

445720



P.- 54.540

Nº 89360
U.S. Serial
No. 280.686
Case 2292

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de NALCO CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 180 North Michigan Avenue, Chicago,
Illinois, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA HIDROLIZAR CATALI-
TICAMENTE UN NITRILLO A LA AMIDA CORRESPONDIENTE"

(Clase Internacional CO7c)

24.7.73.



Esta invención se refiere a un procedimiento para hidrolizar catalíticamente un nitrilo a fin de formar la amida correspondiente. La hidrólisis de los nitrilos para formar las amidas correspondientes y otros productos de hidrólisis en presencia de ácidos y bases es bien conocida por los expertos en la técnica, como se indica en la Patente de los EE.UU. 3.581.034. La técnica anterior propugna el empleo de muchos tipos diferentes de catalizadores que contienen cobre, siendo los más señalados cobre, óxido de cobre, óxido de cobre reducido, cobre-óxido de cromo, cobre reducido-cromita, cobre-zinc y cobre-hierro. Estos catalizadores, así como otros, se describen en las Patentes de los EE.UU. 3.631.014; 3.642.894; 3.597.481; y 3.642.643. La Patente de Alemania Núm. 2.036.126 describe el empleo del cobre Raney como catalizador útil en la conversión de nitrilos en amidas. Esta invención implica el uso de un catalizador de cobre Raney mejorado que da como resultado rendimiento y conversión mejorados de nitrilos en amidas. Más específicamente, esta invención propugna el tratamiento de una aleación de cobre Raney con una solución cáustica a una temperatura reducida con objeto de mejorar las propiedades catalíticas de los catalizadores de cobre Raney. El descubrimiento de este método mejorado de preparación de los catalizadores de cobre Raney ha

24.7.73.



dado como resultado un aumento sustancial en la conversión de nitrilos en amidas.

La aleación de cobre Raney de esta invención es un metal finamente dividido y se describe en la Patente de los EE.UU. 1.628.190. La aleación de cobre Raney es comercialmente asequible como un catalizador metálico finamente dividido. La preparación del catalizador de cobre Raney se describe en las Actas del Segundo Congreso Internacional de Catálisis (Ediciones Technip, París, 1961), Volumen II, páginas 2579-2597. En general, la aleación de cobre Raney se prepara añadiendo las proporciones deseadas de cobre y aluminio simultáneamente a un horno que se ha calentado previamente a la temperatura del punto de fusión del cobre. Después de la fusión, las aleaciones fundidas se mezclan a fondo con varilla de carbono y se enfrían luego bruscamente vertiéndolas en agua fría. Se rompen los terrones en tamaños adecuados para la introducción en un pulverizador a fin de que se pueda obtener el tamaño de partícula deseado. Preparaciones típicas de catalizadores de cobre Raney se describen con detalle en el artículo arriba mencionado. Por ejemplo, composiciones típicas de aleación de cobre Raney se presentan a continuación en la Tabla I.

24.7.73.



TABLA I

<u>Composición</u>	<u>Aluminio</u> <u>%</u>	<u>Cobre</u> <u>%</u>	<u>Materia insoluble</u> <u>%</u>
1	4,87	93,20	1,6
2	5,48	93,48	1,0
3	49,46	47,60	1,2
4	34,30	65,96	0,0

10 Es un objeto de esta invención proporcionar un catalizador mejorado para hidrolizar un nitrilo a la amida correspondiente.

15 Es también un objeto de esta invención proporcionar, en un procedimiento para hidrolizar un nitrilo a la amida correspondiente, la mejora que comprende la reacción de un nitrilo en presencia de un catalizador Raney mejorado.

20 Otro objeto de esta invención es proporcionar, en un procedimiento para hidrolizar un nitrilo a la amida correspondiente, la mejora que comprende la reacción del nitrilo en presencia de una aleación de cobre Raney tratada con álcali.

Un objeto adicional de esta invención es proporcionar un procedimiento para hidrolizar acrilonitrilo a acrilamida.

25 Otro objeto adicional de esta invención
24.7.73.



es proporcionar, en un procedimiento para hidrolizar acrilonitrilo a acrilamida, la mejora que comprende la reacción de acrilonitrilo en presencia de un catalizador de cobre Raney tratado con álcali.

