



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0804506-2 A2**

(22) Data de Depósito: 20/02/2008
(43) Data da Publicação: 30/08/2011
(RPI 2121)



* B R P I 0 8 0 4 5 0 6 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C07D 201/00
C07D 201/02
C07D 201/08

(54) Título: **PROCESSOS PARA PREPARAR CAPROLACTAMA OU UM DERIVADO DA MESMA E ÁCIDO PIPECOLÍNICO, CAPROLACTAMA OU UM DERIVADO DA MESMA, E, ÁCIDO PIPECOLÍNICO OU UM DERIVADO DO MESMO**

(30) Prioridade Unionista: 20/02/2007 US 60/902211

(73) Titular(es): Board Of Trustees Of Michigan State University

(72) Inventor(es): John W. Frost

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2008002202 de 20/02/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/103366de 28/08/2008

(57) Resumo: PROCESSOS PARA PREPARAR CAPROLACTAMA OU UM DERIVADO DA MESMA E ÁCIDO PIPECOLÍNICO, CAPROLACTAMA OU UM DERIVADO DA MESMA, E, ÁCIDO PIPECOLÍNICO OU UM DERIVADO DO MESMO. Processos para preparar caprolactama, ácido pipecolínico, e seus derivados, a partir de usina ou materiais de partida de alfa-amino-epsilon-caprolactama, e produtos produzidos a partir dos mesmos. Um processo para preparar caprolactama ou um derivado da mesma, o processo sendo composto do contato de um reagente composto de usina ou alfa-amino-caprolactama com um catalisador e um gás composto de hidrogênio gasoso, na presença de um solvente. O catalisador poderá ser fornecido sobre um material suporte, como um metal de transição.

“PROCESSOS PARA PREPARAR CAPROLACTAMA OU UM DERIVADO DA MESMA E ÁCIDO PIPECOLÍNICO, CAPROLACTAMA OU UM DERIVADO DA MESMA, E, ÁCIDO PIPECOLÍNICO OU UM DERIVADO DO MESMO”

5 DECLARAÇÃO DO INTERESSE DO GOVERNO

O trabalho atual foi executado parcialmente com fundos da fundação de Ciência Natural Americana, concessão de número NSF CHE-0211375. O governo americano poderá ter certos direitos nesta tecnologia.

ANTECEDENTES

10 A tecnologia atual refere-se a rotas para a conversão catalítica de lisina ou α -amino-epsilon-caprolactama em compostos de alto valor que podem ser derivados para a preparação de polímeros, produtos farmacêuticos, e outros materiais úteis.

A lisina é útil como um material de partida para a produção de
15 vários hidrocarbonetos azacíclicos. Por exemplo, a lisina pode ser usada para preparação de α -amino-epsilon-caprolactama ("ACL"), que pode ser desaminada para formar epsilon-caprolactama conforme descrito, por exemplo, na WO 2005/123669 para Frost. A lisina também pode ser usada para a preparação de ácido pipecolínico ("PCA"), conforme descrito em B.
20 Pal et al., "Photocatalytic redox-combined synthesis of L-pipecolinic acid from L-lysine by suspended titania particles: effect of noble metal loading on the selectivity and optical purity of the product, J. Catal. 217:152 - 59 (2003)" (disponível na Internet no endereço:<http://eprints.lib.hokudai.ac.jp/dspace/bistream/2115/14649/JC2003-217-1.pdf>).
25

A epsilon-caprolactama (daqui por diante, "caprolactama") é um composto de alto valor que é utilizado largamente para a produção de náilon-6 e é útil, por exemplo: para a preparação de outras poliamidas, para fibras sintéticas, filmes, e revestimentos; para a preparação de compostos

farmacêuticos, tais como depressores CNS, relaxantes musculares, anti-hipertensivos, e inibidores de enzima de conversão em angiotensina; e como um plastificante ou agente de reticulação para vários polímeros. Ver, por exemplo, a US 6.504.047 para Knaup ; US 4.520.021 para Harris et al.; e J.H. Skerritt et al., "Differential modulation of gamma-aminobutyric acid receptors by caprolactam derivatives with central nervous system depressant or convulsant activity, *Brain Res.* 331 (2): 225 - 33 (08 Apr 1985).

PCA é também útil para formar vários derivados de PCA que são produtos farmacêuticos de alto valor, exemplos dos quais incluem inibidores de proteases viral, anti-convulsivos, analgésicos, e tratamentos de distúrbios biliares. Ver, por exemplo, a US 2001/0056184 para Noda et al.; US 5.807.870 para Anderson et al.; US 5.639.744 para Marchi et al.; US 4.826.819 para Vechietti et al.; J. Heitman et al., "Targets for cell cycle arrest by the immunosuppressant rapamcyn in yeast, *Science* 253: 905 - 909 (23 Aug 1991) [doi:10.1126/science.1715094]; S. B. Shuker et al., Discovering high-affinity ligands for proteins: SAR by NMR, *Science* 274: 1531 - 34 (29 Nov 1996) [doi:10.1126/science.274.5292.1531]; F. Couty, Asymmetric syntheses of pipercolic acid and derivatives, *Amino Acids* 16(3-4): 297 - 320 (Sep 1999) (doi: 10.1007/BF01388174); e R. Paruszewski et al. amino acid derivatives with anticonvulsant activity, *Chem. Pharm. Bull.* 49: 629 - 31 (2001) (doi: 10.1248/cpb.49.629).

Adicionalmente, por causa um dos seus efeitos bioativos, a caprolactama e PCA são também comumente utilizados para a preparação de compostos farmacêuticos candidatos, tais como ligandos receptores e/ou de enzima. Em alguns casos, o núcleo de tal composto pode ser constituído da caprolactama ou de resíduos de PCA; em alguns casos, um radical pendente do composto pode ser constituído de caprolactama ou de resíduos de PCA.

A utilização de lisina barata, obténível com facilidade como um material de partida, oferece a opção de evitar sínteses petroquímicas de

caprolactama muito dispendiosas. Com relação ao PCA, a utilização de um material de partida de lisina produz a opção de se evitar etapas extensas de purificação para o isolamento de quantidades comerciais de PCA a partir de fontes biológicas ou para o isolamento de grandes quantidades de ácido pipecolínico biológico para a redução em PCA. Além disso, até hoje foi apresentada somente uma pequena quantidade de rotas catalíticas para a conversão de lisina em tais materiais úteis de alto valor. Especialmente, tem sido descrita a desaminação de ACL, mas não foi identificada nenhuma rota utilizando a hidro-desnitrogenação.

10 A hidrodesnitrogenação de petróleo tem utilizado tradicionalmente Co-Mo sulfetado sobre Al_2O_3 e Ni-Mo sulfetado sobre Al_2O_3 . Ver, T. C. Ho, Catal. Rev. Sci. Eng. 1988: 117 - 160; e I. Mochida et al., Japan Pet. Inst. 47: 145 - 163 (2004). As aminas no petróleo incluem aminas heterocíclicas, anilinas, e aminas alifáticas. A hidro-desnitrogenação
15 de cicloexilaminas substituídas, outras alquilaminas, e piridina substituída utilizando Ni-Mo sulfetado sobre Al_2O_3 tem sido estudada mecanicamente. Ver, respectivamente: F. Rota et al., J. Catalysis 200: 389 - 399 (2001) e F. Rota et al., J. Catalysis 202: 195 - 199 (2001) (cicloexilaminas); Y. Zhao et al., J. catalysis 222: 532 - 544 (2004) e Y. Zhao et al., J. Catalysis 221: 441 -
20 454 (2004) (outras alquilaminas); e M. Egorova et al., J. catalysis 206: 263 - 271 (2002) (piridina substituída).

 A hidrodesnitrogenação gasosa de aminas alifáticas, aminas heterocíclicas, e anilinas tem sido relatada utilizando-se quantidades estequiométricas de Pt sobre SiO_2 . Ver, M. J. Guttieri et al., J. Org. Chem. 49:
25 2875 - 2880 (1984). A hidrodesnitrogenação de piridina foi estudada utilizando-se catalisadores de NiMo, Zr, Ag, Nb, Mo, Rh, e Pd sulfetados suportados sobre carvão. Ver, M. J. Ledoux et al., J. Catalysis 115: 580 - 590 (1989). A hidrodesnitrogenação simultânea de piridina e a hidrodessulfurização de tiofeno utilizavam H, Ru, Pd, Ir, e Pt suportados

sobre Carvão. Ver, por exemplo, Z. Vit et al., J. Catalysis 119: 1-7 (1989). Além disso, a hidrodessnitrogenação de quinolina foi examinada utilizando-se W, Re, Os, Ir, Pt, Mo, Ru, Rh, Pd, V, Cr, Mn, Fe, Co, e Ni suportado sobre Carvão. Ver, S. Eijsbouts et al., J. Catalysis 109: 217 - 220 (1988).

5 No entanto, a hidrodessnitrogenação de L-lisina e de alfa-aminocaprolactama não foi relatada anteriormente. Assim sendo, seria vantajoso produzir-se métodos alternativos e melhorados para a conversão de materiais de partida não dispendiosos de lisina em produtos úteis de alto valor, tais como caprolactama, PCA, e seus derivados, pelas rotas modernas
10 de hidrodessnitrogenação que podem ser praticadas de uma forma conveniente em uma reação em um só vaso.

