



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1999/11/18
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2000/06/02
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2001/05/16
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 99/02823
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: WO 00/31031
(30) Priorité/Priority: 1998/11/19 (98/14735) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C07D 201/16, C07D 201/08
(71) Demandeur/Applicant:
RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES, FR
(72) Inventeur/Inventor:
LECONTE, PHILIPPE, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE LACTAMES ET PROCEDE DE PURIFICATION D'UN LACTAME
(54) Title: METHOD FOR TREATING LACTAMS AND METHOD FOR PURIFYING A LACTAM

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne un procédé de traitement de lactames. Ce procédé permet notamment de modifier la nature chimique des impuretés contenues dans un milieu contenant des lactames soit pour les transformer en composés non gênants soit en composés extractibles dans des opérations de purification ultérieures. Il consiste à réaliser une hydrogénation en présence d'ammoniac du milieu contenant le lactame.



PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C07D 201/16, 201/08	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/31031 (43) Date de publication internationale: 2 juin 2000 (02.06.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02823</p> <p>(22) Date de dépôt international: 18 novembre 1999 (18.11.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/14735 19 novembre 1998 (19.11.98) FR</p> <p>(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).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): LECONTE, Philippe [FR/FR]; 43, rue Sainte-Beuve, F-69330 Meyzieu (FR).</p> <p>(74) Mandataire: ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, CRIT-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).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
(54) Title: METHOD FOR TREATING LACTAMS AND METHOD FOR PURIFYING A LACTAM		
(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT DE LACTAMES ET PROCEDE DE PURIFICATION D'UN LACTAME		
(57) Abstract		
<p>The invention concerns a method for treating lactams. Said method enables in particular to modify the chemical nature of impurities contained in a medium containing lactams either for transforming them into non-troublesome compounds or extractable compounds in subsequent purifying operations. It consists in hydrogenating in the presence of ammonia the medium containing the lactam.</p>		
(57) Abrégé		
<p>La présente invention concerne un procédé de traitement de lactames. Ce procédé permet notamment de modifier la nature chimique des impuretés contenues dans un milieu contenant des lactames soit pour les transformer en composés non gênants soit en composés extractibles dans des opérations de purification ultérieures. Il consiste à réaliser une hydrogénation en présence d'ammoniac du milieu contenant le lactame.</p>		

**PROCEDE DE TRAITEMENT DE LACTAMES ET PROCEDE DE PURIFICATION
D'UN LACTAME**

La présente invention concerne un procédé de traitement de lactames.

5 Elle concerne plus particulièrement un procédé permettant de modifier la nature chimique des impuretés contenues dans un milieu contenant des lactames soit pour les transformer en composés non gênants soit en composés extractibles dans des opérations de purification ultérieures.

10 Les lactames et notamment l' ϵ -caprolactame, monomère pour la préparation du polycaproamide (PA6) sont préparés selon plusieurs procédés de synthèse.

Le procédé le plus utilisé industriellement met en oeuvre une réaction de réarrangement de Beckmann de l'oxime de la cyclohexanone avec de l'acide sulfurique ou de l'oléum, suivie de la neutralisation du milieu par l'ammoniac, puis de la séparation
15 et de la purification du lactame.

Un autre procédé proposé de synthèse du lactame consiste à faire une hydrolyse cyclisante d'un aminoalkylnitrile comme le 6-aminocapronitrile pour la préparation de l' ϵ -caprolactame. Cette réaction peut être réalisée en présence ou en absence d'un catalyseur, en phase liquide ou vapeur. Cette réaction libère de l'ammoniac.

20 Ce dernier procédé est décrit dans de nombreux brevets. A titre d'exemple, on peut citer les brevets US 2 357 484, US 2 301 964, FR 2 029 540.

Le procédé de préparation de lactames par hydrolyse cyclisante en phase vapeur d'aminonitriles est également décrit dans les demandes de brevet EP 0 659 741 et WO 96/22974.

