



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁷ : B01J 38/12, C07D 201/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 00/04994 (43) Date de publication internationale: 3 février 2000 (03.02.00)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01729 (22) Date de dépôt international: 15 juillet 1999 (15.07.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/09528 22 juillet 1998 (22.07.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BRUNELLE, Jean-Pierre [FR/FR]; 6, allée des Noireaux, F-78290 Croissy-sur-Seine (FR). NEDEZ, Christophe [FR/FR]; 8, rue Maurice Fournier, F-30340 Salindres (FR). (74) Mandataire: ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.I.T - Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: BR, BY, CA, CN, CZ, ID, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR REACTIVATING A CATALYST FOR CYCLIZING HYDROLYSIS OF AN AMINONITRILE INTO A LACTAM AND USE OF THE REGENERATED CATALYST FOR MAKING LACTAMS (54) Titre: PROCEDE DE REGENERATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROLYSE CYCLISANTE D'UN AMINONITRILE EN LACTAME ET ULITISATION DU CATALYSEUR REGENERE POUR LA FABRICATION DE LACTAMES (57) Abstract The invention concerns a method for reactivating a catalyst for cyclizing hydrolysis of an aminonitrile for making lactams. More particularly, it concerns the reactivation of solid catalysts used in processes for producing lactams by cyclizing hydrolysis of aminonitriles. Said reactivating method consists in treating the spent catalyst at a temperature ranging between 300 °C and 600 °C with an oxidizing atmosphere. (57) Abrégé La présente invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrolyse cyclisante d'un aminonitrile pour la fabrication de lactames. Elle se rapporte plus particulièrement à la régénération des catalyseurs solides utilisés dans les procédés de production de lactames par hydrolyse cyclisante d'aminonitriles. Ce procédé de régénération consiste à traiter le catalyseur usé ou en fin de cycle, à une température comprise entre 300 °C et 600 °C par une atmosphère oxydante.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**PROCEDE DE REGENERATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROLYSE CYCLISANTE
D'UN AMINONITRILE EN LACTAME ET UTILISATION DU CATALYSEUR REGENERE
POUR LA FABRICATION DE LACTAMES**

5 La présente invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrolyse cyclisante d'un aminonitrile pour la fabrication de lactames.

Elle se rapporte plus particulièrement à la régénération des catalyseurs solides utilisés dans les procédés de production de lactames par hydrolyse cyclisante d'aminonitriles.

10 En effet, les lactames, tels que l' ϵ -caprolactame, sont des composés de base pour la fabrication de nombreux produits et plus particulièrement pour la production de polyamides, tels que le PA 6 et ses copolymères.

Parmi les différents procédés connus de synthèse des lactames, un des procédés est l'hydrolyse cyclisante de l'aminonitrile correspondant, plus particulièrement de
15 l'aminonitrile aliphatique non ramifié correspondant, en présence d'eau, et d'un catalyseur.

Les catalyseurs utilisés dans ces procédés peuvent être classés en plusieurs catégories : les catalyseurs solides massiques tels que les oxydes de métaux décrits dans la demande de brevet WO 98/0669, les catalyseurs comprenant une porosité tels
20 que la silice décrite dans le brevet US 4,628,085 ou plus particulièrement les alumines activées décrites dans le brevet US 2,357,484 et les alumines poreuses décrites dans la demande de brevet internationale WO 96/22974, par exemple.

Dans les procédés d'hydrolyse cyclisante des aminonitriles en lactames et plus particulièrement de l'aminocapronitrile en ϵ -caprolactame, le brevet US5646277
25 précise que la réalisation en phase vapeur de cette réaction est difficile à mettre en œuvre notamment à une échelle industrielle car l'activité de ceux-ci est instable.

Pour éviter ces problèmes, ce document préconise de réaliser la réaction d'hydrolyse cyclisante en phase liquide en présence ou non d'un solvant.

Les documents cités précédemment décrivent l'utilisation d'une catalyse
30 hétérogène par des catalyseurs solides tels que les alumines, les silices ou des oxydes métalliques pour la réaction d'hydrolyse cyclisante en phase vapeur d'un aminonitrile. La durée de cycle et l'instabilité de ces catalyseurs ne sont pas évoquées dans ces documents car les essais divulgués correspondent uniquement à des durées de réaction de quelques heures.