5 Otros objetos aparecerán más adelante en esta memoria.

10 Esta invención proporciona, en un procedimiento para hidrolizar catalíticamente un nitrilo a la amida correspondiente poniendo en contacto una alimentación de sustancia reaccionante de nitrilo en presencia de agua con un catalizador de cobre Raney, la mejora que comprende preparar el catalizador por medio de las etapas siguientes:

15 A. Hacer reaccionar una aleación de cobre Raney que tiene una relación de cobre a aluminio comprendida entre 10:90 y 90:10 con una solución alcalina diluida a una temperatura comprendida entre -40 y 90°C durante una a cuatro horas, donde la relación de aleación de cobre Raney a solución alcalina varía entre
20 5:1 y 1:10;

 B. Diluir la composición formada en la etapa (A) con agua;

 C. Decantar, lavar y recuperar el catalizador de cobre Raney formado en la etapa (B);

25 D. Hidrolizar el nitrilo con el cataliza-

24.7.73.



dor formado en la etapa (C) para formar la amida.

La primera etapa de la preparación del catalizador lleva consigo la reacción de una aleación de cobre Raney que tiene una relación de cobre a aluminio de 10:90 a 90:10 con una solución alcalina diluida a una temperatura comprendida entre -40 y 90°C durante 1 a 4 horas. La relación de aleación de cobre Raney a solución alcalina es de 5:1 a 1:10, siendo la relación preferida de aleación de cobre Raney a solución alcalina de 1:5.

La aleación de cobre Raney se añade lentamente a la solución alcalina diluida, con mezclado, a lo largo de un período de 1 a 4 horas. La adición se hace por incrementos, con el fin de impedir una elevación rápida de la temperatura, y los problemas de formación de espuma que podrían presentarse en el caso de una adición demasiado rápida.

La concentración de la solución alcalina utilizada puede variar dentro de un amplio intervalo, dependiendo de la velocidad de reacción que se desee. En general, la concentración de la solución alcalina es de 5 a 20% en peso. La solución alcalina está constituida por una solución acuosa de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio que tiene una concentración comprendida entre 5 y 20% en peso.

La adición de la aleación de cobre Raney

24.7.73.



a la solución alcalina diluida da como resultado desprendimiento de calor. Durante todo el período de adición, es necesario enfriar el recipiente de reacción para mantener la temperatura en el nivel deseado. Se desea mantener la temperatura de la mezcla dentro de un intervalo comprendido entre 0 y 30°C, estando comprendida la temperatura más preferida entre 0 y 10°C. Con objeto de mantener una temperatura comprendida dentro de este intervalo, es necesario enfriar el recipiente de cualquier manera que se desee. Una técnica típica de laboratorio sería sumergir la solución alcalina diluida en un baño de hielo.

Con el fin de impedir una formación excesiva de espuma, puede ser deseable añadir de 1 a 15,5 en peso de un antiespumante. Antiespumantes útiles serían alcoholes inmiscibles en agua que son conocidos en la técnica como supresores de las espumas. Antiespumantes típicos útiles en la presente invención son alcohol butílico, alcohol nonílico, alcohol octílico, decanol y alcohol fenil-etílico.

Una vez que se ha añadido el cobre Raney a la solución alcalina diluida, se puede dejar la mezcla en reposo in situ durante cierto período de tiempo. Transcurrido este tiempo, se diluye la mezcla con agua en la relación aproximada de 1:1.

24.7.73.



Después de la etapa de dilución, se puede calentar la mezcla a una temperatura elevada para hacer que se complete la reacción. En general, se calienta a una temperatura comprendida entre 90 y 100°C durante 1 a 2 horas. Sin embargo, debe indicarse que en algunos casos esta etapa de calentamiento no aumentará la actividad del catalizador final.

Por último, se decanta el líquido sobrenadante y se aísla el catalizador sólido, que se lava seguidamente con agua. Por regla general, el sólido se lava con siete porciones iguales de agua, teniendo cada porción aproximadamente la mitad del volumen de la solución alcalina original. Una vez que se ha lavado concienzudamente el catalizador, se recupera el mismo y está ya listo para ser utilizado en la hidrólisis de un nitrilo para formar una amida.

