



(11) (21) (C) **2,138,884**  
(22) 1994/12/22  
(43) 1995/06/24  
(45) 2001/02/06

(72) Barratt, David, GB

(72) Gilbert, Laurent, FR

(73) Rhone-Poulenc Chimie, FR

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> C07D 233/10, C07D 201/08

(30) 1993/12/23 (93 15 775) FR

(54) **PROCEDE DE PREPARATION DE LACTAME**

(54) **PROCESS FOR THE PREPARATION OF LACTAME**

(57) La présente invention consiste en un procédé de préparation de lactame par réaction en phase vapeur d'un aminonitrile aliphatique avec de l'eau, en présence d'un catalyseur solide, caractérisé en ce que le catalyseur est un phosphate métallique de formule générale (II):  $(\text{PO}_4)_n \text{H}_h \text{M}_p (\text{Imp})_p$  (II) dans laquelle M représente un élément divalent, trivalent, tétravalent ou pentavalent choisi dans les groupes 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a et 5a de la classification périodique des éléments ou un mélange de plusieurs de ces éléments ou  $\text{M}=\text{O}$ , Imp représente un composé d'imprégnation basique constitué d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, ou de mélanges de plusieurs de ces métaux, associé à un contre-anion pour assurer la neutralité électrique, n représente 1, 2 ou 3, h représente 0, 1 ou 2, p représente un nombre compris entre 0 et 1/3 et correspond à un rapport molaire entre l'imprégnant Imp et l'imprégné  $(\text{PO}_4)_n \text{H}_h \text{M}$ . Les lactames aliphatiques, tels que notamment l'épsilon-caprolactame, sont des composés de base pour la préparation des polyamides (polyamide 6 à partir du caprolactame). La méthode selon l'invention est à la fois plus simple à mettre en oeuvre et plus économique que les méthodes préexistantes notamment du fait de la présence d'un catalyseur particulier.



PRECIS DE LA DIVULGATION:

La présente invention consiste en un procédé de préparation de lactame par réaction en phase vapeur d'un aminonitrile aliphatique avec de l'eau, en présence d'un catalyseur solide, caractérisé en ce que le catalyseur est un phosphate métallique de formule générale (II):



dans laquelle M représente un élément divalent, trivalent, tétravalent ou pentavalent choisi dans les groupes 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a et 5a de la classification périodique des éléments ou un mélange de plusieurs de ces éléments ou M=O, Imp représente un composé d'imprégnation basique constitué d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, ou de mélanges de plusieurs de ces métaux, associé à un contre-anion pour assurer la neutralité électrique, n représente 1, 2 ou 3, h représente 0, 1 ou 2, p représente un nombre compris entre 0 et 1/3 et correspond à un rapport molaire entre l'imprégnant Imp et l'imprégné  $(PO_4)_n H_h M$ . Les lactames aliphatiques, tels que notamment l'épsilon-caprolactame, sont des composés de base pour la préparation des polyamides (polyamide 6 à partir du caprolactame). La méthode selon l'invention est à la fois plus simple à mettre en oeuvre et plus économique que les méthodes préexistantes notamment du fait de la présence d'un catalyseur particulier.

PROCEDE DE PREPARATION DE LACTAME

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

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

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

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

Le brevet US 4 628 085 a proposé un procédé de préparation de lactames en phase vapeur, consistant à mettre en contact un aminonitrile aliphatique ou aromatique et de l'eau avec un catalyseur à base de silice, sous forme de particules sphériques ayant une surface BET supérieure à 250m<sup>2</sup>/g et un diamètre moyen de pores inférieur à  
20 20 nm, et généralement en présence d'hydrogène et d'ammoniac.