35 La Demanderesse s'est aperçue par des essais de longue durée, c'est-à-dire supérieure à 200 heures, que les catalyseurs solides cités précédemment, et notamment certaines alumines présentent une baisse d'activité catalytique plus ou moins rapide.

Pour permettre d'améliorer l'économie du procédé de fabrication des lactames, et plus généralement l'économie des procédés utilisant un catalyseur, la régénération des catalyseurs usés est une solution possible.

5 Toutefois, les procédés de régénération sont nombreux et souvent pour un même type de catalyseur, différents selon la réaction catalysée. En outre, selon la nature de la réaction catalysée, la régénération du catalyseur peut être possible ou impossible.

En effet, les causes de désactivation des catalyseurs sont multiples et ne sont pas prévisibles. Par ailleurs, il n'est également pas prévisible qu'un traitement du catalyseur pour améliorer certaines de ces propriétés régénère également l'activité catalytique de
10 celui-ci au moins à un niveau acceptable.

Dans le cas d'une réaction d'hydrolyse cyclisante d'un aminonitrile, aucun document ne décrit la possibilité de régénérer les catalyseurs en fin de cycle.

Un des buts de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en proposant un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrolyse cyclisante
15 d'aminonitrile en lactame.

A cet effet, l'invention propose un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrolyse cyclisante d'aminonitrile en lactame, ledit catalyseur étant un solide, et plus généralement un oxyde simple ou mixte, poreux ou non. Ce catalyseur peut être également constitué par un support poreux sur lequel sont adsorbés ou déposés des
20 éléments catalytiquement actifs.

Ce procédé de régénération consiste à traiter le catalyseur usé ou en fin de cycle, à une température comprise entre 300°C et 600°C par une atmosphère oxydante.

Les caractéristiques générales de la réaction d'hydrolyse cyclisante d'aminonitriles sont décrites ci-après.

25 Par composé aminonitrile, il faut comprendre les composés de formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

R représente un radical aliphatique, cycloaliphatique, arylaliphatique substitué ou
30 non comprenant de 3 à 12 atomes de carbone.

A titre d'exemple, on peut citer les aminonitriles aliphatiques, avantageusement les ω -aminonitriles aliphatiques tels que ω -aminovaléronitrile, ω -aminocapronitrile, ω -aminooctanitrile, ω -aminononanitrile, ω -aminodécanitrile, ω -aminodécanonitrile, ω -aminododécanonitrile, méthyl-aminovaléronitrile.

35 Le composé préféré et le plus important est l'aminocapronitrile qui conduit à l' ϵ -caprolactame. Ce dernier composé est le monomère du polyamide 6 utilisé pour la fabrication de différents articles tels que pièces moulées, fils, fibres, filaments, câbles ou films.

L'invention s'applique de manière préférentielle aux catalyseurs solides utilisés notamment dans les réactions d'hydrolyse cyclisante en phase vapeur.

5 Ainsi, 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 économiques.

La réaction d'hydrolyse cyclisante peut être réalisée en phase liquide ou vapeur.

10 Ainsi, dans un mode de réalisation, les réactifs aminonitrile et eau sont engagés à l'état liquide sous pression éventuellement en présence d'un solvant comme décrit dans les brevets US5646277, WO95/14665, WO96/00722.

L'aminonitrile et l'eau peuvent être engagés sous forme de leurs mélanges à l'état de vapeurs.

15 Dans ce cas, les réactifs sont maintenus à l'état de vapeur dans le réacteur chargé avec une quantité déterminée de catalyseur..

Le volume libre du réacteur peut être occupé par un solide inerte tel que, par exemple, du quartz, afin de favoriser la vaporisation et la dispersion des réactifs.

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

20 La température à laquelle est mis en œuvre 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.

25 Le temps de contact entre l'aminonitrile et le catalyseur n'est pas critique. Il peut varier notamment selon l'appareillage utilisé. 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 œuvre le procédé sous une pression de 0,1 à 20 bar.

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

Ces conditions de mise en œuvre de la réaction d'hydrolyse cyclisante sont données uniquement à titre indicatif.

35 En effet, le procédé de régénération de l'invention s'applique également aux catalyseurs utilisés dans des réactions d'hydrolyse cyclisante mises en œuvre dans des conditions différentes, notamment pour ceux utilisés quand la réaction est réalisée en

phase liquide en présence ou non d'un solvant, ou ceux mis en oeuvre dans les procédés en phase vapeur.