SUMÁRIO

Em várias realizações, a tecnologia atual apresenta métodos alternativos e melhorados para a conversão de materiais de partida de lisina
15 ou alfa-amino-caprolactama (ACL) em caprolactama, PCA, e seus derivados, através de rotas modernas de hidrodessnitrogenação que podem ser praticadas de uma forma conveniente em uma reação em um só vaso. Em várias realizações, a tecnologia atual é ainda composta de:

Processos para a preparação de um produto de reação
20 composto de caprolactama, tais processos sendo compostos da etapa de contato de um reagente constituído de lisina, alfa-amino caprolactama, sais dos mesmos, com um catalisador, e um gás constituído de gás hidrogênio, o catalisador opcionalmente sendo suportado sobre um suporte catalítico, e opcionalmente, o referido contato sendo executado na presença de um
25 solvente.

Processos para preparar caprolactama ou um derivado da mesma, envolvendo: o contato de um material de partida composto de lisina ou alfa-amino caprolactama (ACL), com um catalisador de hidrodessnitrogenação, em um solvente (por exemplo, um solvente orgânico) e

o contato daquela combinação com um uma atmosfera de gás H_2 ou uma mistura de gás H_2 para formar uma mistura de reação; trazendo a mistura da reação até uma temperatura elevada na qual a reação de hidrodessnitrogenação pode prosseguir; e mantendo-se a mistura da reação em uma temperatura elevada durante um tempo suficiente para que a reação de hidrodessnitrogenação produza caprolactama;

5 Tais processos nos quais o catalisador é um catalisador de hidrodessnitrogenação de metal de transição; tais processos nos quais o catalisador de hidrodessnitrogenação é composto de um metal de transição sulfetado; tais processos nos quais uma atmosfera de mistura de gás H_2 no mesmo é composta de H_2S ;

Tais processos que envolvem ainda o isolamento da caprolactama assim produzida, ou a preparação de um derivado de caprolactama assim produzida, ou de ambos;

15 Processos para a preparação de ácido pipercolínico ou de um derivado do mesmo, envolvendo: o contato de um material de partida composto de lisina, com um catalisador de hidro-dessnitrogenação, em um solvente de reação, e o contato daquela combinação com uma atmosfera de gás H_2 ou de uma mistura de gás H_2 para formar uma mistura de reação; 20 colocar a mistura de reação em uma temperatura elevada na qual pode prosseguir a reação de hidrodessnitrogenação; e a manutenção da mistura da reação em uma temperatura elevada durante um tempo suficiente para que a reação de hidrodessnitrogenação produza ácido pipercolínico;

Tais processos nos quais o catalisador é um catalisador de hidrodessnitrogenação de metal de transição; tais processos nos quais o solvente de reação é composto de água;

Tais processos que envolvem ainda o isolamento de ácido pipercolínico assim produzido, ou a preparação de um derivado do ácido pipercolínico assim produzido, ou de ambos;

Processos para preparar caprolactama, tais processos sendo compostos de: aquecimento de um reagente composto de lisina, até uma temperatura de cerca de 50°C a 300°C, opcionalmente, na presença de um primeiro catalisador, para a produção de um primeiro produto de reação e composto de alfa-amino caprolactama; o contato do referido primeiro produto de reação com um gás composto de hidrogênio e um segundo catalisador para produzir um segundo produto de reação composto de caprolactama; e a recuperação de caprolactama do segundo produto de reação para produzir uma caprolactama recuperada;

10 Sistemas para preparar caprolactama ou um derivado da mesma, nos quais os sistemas incluem (1) um material de partida contendo lisina ou alfa-amino caprolactama (ACL), (2) um catalisador de hidrodesnitrogenação, (3) um solvente orgânico de reação de hidrodesnitrogenação, e (4) gás H₂ ou uma mistura de gás H₂; onde uma
15 combinação de (1), (2), e (3), sob uma atmosfera de (4), é capaz de produzir, com aquecimento, caprolactama, através de hidro-desnitrogenação da lisina ou de ACL;

 Sistemas para a preparação de ácido pipercolínico ou de um derivado de ácido pipercolínico, nos quais os sistemas incluem (1) um material
20 de partida contendo lisina, (2) um catalisador de hidrodesnitrogenação, (3) um solvente aquoso de reação, e (4) gás H₂ ou uma mistura de gás H₂; onde uma combinação de (1), (2), e (3), sob uma atmosfera de (4), é capaz de produzir, com aquecimento, ácido pipercolínico, através da hidroduesnitrogenação de lisina ou de ACL; e

25 Caprolactama e derivados de caprolactama produzidos a partir da mesma; e ácido pipercolínico e derivados de ácido pipercolínico produzidos a partir do mesmo.

DESCRIÇÃO DETALHADA

A descrição seguinte de tecnologias é meramente um exemplo

na natureza do referido assunto, fabricação e uso de uma ou mais invenções, e não se destina a limitar o escopo, aplicação, ou usos de qualquer invenção específica reivindicada nesta solicitação ou em quaisquer outras solicitações, conforme podem ter sido depositadas, reivindicando a prioridade para esta solicitação, ou patentes emitidas a partir da mesma. As seguintes definições e orientações não limitantes devem ser consideradas quando se revisa a descrição da tecnologia apresentada aqui.

Os títulos (tais como "introdução" e "resumo",) e sub-títulos (tais como "materiais de partida") usados aqui se destinam somente à organização geral de tópicos dentro da apresentação da tecnologia, e não se destinam a limitar a apresentação da tecnologia ou qualquer aspecto da mesma. Especialmente, o material referido apresentado na "introdução" poderá incluir aspectos de tecnologia dentro do escopo de uma ou mais invenções, e não deve constituir uma citação da técnica anterior. O referido material apresentado no "resumo" não é uma apresentação exaustiva ou completa do escopo inteiro da tecnologia ou de quaisquer realizações da mesma.

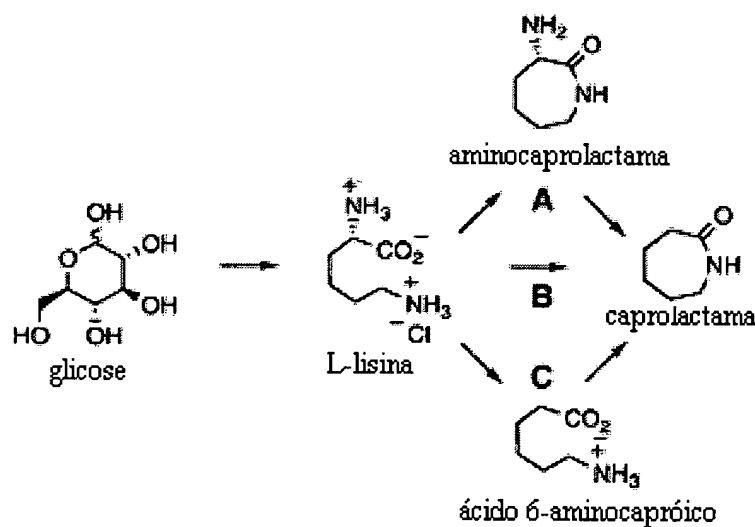
A citação de referências aqui não constitui uma admissão de que aquelas referências são a técnica anterior ou têm qualquer relevância para patentear a tecnologia apresentada aqui. Qualquer discussão do teor de referências citadas na introdução se destina meramente a apresentar um resumo geral de asserções feitas pelos autores das referências, e não constitui uma admissão com relação à precisão do conteúdo de tais referências. Todas as referências citadas na seção de descrição desta especificação são incorporadas aqui como referência na sua integridade.

A descrição e os exemplos específicos, embora indicando realizações da tecnologia, se destinam para fins de ilustração somente e não se destinam a limitar o escopo da tecnologia. Além disso, a citação de realizações múltiplas tendo as características mencionadas não se destinam a

excluir outras realizações tendo características adicionais, ou outras realizações que incorporam combinações diferentes das características mencionadas. São apresentados exemplos específicos para fins de ilustração de como fazer, utilizar e praticar as composições e métodos desta tecnologia, e a não ser que sejam mencionados explicitamente de outra forma, não se destinam a ser uma representação de que determinadas realizações desta tecnologia têm, ou não têm sido feitas ou testadas.

Em várias realizações aqui, a hidredesnitrogenação catalítica de alfa-aminocaprolactama ou de lisina é executada para a produção de caprolactama, ou em algumas realizações utilizando lisina, de ácido pipecolínico. Em algumas realizações, a L-lisina pode ser usada como um material de partida, e isto pode ser derivado de uma fonte simples de carbono, conforme ilustrado no esquema 1.

Esquema 1



Conforme mostrado no esquema 1, podem ser consideradas três rotas para a conversão de L-lisina em caprolactama. A rota marcada como "A" prossegue através de ACL, a "B" prossegue diretamente para a caprolactama, e a "C" através de ácido 6-amino capróico.

Assim sendo, em várias realizações de acordo com a tecnologia atual, a lisina, por exemplo, lisina D-, L-, ou racêmica, pode ser

convertida em caprolactama ou no ácido pipercolínico (PCA), em uma reação em um só vaso. Em várias realizações aqui, a alfa-amino-epsilon-caprolactama (ACL), por exemplo, a ACL D-, L-, ou racêmica, pode ser convertida em caprolactama em uma reação em um só vaso. Estas conversões são executadas utilizando-se condições e catalisadores de hidrodessnitrogenação.

MATERIAIS DE PARTIDA

Conforme descrito na WO 2005/123669 para Frost, podem ser usadas várias rotas para a produção de lisina; por exemplo, uma fonte simples de carbono pode ser bio-convertida em lisina. Conforme também descrito na mesma, a lisina pode ser ciclizada para formar alfa-amino caprolactama (ACL). Tais rotas são úteis para a produção de materiais de partida para reações de acordo com várias realizações da tecnologia atual. São também úteis várias fontes comerciais de lisina ou de ACL. Em algumas realizações, a lisina ou ACL pode ser L-lisina ou L-ACL.

