



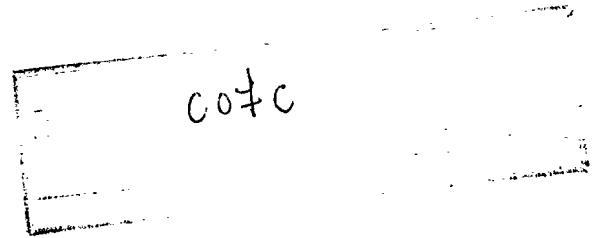
425700

P.- 57.475
Nº 90900
Case U.Ser.No. 458.434
Case 2676

425700

F.E. 21-1-76

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de NALCO CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 180 North Michigan Avenue, Chicago,
Illinois, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA HIDROLIZAR CATALITICAMENTE
ACRILONITRILO A ACRILAMIDA"

(Clase Internacional C07c)



425700

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

5 La preparación de acrilamida a partir de acrilonitrilo mediante hidrólisis catalítica bajo condiciones de fase líquida acuosa, usando reactores de tipo discontinuo disponibles convencionalmente, en un grado que puede ser comercialmente útil, no ha sido posible, en general, hasta la fecha. En lugar de ello, hasta ahora han sido desarrollados diversos tipos de procedimientos continuos y semicontínuos de lecho catalítico fijo y de lecho en suspensión, que requieren cantidades considerables de capital para la instalación y el equipo. Véase, como ejemplo de un procedimiento de lecho en suspensión la Mitsui Toatsu Chemicals Ger. DOS 15 2.240.783.

20 Hay necesidad en esta técnica de un procedimiento de conversión de nitrilo en amida que permita usar tales recipientes reactores de tipo convencional bajo condiciones tales que los tiempos de ciclo de una tanda puedan reducirse a un mínimo, una carga catalítica particular pueda volver a usarse repetidamente, el acrilonitrilo pueda ser convertido en acrilamida a velocidades de reacción razonablemente rápidas dentro de las limitacio

25



140

425700

nes operatorias del equipo, y pueda producirse acrilamida a conversi3n total elevada, proporcionando de este modo la capacidad de preparar una soluci3n concentrada de acrilamida usando condiciones discontinuas, requiriendo tal producto o peque1a o m3nima purificaci3n del acrilonitrilo antes del uso subsiguiente.

SUMARIO DE LA INVENCION

10

Mediante la presente invenci3n se proporciona un procedimiento nuevo y muy eficaz para hidrolizar catal3ticamente acrilonitrilo a acrilamida usando un equipo de reactor de tipo caldera, disponible habitualmente. Se cree que el procedimiento evita las insuficiencias y limitaciones de los procedimientos de la t3cnica anterior y proporciona econom3a y caracter3sticas comparables en muchos aspectos a los procedimientos continuos anteriores que requieren un equipo especializado. El procedimiento se adapta a ser operado usando tiempos de ciclo m3nimos, un control r3pido de las velocidades de hidr3lisis, conversiones totales elevadas de nitrilo en acrilamida, y el procedimiento es seguro y conveniente para utilizar. En particu-

15

20

25



425700

Otra característica es que, si se desea, en lugar de descargar de tal reactor un producto que contiene la totalidad del acrilonitrilo restante sin convertir, se puede purificar directamente y enfriar una solución del producto hidrolizado antes de retirar del reactor una solución de producto de acrilamida purificada para separar de ella sustancialmente la totalidad o una parte de tal acrilonitrilo sin reaccionar, quedando retenidas sustancialmente las partículas de catalizador en el interior del reactor, ya que la solución de producto de acrilamida purificada de este modo, se separa desde el reactor.

Otra característica es que el acrilonitrilo se alimenta progresivamente a la zona de reacción para controlar el grado de desprendimiento de calor de la reacción de hidrólisis, dentro de las limitaciones del equipo, según se desee.

Otra característica es que, cuando se prepara in situ un catalizador de cobre Raney, la velocidad de adición del hidróxido de metal alcalino puede ser progresiva para controlar el desprendimiento de calor generado por la reacción del hidróxido de metal alcalino con las partículas de aleación de cobre/aluminio, dentro de las limita-



14

425700

ciones del equipo, según se desee.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

5

En los dibujos :

La Figura 1 es un diagrama esquemático de una realización de aparato adecuada para la práctica de la presente invención; y

10

La Figura 2 es un diagrama de actividad que ilustra la práctica de la presente invención.

DESCRIPCION DETALLADA

15

La presente invención se refiere a un procedimiento para hidrolizar catalíticamente acrilonitrilo a acrilamida que comprende las etapas sucesivas de : (A) suspender en agua contenida en una zona de reacción, con agitación partículas de catalizador de cobre que tienen una actividad de hidrólisis de nitrilo normalizada de 50 por ciento en peso, por lo menos, y que tienen además un tamaño de partícula comprendido entre 0,05 y 2,5 mm aproximadamente de diámetro promedio, estando comprendida la proporción en peso de dicha agua a dicho catalizador entre 0,02 y 0,20 aproximadamente; (B) añadir progresivamente,

25



425700

con agitación, acrilonitrilo a dicha agua mientras
dichas partículas de catalizador están suspendidas
en ella, a una temperatura inicial del agua compren-
dida entre 82 y 149°C aproximadamente, siendo tal la
5 velocidad de dicha adición que la temperatura de
dicha agua se mantiene en la zona de 82 a 149°C
aproximadamente, siendo tal la cantidad de acriloni-
trilo añadido de este modo, que la proporción en
peso de dicha agua con respecto a dicho acrilonitri-
10 lo total está comprendida entre 50:50 y 75:25 apro-
ximadamente, siendo tal dicha velocidad de adición
que se obtiene una conversión total de acrilonitri-
lo en acrilamida en dicha zona de reacción, de por
lo menos 45% aproximadamente, en el momento en que
15 dicha adición se completa; (C) mantener con agita-
ción la mezcla que resulta en dicha zona de reacción
a una temperatura del agua comprendida entre 82 y
149°C hasta que la conversión total de dicho acril-
nitrilo con respecto a la acrilamida producida es
20 de por lo menos 65% aproximadamente; (D) terminar
dicha agitación en dicha zona de reacción, haciendo
con ello que dichas partículas de catalizador cai-
gan hasta el fondo de dicha zona de reacción; (E) se-
parar por lo menos la mayor parte de dicha solución
25 de producto de acrilamida de dicha zona de reacción,



14

425700

mientras se retiene sustancialmente la totalidad de dichas partículas de catalizador en dicha zona de reacción; (F) cargar agua a dicha zona de reacción en una cantidad suficiente para llevar la proporción en peso de dicha agua con respecto a dicho catalizador a la zona comprendida entre 0,02 y 0,20; (G) repetir sucesivamente las etapas (A) a (F).

Más particularmente la presente invención está dirigida hacia un procedimiento para preparar acrilamida a partir de acrilonitrilo mediante hidrólisis catalítica bajo condiciones de fase líquida acuosa. En una primera etapa se suspenden con agitación en agua contenida en una zona de reacción, partículas de catalizador de cobre que tienen una actividad de hidrólisis de nitrilo normalizada de 50 por ciento en peso por lo menos. Tales partículas se caracterizan además por tener un tamaño de partícula comprendido entre 0,05 mm y 2,5 mm aproximadamente de diámetro promedio y, de preferencia, comprendido entre 0,13 y 0,50 mm aproximadamente. La proporción en peso de dicho catalizador con respecto al agua está comprendida entre 0,02 y 0,2 aproximadamente y, de preferencia, entre 0,05 y 0,1 aproximadamente.