Les catalyseurs qui peuvent être régénérés par le procédé de l'invention sont plus particulièrement les oxydes minéraux présentant une porosité élevée et plus
5 avantageusement les oxydes présentant une macro porosité, c'est à dire dont au moins une partie du volume poreux correspond à des pores de diamètre supérieur à 500Å. Le volume poreux correspondant à la macro porosité est avantageusement supérieur à 5 ml/100g. Ces caractéristiques de volume poreux et porosité concernent les catalyseurs
neufs et les catalyseurs régénérés par le procédé de l'invention. En effet, un des
10 résultats importants du procédé de l'invention est la régénération de la surface spécifique et de la distribution du volume poreux pour récupérer sensiblement les caractéristiques du catalyseur neuf.

Comme oxydes convenables, on peut citer les oxydes simples ou mixtes des éléments suivants : le silicium, le titane, le zirconium, le vanadium, le niobium, le tantale,
15 le tungstène, le molybdène, le fer, les terres rares, l'aluminium

Ainsi, le procédé de l'invention s'applique notamment aux catalyseurs à base d'alumines décrites dans la demande de brevet WO 96/22974, et à de telles alumines comprenant au moins un autre oxyde simple ou mixte d'éléments adsorbé ou supporté par l'alumine.

20 Parmi les alumines convenables pour la catalyse de la réaction d'hydrolyse cyclisante d'aminonitriles, le procédé de régénération de l'invention s'applique plus particulièrement et avantageusement aux alumines présentant soit une surface spécifique supérieure à 10 m²/g et un volume poreux total supérieur ou égal à 10 ml/100 g, le volume poreux correspondant aux pores de diamètre supérieur à 500Å
25 étant supérieur ou égal à 10 ml/100 g, soit une surface supérieure à 50 m²/g, un volume poreux total supérieur ou égal à 20ml/100g et un volume poreux correspondant aux pores de diamètre supérieur à 70Å supérieur ou égal à 20 ml/100g, ou une surface spécifique supérieure à 50 m²/g, un volume poreux total supérieur ou égal à 15 ml/100g et un volume poreux correspondant aux pores de diamètre supérieur à 200 Å supérieur
30 ou égal à 15ml/100g, de préférence supérieur ou égal à 20ml/100g.

De telles alumines sont décrites dans la demande de brevet WO 96/22974.

Comme indiqué précédemment, ces alumines peuvent également comprendre des oxydes d'éléments déposés ou adsorbés à la surface des pores pour doper l'activité catalytique. Les oxydes métalliques peuvent être notamment des oxydes d'éléments
35 compris dans la liste le silicium, le titane, le zirconium, le vanadium, le niobium, le tantale, le tungstène, le molybdène, le phosphore, le bore, le fer, les alcalins, les alcalino-terreux, les terres rares.

Le procédé de régénération de l'invention peut également s'appliquer à des catalyseurs à base d'oxydes simples ou mixtes métalliques du type catalyseur massique comme ceux décrits dans la demande de brevet WO98/0669.

Le procédé de régénération des catalyseurs d'hydrolyse cyclisante d'aminonitriles
5 consiste, dans une caractéristique préférentielle de l'invention à utiliser comme atmosphère oxydante un mélange de gaz contenant au moins 0,2 % en volume d'oxygène. Avantageusement ce mélange est soit un mélange air/gaz inerte ou oxygène/gaz inerte.

Par gaz inerte, il faut comprendre des gaz qui n'ont pas d'action oxydante ou
10 réductrice tel que l'azote, les gaz rares, le gaz carbonique, la vapeur d'eau.

La teneur en oxygène dans le gaz de traitement est avantageusement faible au début du procédé de régénération du catalyseur. Cette concentration en oxygène peut être augmentée progressivement.

Ainsi, la concentration volumique d'oxygène dans le gaz de traitement est comprise
15 de manière préférentielle entre 1% et 10% (bornes incluses), et varie au cours du procédé entre ces deux limites.

La température de traitement des catalyseurs est un critère important du procédé, car un traitement à une température élevée conduit à un catalyseur régénéré mais présentant une faible activité. Ainsi, la température de traitement est comprise selon une
20 caractéristique préférentielle de l'invention entre 370°C et 500°C, et encore plus avantageusement entre 370°C et 450°C.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le traitement oxydant des catalyseurs est réalisé avantageusement après un prétraitement par de la vapeur d'eau à une température comprise entre 200 et 500°C, de préférence entre 300 et 400°C. La
25 vapeur d'eau peut être utilisée en mélange avec un gaz vecteur tel qu'un gaz inerte comme l'azote ou de l'air dilué dans un gaz inerte.