Materiais de partida podem ser compostos de lisina ou de ACL, assim como outros componentes que não inibem a reação. Assim sendo, em várias realizações, podem ser utilizadas fontes puras ou de matéria-prima de lisina ou ACL parcialmente purificada. Os materiais de partida podem ser compostos de solventes, soluções tampão, removedores de radical livre, e outros componentes que aumentam ou não inibem a reação catalisada.

CATALISADORES

Uma reação utiliza um catalisador de hidrodessnitrogenação. Podem ser usados vários catalisadores de hidro-desnitrogenação, conforme são conhecidos na técnica. Exemplos comuns destes incluem: (1) compostos de metal de transição, por exemplo, óxidos, carburetos; e (2) metais de transição e suas ligas. Em várias realizações aqui, o catalisador escolhido de hidrodessnitrogenação pode ser um catalisador de hidrodessnitrogenação de metal de transição ou uma combinação de metal de transição ou catalisador de

hidrodesnitrogenação. Entre os catalisadores de metal de transição e de liga de hidrodesnitrogenação, aqueles que são compostos de um metal de transição do grupo IB, grupo VB, grupo VIB, grupo VIIB ou grupo VIIIB são considerados desejáveis. Em várias realizações, o catalisador pode ser composto de um metal de transição do grupo VIB, do grupo VIIB, ou do grupo VIIIB, ou Au; em algumas realizações, o catalisador pode ser composto de um metal de transição do grupo VIIB ou do grupo VIIIB, ou Au.

Em algumas realizações, pode ser usado um metal nobre ou um catalisador de combinação de Mo ou de liga de Mo. Exemplos úteis destes incluem Pt, Au, Pd, Rh, Re, Ru e Ir; e ligas de Ni-Mo e Co-Mo. Em algumas realizações, pode ser usado um catalisador de metal de Ni. São também úteis os catalisadores de metal de Ni em reações de conversão de lisina em ácido pipecolínico; em algumas realizações dos mesmos, o catalisador pode ser níquel Raney. Em algumas realizações de conversão de lisina em ácido pipecolínico aqui, o catalisador pode ser composto de Au, Pd, Rh, Re, Ru, Ir, ou Ni.

Outros catalisadores úteis aqui incluem aqueles descritos, por exemplo, em: M. F. Williams, "Sulfur and Nitrogen sensitivity of Supported Pt-Hydrogenation catalysts" (June 2005) (doctoral dissertation; Technische Universität München) (disponível na Internet em:http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=97769531x&dok_var=&dok_est=pdf&filename=97769531x.pdf); Y. Zhao, "Mechanisms of Hydrodenitrogenation of Amines over Sulfided NiMo, CoMo, and Mo Supported on Al₂O₃, " (2004) (doctoral dissertation; Swiss Federal Institute of Technology, Zurich) (disponível na Internet em: <http://e-collection.ethbid.ethz.ch/ecol-pool/diss/fulltext/eth15555.pdf>); a US 4.368.115 para Chianelli et al. em "Catalysis comprising layered chalcogenides of group IVb-group VIIB prepared by a low temperature nonaqueous precipitate technique," e as US 5.252.199 e 5.278.121 para Singhal et al. respectivamente, em "Hydrotreating

process using novel multimetallic sulfide catalysts," e em "Multimetallic sulfide catalyst containing noble metals for hydrodenitrogenation".

Em algumas realizações, os catalisadores de metal ou liga de hidrogenação podem ser sulfetados antes do uso, ou através de contato em temperatura elevada com gás, por exemplo, uma mistura de H_2/H_2S ; em algumas realizações, a sulfetação pode ser executada utilizando-se o material catalítico no qual a maior parte ou todo o oxigênio e/ou nitrogênio adsorvido foi removido, por exemplo, como através de varredura com um gás nobre.

O catalisador usado em uma reação aqui pode ser produzido como partículas, por exemplo, micropartículas ou nano-partículas, ou na forma de um sólido monolítico ou poroso, ou em qualquer formato que apresente pelo menos uma área superficial contígua da espécie catalítica, por exemplo, uma superfície de metal nobre nano-texturada. O catalisador pode ser apresentado sobre um suporte sólido em várias realizações. Em realizações nas quais é usado um suporte catalítico, o suporte pode ser qualquer suporte útil conhecido na técnica. Tais materiais de suporte incluem: carvão; SiO_2 ; metais; ligas; e compostos metálicos, por exemplo, sais metálicos, carburetos, ou óxidos, tais como NiO , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , aluminossilicatos, sílica-titânia, titânia-alumina, e óxidos misturados (por exemplo, óxidos misturados de Ti-Zr-V), e semelhantes, e misturas dos mesmos.

As partículas de suporte podem ter qualquer morfologia, por exemplo, serem substancialmente elipsóides ou n-hédricas (por exemplo $3 < n < 25$). As realizações de fibra ou de fibras animais são também úteis em algumas realizações. Em várias realizações, um suporte pode ser um sólido macro-poroso ou microporoso, como um zeólito ou outra peneira molecular, ou um sólido macroporoso cujos poros têm uma seção em corte semelhante a favo de mel ou com outra geometria. Em algumas realizações aqui, o suporte

é constituído de partículas de carbono, partículas de sílica, ou partículas de NiO.

As espécies catalíticas podem ser depositadas sobre o suporte utilizando portanto qualquer de vários métodos conhecidos úteis na técnica, tais como através de revestimento por ejeção, ou por deposição envolvendo o aquecimento de uma solução aquosa de um sal da espécie metálica com cuja solução o material suporte está em contato. Nas realizações que utilizam o aquecimento, pode ser usada uma solução de metal metálico, halogenetos metálicos, por exemplo, cloretos metálicos, exemplos dos quais incluem H_2PtCl_6 e $HAuCl_4$.

CONDIÇÕES DA REAÇÃO

Em várias realizações, a reação de hidrodesnitrogenação aqui envolve a combinação do material de partida de lisina ou de ACL com um catalisador de hidrodesnitrogenação em um solvente de reação de hidrodesnitrogenação. A combinação resultante é colocada sob uma atmosfera de gás H_2 ou de mistura de gás H_2 para formar uma mistura da reação. A mistura da reação, tipicamente é localizada dentro de um vaso de reação; em várias realizações, o vaso de reação pode ser um que é capaz de suportar cargas com pressões de até, por exemplo, cerca de 1000 psi (6895 kPa), cerca de 5000 psi (34474 kPa), ou mais. São comumente utilizados vasos de vidro e de aço inoxidável; e os vasos de reação podem ser revestidos com uma camada, por exemplo, de vidro, PTFE, PHFP, PFEP (por exemplo, TEFLON), ou outra substância não reativa.

Nas reações de hidrodesnitrogenação aqui que são utilizadas para a produção de caprolactama, o solvente da reação pode ser um solvente de reação orgânico. Em algumas realizações, pode ser escolhido um solvente de reação orgânico, entre tetra-hidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), clorobenzenos, clorofórmio, piridina, e combinações dos mesmos. Em algumas realizações, pode ser usado THF como o solvente orgânico de

reação. Em algumas realizações, nas quais é catalisada a conversão de lisina em caprolactama, o solvente de reação pode ser etanol.

No caso de conversão de lisina em ácido pipercolínico, o solvente da reação pode ser aquoso, por exemplo, água.

5 A atmosfera no vaso de reação pode ser composta de H_2 ou de uma mistura de H_2 e H_2S . Quando é usada uma mistura de H_2/H_2S , o H_2S pode estar presente como um componente minoritário, i.e., menos de 50% em volume e cerca de, ou pelo menos 1% em volume do teor total de gás da atmosfera. Em algumas realizações, poderá estar presente com cerca de, ou
10 pelo menos 5% em volume, ou cerca de, ou pelo menos 10 a 15% em volume de H_2S . Em algumas realizações, poderá estar presente com cerca de, ou até 40% em volume, ou até cerca de 35 ou 30% em volume de H_2S . Em várias de tais realizações, poderá estar presente com de cerca de 5 a cerca de 40% em volume de H_2S , ou cerca de 5 a cerca de 30, ou cerca de 5 a cerca de 25, ou
15 cerca de 10 a cerca de 25, ou cerca de 20% em volume.

A pressão da atmosfera do vaso da reação pode ser elevada. Em algumas realizações, no início da reação, a pressão pode ser de cerca de 50 a cerca de 3000 psi (34,4 a 20684 kPa), ou de cerca de 100 a cerca de 1000 psi (689 a 6895 kPa) ou de até cerca de 500 ou 200 ou 250 psi (3447
20 ou 1379 ou 1724 kPa); em algumas realizações, a pressão pode ser de cerca de 50 a cerca de 150 psi (345 a 1034 kPa). Nas reações nas quais o vaso de reação é carregado com cerca de 50 a cerca de 150 psi (345 a 1034 kPa) de gás, durante a reação a pressão tipicamente se eleva a cerca de 600 a 650 psi (4137 a 4482 kPa).

25 Em várias realizações, a mistura da reação é aquecida e mantida em uma temperatura elevada na qual a reação de hidrodessnitrogenação pode prosseguir. Em várias realizações, a temperatura elevada pode ser pelo menos, ou em torno de 100°C, mas é mantida abaixo de uma temperatura na qual a reação não pode prosseguir na qual os reagentes ou

produtos são queimados ou são destruídos de forma não recuperável. Em algumas realizações, a temperatura elevada pode ser de cerca de 50°C a cerca de 300°C, ou de cerca de 200°C a cerca de 300°C, ou cerca de 250°C.