A continuación, se añade al sistema



14

425700

agitado (agua más dichas partículas de catalizador suspendidas) mantenido a una temperatura inicial del agua comprendida entre 82 y 149°C aproximadamente (de preferencia entre 93 y 121°C aproximadamente),

5 acrilonitrilo progresivamente. La velocidad de dicha adición es tal que la temperatura del agua se mantiene en la zona comprendida entre 82 y 149°C aproximadamente (de preferencia entre 93 y 121°C aproximadamente). La cantidad total de acrilonitrilo añadida de

10 este modo es tal que la proporción en peso de dicha agua con respecto a dicho acrilonitrilo total está comprendida entre 50:50 y 75:25 aproximadamente (de preferencia, 60:40 y 70:30 aproximadamente). Dicha velocidad de adición es tal que produce una conversión total de

15 acrilonitrilo a acrilamida en dicha zona de reacción de 45% aproximadamente, por lo menos, y, de preferencia, 60% aproximadamente en el momento en que dicha adición se completa.

Una vez terminada la adición de acrilonitrilo,

20 se mantiene la mezcla resultante en dicha zona de reacción con agitación, a una temperatura del agua comprendida entre 82 y 149°C aproximadamente hasta que la conversión total de tal acrilonitrilo añadido con respecto a la acrilamida producida es de

25 65% aproximadamente, por lo menos, y , de preferencia,



425700

de 80% aproximadamente.

Después de tal periodo de mantenimiento, se termina la agitación en la zona de reacción, haciendo con ello que dichas partículas de catalizador caigan al fondo de la zona de reacción.

En un modo más preferido de poner en práctica el procedimiento de esta invención, la velocidad de adición del acrilonitrilo al agua en la zona de reacción se regula de tal modo que la adición progresiva de acrilonitrilo es tal que la conversión en acrilamida en la zona de reacción alcanza 65% aproximadamente, por lo menos, en el momento en que se completa la adición de acrilonitrilo, siendo las otras variables de la reacción como se ha indicado anteriormente. De este modo, no se necesita un periodo de mantenimiento después de la adición de acrilonitrilo (pero puede ser empleado, como es lógico, si se desea). Este modo puede emplearse convenientemente cuando se usa un catalizador que tiene una actividad de hidrólisis de acrilonitrilo relativamente alta. En general, para poner en práctica el procedimiento de la presente invención una actividad de hidrólisis de acrilonitrilo normalizada preferida, está comprendida entre 70 y 95 por ciento en peso aproximadamente, aun cuando pueden ser empleados valores más altos, como po-



14

425700

drán apreciar los expertos en la técnica. De modo semejante, la conversión total de acrilonitrilo en acrilamida en la zona de reacción (basada en la cantidad total de acrilonitrilo añadido y en la acrilamida producida) está comprendida preferiblemente entre 65 y 80% aproximadamente, aun cuando pueden conseguirse conversiones totales más altas, como podrán apreciar los expertos en la técnica.

Como se usa en esta Memoria, la expresión "progresiva" en lo que respecta a la adición, hace referencia a la carga continua o discontinua, como podrán apreciar los expertos en la técnica. Para los fines de procedimiento presente se prefiere la carga continua. El acrilonitrilo se añade, por tanto, al agua en la zona de reacción de cualquier modo conveniente.

Para los fines de esta invención la actividad normalizada de hidrólisis de nitrilo de un grupo dado de partículas de catalizador de cobre usado en el procedimiento de esta invención, se determina mediante el siguiente procedimiento de ensayo: un recipiente de reacción de acero inoxidable que tiene un volumen interior de 7,5 litros aproximadamente se equipa con agitación interna y una envolvente de calentamiento eléctrica. La envolvente de calentamiento



425700

eléctrica se controla automáticamente para permitir el mantenimiento del contenido del recipiente a una temperatura previamente seleccionada.

5 Cuando se usa el recipiente de reacción descrito, se carga a temperatura ambiente con 4,1 kg de agua, 1,4 kg de acrilonitrilo y 0,27 kg (sobre la base de peso seco) del catalizador que se está ensayando. El contenido del recipiente se calienta rápidamente con la envolvente eléctrica a 103-106°C y se
10 mantiene esta temperatura durante tres horas. Al cabo de tres horas se saca una muestra y se analiza mediante cromatografía de gas para determinar el tanto por ciento en peso de conversión de acrilonitrilo en acrilamida. El tanto por ciento de conversión de acrilnitrilo en acrilamida determinado a partir de esta muestra
15 se define como la actividad catalítica.

Para los fines de esta invención, la expresión "catalizador de cobre" hace referencia a cualquier material sólido que contiene cobre, que posee
20 un tamaño de partícula comprendido en el intervalo indicado y que tiene una actividad de hidrólisis de acrilonitrilo normalizado, según se ha indicado. Tal material que contiene cobre consta característicamente de
25 50 por ciento en peso, aproximadamente, por lo menos (sobre la base del peso total) de cobre, siendo algún



425700

otro material el resto hasta el 100 por cien en peso del mismo, tal como aluminio (como en los catalizadores de cobre Raney), oxígeno, níquel, cromo, silicio y otros constituyentes metálicos y no metálicos conocidos, empleados comunmente en los catalizadores de cobre, como podrán apreciar los expertos en la técnica.

No obstante el polvo de cobre electrolítico químicamente puro no parece tener una actividad de hidrólisis de nitrilo normalizada que sea suficientemente grande para tener valor para usarle en la presente invención. El cobre Raney es un catalizador de cobre preferido para usar en esta invención.

En un modo de poner en práctica la presente invención, el catalizador de cobre Raney usado en la reacción de hidrólisis se prepara in situ en el reactor (zona de reacción) usado para llevar a cabo seguidamente la hidrólisis del nitrilo a amida. Así pues, antes del comienzo de la fase de hidrólisis, se carga agua a la zona de reacción. Junto con el agua o seguidamente, se carga a la zona de reacción una aleación que comprende cobre y aluminio en una proporción en peso comprendida entre 30:70 y 70:30 aproximadamente, de cobre con respecto a aluminio, en forma de partículas que tienen un tamaño comprendido entre 0,05 y 2,5 mm aproximadamente de diámetro promedio máximo, para



425700

producir una proporción en peso inicial de dichas partículas de aleación con respecto a dicha agua, comprendida entre 0,01 y 0,35 aproximadamente. Las partículas de aleación se suspenden en el agua con agitación.

5 A continuación, se añade a tal suspensión un hidróxido de metal alcalino (de preferencia, pero no necesariamente, disuelto en agua) al mismo tiempo que se mantiene la temperatura de la masa de dicha agua comprendida entre 0 y 82°C aproximadamente (de preferencia entre 16 y 49°C aproximadamente). La cantidad
10 total de hidróxido de metal alcalino cargada a tal suspensión está comprendida entre 0,5 y 20 veces aproximadamente (preferiblemente entre 1,0 y 3,0 veces aproximadamente) el número de moles de aluminio inicialmente presente en dicha aleación. El tiempo total de tal
15 adición está comprendido entre 2 y 30 horas aproximadamente (de preferencia entre 4 y 20 horas aproximadamente).

20 Después de esto, se termina tal agitación en tal zona de reacción, haciendo con ello que dichas partículas de catalizador preparadas de este modo a partir de las partículas de aleación, caigan al fondo de dicha zona de reacción.

25 Seguidamente, se separa el agua con el hidróxido de metal alcalino residual contenido en



14

425700

ella, y se lavan con agua dichas partículas de catalizador hasta que el pH del agua de lavado no es superior a 8,0.

5 En un modo preferido, una vez completada dicha adición, la solución de hidróxido de metal alcalino que resulta se mantiene en contacto con dichas partículas mientras se encuentran suspendidas de tal modo, hasta que se separa por lo menos el 35 por ciento en peso, aproximadamente, de dicho aluminio inicialmente presente en dicha aleación sobre la base de aleación inicial total de 100 por ciento en peso, produciendo partículas de catalizador a partir de dichas partículas de aleación.

