



Office de la Propriété

Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2211015 C 2003/04/22

(11)(21) 2 211 015

(12) BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT

(13) C

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1996/01/22
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1996/08/01
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2003/04/22
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1997/07/21
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1996/000102
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1996/022974
(30) Priorité/Priority: 1995/01/27 (95/01183) FR

(51) Cl.Int.⁶/Int.Cl.⁶ C07D 223/10, C07D 201/08

(72) Inventeurs/Inventors:
COTTING, MARIE-CHRISTINE, FR;
GILBERT, LAURENT, FR;
LAURAIN, NATHALIE, FR;
NEDEZ, CHRISTOPHE, FR

(73) Propriétaire/Owner:
RHONE-POULENC FIBER AND RESIN
INTERMEDIATES, FR

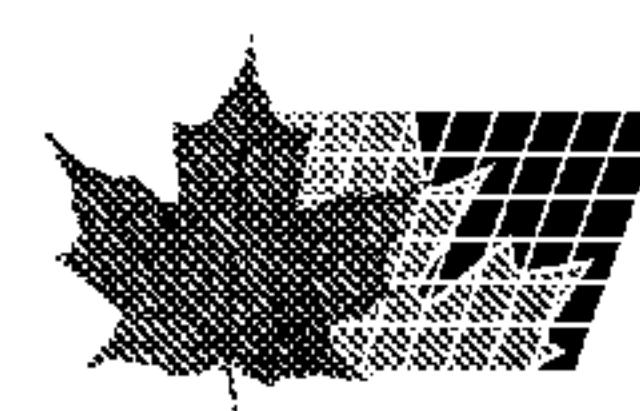
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE LACTAME

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LACTAM

(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention consiste en un procédé de préparation de lactame par réaction en phase vapeur d'un aminonitrile aliphatique avec de l'eau, en présence d'un catalyseur solide, caractérisé en ce que le catalyseur est une alumine ayant une surface spécifique mesurée par la méthode BET supérieure ou égale à 10 m²/g. 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).



PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets ⁶ :	A1	(11) Numéro de publication internationale:	WO 96/22974
C07D 201/08		(43) Date de publication internationale:	1er août 1996 (01.08.96)

(21) Numéro de la demande internationale:	PCT/FR96/00102		
(22) Date de dépôt international:	22 janvier 1996 (22.01.96)		
(30) Données relatives à la priorité:	95/01183	27 janvier 1995 (27.01.95)	FR
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>):	RHONE-POULENC FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).		
(72) Inventeurs; et			
(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>):	COTTING, Marie-Christine [FR/FR]; 204, avenue Franklin-Roosevelt, F-69500 Bron (FR). GILBERT, Laurent [FR/FR]; 354, rue André-Philip, F-69007 Lyon (FR). LAURAIN, Nathalie [FR/FR]; 68, rue du Dauphiné, F-69003 Lyon (FR). NEDEZ, Christophe [FR/FR]; 48, rue de Prony, F-92600 Asnières-sur-Seine (FR).		
(74) Mandataire:	VIGNALLY, Noël; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.I.T. - Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).		

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LACTAM

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION DE LACTAME

(57) Abstract

A method for preparing lactam by means of a vapour phase reaction between an aliphatic aminonitrile and water in the presence of a solid catalyst, wherein the catalyst is an alumina having a specific surface area of at least 10 m²/g, as determined by the Brunauer-Emmett-Teller method. Aliphatic lactams, such as epsilon-caprolactam in particular, are basic compounds for preparing polyamides (polyamide 6 from caprolactam).

(57) Abrégé

La présente invention consiste en un procédé de préparation de lactame par réaction en phase vapeur d'un aminonitrile aliphatique avec de l'eau, en présence d'un catalyseur solide, caractérisé en ce que le catalyseur est une alumine ayant une surface spécifique mesurée par la méthode BET supérieure ou égale à 10 m²/g. 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).