Na execução da reação, o material de partida contendo lisina ou ACL é contatado com o catalisador em um solvente de reação; e esta combinação é colocada sob (i.e., contatada com) uma atmosfera, conforme descrito acima; esta declaração é utilizada aqui para indicar que a combinação pode ser contatada com tal atmosfera como uma etapa separada ou pode ser preparada sob a atmosfera mencionada. Isto não limita a reação ao uso na forma de batelada.

Uma variedade de formas diferentes de reação são úteis aqui. Apesar de poderem ser usados processos de reação em batelada, são também úteis formas de alimentação contínua e em batelada, assim como formas extrativas nas quais os produtos desejados e/ou os subprodutos visados são removidos da mistura de reação intermitentemente ou continuamente. Da mesma forma podem ser utilizados tanques com agitação, em refluxo, e outras formas de circulação. Estas e outras formas de reação úteis, e quando é desejada a mistura, os modos de mistura são bem conhecidos no campo da técnica e portanto pode ser utilizada qualquer de tais técnicas conhecidas úteis.

Em várias realizações, a mistura da reação permanece acima da temperatura ambiente, ou é mantida na temperatura elevada desejada, durante um tempo suficiente para permitir que a reação prossiga. Em várias realizações, o tempo de reação pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 12h, ou de cerca de 1 a cerca de 10, ou cerca de 2 a cerca de 8h, ou de cerca de 4 a cerca de 8h.

Depois de uma determinada reação, o produto desejado pode ser recuperado. O catalisador também pode ser reutilizado. Em algumas realizações, o produto de caprolactama ou de ácido pipercolínico pode ser

adicionalmente tratado para produzir um derivado do mesmo. A caprolactama ou o ácido pipercolínico que são usados para a preparação de tal derivado, em algumas realizações, primeiramente podem ser recuperados da mistura da reação, por exemplo, através de separação, até o grau desejado de pureza.

5 Outros materiais e métodos úteis em várias realizações aqui são conhecidos pela pessoa com conhecimento normal na técnica. Algumas fontes de materiais e métodos úteis incluem: T. C. Ho, Catal. Rev. Sci. Eng. 1988: 117 - 160; I. Mochida et al., Japan Pet. Inst. 47: 145 - 163 (2004); F. Rota et al., J. catalysis 200: 389 - 399 (2001); F. Rota et al., J. Catalysis 202: 10 195 - 199 (2000); Y. Zhao et al., J. Catalysis 222: 532 - 544 (2004); Y. Zha et al., J. Catalysis 221: 441 - 454 (2004); M. Egorova et al., J. Catalysis 206: 263 - 271 (2002); M. J. Guttieri et al., J. Org. Chem. 49: 2875 - 2880 (1984); M. J. Ledoux et al., J. Catalysis 115: 580 - 590 (1989); Z. Vit et al., J. Catalysis 119: 1-7 (1989); S. Eijsbouts et al., J. Catalysis 109: 217 - 220 15 (1988); M. S. Chen et al., Science 306: 252 - 255 (2004); e A. Corma et al., Science 313: 332 - 334 (2006).

OUTRAS REALIZAÇÕES

Conforme mencionado acima, várias formas de reação podem utilizar ordens diferentes de adição dos materiais de reação (reagentes, 20 solventes, gases), catalisadores, e outros componentes em um reator, para executar uma reação catalítica de hidrogenação de acordo com várias realizações aqui, utilizando um material de partida que é composto de lisina ou alfa-amino caprolactama (ACL).

Os catalisadores de hidrogenação que podem ser 25 utilizados aqui, portanto, incluem quaisquer conhecidos úteis na técnica, exemplos comuns dos quais incluem aqueles que são compostos dos metais do grupo VIB, tais como: catalisadores de Mo, Ni-Mo, CoMo, W, Ni-W, Co-W; catalisadores compostos de um ou mais de tais metais; e sulfetos, fosfitos, nitretos, carburetos, ou boretos de quaisquer dos mencionados anteriormente,

por exemplo, MoS₂, MoP, MoN, Mo₂C, WP, NiP, CoMoP, NiMoP, e semelhantes. Em algumas realizações, podem ser utilizadas combinações dos mesmos. Em algumas realizações, pode ser utilizado um óxido de metal de transição como uma alternativa ou catalisador suplementar. Em algumas realizações, o catalisador pode ser ainda composto de um ou mais metais de transição adicionais em combinação com os materiais descritos acima. Em algumas realizações, um promotor de metal diferente de metal de transição como o bário pode ser incluído em, ou com o catalisador. Qualquer método conhecido na técnica como sendo útil, pode ser portanto aplicado para a preparação do catalisador escolhido.

Tipicamente, o catalisador escolhido é fornecido colocado sobre um suporte sólido como alumina, sílica, titânia, ou outro material inerte, e este pode ser um material amorfo ou estruturado, por exemplo, tendo um zeólito, um semelhante a favo de mel, ou outra estrutura. O catalisador suportado pode ser fornecido na forma de uma massa sólida porosa ou monolítica para um reator de leito fixo ou em qualquer particulado desejado ou outro formato útil para um tanque agitado, um leito móvel, leito fluido, leito flutuante, leito rolante ou outra geometria desejada de reator. Em algumas realizações, podem ser usadas combinações de catalisadores, por exemplo, com catalisadores diferentes ocupando zonas diferentes micro, meso ou macro do reator. Os reatores de leitos múltiplos podem ser usados em algumas realizações aqui. Em algumas realizações de reatores com leitos múltiplos, cada leito pode compreender o mesmo catalisador ou de uma combinação de catalisadores ou de um catalisador ou combinação de reator diferente. Os catalisadores diferentes podem ser preparados utilizando-se os mesmos ou materiais de suporte sólido diferentes; e da mesma forma, versões suportadas diferentes do mesmo catalisador podem ser utilizadas em algumas realizações aqui.

As condições de reação de várias realizações aqui tipicamente

utilizam um solvente de reação, que comumente é um solvente orgânico de reação. Em várias realizações, exemplos de solventes de reação orgânicos úteis incluem hidrocarbonetos de até ou cerca de C18, tipicamente cerca de C5 a cerca de C16, ou cerca de C6 a cerca de C10. Em algumas realizações, o solvente pode ser um solvente de homo-hidrocarboneto. O solvente pode ser alifático, cicloalifático ou aromático. Em algumas realizações que utilizam um solvente alifático ou cicloalifático, o solvente pode ser saturado. Exemplos de solventes úteis comuns incluem: hexano, octano, decano, hexadecano, cicloexano, benzeno, e tolueno, e combinações dos mesmos.

10 Os materiais de reação aqui incluem, além do composto a ser hidrodessnitrogenado, um gás composto de H_2 . Em algumas realizações, o gás pode ser composto de uma mistura de H_2 com um ou mais gases adicionais, por exemplo, gases inertes, ou gases úteis para a manutenção do catalisador. Por exemplo, em algumas realizações nas quais é utilizado um catalisador sulfetado, pode ser incluído H_2S no gás.

15 Em várias realizações, as condições de reação úteis para os processos de hidrodessnitrogenação catalítica aqui incluem pressão elevada e temperatura elevada, i.e., as condições ambientais elevadas acima de cerca de 25 - 45°C e cerca de 0,1 MPa. Em algumas realizações, pode ser utilizada uma pressão de reação total elevada, tipicamente, de até cerca de 20 MPa, e isto pode ser pelo menos em torno de 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, ou 15 MPa, ou menos de ou em torno de 15, 10, ou 5 MPa; uma pressão típica pode ser enquadrada dentro de uma faixa de cerca de 2 a cerca de 10 MPa, ou de cerca de 2 a cerca de 5 MPa. Em algumas realizações, a temperatura pode ser de cerca de 175 a 20 cerca de 500°C, e esta pode ser pelo menos de, ou em torno de 200, 250, ou 300°C, e menos de, ou em torno de 500, 450, 400, 350, ou 300°C; uma temperatura típica pode ser enquadrada dentro de uma faixa de cerca de 250 a 25 cerca de 500°C, cerca de 250 a cerca de 450°C, cerca de 250 a cerca de 400°C, ou cerca de 250 a cerca de 350°C.

Outros exemplos de catalisadores, solventes, condições de reação e de geometrias de reator para os processos de hidro-desnitrogenação úteis aqui, incluem aqueles descritos, por exemplo, na US 4.022.683 para Bludis et al., US 4.465.790 para Quayle, US 4.716.642 para Laine et al., US 5 4.740.487 para Matheson et al., US 5.409.600 para Weissman et al., US 5.855.767 para Powers et al., US 6.162.351 para Sudhakar et al, US 6.267.874 para Iijima et al., e US 7.112.312 para Chou, todos incorporados aqui como referência.

Com relação às ordens de adição, em várias realizações, o catalisador escolhido pode ser colocado no reator antes da adição dos 10 materiais de reação, ou os materiais de reação podem ser adicionados no reator antes da adição do catalisador, apesar dos primeiros tipos de formas serem considerados especialmente úteis em algumas realizações aqui. Da mesma forma, quando o gás e outros materiais de reação são misturados em 15 conjunto antes da admissão no reator, cada um destes pode ser aquecido antes de ser misturado, ou eles podem ser misturados primeiramente e então aquecidos, apesar das últimas formas poderem ser especialmente úteis em algumas realizações aqui. Quaisquer materiais adicionados no reator, da mesma forma podem ser pré-aquecidos ou não pré-aquecidos.

20 Em algumas realizações, o composto a ser hidro-desnitrogenado pode ser gaseificado antes da admissão no reator, ou um líquido contendo tal composto, por exemplo, juntamente com o solvente de reação, pode ser gaseificado antes disso. Isto, tipicamente, pode ser feito através do pré-aquecimento a cerca de 240 ou 250°C.