10

15 Una característica especial del procedimiento de esta invención reside en el hecho de que la sucesión de etapas de suspender partículas de catalizador en agua, adicionar progresivamente acrilonitrilo, mantener la mezcla que resulta en la zona de reacción, terminar la agitación, separar la solución de producto de acrilamida y recargar la zona de reacción con agua, puede ser repetida una pluralidad de veces usando las partículas de catalizador idénticas por lo menos cinco veces, si se desea, y preferiblemente, por lo menos, 10 veces y más preferiblemente, 15 veces por lo menos.

20

25



114

425700

Inicialmente, se colocan partículas de catalizador de cobre en el fondo del reactor, preferiblemente acaso bajo algunos centímetros de agua. Debido a su densidad relativamente elevada, las partículas de catalizador ocupan característicamente un tanto por ciento relativamente pequeño del volumen del reactor. Las partículas de catalizador no ocuparán más de 7% aproximadamente del volumen del recipiente, y más típicamente, ocupan aproximadamente 1-3% del volumen del recipiente. Las partículas de catalizador pueden haber sido generadas in situ mediante una activación previa (según se ha indicado), pueden ser dejadas y estar listas para volver a usarlas después de una hidratación previa (como también se describió después) o pueden haber sido generadas externamente y pueden ser cargadas manualmente a través de un reactor de acceso usando una pala de mano o semejante. Las partículas de catalizador podrían también ser fabricadas en otro recipiente y bombearse en forma de suspensión en agua.

La carga de agua total se introduce en el reactor antes o después de que el catalizador se encuentre presente en el reactor. El agua debe ser, de preferencia, ablandada o desionizada. El agua podría ser desaireada y calentada previamente antes de ser cargada, pero tal cosa no es necesaria. Aun cuando el agua



425700

5 podría, en parte, ser añadida más tarde, no parece existir una gran ventaja para ello, y ésto podría causar problemas debido a una agitación inadecuada con algunos diseños de agitador, debido al bajo nivel de líquido en el recipiente reactor.

Antes de poner en marcha el agitador del reactor, se prefiere, aun cuando no es necesario, desairear el agua. Esto puede ser efectuado, por ejemplo, mediante las alternativas siguientes:

10 (a) Calentando el agua a ebullición con vapor de agua en la envolvente o serpentina del recipiente;

15 (b) rociando con nitrógeno el contenido del recipiente mediante una lanza o distribuidor por encima del catalizador, y/o

(c) ejerciendo un vacío de 50 mm por lo menos sobre el recipiente reactor.

20 Después de desairear, puede ponerse en marcha el agitador. En este punto, es muy preferible separar un tanto por ciento mayor (por ejemplo 80 a 90% en peso) de gases no condensables, del recipiente, para evitar la compresión del mismo entre el nivel del líquido del recipiente y la cabeza del recipiente de la parte superior al tiempo que se bombea acrilonitrilo en la etapa de adición. Esta evacuación

25



174

425700

puede ser efectuada, por ejemplo, mediante las alternativas siguientes :

5 (a) hirviendo el agua en el recipiente durante 15 a 30 minutos, expulsando a la atmósfera el vapor y purgando de este modo con vapor los gases no condensables (lógicamente, una continuación de la desaireación mediante ebullición), o

10 (b) ejerciendo un vacío sobre el recipiente y rompiendo con nitrógeno varias veces para eliminar el oxígeno residual y reducir al mínimo las sustancias no condensables.

15 Las partículas de catalizador tienen un diámetro promedio comprendido ampliamente entre 0,025 y 2,5 mm aproximadamente, de preferencia entre 0,127 y 0,51 mm aproximadamente. La proporción en peso de partículas totales de catalizador con respecto al agua total cargada está comprendida ampliamente entre 0,02 y 0,2 aproximadamente y, de preferencia, entre 0,05 y 0,1 aproximadamente.

20 Después de bloquear en todas las aberturas al reactor, se precalienta el sistema de partículas de catalizador en tal suspensión de agua, hasta una temperatura de reacción que está comprendida, generalmente, entre 82 y 149°C aproximadamente y, de preferencia, entre 93 y 121°C aproximadamente.

25



425700

La adición de acrilonitrilo, típicamente mediante bombeo, comienza ahora. El acrilonitrilo se desairea preferiblemente, pero no necesariamente. También puede ser calentado previamente, pero no existe ventaja particular del proceso por calentar previamente.

Según se ha indicado, la velocidad de bombeo del acrilonitrilo se selecciona de modo razonable para que la capacidad de enfriamiento del reactor particular que se está usando no sea excedida, lo que podría dar por resultado una reacción exotérmica desbocada, fuera de control. Suponiendo, por ejemplo, una temperatura del agua de enfriamiento de unos 56°C por término medio, entre la entrada y la salida, el ΔT entre la envolvente el líquido del proceso será de 56 a 83°C por encima de los límites preferidos de la temperatura de reacción. En la Tabla 10-14 del "Chemical Engineer's Handbook", editado por Perry y Chilton, 5ª edición puede apreciarse que los coeficientes de transmisión de calor de líquido a líquido están comprendidos típicamente entre 244 y 488 $\text{Kcal.hr}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$. Por consiguiente los flujos de calor estarán comprendidos entre 136 x 100 (o aproximadamente 13600 $\text{Kcal.hr}^{-1}.\text{m}^{-2}$ y 272 x 100 (o aproximadamente 27.200 $\text{Kcal.hr}^{-1}.\text{m}^{-2}$) a través de la superficie eficaz de la



14

425700

5 envolvente. Dado que el calor de hidratación del acrilonitrilo a acrilamida es aproximadamente de $-278 \text{ Kcal.Kg}^{-1}$ de acrilonitrilo si se hace la suposición razonable de que el acrilonitrilo reacciona tan rápidamente como se añade, las velocidades de adición deben estar comprendidas, de preferencia entre :

$$\frac{48,8 \text{ kgs ACN}}{\text{m}^2 \text{ hr}} \quad \text{y} \quad 97,6 \quad \frac{\text{kgs. acrilonitrilo}}{\text{m}^2 \text{ hr}}$$

10

15 basada en la superficie de la envolvente del recipiente. Ya que el acrilonitrilo reaccionará habitualmente con mayor lentitud que a la velocidad con que se añade, este cálculo es razonable, como los expertos en la técnica apreciarán fácilmente.

20 Como ejemplo de trabajo típico, se escoge aquí un reactor de 45.000 litros que tiene una superficie de envolvente de transferencia de calor de 46 m^2 aproximadamente. Así pues, si el tamaño total del lote es de unos 45.300 kg y la carga de acrilonitrilo es 35% del total, deben ser añadidos 15.800 kg de acrilonitrilo. Tomando un valor medio de 73 kg de acrilonitrilo/ $\text{m}^2 \text{ hr}$, la velocidad de adición llega a ser de
25 3.400 kg de acrilonitrilo por hora. El tiempo total de



14

425700

adición es de $\frac{15.800}{3.400}$ - 4 2/3 horas.

5 Las proporciones de acrilonitrilo total cargado con respecto al agua total cargada está comprendido ampliamente entre 50:50 y 25:75 aproximadamente, y de preferencia entre 30:70 y 40:60 aproximadamente.

10 Los tiempos de carga del acrilonitrilo dependen de la proporción de acrilonitrilo a agua y de las características del recipiente de reacción. Los valores comprendidos entre 2 y 10 horas, aproximadamente, serán en general típicamente económicos para recipientes de reacción bien diseñados.

15 Para la producción comercial normal, una velocidad de adición de acrilonitrilo uniforme es lo más sencillo y práctico. Pueden ser usadas velocidades de adición no uniformes.