Los nitrilos útiles en la presente invención pueden ser nitrilos alifáticos o aromáticos, siendo preferidos los nitrilos que contienen hasta 20 átomos de carbono o más. Para los fines de esta invención, los nitrilos aromáticos se definen como aquellos nitrilos que tienen grupos ciano unidos al núcleo aromático. Ejemplos representativos de nitrilos adecuados incluyen nitrilos de hidrocarburos alifáticos saturados tales como acetónitrilo, propionitrilo, valeronitrilo, dodecano

25
28.7.73.



5 nitrilo, succinonitrilo, adiponitrilo, y análogos; nitrilos de hidrocarburos alifáticos insaturados tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, crotonitrilo, p-fenilacrilonitrilo, 2-ciano-2-buteno, 1-ciano-1-octeno, 10-undecenonitrilo, maleonitrilo, fumaronitrilo, y análogos; nitrilos aromáticos tales como benzonitrilo, p-toluenitrilo, α-naftonitrilo, ftalonitrilo y análogos. De los nitrilos adecuados para uso en la invención, son especialmente preferidos los nitrilos olefínicos de 3 a 10 6 átomos de carbono, siendo de especial interés la conversión de acrilonitrilo en acrilamida.

15 La hidrólisis del nitrilo a la amida correspondiente en la invención se puede llevar a cabo en un medio esencialmente acuoso. El disolvente preferido es agua en exceso, aunque se pueden utilizar otros disolventes inertes tales como dioxano, sulfóxido de dimetilo, acetona, éter dimetílico de etilenglicol o tetrahidrofurano. Puede añadirse cualquier cantidad real de agua. Son adecuados excesos molares de agua de hasta 50 20 moles de agua por cada mol de nitrilo, prefiriéndose excesos menores de 40:1. En la práctica de esta invención, el nitrilo se puede añadir a la mezcla acuosa que contiene el catalizador de cobre Raney.

25 La temperatura a la que los nitrilos se convierten en las amidas es básicamente función de las

24.7.73.



sustancias reaccionantes utilizadas en el procedimiento de la invención. Como la reacción de la presente invención es una hidrólisis en fase líquida, los puntos de fusión y ebullición de la mezcla de reacción son los factores limitantes del intervalo de temperaturas de reacción. En realidad, el intervalo adecuado de temperaturas está comprendido entre 0 y 400°C, siendo preferido de 25 a 200°C. Para los nitrilos insaturados que tienden a polimerizarse, es deseable una temperatura de reacción inferior a 200°C.

Esta invención se ilustra adicionalmente por medio de los ejemplos que siguen:

EJEMPLO 1

En este experimento se utilizó una muestra de aleación de cobre Raney que tenía una relación cobre: aluminio de 1:1. Se añadió una muestra de 500 gramos de solución acuosa al 18% en peso de hidróxido de sodio a un recipiente de tres bocas de 1500 cm³ de capacidad, que tenía una camisa de refrigeración. Se añadieron a la solución de hidróxido de sodio 100 gramos de la aleación de cobre Raney. El recipiente se enfría durante la adición con agua de refrigeración de tal manera que la temperatura de la mezcla en el recipiente de reacción esté comprendida dentro del intervalo de 25 a 30°C. Con el fin de mantener la temperatura dentro de este inter-

24.7.73.



valo, es necesario añadir la aleación de cobre Raney en
pequeños incrementos a lo largo de un período extenso de
tiempo. En este ejemplo, para mantener la temperatura
deseada de la mezcla, la adición de los 100 gramos de
5 aleación de cobre Raney se efectuó a lo largo de un pe-
ríodo de 3 horas y cuarto. La formación de espuma se re-
primió por adición de 5,0 cm³ de alcohol n-butílico.
Después de la adición, se añadieron 400 cm³ de agua al
recipiente. La mezcla continuó mezclándose durante 15
10 minutos adicionales, transcurrido cuyo tiempo se decan-
tó el exceso de líquido, y el sólido se lavó con agua,
empleándose siete porciones alícuotas de 400 cm³ de
agua cada una. El pH final fue 7,0. Seguidamente se re-
cuperó el catalizador de cobre Raney activado.