25 Em algumas realizações, o gás composto de H₂ que é composto de H₂ e de um gás suplementar, por exemplo, H₂S, pode ser fornecido para o reator antes da adição do composto a ser hidrodensitrogenado, do líquido que contém o composto, ou de uma versão gaseificada do mesmo; em algumas realizações, o gás e o líquido podem ser

combinados para formarem uma mistura de materiais de reação, antes de serem admitidos no reator. Em realizações nas quais o gás é admitido no reator antes da adição do composto a ser hidrodessnitrogenado, o reator pode conter também o catalisador e o solvente de reação; e em algumas realizações, tais como um reator com carga, podem ser colocados na temperatura e pressão de operação, i.e., nas quais a reação de hidrodessnitrogenação pode prosseguir, antes da admissão do composto a ser hidrodessnitrogenado, do líquido que é composto do composto, ou da versão gaseificada do mesmo. Um líquido constituído do composto a ser hidrodessnitrogenado pode compreender o solvente de reação juntamente com o referido composto, e este solvente, pode ser além do solvente de reação que já pode estar presente no reator. Quando o solvente de reação está presente, tanto previamente colocado no reator como em combinação com o composto para a hidrodessnitrogenação, estes podem ser os mesmos ou solventes de reação diferentes, apesar de normalmente ser escolhido o mesmo solvente.

Em algumas realizações, os materiais de reação podem ser colocados no reator e então aquecidos, ou podem ser pré-aquecidos; e em algumas realizações, o reator pode ser pré-aquecido antes da adição dos materiais da reação. Apesar de ser possível misturar-se o catalisador, e o material de reação, i.e., o líquido ou a mistura líquido-gás, antes da adição da combinação resultante contendo o catalisador no reator pré-aquecido ou não pré-aquecido para o aquecimento, outras realizações, tais como aquelas nas quais um líquido pré-aquecido ou não pré-aquecido (ou um líquido gaseificado) ou uma mistura líquido-gás de materiais de reação adicionada a um reator contendo o catalisador, tipicamente é a escolhida.

Em várias realizações, os materiais da reação, i.e., o líquido composto do composto a ser hidrodessnitrogenado ou a mistura do mesmo com o gás que é composto de H_2 , pode ser pré-aquecido até cerca pelo menos de uma temperatura na faixa de 200 a 250°C. Em algumas realizações, os

materiais da reação são pré-aquecidos para a obtenção de uma fase gasosa homogênea que é então admitida no reator que já contém o catalisador. O reator também pode ser um reator pré-aquecido. Como a reação de hidrodeshidrogenação é exotérmica, a temperatura do reator, comumente, é controlada para manter-se a temperatura dentro de uma faixa de temperatura elevada desejada, tipicamente, dentro de uma faixa de cerca de 250 a cerca de 500°C, ou cerca de 300 a cerca de 450°C.

Assim sendo, algumas realizações aqui podem utilizar um processo para preparar caprolactama ou um derivado da mesma, envolvendo:

10 (A) a produção de uma mistura de reação que é composta de (1) um material de partida composto de lisina ou alfa-amino caprolactama (ACL), (2) um catalisador de hidrodeshidrogenação, (3) um solvente orgânico de reação, e (4) gás H₂ ou uma mistura de gás H₂, a mistura estando em uma temperatura elevada na qual pode prosseguir uma reação de hidrodeshidrogenação; e (B) a

15 manutenção da mistura da reação em uma temperatura elevada durante um tempo suficiente para que a reação de hidrodeshidrogenação produza caprolactama.

Algumas realizações aqui podem envolver: (A) a produção de (1) um material de partida composto de lisina ou alfa-amino caprolactama

20 (ACL), (2) um catalisador de hidrodeshidrogenação, (3) um solvente orgânico de reação, e (4) gás H₂ ou uma mistura de gás H₂ ; (B) a colocação do material de partida em contato com o catalisador, no solvente, sob uma atmosfera do gás ou da mistura gasosa, para formar uma mistura de reação; (C) colocar a mistura da reação em uma temperatura elevada na qual pode

25 prosseguir a reação de hidrodeshidrogenação; e (D) a manutenção da mistura de reação em uma temperatura elevada durante um tempo suficiente para que a reação de hidrodeshidrogenação produza caprolactama.

Alguns de tais realizações podem envolver: (A) a produção (1) de um material de partida composto de lisina ou alfa-amino caprolactama

(ACL), (2) um catalisador de hidro-desnitrogenação, (3) um solvente orgânico de reação, e (4) gás H₂ ou uma mistura gasosa de H₂; (B) a colocação do material de partida em contato com o catalisador, no solvente, e a colocação da combinação resultante sob uma atmosfera do gás ou da mistura gasosa, para formar uma mistura de reação; (C) a colocação da mistura da reação em uma temperatura elevada na qual a reação de hidro-desnitrogenação possa prosseguir; e (D) a manutenção da mistura de reação em uma temperatura elevada durante um tempo suficiente para que a reação de hidrodessnitrogenação produza caprolactama.

10 Algumas realizações aqui podem envolver: (A) a produção de (1) um material de partida composto de lisina ou alfa-amino caprolactama (ACL), (2) um catalisador de hidro-desnitrogenação, (3) um solvente orgânico de reação, e (4) gás H₂ ou uma mistura gasosa de H₂; (b) a colocação do material de partida em contato com o solvente e o gás ou mistura gasosa, para
15 formar uma mistura de reação; (C) colocar a mistura de reação em uma temperatura elevada na qual a mistura é convertida em um gás homogêneo; (D) a colocação da mistura de reação gasosa homogênea resultante em contato com o catalisador em uma temperatura elevada na qual pode prosseguir a reação de hidrodessnitrogenação; e (E) a manutenção da mistura
20 de reação em uma temperatura elevada durante um tempo suficiente para que a reação de hidrodessnitrogenação produza caprolactama.

EXEMPLOS

Geral. Um forno LAB-LINE HEET-CAB (modelo nº 3515) é utilizado para a secagem do catalisador na temperatura constante. O reator de tubo em U de quartzo está situado dentro de uma fornalha de temperatura programável Barnstead Thermolyne (modelo nº F6020C). A hidro-desnitrogenação utiliza um reator de alta pressão Parr 4575 e um controlador Parr 4842. Para se determinar a concentração de ácido pipercolínico e caprolactama, o concentrado de resíduos cru é dissolvido em D₂O, é

concentrado até a secura, e então é dissolvido em 1 ml de D₂O contendo 10 mM de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3-d₄ de sódio (TSP, δ 0,0 ppm).

As concentrações são determinadas por comparação com uma ressonância ¹H NMR integrada correspondendo ao ácido pipecolínico e caprolactama com a ressonância ¹H NMR integrada correspondendo ao TSP (δ 0,0). Uma curva de calibração standard é determinada individualmente para o ácido pipecolínico e caprolactama utilizando-se soluções de concentrações conhecidas preparadas de amostras autênticas de ácido pipecolínico e caprolactama. As seguintes ressonâncias são utilizadas para a quantificação de cada molécula: ácido pipecolínico (δ 2,96, dd, 1H); caprolactama (δ 2,46, m, 2H).

Hidrodesnitrogenação de L-lisina em água. Cloridrato de L-lisina (1,83 g, 10 mmoles), água (100 ml) e Ni Raney (0,58 g, 10 mmoles) são adicionados na câmara de reação de um reator de alta pressão Parr e o vaso é instalado. A câmara de reação é varrida durante 10 minutos com Argônio e então H₂ até 100 psi (689,48 kPa). A válvula de saída da câmara de reação é então aberta para a atmosfera. Este processo é repetido duas vezes mais. Depois das repressurização do vaso de reação com 100 psi (689,48 kPa) de H₂, a temperatura do vaso de reação agitado é aumentada para 200°C, o que resulta em uma pressão de reação de 300 psi (2068 kPa). A reação é mantida a 200°C durante 8h. Após o resfriamento até a rt (temperatura ambiente), o vaso de reação pressurizado com H₂ tem suspiro em uma capela de desprendimento de fumos. Depois da filtração, a solução de reação é concentrada.

Preparação de Pt-S/C. C ativado (8,37 g, 698 mmoles) é misturado com H₂PtCl₆.6H₂O (4,30 g, 8,3 mmoles) e água (200 ml) e é aquecido durante 1 hora a 90°C. A água é então removida sob pressão reduzida. O sólido resultante é secado em um forno durante 12h a 80°C. Depois de transferir o catalisador para um reator de tubo em U de quartzo em

uma fornalha de temperatura programável, ele é aquecido da rt até 130°C (velocidade de aquecimento: 5°C. min⁻¹) sob He (vazão: 100 ml.min⁻¹) e é aquecido nesta temperatura durante 1 hora. O gás que entra no reator de tubo em U de quartzo é trocado por H₂/H₂S (10:1) (vazão: 100 ml.minuto⁻¹) e a temperatura é aumentada para 400°C (velocidade de aquecimento: 5°C.minuto⁻¹) e é mantida a 400°C durante 2h. O reator é posteriormente resfriado até a rt sob He (vazão: 100 ml.min⁻¹) e o catalisador sulfetado (Pt-S/C) é armazenado sob Argônio. Durante o processo de pré-sulfetação, o gás que escoar pela saída do reator de tubo em U de quartzo é borbulhado através de uma solução de branqueamento para resfriar o H₂S em uma capela de desprendimento de fumos.