20 El nivel de partículas de catalizador en % en peso total, por ejemplo, basado en el agua total, y la temperatura de reacción se controlan de modo que la conversión total es, de preferencia, por lo menos 45% aproximadamente al término del bombeo de acrilonitrilo. Tales controles de variables del proceso son
25 deseados para evitar una acumulación grande de acrilonitrilo sin reaccionar en el recipiente, lo que podría

14 JUN. 1951



425700

dar como resultado una reacción fuera de control si la temperatura, inadvertidamente, se elevara una vez completado el bombeo. Por ejemplo, la cantidad de acrilonitrilo sin reaccionar en una zona de reacción puede ser comprobada con bastante sencillez retirando muestras periódicamente y observando si se separa después de enfriar a temperatura ambiente una fase no acuosa de acrilonitrilo, más ligero. Una separación indica que la conversión es inferior a 50% aproximadamente y en tal caso el bombeo debe ser parado y el recipiente mantenido a la temperatura de reacción hasta que muestras posteriores muestran que el desdoblamiento desaparece esta vez, y el bombeo se continúa.

Una vez completado el bombeo de acrilonitrilo, el recipiente y su contenido se mantienen convenientemente a la temperatura de reacción con agitación, para mantener la suspensión durante un tiempo suficiente para conseguir por lo menos 65% y de preferencia 80% aproximadamente, de conversión. Los tiempos de retención están comprendidos típicamente entre 2 y 10 horas aproximadamente, de modo que los tiempos totales de reacción están comprendidos entre 4 y 40 horas. Lo más preferible es que los tiempos de reacción estén comprendidos entre 8 y 15 horas. Tiempos mayores son practicables técnicamente, pero tienden a ser



14

425700'

menos económicos.

La temperatura de reacción puede aumentarse 6 a 22°C después de alcanzar una conversión de acrilonitrilo a acrilamida, de 65% aproximadamente, para acelerar la reacción, siendo siempre preferibles temperaturas de reacción comprendidas dentro de los límites anteriores indicados. Un análisis por cromatografía de gas de la mezcla de reacción, sería deseable para tener la seguridad de que un aumento de temperatura tal, garantiza el que no permanezca una gran cantidad de acrilonitrilo sin reaccionar, lo que podría dar como resultado una reacción exotérmica sin controlar. Como consecuencia, se prefieren temperaturas de reacción uniformes.

Durante el periodo de reacción (adición más mantenimiento) el recipiente de reacción estará típicamente bajo presiones autógenas comprendidas entre 0,70 y 10,5 kg/cm² man., para mantener las condiciones de fase líquida. La presión estará constituida por la presión del vapor del líquido más la presión ejercida por las sustancias no condensables, la última de las cuales se reduce al mínimo, preferiblemente, evacuando inicialmente el recipiente, como se ha indicado anteriormente.

Durante la reacción, la temperatu-

14 JUN.



425700

ra de reacción es controlable, modulando en general la velocidad del agua de enfriamiento a la envolvente. Se requiere típicamente una corriente de agua mayor en las etapas iniciales de una reacción en comparación con las etapas finales de tal reacción.

5

Después de alcanzar el nivel de conversión deseado, el recipiente se pone en comunicación con la atmósfera mediante una válvula, a una velocidad controlada, a un condensador, dando por resultado la evaporación instantánea de acrilonitrilo y agua en la parte superior. Los vapores se condensan y recogen preferiblemente en un colector de los vapores salientes de la parte superior. Después de la ventilación a presión atmosférica, puede aplicarse vapor a la envolvente para arrastrar acrilonitrilo y agua adicionales, si se desea. Se prefiere una concentración de producto de 40% aproximadamente de acrilamida, por lo menos, con un residuo de no más de 2% de acrilonitrilo aproximadamente, y de preferencia menos.

10

15

20

Después de tal arrastre con vapor, se para el agitador del reactor, y se dejan sedimentar las partículas de catalizador hasta el fondo del reactor. El tiempo necesario para que sedimenten las partículas de catalizador es predecible, de modo aproximado, mediante la ley de Stoke para la velocidad termi-

25



425700

nal de caída de una partícula a través de un fluido
(véase Transport Phenomena, por R.B. Bird, W.E. Stewart
y E.W. Lightfoot, 1960, p-59-60). Así pues, para par-
tículas de catalizador de peso específico 3 g/cm^3 apro-
ximadamente, las partículas de catalizador que tie-
nen un tamaño de partícula de $0,025 \text{ mm}$ aproximadamen-
te, tendrán una velocidad de sedimentación en agua
de unos $0,91 \text{ metros/hora}$. Esta sería, aproximadamente,
la velocidad de sedimentación mínima aceptable en una
instalación comercial, ya que ésta daría aproximada-
mente un tiempo de sedimentación de 4 horas aproxima-
damente en un reactor de $3,7 \text{ metros}$ de altura, por
ejemplo. Las partículas que tienen tamaños al menos su-
perior a unos $0,040 \text{ mm}$ aproximadamente de diámetro
(muy preferidas) tienen velocidades de sedimentación
de unos $6,1 \text{ metros/hora}$ y esto proporciona un tiempo
de sedimentación de $0,6 \text{ horas}$ aproximadamente en tal
reactor de $3,7 \text{ metros}$ de altura. Son muy preferidos
tiempos de sedimentación de una hora o menos.

El producto se separa entonces del
recipiente a través de una lanza (tubo) de salida que
tiene una abertura que está situada justamente por en-
cima de la superficie superior de la capa de catali-
zador sedimentado en el reactor. Una vez las partícu-
las de catalizador han sedimentado sustancialmente has



425700

ta el fondo de una zona de reacción, la reacción está
sustancialmente terminada. Opcionalmente, el extremo
de una lanza puede estar equipado con un filtro, tal
como un elemento de metal sinterizado. El tamaño de
5 las aberturas en el elemento filtrante puede ser se-
leccionado para permitir que los finos de catalizador
generados por frotamientos durante su suspensión, pa-
sen a su través. Después el producto se hace pasar
preferiblemente a través de un segundo filtro exter-
10 no para separar sustancialmente todo el material en
partículas.

Basándose en la proporción en peso
global de acrilonitrilo y agua, puede ser determinado
el tanto por ciento de acrilamida en el producto fi-
15 nal, multiplicando el tanto por ciento de acrilonitri-
lo en la composición de alimentación global por la
fracción de peso de acrilonitrilo convertido en acri-
lamida, por 1,34 (que es la proporción del peso mole-
cular de acrilamida con respecto al peso molecular de
20 acrilonitrilo). De modo semejante, el tanto por cien-
to en peso de acrilonitrilo en el producto final pue-
de ser estimado multiplicando el tanto por ciento en
peso de acrilonitrilo en la composición de alimenta-
ción global por la diferencia entre 1,0 menos la frac-
25 ción del peso de acrilonitrilo convertido en acrila-

14 JUN.



425700

mida.

La hidrólisis de acrilonitrilo según la presente invención se emplea preferiblemente con un catalizador que contiene un sistema tal que la proporción en peso de catalizador de cobre a nitrilo está comprendida entre 3 y 40% aproximadamente.

Cuando se prepara así un catalizador in situ, se emplea de preferencia el procedimiento siguiente. En primer lugar se carga a la zona de reacción una aleación constituida por cobre y aluminio en una proporción en peso entre 70:30 y 30:70 aproximadamente de cobre con respecto a aluminio, en forma de partículas que tienen un tamaño comprendido entre 0,05 y 2,5 mm de diámetro promedio (de preferencia la proporción en peso de cobre con respecto a aluminio, en tal aleación, está comprendida entre 45:55 y 55:45 aproximadamente, y las partículas tienen preferiblemente un tamaño comprendido entre 0,13 y 0,50 mm de diámetro máximo promedio).