15 EJEMPLO 2

El procedimiento utilizado en este ejem-
plo es idéntico al del Ejemplo 1, con la excepción de
que después de la dilución con 400 cm³ de agua se trató
luego la mezcla a una temperatura comprendida entre 95
20 y 100°C durante 2 horas. Luego se decantó el exceso de
líquido, y se lavó con agua, empleando siete porciones
alícuotas de 400 cm³ de agua cada una. Se encontró que
el pH final era 7,95. A continuación, se recuperó el ca-
talizador de cobre Raney.

24.7.73.



EJEMPLO 3

Se disolvieron 88 gramos de hidróxido de sodio en 350 ml de agua para proporcionar una solución de hidróxido de sodio. Se añadieron a esta solución 5,0
5 cm^3 de alcohol n-butílico para actuar como agente antiepumante. Se enfrió esta mezcla en un baño de hielo para mantener la temperatura dentro del intervalo de 10 a 30°C. A lo largo de un período de 1 hora y cuarto, se añadieron cantidades incrementales de una muestra de 90
10 gramos de la aleación de cobre Raney a la solución alcalina enfriada. La suspensión acuosa se puso luego en digestión a la temperatura ambiente durante 45 minutos y luego se lavó repetidamente con muestras de 500 cm^3 de agua desionizada.

15

EJEMPLO 4

A 500 gramos de una solución al 18% en peso de hidróxido de sodio se añadieron cantidades incrementales de una muestra de 100 gramos de aleación de cobre Raney. Se mantuvo la mezcla a una temperatura de 50
20 a 55°C. La adición de la aleación de cobre Raney y el mantenimiento de la temperatura dentro del citado intervalo tuvieron una duración de 4 horas. Se dejó la mezcla en agitación durante 15 minutos más, transcurridos los cuales se separó el sólido de la suspensión acuosa
25 por filtración y se lavó después con agua, empleándose

24.7.73.



2000 ml de agua desionizada.

EJEMPLO 5

Se utilizaron los catalizadores preparados en los Ejemplos 1, 2 y 3 para convertir acrilonitrilo en acrilamida. La conversión se llevó a cabo en un autoclave a temperaturas y presiones elevadas. El autoclave se cargó en cada experimento con 52,0 gramos de acrilonitrilo, 148 gramos de agua y 10,8 gramos de catalizador equivalente seco. Estas reacciones se llevaron a cabo a una temperatura comprendida entre 105 y 110°C durante los períodos de tiempo especificados en la tabla que sigue, y se determinó la conversión resultante de nitrilo en amida. Los resultados de estas reacciones se presentan a continuación en la Tabla II. En dicha tabla se indican también las condiciones y conversiones para otros catalizadores que contienen cobre tales como cobre metálico formado por reducción de óxido de cobre.

24.7.73.

24.7.73.

TABLA II

Catalizador	Tempera- tura (°C)	Tiempo (min.)	pH Entrada Sali- da	Composición del producto			
				% Amida	% Nitrilo	% Cianhi- drina	% Acido acrílico
Ej. 1	105	120	9,4	28,3	1,9	< 0,5	< 0,5
Ej. 1	105	240	-	30,6	0,8	< 0,5	< 0,5
Ej. 1	105	360	-	33,9	0,08	< 0,5	< 0,5
Ej. 2	125	120	7,8	24,0	0,8	< 0,5	< 0,5
Ej. 3	105	120	6,8	15,1	6,9	< 0,2	< 0,2
$\text{CuCO}_3 \rightarrow \text{CuO}$ (Reducido a 300°C, H_2)	125	120	7,4	22,9	0,3	< 0,5	< 0,5
Cu_2O Reducido a 300°C, H_2)	125	130	6,9	0,4	-	0,2	-
Ej. 4	125-130	130	7,8	12,5	8,1	1,4	< 0,5

11





EJEMPLO 6

En un intento de determinar el "ciclo de vida útil" del catalizador de cobre Raney activado, se llevaron a cabo una serie de conversiones utilizando la misma muestra de catalizador. La reacción tuvo lugar en un autoclave calentado a 105°C con un nivel de carga de catalizador de 18% basado en el nitrilo. Se dejó que reaccionase el acrilonitrilo con el catalizador en cuestión durante el período de tiempo deseado, transcurrido cuyo tiempo se separó el catalizador y se llevó a cabo de nuevo la reacción con acrilonitrilo de nueva aportación volviendo a utilizar el catalizador de cobre Raney. Todas las reacciones tuvieron lugar a presión no mayor de 5,6 kg/cm² manométricos y a una temperatura de 105°C. Todas las restantes cantidades y condiciones de reacción son exactamente las mismas que se han descrito en el Ejemplo 5. Los resultados obtenidos mediante el empleo del catalizador de cobre Raney activado y otros catalizadores que contienen cobre, se muestran en la Tabla III.