Preparação de Au-S/NiO. O suporte de NiO (6 g, 80 mmoles) é adicionado em 600 ml de solução aquosa de HAuCl₄ (0,86 g, 2,52 mmoles) e uréia (15,12 g, 252 mmoles). A suspensão é agitada vigorosamente a 80°C durante 4h resultando na alteração do pH da solução do pH 2 para o pH 8. A mistura de HAuCl₄ e NiO é recuperada por centrifugação (a 15.000 g durante 10 minutos), recolocada em suspensão em 600 ml de água, e é então centrifugada outra vez. Esta lavagem com água seguida por centrifugação é repetida 4x. A mistura lavada de HAuCl₄ e NiO é secada sob vácuo a 100°C durante 2h e é transferida para um reator de tubo em U de quartzo em uma fornalha de temperatura programável e é aquecida da rt até 100°C (velocidade de aquecimento: 2°C.min⁻¹) sob He (vazão: 80 ml.min⁻¹). O gás é então trocado para H₂/H₂S (10:1) (vazão: 80 ml.min⁻¹) e a temperatura é aumentada para 300°C (velocidade de aquecimento: 2°C. min⁻¹) e é mantida a 300°C durante 2h. O reator é resfriado até a rt sob He (vazão: 100 ml.min⁻¹) e o catalisador sulfetado (HAuCl₄-S/NiO) é armazenado sob Argônio. Durante o processo de pré-sulfetação, o gás de saída do reator de tubo em U de quartzo é borbulhado através de uma solução de branqueamento para resfriar o H₂S na capela de desprendimento de fumos.

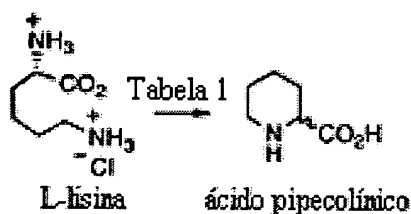
Hidredesnitrogenação catalítica de alfa-amino-epsilon-caprolactama. Alfa-amino-epsilon-caprolactama (1,28 g, 10 mmoles), THF (100 ml) e 16,3% em peso de Pt-S/C (0,8 mmoles) sob Argônio, são adicionadas na câmara de reação de um reator de alta pressão Parr e o vaso é instalado. A câmara de reação é varrida durante 10 minutos com Argônio e então é pressurizada com H₂/H₂S (5:1) a 100 psi (689 kPa). A válvula de saída da câmara de reação é então aberta para a atmosfera. Este processo é repetido duas vezes mais. Depois da repressurização do vaso de reação com H₂/H₂S (5:1) a 100 psi (689 kPa), a temperatura do vaso de reação agitado é aumentada para 250°C, o que resulta em uma pressão de reação de 650 psi (4482 kPa). o vaso de reação agitado é mantido a 250°C durante 8h. Após resfriamento até a rt, o vaso de reação pressurizado em atmosfera de H₂/H₂S tem suspiro através de uma solução de branqueamento em uma capela de desprendimento de fumos. Depois da filtração, a solução de reação é concentrada, e o resíduo é dissolvido em EtOAc. A solução de EtOAc é extraída com água, seguido por agitação da camada aquosa com carvão ativo. A filtração e a concentração produzem caprolactama bruta.

Conversão direta de L-lisina em caprolactama. Cloridrato de L-lisina (1,83 g, 10 mmoles), NaOH (0,4 g, 10 mmoles), EtOH (100 ml) e 16% em peso de Pt-S/C (0,12 g, 0,1 mmoles) sob Argônio, são adicionados na câmara de reação de um reator de alta pressão Parr e o vaso é instalado. A câmara de reação é varrida durante 10 minutos com Argônio e então é pressurizada com H₂/H₂S (10:1) até 100 psi (689 kPa). A válvula de saída da câmara de reação é então aberta para a atmosfera. Este processo é repetido duas vezes mais. Depois da repressurização do vaso de reação com H₂/H₂S (10:1) até 150 psi (1034 kPa), a temperatura do vaso de reação agitado é aumentada para 250°C, o que resulta em uma pressão de reação de 600 psi (4137 kPa). O vaso de reação agitado é mantido a 250°C durante 8h. Após o resfriamento até a rt, o vaso de reação pressurizado em atmosfera de H₂/H₂S

(10:1) tem suspiro através de uma solução de branqueamento em uma capela de desprendimento de fumos. Depois da filtração, a solução de reação é concentrada para produzir caprolactama bruta.

Exemplo 1. Hidrodesnitrogenação de L-lisina em ácido pipercolínico.

5 A hidrodesnitrogenação de L-lisina é executada em água, utilizando-se como um catalisador: Ni Raney, Ru sobre C, ou Pd sobre C, sob pressões diferentes de água. Apesar de esperar-se que o ácido 6-aminocapróico fosse formado, descobriu-se que a hidrodesnitrogenação catalítica produz ácido pipercolínico e nenhum ácido 6-aminocapróico
10 detectável de acordo com a seguinte reação:



Os resultados são mostrados na Tabela 1.

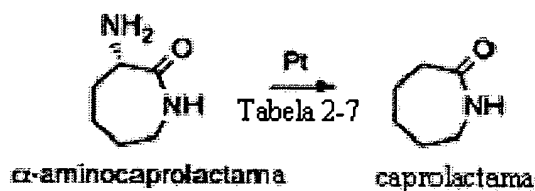
Tabela 1. Hidrodesnitrogenação de L-lisina em água

Entrada	Catalisador	Temperatura (° C)	H ₂ (psi)	Tempo de reação (h)	Rendimento %
1	Ni Raney	200	100	8	33
2	Ni Raney	200	1000	8	65
3	Ru sobre C ¹	200	100	8	65
4	Ru sobre C ¹	200	1000	8	18
5	Pd sobre C ¹	200	100	8	43
6	Pt sobre C ¹	200	100	8	0

15 Isto mostra que os catalisadores de hidrodesnitrogenação de metal de transição podem ser usados para a conversão de lisina em ácido pipercolínico em uma reação de um só vaso com rendimentos relativamente elevados.

Exemplo 2. Hidrodesnitrogenação de ACL em caprolactama

20 A hidrodesnitrogenação de alfa-amino-caprolactama (ACL) é tentada, utilizando-se uma variedade de catalisadores e condições de acordo com a seguinte reação



As tentativas iniciais são focadas na hidrodessnitrogenação em tetra-hidrofurano (THF) catalisada por Pt sobre C contra Pt pré-sulfetado sobre C ou o uso de H₂ contra atmosfera de H₂/H₂S (Tabela 2). É observado um aumento no rendimento de caprolactama quando a Pt é pré-sulfetada (entrada 3 contra a entrada 1, Tabela 2) e quando é utilizada uma atmosfera de H₂/H₂S (entrada 2 contra entrada 1, entrada 4 contra entrada 3, Tabela 2). A combinação da pré-sulfetação do catalisador e de uma atmosfera de H₂/H₂S produz o rendimento mais elevado de caprolactama produzida a partir de alfa-amino caprolactama (entrada 4, Tabela 2).

10 Tabela 2. Sulfetação de Pt

Entrada	Catalisador (8% em moles)	Temperatura (° C)	H ₂ /H ₂ S (psi/psi)	Tempo de reação (h)	Rendimento %
1	Pt/C	250	100/0	8	19
2	Pt/C	250	80/20	8	24
3	Pt-S/C	250	100/0	8	34
4	Pt-S/C	250	80/20	8	65

O uso de Pt sulfetada sobre C e (Pt-S/C) como o catalisador, temperatura, e tempo de reação são mantidos constantes enquanto a atmosfera de H₂/H₂S é variada (Tabela 3). Uma atmosfera inicial de 80 psi/20 psi (552/138 kPa) ; H₂/H₂S é determinada (entrada 3, tabela 3) como sendo a melhor mistura.

15 Tabela 3. Atmosfera de H₂/H₂S, Pt-S/C

Entrada	Catalisador (8% em moles)	Temperatura (° C)	H ₂ /H ₂ S (psi/psi)	Tempo de reação (h)	Rendimento %
1	Pt-S/C	250	95/5	8	58
2	Pt-S/C	250	90/10	8	60
3	Pt-S/C	250	80/20	8	65
4	Pt-S/C	250	60/40	8	52

O catalisador de Pt pré-sulfetado, o tempo de reação, e a atmosfera de H₂/H₂S são mantidos constantes enquanto a temperatura é variada (Tabela 4). Isto leva a 250°C (entrada 3, Tabela 4) usada como a temperatura de reação de rotina de hidrodesnitrogenação.

5 Tabela 4. Temperatura, Pt-S/C

Entrada	Catalisador (8% em moles)	Temperatura (° C)	H ₂ /H ₂ S (psi/psi)	Tempo de reação (h)	Rendimento %
1	Pt-S/C	210	95/5	8	58
2	Pt-S/C	230	90/10	8	60
3	Pt-S/C	250	80/20	8	65
4	Pt-S/C	270	60/40	8	52
5	Pt-S/C	290	80/20	8	20

10 Antes da otimização da atmosfera inicial de H₂/H₂S e da percentagem em moles de catalisador de Pt (Pt-S/C) pré-sulfetado ser utilizado, é examinada uma faixa de solventes (Tabela 5). Não foi observada nenhuma formação de caprolactama utilizando-se acetonitrila (entrada 1, Tabela 5) como solvente. O rendimento mais elevado de caprolactama é obtido utilizando-se THF (entrada 2, Tabela 5). O uso de 2,5-dimetiltetra-hidrofurano (entrada 3, Tabela 5) resulta em uma redução de dez vezes no rendimento de caprolactama em relação ao uso de THF como solvente (entrada 3 contra a entrada 2, Tabela 5).