Le procédé de régénération est réalisé, par exemple, dans le réacteur contenant le catalyseur, par passage d'un gaz oxydant tel que de l'air dilué dans un gaz inerte comme l'azote. Ce réacteur peut être quelconque et peut être avantageusement constitué par
30 les tubes remplis de catalyseur utilisés pour la réaction d'hydrolyse. Le procédé est réalisé avantageusement sous pression atmosphérique.

Selon un mode opératoire préférentiel, la concentration en oxygène est progressivement augmentée, cette augmentation étant contrôlée et asservie à l'exothermie dégagée par l'oxydation des composés à éliminer. Un autre moyen de
35 réaliser le procédé avec un gaz traitant contenant une concentration plus élevée en oxygène consiste à éliminer les calories produites par des moyens de refroidissement pour éviter un frittage du catalyseur poreux.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de lactames par hydrolyse cyclisante d'un aminonitrile en présence d'un catalyseur. Le catalyseur est soit un mélange de catalyseur neuf et de catalyseur régénéré selon le procédé de l'invention, soit un catalyseur régénéré selon le procédé de l'invention.

5

~~D'autres détails, avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.~~

Exemple 1

10 Une alumine de surface spécifique égale à 139 m²/g présente un volume poreux total de 117 ml/100g, avec des volumes poreux représentés par les pores dont le diamètre est supérieur à 70Å et à 500Å respectivement de 116 ml/100g et de 50 ml/100g.

Cette alumine est utilisée dans une réaction d'hydrolyse cyclisante d'un aminocapronitrile selon des conditions opératoires décrites ci-dessous :

15

Dans un réacteur cylindrique de 40 mm de diamètre et de hauteur égale à 1 m, 166,5g de catalyseur sont chargés et répartis dans le réacteur de la manière suivante :

- dans un premier tronçon de réacteur 66,7g de catalyseur sont mélangés avec 845 g de billes de verre

20

- 100g de catalyseur pur dans un second tronçon du réacteur

De l'eau et de l'aminocapronitrile sont injectés selon des débits massiques égaux respectivement à 129 g/h et 200 g/h.

Le réacteur est maintenu à une température de 300°C.

25 Le taux de transformation initial de l'aminocapronitrile est de 99,5 % , la sélectivité initiale en caprolactame étant supérieure à 99 %.

L'essai est arrêté après un fonctionnement de 800 heures.

Le taux de transformation de l'aminocapronitrile est de alors de 96,5%, la sélectivité en caprolactame étant supérieure à 99%.

30 L'alumine récupérée présente une surface spécifique (80 m²/g) et un volume poreux (88,5 ml/100g) diminués.

Cette alumine est soumise à un traitement de régénération selon l'invention. Pour cela, l'alumine est soumise à un flux gazeux d'azote contenant 2% en volume d'oxygène selon un débit de 1,5l/min et un temps de contact de 20s. La température est augmentée de 100°C par heure jusqu'à 300°C puis de 10°C par heure jusqu'à la température finale de traitement. Le taux d'oxygène contenu dans l'azote est progressivement augmenté de 2 à 7%. Le catalyseur sous flux gazeux est maintenu pendant 16 heures à la température finale de 460°C.

35

L'alumine régénérée présente une surface spécifique de 134m²/g et un volume poreux total de 109 ml/100g.

Exemple 2

5 Cette alumine régénérée est utilisée dans une réaction d'hydrolyse cyclisante de l'aminocapronitrile dans des conditions identiques à celles décrites dans l'exemple 1.

Le taux de transformation initial de l'aminocapronitrile lors du 2ème cycle est de 99,4%, la sélectivité en caprolactame étant supérieure à 99%.

Après 500 heures de fonctionnement, le taux de transformation de
10 l'aminocapronitrile est de 96,3%, la sélectivité en caprolactame étant toujours supérieure à 99%.

Ces résultats comparables à ceux obtenus avec le catalyseur neuf lors du 1er cycle démontrent l'efficacité du procédé de régénération de l'invention.