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

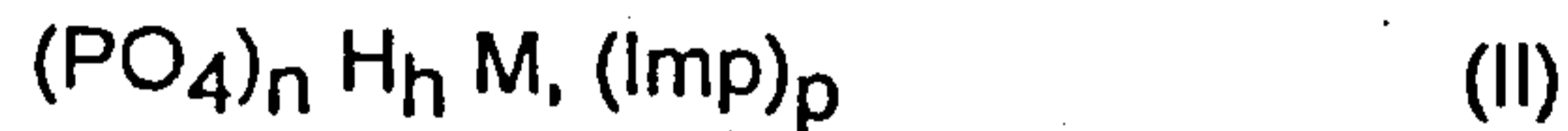
25 En outre, le procédé selon US 4 628 085 met en oeuvre un mélange réactionnel très complexe, nécessitant en fin de réaction des opérations de séparation et des recyclages qui compliquent beaucoup ledit procédé.

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

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



dans laquelle R représente un radical alkylène ayant de 3 à 12 atomes de carbone, avec de l'eau, en présence d'un catalyseur solide, caractérisé en ce que le catalyseur est un phosphate métallique de formule générale (II) :



dans laquelle :

- M représente un élément divalent, trivalent, tétravalent ou pentavalent choisi dans les groupes 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a et 5a de la classification périodique des éléments ou un mélange de plusieurs de ces éléments ou  $M=O$  (M double liaison O),

- Imp représente un composé d'imprégnation basique constitué d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, ou de mélanges de plusieurs de ces métaux, associé à un contre-anion basique pour assurer la neutralité électrique,

- n représente 1, 2 ou 3,

- h représente 0, 1 ou 2,

- p représente un nombre compris entre 0 et 1/3 et correspond à un rapport molaire entre l'imprégnant Imp et l'imprégné  $(PO_4)_n H_h M$ .

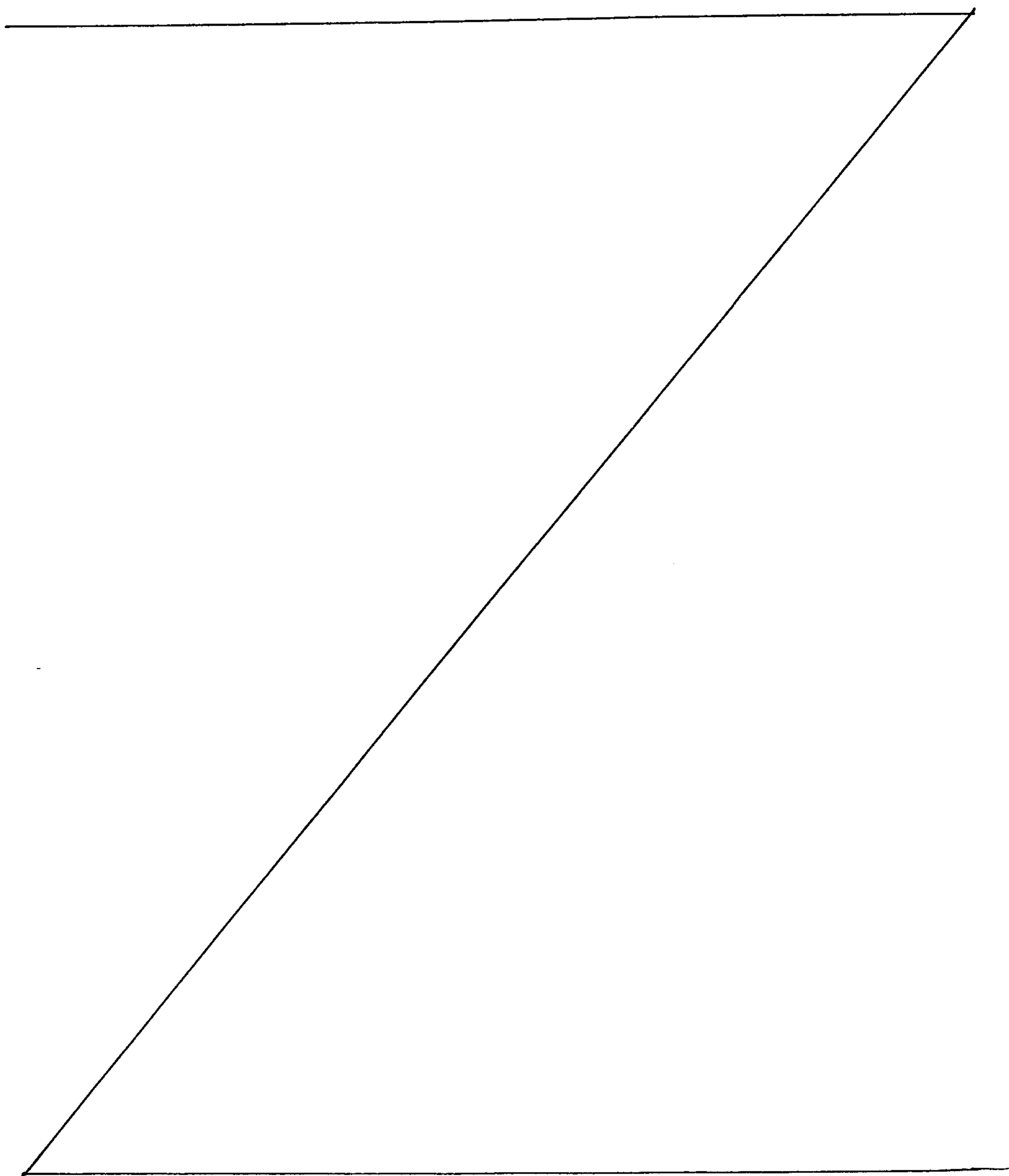
Parmi les aminonitriles de formule (I) les plus importants sont ceux qui conduisent aux lactames servant de matière première pour la préparation des polyamides 4, 5, 6 et 10, c'est-à-dire ceux dans la formule desquels le symbole R représente un radical alkylène linéaire ayant 3, 4, 5 ou 9 atomes de carbone. Le composé de formule (I) préféré est l' amino-6 capronitrile (ou epsilon-capronitrile), qui conduit au caprolactame dont la polymérisation fournit le polyamide 6.