Se carga agua a la zona de reacción para producir una proporción en peso de catalizador a agua comprendida entre 0,01 y 0,35 aproximadamente (y de preferencia entre 0,05 y 0,25 aproximadamente). Seguidamente, se suspenden en el agua, con agitación, las partículas de aleación. La agitación debe ser su-

14 JUN 1951



425700

ficiente para suspender sustancialmente las partículas de aleación en el agua. Debe evitarse una agitación excesivamente alta ya que podría dar como resultado un desgaste por fricción excesivo de las partículas.

5

Después de cargar el catalizador y el agua al recipiente de reacción se cierra el recipiente, con excepción de una tubería para expulsión de hidrógeno. El recipiente se purga entonces con nitrógeno u otro gas inerte para evitar que se formen mezclas explosivas de hidrógeno y oxígeno en el recipiente de reacción, después de comenzar la adición del hidróxido de metal alcalino.

10

A continuación, se añade a la suspensión el hidróxido de metal alcalino (de preferencia hidróxido de sodio o de potasio) al tiempo que se mantiene la temperatura de la masa del agua en la suspensión comprendida entre 0 y 82°C (y preferiblemente entre 16 y 49°C). La cantidad total de hidróxido de metal alcalino cargada a tal suspensión está comprendida entre 0,5 y 20 veces aproximadamente el número de moles de aluminio presentes inicialmente en la aleación de partida y, de preferencia entre 1,0 y 3,0 veces aproximadamente. El tiempo total de adición del hidróxido de metal alcalino está comprendido, preferiblemente, entre

15

20

25



425700

2 y 50 horas aproximadamente. En cualquier caso dado, el tiempo exacto de adición viene determinado, típicamente, en primer lugar por la capacidad de la envolvente de enfriamiento del reactor particular que se está usando. Así pues, al seleccionar una velocidad de adición del hidróxido de metal alcalino, debe seleccionarse una velocidad que esté comprendida dentro de la capacidad de la envolvente de enfriamiento del reactor. En particular, en las etapas iniciales de reacción, el catalizador de aleación finamente dividida de esta invención (el intervalo más favorecido es el comprendido entre 0,13 y 0,50 mm) reaccionará casi inmediatamente con el hidróxido de metal alcalino a medida que se añade. Por ejemplo, si se usara el reactor de 45.400 litros anteriormente descrito con una superficie de $46,5 \text{ m}^2$ y una ΔT promedio de 11°C (recipiente a 54°C , agua de enfriamiento a 27°C , entrada, y 49°C , salida) la capacidad máxima de eliminación de calor es de 2.720 a $5.440 \text{ Kcal.hr}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Como el calor de reacción es aproximadamente de 2220 Kcal/kg de hidróxido sódico, si por ejemplo el hidróxido de metal alcalino fuera hidróxido sódico, la velocidad máxima de adición debe ser de $2.720/2220$ a $5.440/2220$ o, aproximadamente, de 1,22 a $2,44 \text{ kg de NaOH/hr.m}^2$. Para el reactor de 45.400 li-



425700

5 tros, la velocidad de adición es de 46,5 x (1,22 x 2,44)
o, aproximadamente 56,7 a 113,4 kgNaOH/hr. Se conside-
ra una carga total del reactor de 40.770 kg de agua
aproximadamente, 4.530 kg de NaOH aproximadamente y
10 3.058 kg aproximadamente de aleación de 50% de cobre
y 50% de aluminio, en forma de partículas. Dado que
ésto representa una proporción molar de 2/1 de NaOH/Al,
la primera mitad del NaOH debe ser añadida a la velo-
cidad máxima de 56,7 a 43,4 kg/hr, o durante un inter-
15 valo de tiempo de 40 a 20 horas. La segunda mitad del
hidróxido sódico puede ser añadida a lo largo de un
intervalo mucho más corto, de 1 a 5 horas aproxima-
damente, por ejemplo, ya que la reacción tendrá lugar,
típicamente, con relativa lentitud en esta ocasión.

15 A continuación se mantiene el hidró-
xido de metal alcalino añadido de este modo en contac-
to con tales partículas hasta que se separa por lo me-
nos el 80 por ciento en peso del aluminio inicialmen-
te presente en la aleación (base de peso de partida de
20 aleación), sobre la base de un 100 por ciento en peso
de aleación inicial total, dando lugar con ello a las
partículas de catalizador producidas que se desean pa-
ra usar en la práctica del procedimiento de la presen-
te invención, partiendo de las partículas de aleación
25 iniciales. El tiempo total de adición y contacto sub-

14 JUN.



425700

siguiente con el hidróxido de metal alcalino está comprendido, por lo general entre 4 y 50 horas, aproximadamente.

Después de esto, en un procedimiento, se termina la agitación en la zona de reacción, haciendo con ello que las partículas de catalizador caigan hasta el fondo de la misma, del modo indicado. El líquido de lixiviación agotado contiene exceso del hidróxido de metal alcalino y aluminato de metal alcalino juntamente con finos de óxido de cobre suspendidos, de tamaño de partícula pequeño. Estos finos, que sedimentan lentamente, son retirados del recipiente a través de una abertura ligeramente por encima de las partículas del catalizador mayores que quedan en el fondo del recipiente. La abertura no debe estar equipada con un filtro, ya que el filtro puede obturarse, probablemente, con los finos. Seguidamente, el recipiente se llena parcial o totalmente con agua nueva, desionizada o desaireada, y las partículas de catalizador que permanecen se vuelven a suspender con agitación durante un breve periodo de tiempo, acaso cinco a diez minutos. El agitador se para entonces y las partículas de catalizador se dejan caer otra vez al fondo del recipiente. El líquido de lavado se retira a través de la misma abertura usada para retirar el líquido de lixiviación ago-



425700

5 tado. Este procedimiento se repite hasta que el pH del líquido de lavado final es inferior a 8,0 aproximadamente. Típicamente, serán necesarios unos cinco a diez lavados más, según el volumen de líquido residual que permanece en el recipiente después de cada lavado. El volumen de agua usado en los lavados no es crítico.

10 La carga de sólidos en el procedimiento de activación puede ser ajustada para proporcionar, precisamente, la cantidad de catalizador necesaria para llevar directamente a un procedimiento de hidratación de acrilonitrilo, sin necesidad de manejar catalizador, añadiendo catalizador de relleno adicional o separando algo de catalizador para conseguir la concentración de catalizador de hidratación deseada. La cantidad de catalizador producido se cambia ajustando las condiciones del procedimiento de activación, principalmente la proporción de aleación con respecto al agua. Serán producidas cantidades relativamente mayores de catalizadores, mediante proporciones superiores de aleación con respecto a agua (a volumen total de las sustancias reaccionantes constante).

20 Una vez completado el lavado, si el catalizador ha de permanecer en el interior del recipiente de reacción para su uso subsiguiente, se mantiene en el interior del recipiente nitrógeno u otro gas

14 JUN. 1974



425700

5 inerte. Esto evita la oxidación del catalizador por el aire y evita asimismo la formación de posibles mezclas explosivas debidas a un desprendimiento lento de hidrógeno, que generalmente tiene lugar durante algún tiempo después de haber preparado catalizadores activados recientemente.

10 El tamaño del catalizador tiene alguna influencia sobre la eficacia de la conversión, no obstante el tamaño del catalizador es fijado, en general, por lo menos más o menos aproximadamente por otros factores. El tamaño máximo se determina por consideraciones de agitación. Cualquier parte mucho mayor de 0,50 mm requerirá entradas de energía de agitación inusualmente altas. Un material demasiado pequeño no sedimentará fácilmente durante las etapas de decantación debido a las bajas velocidades de sedimentación. Como se espera algún desgaste por fricción, se prefiere que el tamaño mayor pueda ser suspendido fácilmente por agitación para hacer máximas las pérdidas por fricción. La

15 activación de un catalizador de cobre Raney puede ser conseguida preferiblemente a presión atmosférica, aun cuando pueden ser empleadas presiones superiores e inferiores a la atmosférica.