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 Les catalyseurs utilisés dans les procédés de l'art antérieur peuvent permettre le cas échéant d'obtenir de bonnes sélectivités en lactame. Par contre, leur désactivation peut également être 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.

La présente invention propose de nouveaux catalyseurs alumines qui, tout en conduisant à une bonne sélectivité de la réaction de transformation des aminonitriles en lactames, ont une grande durée de vie et nécessitent donc une régénération moins 30 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) :

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 ayant une surface spécifique mesurée par la méthode BET supérieure ou égale à $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

De préférence l'alumine mise en oeuvre dans le procédé de l'invention a une surface spécifique égale ou inférieure à $500 \text{ m}^2/\text{g}$.

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.

Les alumines qui peuvent être utilisées dans le présent procédé sont les alumines ayant une surface spécifique supérieure ou égale à $50 \text{ m}^2/\text{g}$ et inférieure ou égale à $280 \text{ m}^2/\text{g}$ ainsi qu'un volume des pores de diamètre supérieur à 70 angstroms supérieur ou égal à $30 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

On utilisera de préférence les alumines présentant, en plus, un volume des pores de diamètre supérieur à 500 angstroms, qui soit supérieur ou égal à $10 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

La surface spécifique BET est la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-76 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society", 60, 309 (1938).

Le volume des pores de diamètre supérieur à 500 Å représente le volume cumulé créé par tous les pores de taille supérieure à un diamètre de 500 Å. Ce volume est mesuré par la technique de la pénétration du mercure, dans laquelle on applique la loi de Kelvin.

De préférence, les alumines présentent un volume des pores de diamètre supérieur à 500 Å supérieur ou égal à 20 ml/100 g et encore plus préférentiellement supérieur ou égal à 30 ml/100 g.

10 De préférence encore, les alumines présentent un volume des pores de diamètre supérieur à 70 Å supérieur ou égal à 45 ml/100 g, et une surface spécifique supérieure ou égale à 80 m²/g.

Les alumines sont aussi caractérisées par leur acidité.

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
20 à une température T(T=400°C dans le cas présent).

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

- la constante d'équilibre théorique $K_{th}(T)$
déterminée par le calcul:

3a

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

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

- la constante d'équilibre réelle $K(T)$ déterminée par le résultat des mesures :