Parmi les métaux des groupes 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a et 5a de la classification périodique des éléments, on peut citer notamment le béryllium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, l'aluminium, le bore, le gallium, l'indium, l'yttrium, les lanthanides tels que le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutécium, le zirconium, le titane, le vanadium, le niobium, le fer, le germanium, l'étain, le bismuth.

**2138884**

2a

Parmi les phosphates de lanthanides, on peut distinguer une première famille qui regroupe les orthophosphates de terres rares légères, également dénommées terres rares cériques, incluant le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium et l'euporium. Ces orthophosphates sont dimorphiques. Ils présentent une structure hexagonale et évoluent vers une structure monoclinique, lorsqu'ils sont chauffés à une température de 600 à 800°C.



**B**

Une deuxième famille de phosphates de lanthanides regroupe les orthophosphates de gadolinium, de terbium et de dysprosium. Ces orthophosphates présentent la même structure que les orthophosphates de terres rares cériques, mais présentent en plus une troisième phase cristalline de structure quadratique à haute température (vers 1700°C).

Une troisième famille de phosphates de lanthanides regroupe les orthophosphates de terres rares lourdes, appelées également terres rares yttriques, incluant l'yttrium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutécium. Ces composés cristallisent uniquement sous la forme quadratique.

Parmi les différentes familles d'orthophosphates de terres rares précitées, on fait appel préférentiellement aux orthophosphate de terres rares cériques.