20

25 Cada una de las diversas etapas del procedimiento y etapas opcionales utilizadas en un mo-



425700

do preferido de la práctica de la presente invención,
se ilustra mediante una casilla en la Figura 2. Se
considera que esta Figura 2 es auto-explicativa en
gran manera para los expertos en la técnica, de modo
5 que no se cree necesario o deseable una descripción
separada o detallada de la misma. Sin embargo, las
casillas están unidas por líneas continuas gruesas
que muestran la sucesión apropiada de las etapas del
procedimiento. Se usan líneas discontinuas de inter-
10 conexión para mostrar etapas opcionales que pueden
ser usadas en la práctica de la invención. Las entra-
das de materiales se muestran mediante líneas conti-
nuas delgadas que entran por la parte inferior de las
casillas que indican la etapa respectiva, y las sali-
15 das de materiales se muestran, de modo semejante, me-
diante líneas continuas delgadas que salen de las par-
tes superiores de las respectivas casillas que indi-
can las etapas. El rectángulo de línea discontinua
de la parte inferior de la Figura 2 indica las etapas
20 del proceso presentes característicamente, en general,
cuando se pone en práctica la presente invención.

REALIZACIONES

25 La presente invención se ilustra ade

14 JUN. 1972



425700

5 más mediante referencia a los Ejemplos siguientes. Los expertos en la técnica apreciarán que otras realizaciones adicionales son evidentes y están comprendidas dentro del espíritu y la extensión de esta invención, según las enseñanzas de estos Ejemplos presentes, tomados con la Memoria Descriptiva y los dibujos que se acompañan.

EXPLICACION DE LAS LEYENDAS DE LOS DIBUJOS

10

Figura 1

- 1.- Nitrógeno.
- 2.- Agua blanda.
- 3.- Solución de hidróxido sódico al 50%
- 15 4.- Acrilonitrilo
- 5.- Entrada de agua
- 6.- Salida de agua
- 7.- Salida de condensado
- 8.- Ventilación
- 20 9.- Receptor de los vapores salientes de la parte superior.
- 10.- Ventilación
- 11.- Vacío
- 12.- Líquidos de lavado del aluminato
- 25 13.- Filtro



425700

- 14.- Producto
- 15.- Suministro de vapor.

Figura 2.-

- 5 16.- Agua
- 17.- Aleación de cobre y aluminio.
- 18.- Aleación en suspensión
- 19.- Hidróxido sodico
- 20.- Adición progresiva de hidróxido sodico
- 10 21.- Almacenamiento de sustancias reaccionantes.
- 22.- Detención de la agitación
- 23.- Separación del líquido de activación.
- 24.- Líquido de activación
- 25.- Agua
- 15 26.- Lavado del catalizador
- 27.- Líquidos alcalinos de lavado
- 28.- Separación del catalizador
- 29.- Catalizador
- 30.- Adición de agua
- 20 31.- Agua
- 32.- Catalizador
- 33.- Catalizador en suspensión.
- 34.- Acrilonitrilo.
- 35.- Adición progresiva de acrilonitrilo
- 25 36.- Almacenamiento de reaccionantes.



425700

- 37.- Purificación del producto
- 38.- Acrilonitrilo y agua
- 39.- Detención de la agitación
- 40.- Separación del producto
- 5 41.- Producto

EJEMPLO 1

En este Ejemplo, se emplea un aparato como se indica en la Figura 1. El recipiente de reacción que tiene un volumen interior de 454 litros aproximadamente, se carga con 352 litros de agua blanda y 1.385 gramos de ácido glucónico de 50%. El agitador se pone en funcionamiento y se añaden al recipiente 15 27,8 kg de gránulos de aleación de cobre/aluminio a través del tubo de acceso. Los gránulos están constituidos por 50% de cobre y 50% de aluminio y tienen un tamaño de partícula comprendido entre 0,297 y 0,149 mm.

Se cierra el recipiente y se purga con nitrógeno a través de la tubería de ventilación para eliminar el aire.

Se cargan al recipiente un total de 92,4 kg de una solución acuosa al 50% de hidróxido sódico. La primera mitad de la solución se añade a 68 25 gramos/minuto y la segunda mitad a 204 gramos/minuto.



425700

5 El tiempo total de adición es de 15 horas aproximadamente. Se genera continuamente hidrógeno y se expulsa a la atmósfera desde el recipiente, que permanece esencialmente a la presión atmosférica. La temperatura de reacción se mantiene a 49-52°C haciendo pasar agua de enfriamiento a través de la envolvente.

10 Después de completar la adición de hidróxido sódico el contenido del recipiente se mantiene a 49-52°C durante una hora y seguidamente se enfría a 32°C. Se corta el agitador durante 10-15 minutos para permitir que el catalizador sedimente depositándose en el fondo del recipiente.

15 Se aplica presión de nitrógeno al recipiente y el líquido de lixiviación agotado en el recipiente se separa a través de la lanza que se proyecta hacia abajo desde la parte superior del recipiente hasta un nivel situado ligeramente por encima del catalizador. Se estima que menos del 4% del líquido agotado permanece en el recipiente como un nivel de líquido por encima del catalizador. El líquido es muy alcalino (pH=14) y tiene un aspecto terroso aparentemente debido a partículas negras de óxido de cobre, finamente dividido.

20 El recipiente se carga con 113-132 litros de agua blanda. El agitador se pone en funcionamiento

14 30



425700

5 to durante 10-14 minutos y después se para durante un periodo de tiempo adicional de 10-15 minutos para dejar que las partículas sedimenten. El líquido de lavado se separa del recipiente a través de la lanza, como se ha descrito anteriormente.

Este procedimiento de lavado se repite hasta que el pH del lavado final se reduce a 8,0.

10 El catalizador preparado mediante este procedimiento tiene una actividad de hidratación de acrilonitrilo normalizada superior al 70 por ciento en peso.

15 El recipiente se carga con agua blanda de modo que se encuentra presente en el reactor un total de 197 litros de agua blanda. La presión del recipiente se reduce a 100 mm mediante la bomba de vacío y el recipiente se bloquea subsiguientemente cerrando todas las válvulas. Seguidamente se pone en marcha el agitador y se introduce vapor a la envolvente para elevar la temperatura del agua y del catalizador hasta unos 20 104°C.

25 Se añade al recipiente un total de 106 kg de acrilonitrilo a una velocidad uniforme durante un periodo de tiempo de seis horas. Una muestra tomada al cabo de la sexta hora del periodo de adición



14 000 1

425700

pequeña de partículas de catalizador finas. Se retira del recipiente un total de 236 kg de solución del producto aproximadamente. Se estima que permanecen en el recipiente de 9 a 14 kg de producto.

5

El recipiente se carga con 197 litros de agua blanda, y se repite el procedimiento de hidratación del acrilonitrilo. Se obtienen sustancialmente los mismos resultados.

10

EJEMPLO 2

Se usa el aparato del Ejemplo 1 para preparar un catalizador de hidratación de acrilonitrilo.

15

El recipiente de reacción se carga con 363 litros de agua blanda y 1231 gramos de ácido glucónico al 50%. Se pone en marcha el agitador y se introducen en el recipiente 24,7 kg de gránulos de 0,297 a 0,149 mm de una aleación de cobre/aluminio. La aleación tiene una composición de 50% de aluminio y 50% de cobre aproximadamente.

20

El recipiente se cierra y se purga con nitrógeno a través de una tubería de ventilación para eliminar el aire.

25

Se carga al recipiente un total de



425700

81,5 kg de una solución acuosa al 50% de hidróxido sódico. La primera mitad de la solución de hidróxido sódico se añade a 77 gramos/minuto y la segunda mitad se añade a 204 gramos/minuto. Se genera continuamente hidrógeno durante la reacción y se expulsa del recipiente, que permanece esencialmente a presión atmosférica. La temperatura de reacción se mantiene entre 50 y 52°C durante la mayor parte de la adición, introduciendo agua de enfriamiento a través de la envolvente.