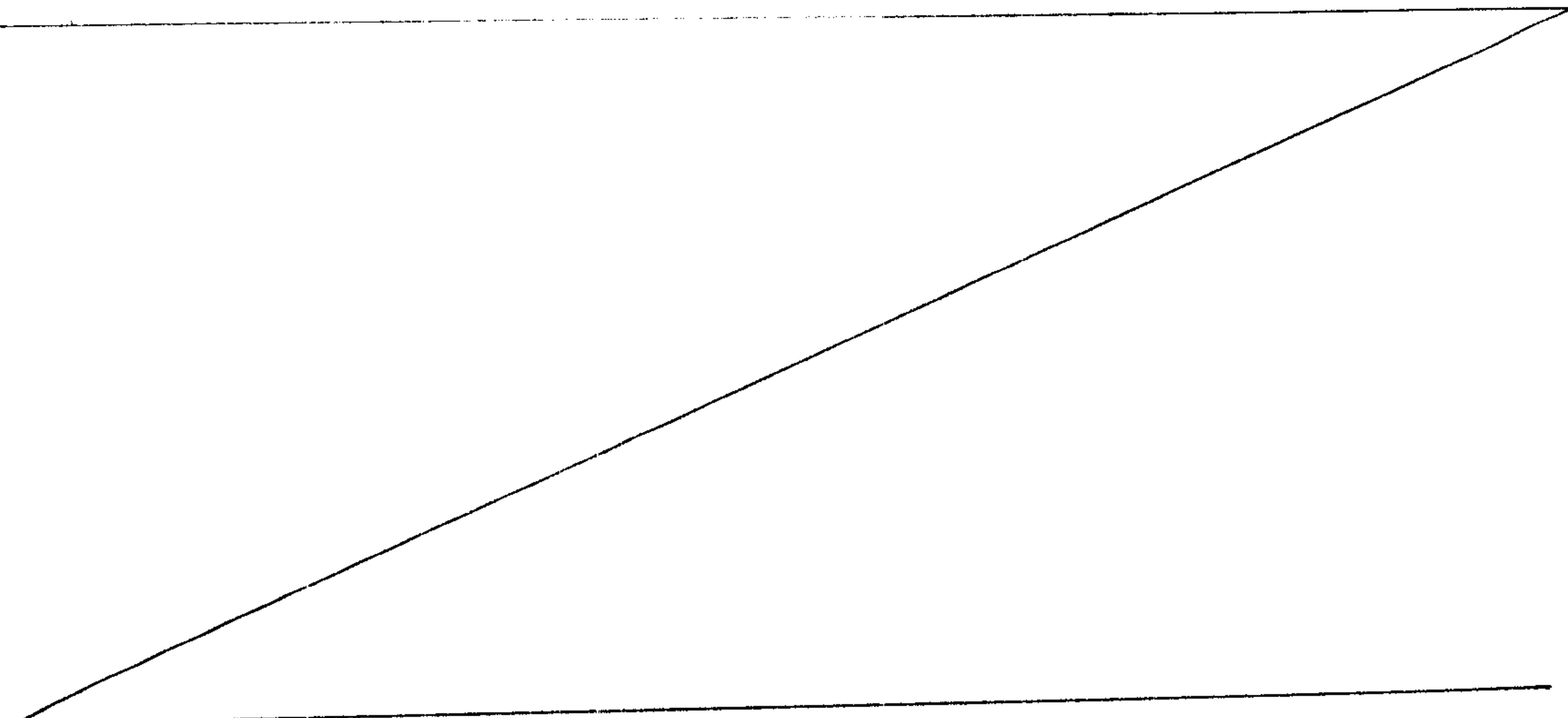
$$K(T) = \frac{[cis\text{-butène-2}] + [trans\text{-butène-2}]}{[butène-1] + [cis\text{-butène-2}] + [trans\text{-butène-2}]}$$

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

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

$$A(T) = \frac{K(T)}{K_{th}(T)} \times 100$$

En pratique le test est réalisé dans un réacteur phase vapeur fonctionnant en mode pulsé, dans lequel on introduit 500 mg d'alumine broyée (particules comprises entre 400 et 500 μm). L'alumine est conditionnée pendant 2 heures à 250°C sous courant d'hélium avec un débit de 2,5 litre/heure. Puis l'alumine est portée à une température de 400°C et on injecte en amont de celle-ci 1 millilitre de butène-1 dans le flux d'hélium. L'analyse des gaz de sortie est réalisée par chromatographie en phase



gazeuse et permet de mesurer les quantités de butène-1 et de butène-2 cis et trans récupérées.

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
5 l'acidité desdites alumines

Lorsque la teneur en métal alcalin ou alcalino-terreux présent dans l'alumine est inférieure à 60 mmol par 100 g d'alumine, plus la valeur de A_C est élevée, plus l'alumine est acide.

Généralement les alumines sont obtenues par déhydratation de gibbsite, de
10 bayerite, de nordstrandite ou de leurs différents mélanges. On peut se référer par exemple à l'encyclopédie KIRK-OTHMER, volume 2, pages 291-297.

On peut préparer les alumines 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
15 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.

On peut également procéder à l'autoclavage d'agglomérés des alumines obtenues
20 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.

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

En raison de leurs principaux procédés de fabrication, les alumines mises en oeuvre dans le présent procédé contiennent le plus souvent du sodium, dont la teneur est habituellement exprimée en poids de Na₂O par rapport au poids de l'alumine.

