

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 729 949

②① N° d'enregistrement national :

95 01183

⑤① Int Cl[®] : C 07 D 223/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27.01.95.

③① Priorité :

⑦① Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

⑦② Inventeur(s) : COTTING MARIE CHRISTINE et
GILBERT LAURENT.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 02.08.96 Bulletin 96/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : RHONE POULENC CHIMIE.

⑤④ PROCEDE DE PREPARATION DE LACTAME.

⑤⑦ La présente invention consiste en un procédé de pré-
paration de lactame par réaction en phase vapeur d'un
aminonitrile aliphatique avec de l'eau, en présence d'un ca-
talyseur solide, caractérisé en ce que le catalyseur est une
alumine activée d'acidité contrôlée.

Les lactames aliphatiques, tels que notamment l'épsilon-
caprolactame, sont des composés de base pour la prépa-
ration des polyamides (polyamide 6 à partir du caprolac-
tame).

FR 2 729 949 - A1



PROCEDE DE PREPARATION DE LACTAME

La présente invention concerne la préparation de lactame par hydrolyse cyclisante d'aminonitrile correspondant.

5 Les lactames aliphatiques, tels que notamment l'epsilon-caprolactame, sont des composés de base pour la préparation des polyamides (polyamide 6 à partir du caprolactame).

Un des moyens connus de préparer ces lactames consiste à effectuer une hydrolyse cyclisante des aminonitriles correspondants, plus particulièrement des
10 aminonitriles aliphatiques non ramifiés, par passage en phase vapeur avec de l'eau sur un catalyseur solide.

Ainsi le brevet US 2 357 484 décrit un procédé de préparation en phase vapeur de lactame, consistant à faire passer un mélange d'eau et d'aminonitrile sur un catalyseur de déshydratation, tel qu'alumine activée, gel de silice ou acide borophosphorique.

15 Le brevet US 4 628 085 a proposé un procédé de préparation de lactames en phase vapeur, consistant à mettre en contact un aminonitrile aliphatique ou aromatique et de l'eau avec un catalyseur à base de silice, sous forme de particules sphériques ayant une surface BET supérieure à 250m²/g et un diamètre moyen de pores inférieur à 20 nm, et généralement en présence d'hydrogène et d'ammoniac.

20 En général, les catalyseurs utilisés dans les procédés de l'art antérieur permettent d'obtenir de bonnes sélectivités en lactame. Par contre, il s'avère souvent que leur désactivation est rapide, ce qui constitue un très gros handicap pour une mise en oeuvre industrielle desdits procédés.

En outre, le procédé selon US 4 628 085 met en oeuvre un mélange réactionnel
25 très complexe, nécessitant en fin de réaction des opérations de séparation et des recyclages qui compliquent beaucoup ledit procédé.

Parmi les catalyseurs cités dans l'art antérieur, les aluminés activées à propriétés déshydratantes présentent une bonne activité initiale et permettent d'obtenir une bonne sélectivité de la réaction en aminonitrile. Cependant les aluminés activées à propriétés
30 déshydratantes sont généralement très acides et présentent l'inconvénient majeur de se désactiver rapidement.

La présente invention propose de nouveaux catalyseurs de type aluminés activées à acidité contrôlée qui, tout en conduisant à un bonne sélectivité de la réaction de transformation des aminonitriles en lactames, ont une durée de vie plus grande et
35 nécessitent donc une régénération moins fréquente.

Plus précisément, l'invention consiste en un procédé de préparation de lactame par réaction en phase vapeur d'un aminonitrile aliphatique de formule générale (I) :



5

dans laquelle R représente un radical alkylène ayant de 3 à 12 atomes de carbone, avec de l'eau, en présence d'un catalyseur solide, caractérisé en ce que le catalyseur est une alumine activée d'acidité contrôlée.

Par acidité contrôlée, on entend une acidité moyenne à faible.

10

Cette acidité peut être mesurée par le test d'isomérisation du butène-1 en butène-2.

Ce test est basé sur la réaction d'isomérisation du butène-1 en un mélange de cis-butène-2 et trans-butène-2 à une température T (T = 400°C dans le cas présent).