25 La conversion d'aminocapronitrile en ϵ -caprolactame en présence d'eau est exemplifiée dans les brevets US 2 245 129 et EP 0 150 295.

Généralement dans ces derniers procédés, l'aminocapronitrile est obtenu par hémihydrogénation de l'adiponitrile par des procédés connus et décrits notamment dans les brevets DE 836 938; DE 848 654 ou US 5 151 543.

30 Comme l'utilisation principale des lactames produits est la fabrication de polymères ou copolymères et plus particulièrement de polyamides ou copolyamides destinés à être mis en forme pour la production de fils, fibres, pièces moulées ou films, la pureté des lactames doit respecter des spécifications précises et drastiques.

Ainsi, une des spécifications importantes est l'absorbance UV d'une solution
35 aqueuse de caprolactame représentés par un indice UV. Cet indice est déterminé par mesure de l'absorbance d'une solution aqueuse de caprolactame (50 % en poids) à la longueur d'onde de 290 dans une cellule de 1 cm de large.

Pour obtenir un indice UV faible, il est connu, notamment de soumettre le lactame à une hydrogénation en présence de catalyseur.

Ainsi, le brevet allemand 1 253 716 décrit l'hydrogénation du caprolactame obtenu par le procédé de réarrangement de Beckmann en présence de catalyseur
5 d'hydrogénation en suspension.

De même, le brevet DE 1 004 616 et est-allemand 75 083 décrit un procédé d'hydrogénation du caprolactame après traitement avec le charbon actif et des résines échangeuses d'ions.

Le brevet US 5 496 941 décrit un procédé de purification du lactame obtenu par
10 hydrolyse cyclisante d'un aminonitrile. Ce procédé comprend une étape d'hydrogénation du lactame en présence d'un catalyseur d'hydrogénation. Un solvant tel que l'eau ou un alcool est préférablement présent.

L'étape d'hydrogénation est réalisée sur le lactame isolé et séparé du milieu réactionnel d'hydrolyse cyclisante. En effet, ce procédé requiert la séparation des
15 composés plus volatiles et moins volatiles que le caprolactame du milieu d'hydrolyse cyclisante. Cette séparation requiert donc l'élimination de l'ammoniac produit et la distillation du caprolactame.

Ces différents procédés donnent des résultats satisfaisants pour l'obtention d'un lactame à indice UV faible. Toutefois, cette étape de purification est pénalisante pour
20 l'économie générale du procédé. En effet, l'efficacité du catalyseur diminue très rapidement. Cette durée de cycle court du catalyseur requiert un remplacement fréquent de celui-ci, et entraîne un risque d'obtenir un lactame de pureté insatisfaisante en fin de cycle du catalyseur. Ce procédé est plus pénalisant encore quand le catalyseur ne peut être régénéré par un procédé simple et économique.

Un des buts de la présente invention est notamment de remédier à ces
25 inconvénients en proposant des conditions de mise en oeuvre de l'étape d'hydrogénation permettant d'augmenter considérablement au moins la durée de cycle des catalyseurs d'hydrogénation et donc l'économie générale du procédé de fabrication de lactames à pureté élevée.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de traitement d'un milieu liquide
30 comprenant au moins un lactame, notamment pour diminuer l'indice UV du lactame, consistant à soumettre ledit milieu à une hydrogénation en présence d'un catalyseur d'hydrogénation. Le procédé se caractérise par la présence d'ammoniac dissous dans ledit milieu.

La présence d'ammoniac permet d'augmenter de manière importante la durée de
35 cycle du catalyseur d'hydrogénation.

Pour éviter ou limiter la réaction de condensation du lactame, la température de mise en oeuvre de l'hydrogénation sera réalisée à une température permettant d'avoir une cinétique d'hydrogénation compatible avec une exploitation industrielle, mais la plus basse possible. De préférence, cette température est inférieure à 150°C, notamment
5 quand le lactame est l' ϵ -caprolactame. Avantageusement, la température est comprise entre 50°C et 150°C, préférentiellement entre 70°C et 130°C.