10

Después de terminar la adición de la solución de hidróxido sódico, se enfría el contenido del recipiente a 32°C y se descarga del recipiente. El catalizador sólido, de color de cobre, se lava repetidamente con agua hasta que el pH del agua de lavado es inferior a 8,0.

15

El catalizador tiene una actividad de hidratación de acrilonitrilo, normalizada, superior a 70 por ciento en peso.

20

EJEMPLO 3

Se usa el aparato del Ejemplo 1 para hidratar acrilonitrilo a acrilamida.

25

El recipiente se carga con 197 litros



14 JUN 1970

425700

de agua blanda y 18 kg de catalizador húmedo, semejante al catalizador preparado en el ejemplo anterior. Se pone en marcha el agitador y se cierra el recipiente.

5 El recipiente se purga con nitrógeno durante 1/2 hora. Después de purgar, se evacúa el recipiente a una presión total de 100 mm. Se aplica vapor a la envolvente y se eleva la temperatura del agua a 104°C.

10 Se comienza la adición de acrilonitrilo a una velocidad aproximada de 294 gramos/minuto. La adición de acrilonitrilo se continúa a esta velocidad hasta que se ha añadido al recipiente un total de 132 litros. Se usa durante toda la adición agua de enfriamiento para mantener la temperatura entre 103 y 106°C. Las muestras tomadas cada hora durante el periodo de adición son todas de una sola fase, lo que indica que la conversión es superior a 50% aproximadamente al término de la adición de acrilonitrilo. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se mantiene en las condiciones anteriores durante 7-1/2 horas aproximadamente.

20 A continuación el recipiente se ventila mediante una válvula a una velocidad controlada, a un condensador. El recipiente se mantiene a 104°C



425700

aproximadamente aplicando vapor a la envolvente. Este procedimiento se continúa durante unas 3 horas, hasta que se recogen 17 litros de condensado aproximadamente.

5

El contenido del recipiente se enfría a unos 29°C y se para el agitador. Las partículas de catalizador sedimentan hasta el fondo del reactor y se recogen 233 kg de producto por decantación del líquido a través de una lanza que entra por la parte superior, equipada en su extremo con un filtro de metal sinterizado de 0,163 mm de abertura.

10

El producto se analiza mediante cromatografía de gas y se encuentra que contiene 41,1% de acrilamida y 1,6% de acrilonitrilo. Los subproductos son despreciables. Se estima que la conversión de acrilonitrilo en acrilamida es de 80% aproximadamente.

15

El producto se polimeriza subsiguientemente formando un polímero de látex de alta calidad.

20

EJEMPLO 4

Se carga un recipiente de reacción, agitado, de 7,6 litros con 4,5 kg de agua, 187 kg de polvo de óxido cúprico y 20 gramos de un catalizador

25

14 JUN.



425700

5 de paladio sobre carbón al 10%, finamente dividido. El recipiente se purga con oxígeno y seguidamente se pone bajo presión con hidrógeno a $7,0 \text{ kg/cm}^2$.man. La presión se mantiene alimentando hidrógeno continuamente al recipiente a través de un regulador de presión. La temperatura se mantiene entre 66 y 71°C durante toda la adición de hidrógeno.

10 Después de 20 horas se descarga el contenido del reactor. Se recupera un catalizador de cobre metálico. El catalizador tiene una hidratación de acrilonitrilo normalizada superior a 50 por ciento en peso.

15 El recipiente de reacción de 7,6 litros se carga seguidamente con 4,1 kg de agua y 0,45 kg del catalizador anteriormente preparado. El contenido del recipiente se calienta a $110 - 113^\circ\text{C}$. Se añade al recipiente un total de 1,4 kg de acrilonitrilo a una velocidad sustancialmente uniforme durante un periodo de 4 horas mientras se mantiene la temperatura entre 110 y 113°C . El contenido del recipiente se mantiene durante un periodo adicional de 18 horas a $110 - 113^\circ\text{C}$.

20 El análisis del producto final indica que la conversión de acrilonitrilo en acrilamida es superior al 70%, basado en el acrilonitrilo total cargado al recipiente.



14 June 1950

425700

EJEMPLO 5

5 Un matraz de resina, de vidrio, de tres litros, se provee de agitador, termómetro, entrada de purga de nitrógeno, salida de ventilación de hidrógeno, y una entrada para añadir solución de hidróxido sódico al 50%. Se carga al matraz un total de 2300 cm³ de agua y 340 gramos de gránulos de aleación de cobre-aluminio. La aleación está constituida por 50% de cobre y 50% de aluminio y tiene tamaños de partícula comprendidos entre 0,297 y 0,149 mm. El matraz se purga con nitrógeno. Se añade al matraz un total de 1130 gramos de solución de hidróxido sódico al 50%. La primera mitad se añade a una velocidad sustancialmente uniforme durante un periodo de cinco horas y la segunda mitad se añade en una hora aproximadamente.

20 Se recoge un total de 180 gramos aproximadamente de un catalizador de 0,297 a 0,149 mm, basado en el peso húmedo. El catalizador tiene una actividad de hidratación de acrilonitrilo normalizada superior al 50 por ciento en peso.

25 El recipiente de reacción de 7,6 litros del Ejemplo 4 se carga con 4,1 kg de agua y la cantidad total del citado catalizador anterior. El

14 JUN 1974



425700

5 recipiente se calienta a 110 - 113°C. Se añade al recipiente un total de 1,4 kg de acrilonitrilo durante un periodo de cuatro horas, al tiempo que se mantiene la temperatura entre 110 - 113°C. El sistema se mantiene en esta zona de temperatura durante un periodo adicional de 18 horas.

10 El análisis del producto final muestra que la conversión de acrilonitrilo en acrilamida es superior a 70% basada en el acrilonitrilo total cargado al recipiente.

EJEMPLO 6

15 El proceso de hidratación discontinuo de acrilonitrilo se repite cinco veces del modo descrito en el Ejemplo 1 usando el aparato de la Figura 1. El procedimiento de hidratación de la quinta tanda no muestra disminución apreciable alguna en las conversiones de acrilonitrilo en acrilamida, de los resultados en la Figura 1.

20 La cantidad total de partículas finas recogida en el filtro de producto descrito en el Ejemplo 1 durante las cinco tandas de hidratación de acrilonitrilo se estima que es inferior al 5% del catalizador total que se considera inicialmente presente,

25

14 JUN 1974



425700

después de la preparación del catalizador como se ha descrito en el Ejemplo 1.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 5 de Abril de 1974, bajo el Nº 458.434 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

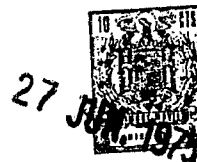
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un procedimiento para hidrolizar catalíticamente acrilonitrilo a acrilamida que comprende las etapas sucesivas de : (A) suspender en agua contenida en una zona de reacción, con agitación, particu-