30 Le catalyseur peut être mis en oeuvre sous diverses formes telles que poudre, billes, concassés, extrudés, pastilles, la mise en forme pouvant éventuellement être réalisée à l'aide d'un liant.

Il peut s'agir tout d'abord de billes d'alumine issues d'une mise en forme par oil-drop (ou coagulation en gouttes). Ce type de billes peut par exemple être préparé par
35 un procédé selon l'enseignement des brevets EP-A-0 015 801 ou EP-A-0 097 539. Le contrôle de la porosité peut être réalisé en particulier, selon le procédé décrit dans le brevet EP-A-0 097 539, par coagulation en gouttes d'une suspension ou d'une dispersion aqueuse d'alumine ou d'une solution d'un sel basique d'aluminium se

présentant sous la forme d'une émulsion constituée d'une phase organique, d'une phase aqueuse et d'un agent de surface ou d'un émulsionnant. Ladite phase organique peut en particulier être un hydrocarbure.

5 Il peut également s'agir de concassés d'alumine. Ces concassés peuvent être issus du concassage de tout type de matière à base d'alumine telle que, par exemple, des billes obtenues par tous types de procédé (oil-drop, drageoir ou tambour tournant) ou des extrudés. Le contrôle de la porosité de ces concassés se fait par le choix de la matière à base d'alumine que l'on concasse pour les obtenir.

10 Il peut aussi s'agir d'extrudés alumine. Ceux-ci peuvent être obtenus par malaxage, puis extrusion d'une matière à base d'alumine, ladite matière pouvant être issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite ou de la précipitation d'un gel d'alumine. Le contrôle de la porosité de ces extrudés peut être réalisé par le choix de l'alumine mise en oeuvre et par les conditions de préparation de cette alumine ou par les 15 conditions de malaxage de cette alumine avant extrusion. L'alumine peut ainsi être mélangée lors du malaxage à des porogènes. A titre d'exemple, les extrudés peuvent être préparés par le procédé décrit dans le brevet US 3 856 708.

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 20 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. La valeur supérieure de ce rapport n'est pas critique pour l'invention, mais des rapports plus élevés n'ont guère d'intérêt pour des questions 25 économiques.

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 prévaporation des réactifs qui circulent ensuite dans une chambre de mélange.

On peut sans inconvenient utiliser tout gaz inerte comme vecteur, tel que l'azote, 30 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 35 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.

10

EXEMPLES 1 A 4

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 15 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.

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 20 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'amino-6 capronitrile (ACN) et d'eau (rapport pondéral 50/50, soit un rapport molaire eau/ACN de 6,2). La vitesse 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 25 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'aminocapronitrile, le rendement (RT) en caprolactame (CPL) par rapport à l'aminocapronitrile transformé et l'activité du catalyseur sur 2 heures de réaction, mesurée en grammes de caprolactame formé par 30 millilitre de lit catalytique et par heure.

* (marque de commerce)

Les alumines utilisées comme catalyseurs présentent les caractéristiques suivantes :

- Alumine 7 : - acidité A_C (400°C) = 62 %
 - surface spécifique (SS) = 81 m²/g
 - 0,0714 % de Na₂O
 - volume des pores de diamètre supérieur à 500 Å : 27 ml/100 g.
- Alumine 6 : - acidité A_C (400°C) = 65 %
 - SS = 244 m²/g
 - 0,0730 % de Na₂O
 - volume des pores de diamètre supérieur à 500 Å : 12 ml/100 g.
- Alumine 16 : - acidité A_C (400°C) = 65 %
 - SS = 314 m²/g
 - 0,3640 % de Na₂O
 - volume poreux total : 40 ml/100 g
- Alumine 10 : - acidité A_C (400°C) = 99 %
 - SS = 217 m²/g
 - 0,0030 % de Na₂O
 - volume des pores de diamètre supérieur à 70 Å : 45 ml/100 g.

Le tableau 1 ci-après rassemble les résultats obtenus.