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrolyse cyclisante d'aminonitrile en lactame, ledit catalyseur étant un oxyde solide, caractérisé en ce que le catalyseur est
5 traité à une température comprise entre 300°C et 600°C sous une atmosphère oxydante.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'atmosphère oxydante comprend au moins 0,2 % en volume d'oxygène.

10 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'atmosphère oxydante est un mélange air/gaz inerte, ou oxygène / gaz inerte.

4 - Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le gaz inerte est choisi dans le groupe comprenant l'azote, les gaz rares, le gaz carbonique, la vapeur
15 d'eau.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la concentration en oxygène dans l'atmosphère oxydante est augmentée progressivement pendant le traitement du catalyseur.
20

6 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que la concentration en oxygène dans l'atmosphère oxydante est comprise entre 1% et 10% en volume.

25 7 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de traitement est comprise entre 370°C et 500°C, avantageusement entre 370°C et 450°C.

8 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le
30 catalyseur est un oxyde simple ou mixte d'éléments sous forme massique.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un oxyde minéral simple ou mixte d'au moins un élément présentant au moins un volume poreux correspondant à des pores de diamètre supérieur
35 à 500Å.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'élément ou les éléments sont choisis dans la liste comprenant le silicium, le titane, le zirconium, le vanadium, le niobium, le tantale, le tungstène, le molybdène, le fer, les terres rares, l'aluminium.

5

11 - Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que l'oxyde minéral est l'alumine.

12 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le catalyseur neuf présente soit une surface spécifique supérieure à 10 m²/g et un volume poreux total supérieur ou égal à 10 ml/100 g, le volume poreux correspondant aux pores de diamètre supérieur à 500Å étant supérieur ou égal à 10 ml/100 g, soit une surface supérieure à 50 m²/g, un volume poreux total supérieur ou égal à 20ml/100g et un volume poreux correspondant aux pores de diamètre supérieur à 70Å supérieur ou égal à 20 ml/100g, ou une surface spécifique supérieure à 50 m²/g, un volume poreux total supérieur ou égal à 15 ml/100g et un volume poreux correspondant aux pores de diamètre supérieur à 200 Å supérieur ou égal à 15ml/100g.

15

13 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que l'oxyde minéral poreux comprend au moins un oxyde simple ou mixte d'éléments adsorbés ou déposés à la surface des pores, les éléments étant choisis dans le groupe comprenant le silicium, le titane, le zirconium, le vanadium, le niobium, le tantale, le tungstène, le molybdène, le phosphore, le bore, le fer, les alcalins, les alcalino-terreux, les terres rares.

25

14 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, préalablement au traitement par une atmosphère oxydante, le catalyseur à régénérer est soumis à un traitement par de la vapeur d'eau, éventuellement en mélange avec un gaz vecteur choisi dans le groupe comprenant les gaz inertes ou de l'air dilué par un gaz inerte, à une température comprise entre 200°C et 500°C.

30

15 - Procédé de fabrication de lactames par hydrolyse cyclisante d'un aminonitrile en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que le catalyseur est un catalyseur régénéré selon le procédé selon l'une des revendications 1 à 14, ou un mélange de catalyseurs régénéré et neuf.

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J38/12 C07D201/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01J C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 26 41 429 A (BAYER AG) 16 March 1978 (1978-03-16) the whole document ----	1-15
Y	DE 21 26 007 A (BASF) 7 December 1972 (1972-12-07) the whole document ----	1-15
Y	EP 0 388 070 A (SUMITOMO CHEMICAL CO ;KOEI CHEMICAL CO (JP)) 19 September 1990 (1990-09-19) claims ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
° Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 14 October 1999	Date of mailing of the international search report 22/10/1999	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Chouly, J	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 92/01729