15

La réaction d'isomérisation est un équilibre thermodynamique. On peut définir deux constantes :

$$\text{K}_{\text{eq}}(\text{T}) = \frac{[\text{cis-butène-2}]_{\text{eq}} + [\text{trans-butène-2}]_{\text{eq}}}{[\text{butène-1}]_{\text{eq}} + [\text{cis-butène-2}]_{\text{eq}} + [\text{trans-butène-2}]_{\text{eq}}}$$

20

où [butène]_{eq} représente la concentration de chacun des isomères en équilibre à la température T ;

$$\text{K}(\text{T}) = \frac{[\text{cis-butène-2}] + [\text{trans-butène-2}]}{[\text{butène-1}] + [\text{cis-butène-2}] + [\text{trans-butène-2}]}$$

25

où [butène] représente la concentration de chacun des isomères en sortie du réacteur à la température T.

Le pouvoir isomérisant A des aluminés est défini par l'activité par rapport à l'équilibre :

$$\text{A}(\text{T}) = \frac{\text{K}(\text{T})}{\text{K}_{\text{eq}}(\text{T})} \times 100$$

30

En pratique le test est réalisé dans un réacteur phase vapeur fonctionnant en mode pulsé et consiste à désorber à 400°C sous courant d'hélium un échantillon de 1 g de l'alumine, puis à injecter en amont de celle-ci une ou plusieurs pulses consécutives de butène-1 de 3 cm³ à la même température de 400°C et sous pression atmosphérique. L'analyse des produits est réalisée par chromatographie en phase gazeuse.

35

Ce pouvoir isomérisant A est corrigé du pouvoir isomérisant obtenu dans les mêmes conditions avec le réacteur vide. Le pouvoir isomérisant corrigé A_C représente l'acidité desdites aluminés

Plus la valeur de A_C est élevée, plus l'alumine est acide.

- 5 Les aluminés activées utilisées dans le procédé de l'invention ont généralement une acidité A_C telle que définie précédemment inférieure ou égale à 90 %. De préférence elles ont une acidité A_C inférieure ou égale à 80 %.

Les aluminés activées utilisées dans le présent procédé ont une surface spécifique de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ à $500 \text{ m}^2/\text{g}$ et de préférence de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ à $350 \text{ m}^2/\text{g}$.

- 10 Elles présentent une teneur en métal alcalin ou alcalino-terreux exprimée en millimole de métal alcalin ou alcalino-terreux par gramme d'alumine de 0,10 mmol à 50 mmol et de préférence de 0,50 mmol à 10 mmol.

- En raison de leurs principaux procédés de fabrication, les aluminés activées contiennent le plus souvent du sodium. Leur teneur en sodium, exprimée en poids de Na_2O par rapport au poids de l'alumine, est généralement comprise entre 0,01 % et 2 %. De préférence la teneur en sodium est comprise entre 0,03 % et 0,5 % en poids de Na_2O .
- 15

- Bien que la teneur des aluminés en métal alcalin ou alcalino-terreux dépende généralement de leur procédé de fabrication, elle peut aussi être modifiée ou ajustée aux valeurs précédentes par l'ajout ultérieur d'un ou de plusieurs composés basiques de métaux alcalins ou alcalino-terreux.
- 20

Les aluminés activées utilisées dans le procédé de l'invention ont généralement un volume poreux de $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ à $1 \text{ cm}^3/\text{g}$.

- Généralement les aluminés activées sont obtenues par déshydratation de gibbsite, de bayerite, de nordstrandite ou de leurs différents mélanges. On peut se référer par exemple à l'encyclopédie KIRK-OTTMER, volume 2, pages 291-297.
- 25

- On peut préparer les aluminés activées mises en oeuvre dans le présent procédé par mise en contact d'une alumine hydratée, sous forme finement divisée, avec un courant de gaz chaud à une température comprise entre 400°C et 1000°C , puis maintien du contact entre l'hydrate et les gaz pendant une durée allant d'une fraction de seconde jusqu'à 10 secondes et enfin séparation de l'alumine partiellement déshydratée et des gaz chauds. On peut notamment se référer au procédé décrit dans le brevet américain US 2 915 365.
- 30

- On peut également procéder à l'autoclavage d'agglomérés des aluminés obtenues précédemment, en milieu aqueux, éventuellement en présence d'acide, à une température supérieure à 100°C et de préférence comprise entre 150°C et 250°C , pendant une durée de préférence comprise entre 1 et 20 heures, puis à leur séchage et leur calcination.
- 35

La température de calcination est réglée de telle façon que l'on obtienne des surfaces spécifiques et des volumes poreux situés dans les zones de valeurs indiquées précédemment.