Exemples	Catalyseur	TT % ACN	RT % CPL	Activité
Exemple 1	alumine 7	84,2	88,3	0,46
Exemple 2	alumine 6	96,0	90,0	0,53
Exemple 3	alumine 16	96,0	88,0	0,66
Exemple 4	alumine 10	92,6	95,8	0,68

Tableau 1

25 EXEMPLES 5 A 7

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

Le tableau 2 ci-après rassemble les valeurs de l'activité pour chaque catalyseur et 30 pour des durées croissantes de réaction.

On peut observer que les alumines mises en oeuvre ne perdent pas leur activité catalytique sur une durée d'au moins 32 heures.

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 5	Alumine 7	0,45	0,49	0,47	0,45	0,52	0,48	0,47
Exemple 6	Alumine 6	0,47	0,54	0,58	0,59	0,73	0,73	0,72
Exemple 7	Alumine 16	0,75	0,77	0,77	0,78	0,75	0,75	0,75

Tableau 2

5 EXEMPLES 8 A 21 ET ESSAI COMPARATIF 1

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 2 ml de quartz, 5 ml du catalyseur de granulométrie variant de 1 mm à 5 mm et à nouveau 5 ml de quartz.

Le réacteur ainsi chargé est chauffé à 350°C sous courant d'azote (avec un débit de 5,2 litres/heure) pendant 2 heures. Ensuite le réacteur est refroidi à 250°C (température de réaction choisie) et mis sous courant d'azote (débit de 5,2 litres/heure).

On injecte alors, à l'aide d'une pompe, un mélange d'amino-6 capronitrile (ACN) et d'eau (rapport molaire eau/ACN de 2,9). La vitesse d'injection du mélange liquide est de 14 g/h.

A la sortie du réacteur, les vapeurs sont condensées dans un piége 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'aminocapronitrile, le rendement (RT) en caprolactame (CPL) par rapport à l'aminocapronitrile transformé et l'activité du catalyseur sur 2 heures de réaction, mesurée en grammes de caprolactame formé par gramme de catalyseur et par heure (activité a) et en grammes de caprolactame formé par millilitre de lit catalytique et par heure (activité b).

Le taux de transformation de l'ACN varie de 25 % à 40 % dans les différents essais et le rendement RT en CPL est supérieur à 90 % pour les exemples 8 à 20 et est de 15 % pour l'essai comparatif 1.

Les caractéristiques des alumines utilisées comme catalyseurs (surface spécifique = SS, volume poreux total = VPT, volume des pores de diamètre supérieur à 500 Å = V500 Å, volume des pores de diamètre supérieur à 70 Å = V70 Å) et les valeurs des activités a et b de ces différentes alumines sont indiquées dans le tableau 3 ci-après.

* (marque de commerce)

Exemples	Alumine	SS m ² /g	VPT ml/100g	V70A ml/100g	V500A ml/100g	A _C %	Activité a	Activité b
Exemple 8	alumine 1	139	117	116	50	93	2,06	0,79
Exemple 9	alumine 2	192	95	81	52	92	1,68	0,73
Exemple 10	alumine 3	190	72	65	31	92	1,32	0,66
Exemple 11	alumine 4	171	86	80	40	92	1,47	0,73
Exemple 12	alumine 5	333	55	31	20	56	0,97	0,59
Exemple 13	alumine 6	244	56	23	12	65	0,89	0,63
Exemple 14	alumine 7	81	68	66	27	62	0,86	0,44
Exemple 15	alumine 8	170	108	105	45	93	1,12	0,50
Exemple 16	alumine 9	115	72	69	29	70	1,09	0,45
Exemple 17	alumine 10	217	55	45	2	99	1,10	0,65
Exemple 18	alumine 11	191	60	58	1,5	98	0,98	0,59
Exemple 19	alumine 12	352	43	17	8	84	0,91	0,59
Exemple 20	alumine 13	408	37	14	7	100	0,84	0,68
Exemple 21	alumine 14	350	43	15	6	28	0,87	0,65
Essai comparatif	alumine 15	7,5	52	52	52	8	0,19	0,13

Tableau 3

EXEMPLES 22 A 28

Dans le réacteur décrit pour les exemples précédents, on charge successivement 3 ml de quartz, 2 ml du catalyseur de granulométrie variant de 1 mm à 5 mm et à 5 nouveau 5 ml de quartz.