La concentration en ammoniac dans le milieu peut varier dans de grandes proportions, mais est avantageusement supérieure à 10 g/l, de préférence comprise entre 50 g/l et 200 g/l.

10 Le milieu contenant le lactame comprend, selon une caractéristique de l'invention, un solvant choisi par exemple dans les alcools comprenant de 1 à 3 atomes de carbone. Toutefois, les solvants préférés de l'invention sont l'eau et les mélanges eau / alcool. En outre, il est possible de réaliser l'hydrogénation d'un lactame fondu, sans solvant autre que l'ammoniac.

15 Le procédé de traitement de l'invention est réalisé en présence d'un catalyseur d'hydrogénation. Ce catalyseur peut être mis en suspension dans le milieu, ou présent sous la forme d'un lit fixe ou lit fluidisé déposé dans un réacteur tubulaire. Le catalyseur peut être un catalyseur massique ou supporté.

20 Les catalyseurs préférés de l'invention sont ceux dérivés d'un ou plusieurs métaux choisis dans le groupe comprenant le fer, le nickel, le cobalt, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine.

25 Comme support de catalyseur on peut utiliser par exemple, le charbon actif, les alumines, les silices, les oxydes de titane, les oxydes de terres rares comme les oxydes de lanthane ou de cérium, les oxydes de zirconium ou de zinc. On peut également utiliser un mélange de ces oxydes ou des oxydes mixtes. On peut également utiliser comme support de catalyseur des silicates ou phosphates de magnésium, aluminium, bore.

30 Dans le cas de catalyseur supporté, la concentration en élément catalytique exprimé en poids de métal est avantageusement compris entre 0,01 et 80 % du poids total du catalyseur, préférentiellement de 0,1 à 50 % en poids.

Par ailleurs, les catalyseurs peuvent comprendre des additifs améliorant l'effet catalytique tels que par exemple du zirconium, du manganèse, du cuivre, du chrome, du titane, du molybdène, du tungstène, du fer ou du zinc.

35 Ces éléments dopants représentent habituellement en poids par rapport au métal catalytiquement actif de 0 à 15 % et de préférence de 0,1 à 10 %.

La fabrication de ces catalyseurs supportés ou non est décrite dans de nombreux documents tels que dans l'encyclopédie ULLMANN de l'Industrie Chimique, volume A5, pages 348 - 350, 5ème édition.

Le traitement d'hydrogénation est réalisé soit à pression atmosphérique, soit à une pression comprise entre 1 et 100 bars.

Comme cela est décrit dans les documents cités, ce traitement par l'hydrogène permet de diminuer notamment l'indice UV du caprolactame. Mais, la présence
5 d'ammoniac dissous permet d'obtenir un indice UV faible même après une durée longue de fonctionnement en continu de l'opération, c'est-à-dire de traiter une quantité importante de lactame sans avoir à remplacer ou régénérer le catalyseur présent dans le réacteur, ou en minimisant la consommation de catalyseur consommé par kilogramme de lactame traité.

10 L'invention s'applique au traitement des lactames de différentes origines tels que ceux obtenus par la réaction d'arrangement de Beckmann, les lactames obtenus par dépolymérisation de polyamide ou encore les lactames obtenus par hydrolyse cyclisante d'un aminonitrile, par exemple.

Toutefois, l'invention s'applique plus particulièrement au traitement des solutions de
15 lactames obtenues par hydrolyse d'un aminonitrile soit en phase vapeur, soit en phase liquide.

Ainsi, le procédé de l'invention s'applique plus particulièrement, dans les étapes d'hydrogénation décrites dans les procédés de purification de caprolactame obtenu par hydrolyse cyclisante d'un aminonitrile en phase vapeur ou en phase liquide décrit dans le
20 brevet US 5 496 941 et la demande de brevet WO 98/05636.

Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de purification de lactame obtenu par hydrolyse cyclisante d'un aminonitrile en phase vapeur et plus particulièrement un procédé de purification d' ϵ -caprolactame obtenu par hydrolyse cyclisante en phase vapeur du 6-aminocapronitrile.

25 Ce procédé consiste :

- à refroidir le milieu réactionnel d'hydrolyse à une température inférieure à 150°C,
- à soumettre le milieu réactionnel refroidi contenant au moins partiellement l'ammoniac formé, à une hydrogénation en présence d'un catalyseur d'hydrogénation,
- 30 - après hydrogénation, à éventuellement séparer l'ammoniac du milieu réactionnel,
- et à soumettre le milieu réactionnel à un ou plusieurs procédés de purification pour obtenir un lactame satisfaisant les spécifications désirées de pureté .

Le traitement d'hydrogénation réalisé directement sur le milieu réactionnel issu de l'hydrolyse cyclisante permet d'utiliser l'ammoniac produit pour mettre en oeuvre cette
35 hydrogénation dans des conditions économiques satisfaisantes notamment avec une durée de cycle du catalyseur compatible avec une exploitation industrielle économique. Si nécessaire, il est possible d'ajuster la concentration en ammoniac soit par addition d'ammoniac, ou évaporation partielle de l'ammoniac produit par la réaction d'hydrolyse.

En outre, elle a également pour effet de diminuer la dégradation de l'indice UV qui est observée pendant la séparation des fractions légères du milieu réactionnel, notamment pendant la distillation de l'ammoniac et éventuellement de l'eau ou du solvant présent dans le milieu.

5 Selon l'invention, le lactame récupéré après le traitement d'hydrogénation et éventuellement la séparation de l'ammoniac peut être soumis à différentes étapes de purification connues et décrites dans de nombreux brevets tels que, par exemple le brevet US 5 496 941, WO 98/05636, ..

10 Les traitements possibles sont l'oxydation, la distillation en milieu acide ou basique, l'extraction liquide/liquide, le traitement sur résines échangeuse d'ions, la cristallisation, par exemple.

Tous ces traitements sont données uniquement à titre d'exemple, ils peuvent être tous réalisés ou uniquement certains d'entre eux et dans un ordre quelconque.

15 D'autre avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif, sans aucun effet de limitation de l'invention.

Exemple 1 comparatif

20 Dans un réacteur d'hydrogénation à 80°C sous 25 bar, chargé avec 5 % de Nickel de Raney comme catalyseur d'hydrogénation, on introduit en continu une solution aqueuse constituée de 60 % de caprolactame issu d'une hydrolyse cyclisante d'un 6-aminocapronitrile dont les conditions sont décrites dans la demande de brevet français 2 714 379.

25 Cette solution de caprolactame ne contient plus d'ammoniac, celui-ci ayant été distillé en sortie de l'étape d'hydrolyse cyclisante.

L'indice UV de cette solution mesurée est de 24 à 290 nm.

L'indice UV de la solution sortante de l'étape d'hydrogénation est contrôlée périodiquement pour déterminer l'efficacité de l'hydrogénation et donc l'activité du catalyseur.

30

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Durée de fonctionnement	24 h	48 h	72 h	120 h	192 h
Indice UV	9,7	22	22	23	23

35 Les résultats montrent que le catalyseur a perdu son activité dès le 2ème jour de fonctionnement.

Exemple 2

L'exemple 1 est reproduit mais en utilisant comme solution de caprolactame dans l'eau à laquelle de l'ammoniac a été ajouté pour obtenir une solution contenant 90 g/l d'ammoniac et 61 % de caprolactame.

La solution de caprolactame avant traitement présente un indice UV mesuré à 290 nm de 1,6.

Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant.

Durée de fonctionnement	48 h	120 h	192 h
Indice UV	0,8	0,8	0,8

10

Ces résultats montrent clairement l'effet de la présence d'ammoniac sur la conservation de l'activité du catalyseur. Ainsi, après huit jours de fonctionnement, l'indice UV de la solution résultante est identique à celui obtenu en début d'opération. Le traitement d'hydrogénation conserve son efficacité.