Parmi les aminonitriles de formule (I) les plus importants sont ceux qui conduisent aux lactames servant de matière première pour la préparation des polyamides 4, 5, 6 et 10, c'est-à-dire ceux dans la formule desquels le symbole R représente un radical alkylène linéaire ayant 3, 4, 5 ou 9 atomes de carbone.

Le composé de formule (I) préféré est l'amino-6 capronitrile (ou epsilon-capronitrile), qui conduit au caprolactame dont la polymérisation fournit le polyamide 6.

Généralement le catalyseur est mis en oeuvre sous forme de poudre, de pastilles, de billes ou d'extrudés, ladite mise en forme pouvant éventuellement être réalisée à l'aide d'un liant. Il peut dans certain cas être avantageux qu'au moins une partie du volume libre du réacteur soit occupé par un solide inerte, tel que par exemple du quartz, afin de favoriser la vaporisation et la dispersion des réactifs.

La réaction d'hydrolyse cyclisante nécessite la présence d'eau. Le rapport molaire entre l'eau et l'aminonitrile engagés se situe habituellement entre 0,5 et 50 et de préférence entre 1 et 20.

L'aminonitrile et l'eau peuvent être engagés sous forme de leurs mélanges à l'état de vapeurs ou être introduits séparément dans le réacteur. On peut réaliser une prévaporisation des réactifs qui circulent ensuite dans une chambre de mélange.

On peut sans inconvénient utiliser tout gaz inerte comme vecteur, tel que l'azote, l'hélium ou l'argon.

La température à laquelle est mis en oeuvre le procédé de l'invention doit être suffisante pour que les réactifs soient bien à l'état de vapeurs. Elle se situe généralement entre 200°C et 450°C et de préférence entre 250°C et 400°C.

Le temps de contact entre l'aminonitrile et le catalyseur n'est pas critique. Il peut varier selon l'appareillage utilisé notamment. Ce temps de contact se situe de préférence entre 0,5 à 200 secondes et encore plus préférentiellement entre 1 et 100 secondes.

La pression n'est pas un paramètre critique du procédé. Ainsi on peut opérer sous des pressions de 10^{-3} bar à 200 bar. De préférence, on mettra en oeuvre le procédé sous une pression de 0,1 à 20 bar.

Il n'est pas exclu d'utiliser un solvant inerte dans les conditions réactionnelles, tel que par exemple un alcane, un cycloalcane, un hydrocarbure aromatique ou l'un de ces hydrocarbures précédents halogéné, et d'avoir ainsi une phase liquide dans le flux réactionnel.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

EXEMPLES 1 A 3 ET ESSAI COMPARATIF A

5 Dans un réacteur cylindrique de 20 ml en verre Pyrex, disposé verticalement et muni de moyens de chauffage, d'ouvertures pour l'arrivée et la sortie des flux gazeux et d'un système d'injection des réactifs, on charge successivement 10 ml de quartz, 1ml du catalyseur sous forme de poudre de 0,8 à 1,25 micromètre (nature du catalyseur indiquée dans le tableau 1 ci-après) et à nouveau 10 ml de quartz.

10 Le réacteur ainsi chargé est chauffé à 400°C sous courant d'air (avec un débit de 1,5 litre/heure) pendant 2 heures. Ensuite le réacteur est refroidi à 320°C (température de réaction choisie) et mis sous courant d'azote (débit de 1 litre/heure).

On injecte alors, à l'aide d'une pompe, un mélange d'aminocapro-nitrile (ACN) et d'eau (rapport pondéral 50/50, soit un rapport molaire eau/ACN de 6,2). La vitesse
15 d'injection du mélange est de 1,2 ml/h.

A la sortie du réacteur, les vapeurs sont condensées dans un piège en verre à température ambiante, sur une durée de 2 heures.

Le mélange réactionnel final est dosé en chromatographie en phase vapeur.

On détermine le taux de transformation (TT) de l'aminocapro-nitrile, le rendement
20 (RT) en caprolactame (CPL) par rapport à l'aminocapro-nitrile transformé et l'activité du catalyseur sur 2 heures de réaction, mesurée en grammes de caprolactame formé par millilitre de catalyseur et par heure.