Le réacteur ainsi chargé est chauffé à 350°C sous courant d'azote (avec un débit de 5,2 litres/heure) pendant 2 heures. Ensuite le réacteur est maintenu à 350°C (température de réaction choisie) et mis sous courant d'azote (débit de 5,2 litres/heure).

On injecte alors, à l'aide d'une pompe, un mélange d'amino-6 capronitrile (ACN) et 10 d'eau (rapport molaire eau/ACN de 1,1). La vitesse d'injection du mélange liquide est de 11 g/h.

A la sortie du réacteur, les vapeurs sont condensées dans un piège en verre à température ambiante, sur une durée indiquée dans le tableau 4 ci-après.

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

15 On détermine le taux de transformation (TT) de l'aminocapronitrile, le rendement (RT) en caprolactame (CPL) par rapport à l'aminocapronitrile transformé et l'activité du catalyseur sur la durée de réaction, mesurée en grammes de caprolactame formé par gramme de catalyseur et par heure (activité a) et en grammes de caprolactame formé par millilitre de lit catalytique et par heure (activité b).

20 Le taux de transformation de l'ACN est indiqué dans le tableau 4 et le rendement RT en CPL est supérieur à 90 % pour les exemples 22 à 28.

Les valeurs des activités a et b de ces différentes alumines sont indiquées dans le tableau 4.

Exemples	Alumine	Activité a	Activité b	TT % ACN	Durée du test
Exemple 22	Alumine 1	8,1	3,0	66	52 h
Exemple 23	Alumine 2	7,0	2,9	65	52 h
Exemple 24	Alumine 4	5,4	2,7	59	49 h
Exemple 25	Alumine 6	4,5	2,6	56	48 h
Exemple 26	Alumine 7	3,3	2,0	44	69 h
Exemple 27	Alumine 10	4,7	2,7	59	48 h
Exemple 28	Alumine 12	3,6	2,6	54	48 h

REVENDICATIONS

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



dans laquelle R représente un radical alkylène ayant de 3 à 10 12 atomes de carbone, avec de l'eau, en présence d'un catalyseur solide, caractérisé en ce que le catalyseur est une alumine ayant une surface spécifique mesurée par la méthode BET qui soit supérieure ou égale à $50 \text{ m}^2/\text{g}$ et inférieure ou égale à $280 \text{ m}^2/\text{g}$, ainsi qu'un volume des pores de diamètre supérieur à 70 angstroms qui soit supérieur ou égal à $30 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alumine utilisée est choisie parmi les alumines présentant un volume des pores de diamètre supérieur à 500 angstroms qui soit supérieur ou égal à $10 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alumine utilisée est choisie parmi les alumines présentant un volume des pores de diamètre supérieur à 500 angstroms supérieur ou égal à $20 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'alumine utilisée est choisie parmi les alumines présentant un volume des pores de diamètre

supérieur à 70 angstroms qui soit supérieur ou égal à 45 ml/100 g.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'alumine utilisée est choisie parmi les alumines présentant une surface spécifique supérieure ou égale à $80 \text{ m}^2/\text{g}$.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'aminonitrile de formule (I) est l'amino-6 capronitrile.

10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'eau et l'aminonitrile engagés se situe entre 0,5 et 50.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'eau et l'aminonitrile engagés se situe entre 1 et 20.

9. Procédé selon l'une quelconque 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.

20 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la température à laquelle il est mis en oeuvre se situe entre 250°C et 400°C.