On peut mettre en oeuvre des phosphates métalliques de formule (II) qui sont des mélanges de phosphates de plusieurs des métaux indiqués précédemment ou des phosphates mixtes de plusieurs des métaux indiqués précédemment ou encore des phosphates mixtes contenant un ou plusieurs des métaux indiqués précédemment et un ou plusieurs autres métaux tels que les métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Les contre-anions entrant dans la formule du composé d'imprégnation Imp sont basiques. On peut notamment utiliser les ions hydroxyde, phosphate, hydrogénophosphate, dihydrogénophosphate, chlorure, fluorure, nitrate, benzoate, oxalate, sans que ces citations soient limitatives.

Le rapport molaire p est de préférence compris entre 0,02 et 0,2.

Si l'on se réfère aux techniques générales de préparation de phosphates (telles que décrites notamment dans "PASCAL P. Nouveau traité de chimie minérale" tome X (1956), pages 821-823 et dans "GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie" (8<sup>ème</sup> édition) volume 16 (C), pages 202-206 (1965), on peut distinguer deux voies principales d'accès aux phosphates. D'une part, la précipitation d'un sel soluble du métal (chlorure, nitrate) par l'hydrogénophosphate d'ammonium ou l'acide phosphorique. D'autre part, la dissolution de l'oxyde ou du carbonate du métal (insolubles) avec de l'acide phosphorique, généralement à chaud, suivie d'une reprecipitation.

Les phosphates précipités obtenus selon l'une des voies indiquées peut être séché, traité par une base organique (telle que l'ammoniaque) ou minérale (telle qu'un hydroxyde de métal alcalin) et être soumis à une calcination, ces trois opérations pouvant être réalisées dans l'ordre indiqué ou dans un ordre différent.

Les phosphates métalliques de formule (II) pour lesquels le symbole p est supérieur à 0, peuvent être préparés par imprégnation du composé  $(\text{PO}_4)_n \text{H}_n \text{M}$  préparé selon l'une des techniques décrites précédemment, avec une solution ou une suspension de Imp dans un solvant volatil, tel que l'eau de préférence.

5 Les résultats sont d'autant meilleurs que Imp est plus soluble et que le composé  $(\text{PO}_4)_n \text{H}_n \text{M}$  est plus fraîchement fabriqué.

Ainsi un procédé avantageux de préparation des phosphates de formule (II) consiste :

- 10 a) à réaliser la synthèse du composé  $(\text{PO}_4)_n \text{H}_n \text{M}$  ; puis de préférence sans séparer  $(\text{PO}_4)_n \text{H}_n \text{M}$  du milieu réactionnel ;
- b) à introduire l'imprégnant Imp dans le milieu réactionnel ;
- c) à séparer l'éventuel liquide résiduel d'avec le solide réactionnel ;
- d) à sécher et éventuellement à calciner.

15 Les performances du catalyseur de formule (II) et notamment sa résistance à la désactivation peuvent être encore améliorées par une calcination. La température de calcination sera avantageusement comprise entre 300°C et 1000°C et de préférence entre 400°C et 900°C. La durée de la calcination peut varier dans de larges limites. A titre indicatif, elle se situe généralement entre 1 heure et 24 heures.

20 Parmi les catalyseurs de formule (II) préférés dans le procédé de l'invention, on peut citer plus particulièrement le phosphate de lanthane, le phosphate de lanthane calciné, le phosphate de lanthane associé à un dérivé du césium, du rubidium ou du potassium, le phosphate de cérium calciné, le phosphate de cérium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium, le phosphate de samarium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium, le phosphate d'aluminium, le phosphate d'aluminium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium, le phosphate de niobium calciné, le phosphate de niobium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium, l'hydrogénophosphate de zirconium calciné, l'hydrogénophosphate de zirconium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium.

25

30

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

35

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.

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

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

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

Le temps de contact entre l'aminonitrile et le catalyseur n'est pas critique. Il peut varier selon l'appareillage utilisé notamment. Des temps de contact de 1 à 200  
15 secondes sont préférés et encore plus préférentiellement de 50 à 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 bars. De préférence on mettra en oeuvre le procédé sous une pression de 0,1 à 20 bars.