Les alumines utilisées comme catalyseurs présentent les caractéristiques suivantes :

- 25 - Alumine 1 : - acidité A_C (400°C) = 62 %
- surface spécifique (SS) = 81 m²/g
- 0,0714 % de Na₂O
- Alumine 2 : - acidité A_C (400°C) = 65 %
- SS = 244 m²/g
30 - 0,0730 % de Na₂O
- Alumine 3 : - acidité A_C (400°C) = 65 %
- SS = 314 m²/g
- 0,3640 % de Na₂O
- Alumine 4 : - acidité A_C (400°C) = 99 %
35 - SS = 217 m²/g
- 0,0030 % de Na₂O

Le tableau 1 ci-après rassemble les résultats obtenus.

Exemples	Catalyseur	TT % ACN	RT % CPL	Activité
Exemple 1	alumine 1	84,2	88,3	0,46
Exemple 2	alumine 2	96,0	90,0	0,53
Exemple 3	alumine 3	96,0	88,0	0,66
Essai A	alumine 4	92,6	95,8	0,68

Tableau 1

5

EXEMPLES 4 A 6 ET ESSAI COMPARATIF B

On répète les exemples 1 à 3 et l'essai A, en suivant l'évolution de l'activité des différents catalyseurs sur des durées allant jusqu'à 32 heures.

10 Le tableau 2 ci-après rassemble les valeurs de l'activité pour chaque catalyseur et pour des durées croissantes de réaction.

15 On peut observer que les alumines activées d'acidité contrôlée mises en oeuvre dans le procédé de l'invention ne perdent pas leur activité catalytique sur une durée d'au moins 32 heures, alors que l'alumine très acide utilisée à titre de comparaison se désactive nettement après 10 heures de fonctionnement.

Exemples	Catalyseur Alumine	Activité du catalyseur pour des durées de						
		4 h	6 h	8 h	10 h	25 h	30 h	32 h
Exemple 4	Alumine 1	0,45	0,49	0,47	0,45	0,52	0,48	0,47
Exemple 5	Alumine 2	0,47	0,54	0,58	0,59	0,73	0,73	0,72
Exemple 6	Alumine 3	0,75	0,77	0,77	0,78	0,75	0,75	0,75
Essai B	Alumine 4	0,69	0,68	0,66	0,60	0,30	0,25	0,22

Tableau 2

20

REVENDEICATIONS

1) Procédé de préparation de lactame par réaction en phase vapeur d'un aminonitrile aliphatique de formule générale (I) :

5



dans laquelle R représente un radical alkylène ayant de 3 à 12 atomes de carbone, avec de l'eau, en présence d'un catalyseur solide, caractérisé en ce que le catalyseur est une alumine activée d'acidité contrôlée.

10

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'aminonitrile de formule (I) est l'amino-6 capronitrile.

3) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alumine activée présente une acidité A_C , selon le test présenté dans la description, inférieure ou égale à 90 % et de préférence inférieure ou égale à 80 %.

15

4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alumine de transition présente une surface spécifique de 5 m²/g à 500 m²/g et de préférence de 50 m²/g à 350 m²/g.

20

5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'alumine activée présente une teneur en métal alcalin ou alcalino-terreux exprimée en millimole de métal alcalin ou alcalino-terreux par gramme d'alumine de 0,10 mmol à 50 mmol et de préférence de 0,50 mmol à 10 mmol.

25

6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'alumine activée présente une teneur en sodium, exprimée en poids de Na₂O par rapport au poids de l'alumine, comprise entre 0,01 % et 2 % et de préférence comprise entre 0,03 % et 0,5 %.

30

7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'alumine activée présente un volume poreux de 0,1 cm³/g à 1 cm³/g.

35

8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'eau et l'aminonitrile engagés se situe entre 0,5 et 50 et de préférence entre 1 et 20.

- 5 9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la température à laquelle il est mis en oeuvre se situe entre 200°C et 450°C et de préférence entre 250°C et 400°C.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X,D	US-A-2 357 484 (E.L. MARTIN) * colonne 2 *	1
Y	EP-A-0 151 440 (BASF A.G.) * revendications *	1
Y,D	US-A-4 628 085 (F. MARES ET AL.) * revendications *	1
Y	EP-A-0 150 295 (ALLIED CORPORATION) * revendications *	1
Y	FR-A-2 029 540 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) * revendications *	1
A	AT-A-201 578 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER (FRANKFURT)) * le document en entier *	1
A	DE-A-43 19 134 (BASF A.G.) * abrégé *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. G)
		C07D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
24 Octobre 1995		Frelon, D
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		