24.7.73.

24.7.73.

TABLA III

Ciclo	Catalizador Reney, Ej. 1		Catalizador Reney, Ej. 4		Carbonato de cobre		Hidróxido de cobre	
	% Conversión	Tiempo	% Conversión	Tiempo	% Conversión	Tiempo	% Conversión	Tiempo
1	81	2,0 hr	64	6 hr	58	4 hr	71	4 hr
2	71	2,0 hr	62	6 hr	44	4 hr	68	4 hr
3	73	2,0 hr	84	6 hr	42	4 hr	70	4 hr
4	80	2,5 hr	68	6 hr	45	4 hr	53	4 hr
5	75	2,5 hr	<50	6 hr				
6	80	2,5 hr						
7	83	3,0 hr						
8	69 ¹	3,0 hr ¹						
9	79	3,5 hr						
10	75	3,5 hr						
11	71	3,5 hr						
12	69	4,0 hr						
13	69	4,0 hr						
14	74	4,0 hr						

¹ Se apreciaron fugas en el reactor.





De los datos presentados arriba, se deduce que el catalizador de cobre Raney que se ha tratado de acuerdo con el procedimiento de esta invención produce una conversión mejorada de un nitrilo en la amida correspondiente. Adicionalmente, el catalizador de esta invención se puede recircular, y la disminución de rendimiento después de cada reutilización es relativamente insignificante en comparación con la reutilización de otros catalizadores que contienen cobre, y en comparación también con una aleación de cobre Raney que no haya sido tratada de acuerdo con las condiciones óptimas descritas en esta invención.

Más específicamente, se observa que la preparación a temperatura más baja da como resultado conversiones sustancialmente mejoradas en comparación con la preparación a temperatura más alta. Así, se ha determinado que el procedimiento a temperatura más baja es la realización preferida de esta invención.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 14 de Agosto de 1972, bajo el Nº 280.686, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

24.7.75.



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

- 5 1ª.- Un procedimiento mejorado para hidrolizar catalíticamente un nitrilo a la amida correspondiente poniendo en contacto una alimentación de sustancia reaccionante de nitrilo en presencia de agua con un catalizador de cobre Raney, en el que la mejora comprende preparar dicho catalizador por las etapas siguientes:
- 10 A) hacer reaccionar una aleación de cobre Raney que tiene una relación de cobre a aluminio comprendida entre 10:90 y 90:10 con una solución alcalina diluida a una temperatura comprendida entre -40 y 90°C durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 4 horas para formar un catalizador de cobre Raney, donde la relación de
- 15 aleación de cobre Raney a solución alcalina está comprendida entre 5:1 y 1:10; B) diluir dicho catalizador de cobre Raney formado en la etapa (A) con agua; C) decantar, lavar y recuperar el catalizador de cobre Raney
- 20

24.7.73.



formado en la etapa (B); y D) hidrolizar el nitrilo con dicho catalizador formado en la etapa (C) para formar la amida.

5 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la solución alcalina es una solución diluida de hidróxido de sodio.

 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la solución alcalina es una solución diluida de hidróxido de potasio.

10 4ª.- El procedimiento de las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que la solución alcalina es hidróxido de sodio en una concentración comprendida entre 5 y 20,5 en peso.

15 5ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que el intervalo de temperatura de etapa (A) es de 0 a 30°C.

 6ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el nitrilo es acrilonitrilo.

20 7ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª en el que el intervalo de temperatura de la etapa (A) es de 0 a 10°C.

 8ª.- Un procedimiento mejorado para hidrolizar catalíticamente un nitrilo a la amida correspondiente.

25
24.7.73.



Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

1973

Madrid,

P. A.

G.D.S.

24.7.73.