15 Tabela 5. Solvente, Pt-S/C¹

Entrada	Catalisador (4% em moles)	Solvente	H ₂ /H ₂ S (psi/psi)	Rendimento %
1	Pt-S/C	acetonitrila	135/15	0
2	Pt-S/C	tetra-hidrofurano	135/15	40
3	Pt-S/C	2,5-dimetiltetra-hidrofurano	135/15	4
4	Pt-S/C	cicloexano	135/15	7
5	Pt-S/C	n-hexanol	135/15	14
6	Pt-S/C	1,2-diclorobenzeno	135/15	15

¹ todas as reações foram executadas a 250°C durante 8h.

Depois de se estabelecer que o THF é o melhor solvente para a hidrodesnitrogenação, é determinada a percentagem em moles de catalisador

em relação à alfa-aminocaprolactama inicial que produziu o rendimento mais elevado de caprolactama (Tabela 6). A otimização da percentagem em moles de catalisador é completada antes da otimização da atmosfera inicial de H₂/H₂S. O rendimento da hidro-desnitrogenação aumenta quando a percentagem em moles de Pt em relação a alfa-aminocaprolactama foi aumentada de 2% em moles (entrada 1, Tabela 6) para 4% em moles (entrada 2, Tabela 6) para 8% em moles (entrada 3, Tabela 6). No entanto, os rendimentos não aumentaram depois que a percentagem em moles de Pt é aumentada de 8% em moles para 16% em moles (entrada 3 contra entrada 4, Tabela 6).

Tabela 6. Percentagem em moles de Pt¹

Entrada	Catalisador	Carga	Solvente	H ₂ /H ₂ S (psi/psi)	Rendimento %
1	Pt-S/C	2% moles	THF	135/15	33
2	Pt-S/C	4% moles	THF	135/15	40
3	Pt-S/C	8% moles	THF	135/15	44
4	Pt-S/C	16% moles	THF	135/15	43

¹ todas as reações foram executadas a 250°C durante 8h.

A reutilização do catalisador de Pt para hidro-desnitrogenações múltiplas de alfa-aminocaprolactama é também tentada (Tabela 7). Depois da hidrodessnitrogenação inicial, a Pt é recuperada. Não é utilizada nenhuma reativação ou pré-sulfetação adicional do catalisador. A hidrodessnitrogenação de alfa-aminocaprolactama é repetida quatro vezes com o catalisador reutilizado e resulta somente em uma redução modesta no rendimento do produto de caprolactama (Tabela 7).

Tabela 7: Reutilização do catalisador, Pt-S/C.

Entrada	Catalisador (8% moles)	Solvente	Temp (°C)	H ₂ /H ₂ S (psi/psi)	Rendimento %
Corrida inicial	Pt-S/C	THF	250	90/10	58
1º reutiliz.	Pt-S/C	THF	250	90/10	51
2º reutiliz.	Pt-S/C	THF	250	90/10	50
3º reutiliz.	Pt-S/C	THF	250	90/10	55
4º reutiliz.	Pt-S/C	THF	250	90/10	47

Com uma temperatura de reação, percentagem em moles de catalisador, tempo e solvente padronizados (250°C, 8% em moles, 8h, e THF), são então testados vários catalisadores: Ru sobre C (Tabela 8), Rh sobre C (Tabela 9), Pd sobre C (Tabela 10), Re sobre C (Tabela 11), Ir sobre C (Tabela 12), e Ni-Mo sobre C (Tabela 13). Mais hidrogenações em tetra-hidrofurano (THF) são catalisadas pelo metal sobre C contra o metal pré-sulfetado sobre C e o uso de H₂ contra atmosfera de H₂/H₂S (Tabela 8 - 13). Para todos os metais examinados, a execução da hidrogenação com o catalisador sob atmosfera inicial de 180 psi/20 psi (1241/138 kPa); a atmosfera de H₂/H₂S produz rendimentos mais elevados de caprolactama do que o uso de uma atmosfera estritamente de H₂. Esta tendência permanece, independentemente do catalisador ter sido pré-sulfetado. Os rendimentos mais elevados de hidrogenação (Tabela 8 - 13) são obtidos quando o catalisador é pré-sulfetado e opera sobre uma atmosfera inicial de 80 psi/20 psi (552/138 kPa); atmosfera de H₂/H₂S. No entanto, os melhores rendimentos (Tabela 8 - 13) são menores do que 65% de rendimento de caprolactama obtido utilizando-se Pt pré-sulfetada sobre C sob uma atmosfera de 80 psi/20 psi (552/138 kPa); atmosfera de H₂/H₂S.

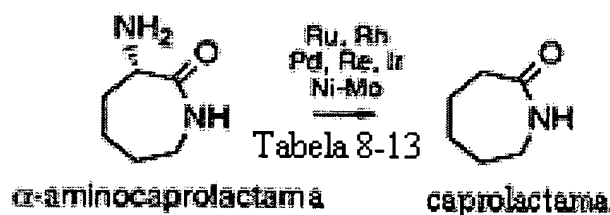


Tabela 8. Hidrogenação de Ru

Entrada	Catalisador (8% em moles)	Temperatura (° C)	H ₂ /H ₂ S (psi/psi)	Tempo de reação (h)	Rendimento %
1	Ru/C	250	100/0	8	14
2	Ru/C	250	80/20	8	35
3	Ru-S/C	250	1000/0	8	23
4	Ru-S/C	250	80/20	8	42

Tabela 9. Hidrodesnitrogenação de Rh

Entrada	Catalisador (8% em moles)	Temperatura (° C)	H ₂ /H ₂ S (psi/psi)	Tempo de reação (h)	Rendimento %
1	Rh/C	250	100/0	8	20
2	Rh/C	250	80/20	8	35
3	Rh-S/C	250	100/0	8	25
4	Rh-S/C	250	80/20	8	39

Tabela 10. Hidrodesnitrogenação de Pd

Entrada	Catalisador (8% em moles)	Temperatura (° C)	H ₂ /H ₂ S (psi/psi)	Tempo de reação (h)	Rendimento %
1	Pd/C	250	100/0	8	22
2	Pd/C	250	80/20	8	36
3	Pd-S/C	250	1000/0	8	24
4	Pd-S/C	250	80/20	8	37

Tabela 11 . Hidrodesnitrogenação de Re

Entrada	Catalisador (8% em moles)	Temperatura (° C)	H ₂ /H ₂ S (psi/psi)	Tempo de reação (h)	Rendimento %
1	Re/C	250	100/0	8	10
2	Re/C	250	80/20	8	16
3	Re-S/C	250	100/0	8	18
4	Re-S/C	250	80/20	8	26

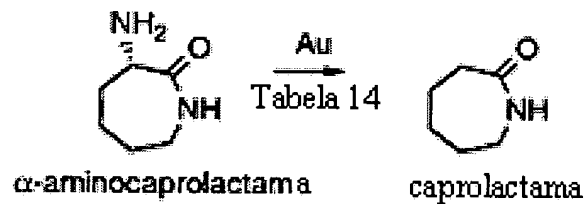
Tabela 12. Hidrodesnitrogenação de Ir

Entrada	Catalisador (8% em moles)	Temperatura (° C)	H ₂ /H ₂ S (psi/psi)	Tempo de reação (h)	Rendimento %
1	Ir/C	250	100/0	8	3
2	Ir/C	250	80/20	8	13
3	Ir-S/C	250	100/0	8	18
4	Ir-S/C	250	80/20	8	33

Tabela 13. Hidrodesnitrogenação de Ni-Mo

Entrada	Catalisador (8% em moles)	Temperatura (° C)	H ₂ /H ₂ S (psi/psi)	Tempo de reação (h)	Rendimento %
1	Ni-Mo/C	250	100/0	8	6
2	Ni-Mo/C	250	80/20	8	22
3	Ni-Mo-S/C	250	100/0	8	13
4	Ni-Mo-S/C	250	80/20	8	35

A hidrodesnitrogenação de alfa-aminocaprolactama em caprolactama por intermédio de Au sobre C foi também testada de acordo com a seguinte reação



5 Verificou-se que este catalisador produz os rendimentos mais elevados de caprolactama quando o Au foi pré-sulfetado (Au-S/C) e é executado sob uma pressão de 80 psi/20 psi (552/138 kPa); atmosfera de H₂/H₂S (entrada 1, Tabela 14). Dado o extenso exame de catalisadores de um nanopartículas de Au na literatura, foi testado o impacto de suportes

10 de hidrodesnitrogenações de catalisadores de Au. Ver, por exemplo, M.S.Chen et al., Science 306: 252 - 255 (2004); e A. Corma et al., Science 313: 332 - 334 (2006). Entre os suportes selecionados (TiO₂, Fe₂O₃, Co₂O₃, NiO, CuO, MgO), descobriu-se que o NiO era o melhor para hidro-desnitrogenações apesar de um rendimento modesto de 15%

15 (entrada 2, Tabela 14). Sem a pré-sulfetação, o Au suportado por NiO não melhora o rendimento de hidrodesnitrogenação (entrada 3 contra entrada 2, Tabela 14). A combinação da pré-sulfetação (entrada 4 contra entrada 3, Tabela 14), aumentando a temperatura da reação e reduzindo o tempo da reação (entrada 5 contra a entrada 4, Tabela 14), e alterando a

20 atmosfera inicial de H₂/H₂S (entrada 6 contra entrada 5, Tabela 14) melhora os rendimentos de hidro-desnitrogenação. O rendimento mais elevado (62%) utilizando-se Au suportado em NiO sulfetado (entrada 6,

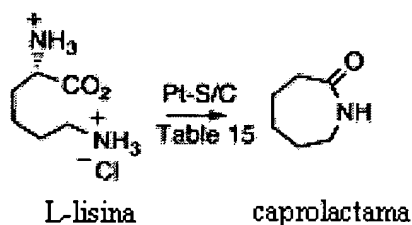
Tabela 14) é aproximadamente o mesmo que o rendimento (65%) para Pt sobre C sulfetado.