15

Exemple 3

La solution de caprolactame traité par hydrogénation selon les conditions de l'exemple 1 est le milieu réactionnel issu de la réaction du 6 aminocapronitrile avec de l'eau. Ce milieu a subi un refroidissement rapide à une température de 80°C en sortie de réacteur pour éviter la polycondensation du caprolactame. Le milieu contient 90 g/l d'ammoniac produit par la réaction. Ce milieu présente un indice UV à 290 nm de 1,8. Le milieu est directement soumis à une hydrogénation selon les conditions de l'exemple 1. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous.

25

Durée de fonctionnement hydrogénation	48 h	120 h	192 h
Indice UV	0,8	0,8	0,8

Par ailleurs, l'aminocapronitrile qui n'a pas été transformé en caprolactame est totalement hydrogéné en hexaméthylène diamine, même après 192 heures de fonctionnement du catalyseur d'hydrogénation.

30

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de traitement d'un milieu liquide contenant au moins un lactame consistant à soumettre ledit milieu à une hydrogénation en présence d'un catalyseur d'hydrogénation caractérisé en ce que le milieu comprend de l'ammoniac dissous.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le milieu comprend un solvant choisi dans le groupe comprenant les alcools ayant de 1 à 3 atomes de carbone, l'eau et les mélanges eau / alcool.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le traitement d'hydrogénation est mis en oeuvre à une température inférieure à 150°C.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le traitement d'hydrogénation est mis en oeuvre à une température comprise entre 50 et 150° C, de préférence entre 70°C et 130°C.

5 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en ammoniac dissous est supérieur à 10 g/l.

6 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrogénation est choisi dans le groupe comprenant le fer, le nickel, le cobalt, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine pris seul ou en combinaison.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le catalyseur est un catalyseur massique ou un catalyseur supporté.

8 - Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le catalyseur comprend au moins un additif choisi dans le groupe comprenant le zirconium, le manganèse, le cuivre, le chrome, le titane, le molybdène, le tungstène, le fer et le zinc.

9 - Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que le support du catalyseur est choisi dans le groupe comprenant les charbons actifs, les alumines, les silices, les oxyde de titane, les oxydes de terres rares, les oxydes de zirconium, les oxydes de zinc, les silicates ou phosphates de magnésium et/ou d'aluminium, les phosphates de bore.

10 - Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la concentration en élément catalytique dans les catalyseurs supportés est comprise entre 0,01 % et 80 % en poids exprimé en élément métal par rapport au poids de catalyseur.

5 11 - Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le lactame est obtenu par hydrolyse cyclisante d'un aminonitrile.

12 - Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le lactame est l' ϵ -caprolactame.

10

13 - Procédé de purification de lactames obtenus par hydrolyse cyclisante d'un aminonitrile caractérisé en ce qu'il consiste à :

- convertir un aminonitrile en lactame par réaction avec l'eau en phase vapeur et production d'ammoniac,
- 15 - refroidir le milieu réactionnel d'hydrolyse cyclisante à une température inférieure à 150°C,
- soumettre ledit milieu réactionnel refroidi contenant au moins partiellement l'ammoniac produit par la réaction à une hydrogénation en présence d'un catalyseur d'hydrogénation selon l'une des revendications 1 à 12,
- 20 - à éventuellement séparer l'ammoniac du milieu réactionnel,
- et éventuellement soumettre ledit milieu réactionnel à une ou plusieurs étapes de séparation et de purification du lactame pour obtenir un lactame satisfaisant les spécifications désirées de pureté.

25 14 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les étapes de séparation ou de purification du lactame sont choisies dans le groupe comprenant la distillation, l'oxydation, traitement sur résines échangeuses d'ions, la distillation en présence d'acide ou de base, la cristallisation, l'extraction liquide / liquide, une ou plusieurs de ces étapes étant mises en oeuvre selon un ordre quelconque.

30