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

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

25

### EXEMPLES 1 A 6

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

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

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

\* (marque de commerce)



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

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

5 On détermine le taux de transformation (TT) de l'aminocapronitrile, le rendement (RT) en caprolactame (CPL) par rapport à l'aminocapronitrile transformé et l'activité du catalyseur mesurée en grammes de caprolactame formé/millilitre de catalyseur.heure.

Le tableau 1 ci-après rassemble les résultats obtenus.

Exemples	Catalyseur	TT % ACN	RT % CPL	Activité
Exemple 1	LaPO <sub>4</sub>	63	91	0,49 g
Exemple 2	LaPO <sub>4</sub> calciné 4 h à 700°C	90	92	0,47 g
Exemple 3	LaPO <sub>4</sub> /Cs *	69	97	0,63 g
Exemple 4	AlPO <sub>4</sub>	88	93	0,70 g
Exemple 5	Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	45	77	0,32 g
Exemple 6	NbOPO <sub>4</sub>	39	100	0,33 g

10 \* phosphate de La dopé par l'hydrogénophosphate de Cs  
(rapport molaire Cs/LaPO<sub>4</sub> = 0,053)

Tableau 1

EXEMPLES 7 A 9

15 On répète les exemples 1 à 3, en suivant l'évolution de l'activité des différents catalyseurs sur des durées allant jusqu'à 35 heures.

Le tableau 2 ci-après rassemble les valeurs de l'activité pour chaque catalyseur et pour des durées croissantes de réaction (ND = valeur non déterminée).

Exemples	Catalyseur	Activité du catalyseur pour des durées de						
		4 h	6 h	8 h	10 h	25 h	30 h	35 h
Exemple 7	LaPO <sub>4</sub>	0,45	0,40	0,35	ND	ND	ND	ND
Exemple 8	LaPO <sub>4</sub> /Cs	0,60	0,55	0,60	0,68	0,60	0,55	0,63
Exemple 9	LaPO <sub>4</sub> calciné	0,62	0,70	0,63	0,50	0,35	0,37	0,42

20

Tableau 2

**EXEMPLES 10 ET 11**

On répète l'exemple 1 dans les mêmes conditions, mais en opérant la réaction d'hydrolyse cyclisante à des températures différentes.

5 Le tableau 3 ci-après rassemble les résultats obtenus et rappelle également les résultats de l'exemple 1 à titre comparatif.

Exemples	Température	TT % ACN	RT % CPL	Activité
Exemple 10	280°C	44 %	90 %	0,4
Exemple 11	300°C	46 %	100 %	0,5
Exemple 1	320°C	63 %	91 %	0,5

**Tableau 3**

10

**ESSAI COMPARATIF A**

On répète l'exemple 1, en remplaçant le phosphate de La par de la silice (commercialisée sous la marque Aerosil 200), calcinée pendant 16 h à 600°C.

15 Les conditions opératoires sont les mêmes que pour l'exemple 1 (température de 320°C ; rapport molaire eau/ACN de 6,2 ; durée de 2 h).

On a obtenu les résultats suivants :

20

- TT de l'ACN : 17,6 %
- RT en CPL : 53 %
- Activité du catalyseur : 0,04 g CPL/ml catalyseur.h

25 La silice conduit à un faible rendement en caprolactame et présente une activité extrêmement basse.

## REVENDICATIONS

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



dans laquelle R représente un radical alkylène ayant de 3 à 12 atomes de carbone, avec de l'eau, en présence d'un catalyseur solide, caractérisé en ce que le catalyseur est un phosphate métallique calciné ou non calciné de formule générale (II):



dans laquelle:

- M est choisi dans le groupe constitué par les métaux divalents, trivalents, tétravalents ou pentavalents choisis dans les groupes 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a et 5a de la classification périodique des éléments, les mélanges de plusieurs de ces éléments, ou l'un de ces éléments formant une double liaison avec l'oxygène,

- Imp représente un composé d'imprégnation basique choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalin ou alcalino-terreux, et les mélanges de plusieurs de ces métaux, associé à un contre-anion basique pour assurer la neutralité électrique,

- n représente 1, 2 ou 3,

- h représente 0, 1 ou 2,

- p représente un nombre non nul compris entre 0 et 1/3 et correspond à un rapport molaire entre l'imprégnant Imp et l'imprégné  $(\text{PO}_4)_n\text{H}_h\text{M}$ .