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 78, no. 22, 4 June 1973 (1973-06-04) Columbus, Ohio, US; abstract no. 140908, FUJITA Y. ET AL.: "Reactivation of spent titanium dioxide-copper used in caprolactam synthesis" XP002099193 abstract & JP 47 033081 A (TEIJIN LTD.) ---	1-15
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 79, no. 22, 3 December 1973 (1973-12-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 129705, FUJITA Y. ET AL.: "Reactivation of supported copper catalysts" XP002099194 abstract & JP 47 033087 A (TEIJIN LTD.) ---	1-15
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 26, 30 June 1975 (1975-06-30) Columbus, Ohio, US; abstract no. 175830, FUJITA Y. ET AL.: "Activation of catalysts" XP002099195 abstract & JP 49 043474 A (TEIJIN LTD.) ---	1-15
A	EP 0 604 689 A (LIGHT OIL UTILIZATION RES ASS) 6 July 1994 (1994-07-06) claims ---	1-14
A	US 5 646 277 A (FUCHS EBERHARD ET AL) 8 July 1997 (1997-07-08) cited in the application the whole document ---	15
A	WO 96 22974 A (RHONE POULENC FIBRES ;COTTING MARIE CHRISTINE (FR); LAURENT GILBER) 1 August 1996 (1996-08-01) cited in the application claims ---	15
A	US 4 628 085 A (MARES FRANK ET AL) 9 December 1986 (1986-12-09) cited in the application claims ---	15
A	US 2 357 484 A (ELMORE L.M.) 5 September 1944 (1944-09-05) cited in the application claims -----	15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01729

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2641429 A	16-03-1978	BE 858712 A BR 7706140 A DD 133041 A ES 462354 A FR 2364687 A GB 1535700 A JP 53035691 A NL 7710037 A US 4155876 A	15-03-1978 20-06-1978 29-11-1978 16-06-1978 14-04-1978 13-12-1978 03-04-1978 17-03-1978 22-05-1979
DE 2126007 A	07-12-1972	BE 783529 A NL 7206748 A	16-11-1972 28-11-1972
EP 0388070 A	19-09-1990	JP 1958548 C JP 3207454 A JP 6087981 B KR 9411892 B US 5071802 A	10-08-1995 10-09-1991 09-11-1994 27-12-1994 10-12-1991
JP 47033081 A		NONE	
JP 47033087 A		NONE	
JP 49043474 A	24-04-1974	NONE	
EP 0604689 A	06-07-1994	AU 656048 B JP 5015784 A US 5306682 A AU 3037792 A DE 69217498 D DE 69217498 T	19-01-1995 26-01-1993 26-04-1994 07-07-1994 27-03-1997 07-08-1994
US 5646277 A	08-07-1997	DE 4339648 A AT 178318 T AU 1065095 A AU 678643 B AU 8143594 A BR 9408099 A BR 9408100 A CA 2176741 A CA 2176836 A CN 1139920 A CN 1141626 A CZ 9601445 A CZ 9601446 A DE 59408049 D WO 9514664 A WO 9514665 A EP 0729453 A EP 0729454 A ES 2129791 T FI 962069 A HU 74976 A JP 9505570 T JP 9505571 T NO 962021 A NZ 276096 A PL 314526 A	24-05-1995 15-04-1999 13-06-1995 05-06-1997 13-06-1995 05-08-1997 05-08-1997 01-06-1995 01-06-1995 08-01-1997 29-01-1997 14-08-1996 14-08-1996 06-05-1999 01-06-1995 01-06-1995 04-09-1996 04-09-1996 16-06-1999 15-05-1996 28-03-1997 03-06-1997 03-06-1997 15-05-1996 26-05-1997 16-09-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/TR 99/01729

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5646277 A		PL 314527 A	16-09-1996
		SG 47102 A	20-03-1998
		SG 55170 A	21-12-1998
		US 5739324 A	14-04-1998
WO 9622974 A	01-08-1996	FR 2729949 A	02-08-1996
		BR 9606939 A	23-12-1997
		CA 2211015 A	01-08-1996
		CN 1169146 A	31-12-1997
		EP 0805801 A	12-11-1997
		JP 10506123 T	16-06-1998
US 4628085 A	09-12-1986	NONE	
US 2357484 A	05-09-1944	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demr Internationale No

PCT/FR 99/01729

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01J38/12 C07D201/08		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01J C07D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DE 26 41 429 A (BAYER AG) 16 mars 1978 (1978-03-16) le document en entier ---	1-15
Y	DE 21 26 007 A (BASF) 7 décembre 1972 (1972-12-07) le document en entier ---	1-15
Y	EP 0 388 070 A (SUMITOMO CHEMICAL CO ;KOEI CHEMICAL CO (JP)) 19 septembre 1990 (1990-09-19) revendications ---	1-15
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
14 octobre 1999	22/10/1999	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Chouly, J	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No
PCT/FR 99/01729