Tabela 14. Hidrodesnitrogenação com Au suportado em NiO

Entrada	Catalisador (8% em moles)	Temperatura (° C)	H ₂ /H ₂ S (psi/psi)	Tempo de reação (h)	Rendimento %
1	Au-S/C	250	89/20	8	40
2	NiO	250	80/20	8	15
3	Au/NiO	250	100/0	8	14
4	Au-S/NiO	250	80/20	8	20
5	Au-S/NiO	300	80/20	4	54
6	Au-S/NiO	300	45/	4	62

Exemplo 3. Hidrodesnitrogenação de L-lisina em caprolactama

- 5 A conversão direta de L-lisina em caprolactama é tentada (Tabela 15). Isto é testado utilizando-se Pt pré-sulfetada sobre C (1% em moles) em EtOH seco sob uma atmosfera inicial de 90 psi/10 psi (621/69 kPa) ; H₂/H₂S. Depois do aquecimento a 250°C durante 8h, descobriu-se que a L-lisina foi convertida em caprolactama com 15% de rendimento.



10 Tabela 15. Conversão direta de L-lisina em caprolactama

Catalisador	Solvente	Temperatura (° C)	H ₂ /H ₂ S (psi/psi)	Tempo de reação (h)	Rendimento %
Pt-S/C	EtOH	250	90:10	8	15

- 15 Os exemplos e outras realizações descritas aqui são somente exemplos e não se destinam a ser limitantes da descrição e do escopo integral das composições e métodos desta tecnologia. Poderão ser feitas alterações, modificações e variações equivalentes de realizações específicas, materiais, composições e métodos, dentro do escopo da tecnologia atual com resultados substancialmente semelhantes.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar caprolactama ou um derivado da mesma, caracterizado pelo fato de compreender o contato de um reagente constituído de lisina, alfa-aminocaprolactama ou um sal dos mesmos, com um catalisador e um gás composto de gás hidrogênio, opcionalmente na presença de um solvente.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido catalisador ser composto de um catalisador de metal de transição.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato do referido catalisador de metal de transição ser composto de Pt, Au, Pd, Rh, Re, Ru, Ir, Ni, ou Mo.
4. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato do referido catalisador ser composto de um catalisador de metal de transição sulfetado.
5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato do referido catalisador de metal de transição sulfetado ser composto de Pt, Au, Pd, Rh, Re, Ru, Ir, Ni, ou Mo sulfetados.
6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido catalisador ser fornecido sobre um material de suporte.
7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato do referido material de suporte ser composto de carbono, SiO₂, Al₂O₃, TiO₃, TiO₂, ZrO₂, aluminossilicatos, sílica-titânia, titânia-alumina, ou NiO.
8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido contato ser conduzido na presença de um solvente, e o referido solvente ser composto de tetra-hidrofurano ou etanol.
9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido gás ser ainda composto de H₂S.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato do referido gás ser composto de cerca de 5 a cerca de 50% em volume do referido H₂S.

5 11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido contato com o referido gás ser em uma temperatura de cerca de 50 a cerca de 3000 psi (345 a 20684 kPa) no início do referido processo.

10 12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do contato ser conduzido em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 300°C.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato da referida temperatura ser de cerca de 250°C a cerca de 300°C.

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido contato ser executado durante cerca de 0,1 a cerca de 8h.

15 15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da referida lisina ser L-lisina.

16. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido reagente ser composto de lisina e o referido solvente ser composto de etanol.

20 17. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido processo ser ainda composto do isolamento da referida caprolactama produzida pelo mesmo.

25 18. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido processo ser ainda composto da preparação de um derivado da referida caprolactama produzida pelo mesmo.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato do referido derivado de caprolactama ser um polímero de poliamida, um agente farmacêutico, ou um composto a candidato farmacêutico.

20. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato do referido processo ser conduzido em uma só etapa.

21. Processo para preparar ácido pipecolínico, caracterizado pelo fato de compreender a etapa de contato de um reagente constituído de lisina com um catalisador, e um gás constituído de gás hidrogênio, na
5 presença de um solvente constituído de água.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato do referido catalisador ser composto de um catalisador de metal de transição.

23. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado
10 pelo fato do referido catalisador ser composto de Pt, Au, Pd, Rh, Re, Ru, Ir, Ni, ou Mo.

24. Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato do referido catalisador ser composto de um catalisador de Pd, Ru, ou de Ni Raney.

15 25. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato do referido catalisador ser fornecido sobre um material de suporte que é composto de carbono, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, aluminosilicatos, silica-titânia, ou titânia-alumina.

20 26. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato do referido gás ser composto ainda de H₂S.

27. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato do referido contato com o referido gás estar em uma pressão de cerca de 100 a cerca de 3000 psi (689 a 20684 kPa) no início do referido processo.

25 28. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato do contato ser conduzido em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 300°C.

29. Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato da referida temperatura ser em torno de 200°C.

30. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato do referido contato ser executado durante cerca de 0,1 a cerca de 8h.

31. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato da referida lisina ser L-lisina.

5 32. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato do referido processo ser ainda composto do isolamento do referido ácido pipecolínico produzido pelo mesmo.

10 33. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato do referido processo ser ainda composto da preparação de um derivado do referido ácido pipecolínico produzido pelo mesmo.

34. Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato do derivado ser um agente farmacêutico ou um composto candidato farmacêutico.

15 35. Caprolactama ou um derivado da mesma, caracterizada pelo fato de ser produzida a partir de lisina através de um método como definido na reivindicação 1.

36. Ácido pipecolínico ou um derivado do mesmo, caracterizado pelo fato de ser produzido por um método como definido na reivindicação 21.

20 37. Processo para preparar caprolactama, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) aquecimento de um reagente composto de lisina ou de um sal da mesma até uma temperatura de cerca de 50°C a 300°C, opcionalmente, na presença de um primeiro catalisador para a produção de um primeiro produto da reação que é composto de alfa-aminocaprolactama;

(b) o contato do referido primeiro produto de reação com um gás composto de hidrogênio e um segundo catalisador para a produção de um segundo produto de reação que é composto de caprolactama;

(c) a recuperação de caprolactama do segundo produto de

reação para a produção de uma caprolactama recuperada.

38. Processo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato do referido aquecimento ser conduzido na presença do referido primeiro catalisador.

5 39. Processo de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato do referido primeiro catalisador ser o mesmo que o referido segundo catalisador.

10 40. Processo de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato do referido catalisador ser composto de um catalisador de metal de transição.

41. Processo de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato do referido catalisador de metal de transição ser composto de Pt, Au, Pd, Rh, Re, Ru, Ir, Ni, ou Mo.

15 42. Processo de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato do referido catalisador ser composto de um catalisador de metal de transição sulfetado.

43. Processo de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato do referido catalisador de metal de transição sulfetado compreender Pt, Au, Pd, Rh, Re, Ru, Ir, Ni, ou Mo sulfetados.

20 44. Processo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato do referido catalisador ser fornecido sobre um material de suporte.

45. Processo de acordo com a reivindicação 44, caracterizado pelo fato do referido material de suporte ser composto de carbono, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, aluminosilicatos, sílica-titânia, titânia-alumina, ou NiO.

25 46. Processo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato do aquecimento ser conduzido na presença de um solvente.

47. Processo de acordo com a reivindicação 46, caracterizado pelo fato do referido solvente ser composto de tetra-hidrofurano ou etanol.

48. Processo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado

pelo fato do referido gás ser ainda composto de H₂S.

49. Processo de acordo com a reivindicação 48, caracterizado pelo fato do referido gás ser composto de cerca de 5 a cerca de 50% em volume do referido H₂S.

5 50. Processo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato do referido contato com o referido gás ser em uma pressão de cerca de 50 a cerca de 3000 psi (345 a 20684 kPa) no início da referida etapa de contato.

10 51. Processo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato do referido contato ser conduzido em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 300°C.

52. Processo de acordo com a reivindicação 51, caracterizado pelo fato da referida temperatura ser de cerca de 250°C a cerca de 300°C.

15 53. Processo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato da referida reação ser executada durante cerca de 0,1 a cerca de 8h.

54. Processo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato da alfa-aminocaprolactama ser alfa-L-aminocaprolactama.

20 55. Processo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato do referido processo ser ainda composto do isolamento da caprolactama produzida pelo mesmo.

56. Processo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato do referido processo ser ainda composto da preparação de um derivado de caprolactama produzida pelo mesmo.

25 57. Processo de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo fato do derivado de caprolactama ser um polímero de poliamida, um agente farmacêutico, ou um composto candidato farmacêutico.

RESUMO

“PROCESSOS PARA PREPARAR CAPROLACTAMA OU UM
DERIVADO DA MESMA E ÁCIDO PIPECOLÍNICO, CAPROLACTAMA
OU UM DERIVADO DA MESMA, E, ÁCIDO PIPECOLÍNICO OU UM
5 DERIVADO DO MESMO”

Processos para preparar caprolactama, ácido pipecolínico, e
seus derivados, a partir de lisina ou materiais de partida de alfa-amino-
epsilon-caprolactama, e produtos produzidos a partir dos mesmos. Um
processo para preparar caprolactama ou um derivado da mesma, o processo
10 sendo composto do contato de um reagente composto de lisina ou alfa-amino-
caprolactama com um catalisador e um gás composto de hidrogênio gasoso,
na presença de um solvente. O catalisador poderá ser fornecido sobre um
material suporte, como um metal de transição.