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



dans laquelle R représente un radical alkylène ayant de 3 à 12 atomes de carbone, avec de l'eau, en présence d'un catalyseur solide, caractérisé en ce que le catalyseur est un  
10 phosphate métallique calciné de formule générale (II):



dans laquelle:

- M est choisi dans le groupe constitué par les métaux divalents, trivalents, tétravalents ou pentavalents choisis dans les groupes 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a, et 5a de la classification périodique des éléments, les mélanges de plusieurs de ces éléments, ou l'un de ces **éléments formant**  
20 **une double liaison avec l'oxygène,**

- Imp représente un composé d'imprégnation basique choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalin ou alcalino-terreux, et les mélanges de plusieurs de ces métaux, associé à un contre-anion basique pour assurer la neutralité électrique,

- n représente 1, 2 ou 3,

- h représente 0, 1 ou 2,

- p représente un nombre non nul compris entre 0 et 1/3 et correspond à un rapport molaire entre l'imprégnant Imp et  
30 l'imprégné  $(\text{PO}_4)_n\text{H}_h\text{M}$ ,

le procédé étant caractérisé en ce que le catalyseur de formule (II) est soumis à une calcination à une température comprise entre 300°C et 1000°C.

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

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que M est choisi dans le groupe des lanthanides.

10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que dans la formule (II) des phosphates métalliques, les métaux des groupes 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a et 5a de la classification périodique des éléments représentés par M sont choisis dans le groupe constitué par le béryllium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, l'aluminium, le bore, le gallium, l'indium, l'yttrium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium, le lutécium, le zirconium, le titane, le vanadium, le niobium, le fer, le germanium, l'étain et le bismuth.

20

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre des phosphates métalliques de formule (II) qui sont choisis dans le groupe constitué par les mélanges de phosphates de plusieurs des métaux M, les phosphates mixtes de plusieurs des métaux M, les phosphates mixtes contenant au moins un des métaux M, et au moins un autre métal choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins ou alcalino-terreux.

30

C 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les contre-anions

entrant dans la formule du composé d'imprégnation Imp sont basiques et sont choisis parmi les ions hydroxyde, phosphate, hydrogénophosphate, dihydrogénophosphate, chlorure, fluorure, nitrate, benzoate et oxalate.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le rapport molaire p est compris entre 0,02 et 0,2.

9. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la température de calcination est  
10 comprise entre 400°C et 900°C.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le phosphate métallique de formule (II) comprend un composé choisi dans le groupe constitué par le phosphate de lanthane associé à un dérivé du césium, du rubidium ou du potassium, le phosphate de cérium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium, le phosphate de samarium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium, le phosphate d'aluminium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium, le  
20 phosphate de niobium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium, et l'hydrogénophosphate de zirconium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium.

11. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le phosphate métallique de formule (II) comprend un composé choisi dans le groupe constitué

par le phosphate de lanthane calciné, le phosphate de cérium calciné, le phosphate de niobium calciné, et l'hydrogénophosphate de zirconium calciné.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'eau et l'aminonitrile engagés se situe entre 0,5 et 50.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le rapport eau/aminonitrile se situe entre 1 et 20.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la température à laquelle est mis en oeuvre le procédé de l'invention se situe entre 200°C et 450°C.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la température à laquelle est mis en oeuvre le procédé de l'invention se situe entre 250°C et 400°C.