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 78, no. 22, 4 juin 1973 (1973-06-04) Columbus, Ohio, US; abstract no. 140908, FUJITA Y. ET AL.: "Reactivation of spent titanium dioxide-copper used in caprolactam synthesis" XP002099193 abrégé & JP 47 033081 A (TEIJIN LTD.) ---	1-15
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 79, no. 22, 3 décembre 1973 (1973-12-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 129705, FUJITA Y. ET AL.: "Reactivation of supported copper catalysts" XP002099194 abrégé & JP 47 033087 A (TEIJIN LTD.) ---	1-15
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 26, 30 juin 1975 (1975-06-30) Columbus, Ohio, US; abstract no. 175830, FUJITA Y. ET AL.: "Activation of catalysts" XP002099195 abrégé & JP 49 043474 A (TEIJIN LTD.) ---	1-15
A	EP 0 604 689 A (LIGHT OIL UTILIZATION RES ASS) 6 juillet 1994 (1994-07-06) revendications ---	1-14
A	US 5 646 277 A (FUCHS EBERHARD ET AL) 8 juillet 1997 (1997-07-08) cité dans la demande le document en entier ---	15
A	WO 96 22974 A (RHONE POULENC FIBRES ;COTTING MARIE CHRISTINE (FR); LAURENT GILBER) 1 août 1996 (1996-08-01) cité dans la demande revendications ---	15
A	US 4 628 085 A (MARES FRANK ET AL) 9 décembre 1986 (1986-12-09) cité dans la demande revendications ---	15
A	US 2 357 484 A (ELMORE L.M.) 5 septembre 1944 (1944-09-05) cité dans la demande revendications -----	15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : Membres de familles de brevets

Demr Internationale No

PCT/FR 99/01729

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 2641429	A	16-03-1978	BE 858712	15-03-1978
			BR 7706140	20-06-1978
			DD 133041	29-11-1978
			ES 462354	16-06-1978
			FR 2364687	14-04-1978
			GB 1535700	13-12-1978
			JP 53035691	03-04-1978
			NL 7710037	17-03-1978
			US 4155876	22-05-1979
DE 2126007	A	07-12-1972	BE 783529	16-11-1972
			NL 7206748	28-11-1972
EP 0388070	A	19-09-1990	JP 1958548	10-08-1995
			JP 3207454	10-09-1991
			JP 6087981	09-11-1994
			KR 9411892	27-12-1994
			US 5071802	10-12-1991
JP 47033081	A		AUCUN	
JP 47033087	A		AUCUN	
JP 49043474	A	24-04-1974	AUCUN	
EP 0604689	A	06-07-1994	AU 656048	19-01-1995
			JP 5015784	26-01-1993
			US 5306682	26-04-1994
			AU 3037792	07-07-1994
			DE 69217498	27-03-1997
			DE 69217498	07-08-1994
US 5646277	A	08-07-1997	DE 4339648	24-05-1995
			AT 178318	15-04-1999
			AU 1065095	13-06-1995
			AU 678643	05-06-1997
			AU 8143594	13-06-1995
			BR 9408099	05-08-1997
			BR 9408100	05-08-1997
			CA 2176741	01-06-1995
			CA 2176836	01-06-1995
			CN 1139920	08-01-1997
			CN 1141626	29-01-1997
			CZ 9601445	14-08-1996
			CZ 9601446	14-08-1996
			DE 59408049	06-05-1999
			WO 9514664	01-06-1995
			WO 9514665	01-06-1995
			EP 0729453	04-09-1996
			EP 0729454	04-09-1996
			ES 2129791	16-06-1999
			FI 962069	15-05-1996
			HU 74976	28-03-1997
JP 9505570	03-06-1997			
JP 9505571	03-06-1997			
NO 962021	15-05-1996			
NZ 276096	26-05-1997			
PL 314526	16-09-1996			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 99/01729

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5646277 A		PL 314527 A	16-09-1996
		SG 47102 A	20-03-1998
		SG 55170 A	21-12-1998
		US 5739324 A	14-04-1998
WO 9622974 A	01-08-1996	FR 2729949 A	02-08-1996
		BR 9606939 A	23-12-1997
		CA 2211015 A	01-08-1996
		CN 1169146 A	31-12-1997
		EP 0805801 A	12-11-1997
		JP 10506123 T	16-06-1998
US 4628085 A	09-12-1986	AUCUN	
US 2357484 A	05-09-1944	AUCUN	