25

me



425700

las de catalizador de cobre que tienen una actividad de hidrólisis de nitrilo normalizada de 50 por ciento en peso, por lo menos, y que tienen además un tamaño de partícula comprendido entre 0,05 y 2,5 mm aproximadamente de diámetro promedio, estando comprendida la proporción en peso de dicho catalizador a dicha agua entre 0,02 y 0,20 aproximadamente; (B) añadir progresivamente, con agitación, acrilonitrilo a dicha agua mientras dichas partículas de catalizador están suspendidas en ella, a una temperatura inicial del agua comprendida entre 82 y 149°C aproximadamente, siendo tal la velocidad de dicha adición que la temperatura de dicha agua se mantiene en la zona de 82 a 149°C aproximadamente, siendo tal la cantidad de acrilonitrilo añadido de este modo, que la proporción en peso de dicha agua con respecto a dicho acrilonitrilo total está comprendida entre 50:50 y 75:25 aproximadamente, siendo tal dicha velocidad de adición que se obtiene una conversión total de acrilonitrilo en acrilamida en dicha zona de reacción, de por lo menos 45% aproximadamente, en el momento en que dicha adición se completa; (C) mantener con agitación la mezcla que resulta en dicha zona de reacción a una temperatura del agua comprendida entre 82 y 149°C hasta que la conversión total de dicho acrilonitrilo con respecto a la acrilamida

mle



mida producida es de por lo menos 65% aproximadamente;
 (D) terminar dicha agitación en dicha zona de reacción,
 haciendo con ello que dichas partículas de catalizador
 caigan hasta el fondo de dicha zona de reacción; (E)
 5 separar por lo menos la mayor parte de dicha solución
 de producto de acrilamida de dicha zona de reacción,
 mientras se retiene sustancialmente la totalidad de di-
 chas partículas de catalizador en dicha zona de reac-
 ción; (F) cargar agua a dicha zona de reacción en una
 10 cantidad suficiente para llevar la proporción en peso
 de dicho catalizador con respecto a dicha agua a la zo-
 na comprendida entre 0,02 y 0,20; (G) repetir sucesiva-
 mente las etapas (A) a (F).

2ª.- Un procedimiento según la rei-
 15 vindicación 1ª, en el que en la etapa (A) se suspenden
 en agua contenida en una zona de reacción, con agita-
 ción, partículas de catalizador de cobre Raney que tie-
 nen una actividad de hidrólisis de nitrilo normalizada
 comprendida entre 70 y 95 por ciento en peso y que ade-
 20 más poseen un tamaño de partícula comprendido entre 0,13
 y 0,5 mm aproximadamente de diámetro promedios, estan-
 do comprendida la proporción en peso de dicho cataliza-
 dor con respecto a dicha agua entre 0,05 y 0,1, en la
 etapa (B) se añade progresivamente a dicha agua acril-
 25 nitrilo, mientras dichas partículas de catalizador es-

me

14 JUN 1964



425700

tán suspendidas en ella a una temperatura del agua inicial comprendida aproximadamente entre 93 y 121°C, siendo la velocidad de dicha adición tal que la temperatura de la citada agua se mantiene entre 93 y

5 121°C aproximadamente, y siendo la cantidad total de acrilonitrilo añadida de este modo tal que la proporción en peso de dicha agua con respecto a dicho acrilonitrilo total está comprendida entre 60:40 y 70:30 aproximadamente, siendo dicha velocidad de adición

10 tal que produce una conversión total de acrilonitrilo en acrilamida en dicha zona de reacción, de por lo menos 60 % aproximadamente, en el momento de completar dicha adición, en la etapa (C) se mantiene la mezcla que resulta en dicha zona de reacción con agitación,

15 a una temperatura del agua comprendida entre 82 y 149°C aproximadamente, hasta que la conversión total de dicho acrilonitrilo con respecto a la acrilamida producida es de por lo menos 80% aproximadamente, y en la etapa (F) se carga agua a dicha zona de reacción en

20 una cantidad suficiente para llevar la proporción en peso de dicho catalizador con respecto a dicha agua al citado intervalo comprendido entre 0,05 y 0,1 aproximadamente.

25 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que dichas etapas (A) a

ME

14 JUN.



425700

(F) son repetidas sucesivamente de este modo por lo me-
nos 5 veces.

5 4ª.- Un procedimiento según las rei-
vindicações 1ª ó 2ª, en el que dichas etapas (A) a
(F) son repetidas sucesivamente de este modo por lo me
nos 10 veces.

10 5ª.- Un procedimiento según las rei-
vindicações 1ª ó 2ª, en el que dichas etapas (A) a
(F) son repetidas sucesivamente de este modo por lo me
nos 15 veces.

15 6ª.- Un procedimiento según las rei-
vindicações 1ª ó 2ª, en el que el tiempo de ciclo
para las etapas (A) a (F) está comprendido entre 4 y
40 horas aproximadamente.

20 7ª.- Un procedimiento según las rei-
vindicações 1ª ó 2ª, en el que la velocidad de adi-
ción de dicho acrilonitrilo es tal que las etapas (B)
y (C) son practicadas simultáneamente y la conversión
total de acrilonitrilo en acrilamida en dicha zona de
reacción, es de 65% aproximadamente, por lo menos.

25 8ª.- Un procedimiento según las rei-
vindicações 1ª ó 2ª, en el que inicialmente, antes
de la etapa (A), dicho procedimiento comprende las eta-
pas de (A) cargar agua a dicha zona de reacción; (B)
cargar a dicha zona de reacción una aleación que com-

ME

14 JUN. 1977



425700

prende cobre y aluminio en una proporción en peso comprendida entre 30:70 y 70:30 de cobre con respecto a aluminio, en forma de partículas que tienen un tamaño comprendido entre 0,05 y 2,5 mm aproximadamente de diámetro promedio, para producir una proporción inicial en peso de dichas partículas de aleación con respecto a dicha agua comprendida entre 0,01 y 0,35; (C) suspender dichas partículas de aleación en dicha agua, con agitación; (D) añadir a tal suspensión un hidróxido de metal alcalino mientras se mantiene la temperatura de la masa de dicha agua entre 0 y 82°C aproximadamente, estando comprendida la cantidad total de hidróxido de metal alcalino cargado a tal suspensión, entre 0,5 y 20 veces aproximadamente el número de moles de aluminio inicialmente presente en dicha aleación, y estando comprendido el tiempo total de tal adición entre 2 y 50 horas aproximadamente; (E) terminar dicha agitación en dicha zona de reacción, haciendo con ello que dichas partículas de catalizador caigan al fondo de dicha zona de reacción; (F) retirar dicha agua con dicho hidróxido de metal alcalino contenido en ella, y (G) lavar con agua dichas partículas de catalizador hasta que se consigue un pH del agua de lavado no superior a 8,0 aproximadamente.

25

9ª.- Un procedimiento según la rei-

mte

14 JUN.



'425700

vindicación 7ª, en el que después de que dicha adición se completa, la solución que resulta de hidróxido de metal alcalino se mantiene en contacto con dichas partículas mientras están suspendidas de ese modo hasta que se separa por lo menos el 35 por ciento en peso aproximadamente de dicho aluminio inicialmente presente en dicha aleación, sobre la base de 100 por cien en peso, de aleación inicial total, produciendo con ello partículas de catalizador a partir de dichas partículas de aleación.

5

10

10ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que el tiempo de ciclo para las etapas (A) a (F) está comprendido entre 8 y 20 horas aproximadamente.

15

20

25

11ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que inicialmente, antes de la etapa (A), dicho procedimiento comprende las etapas de (A) cargar agua a dicha zona de reacción; (B) cargar a dicha zona de reacción una aleación que comprende cobre y aluminio en una proporción en peso comprendida, aproximadamente, entre 40:60 y 60:40 de cobre con respecto a aluminio, en forma de partículas que tienen un tamaño comprendido entre 0,13 y 0,50 mm de diámetro máximo promedio, para producir una proporción inicial en peso de dichas partículas de aleación con respecto a di

ME



04 200

425700

cha agua, comprendida entre 0,01 y 0,35 aproximadamente; (C) suspender dichas partículas de aleación en dicha agua, con agitación; (D) añadir a tal suspensión un hidróxido de metal alcalino, mientras se mantiene

5 la temperatura de la masa de dicha agua entre 16 y 49°C, estando comprendida la cantidad total de hidróxido de metal alcalino cargado a tal suspensión, entre 1,0 y 3,0 veces el número de moles de aluminio inicialmente

10 presente en dicha aleación, y estando comprendido el tiempo total de tal adición entre 4 y 40 horas aproximadamente; (E) terminar dicha agitación en dicha zona de reacción, haciendo con ello que dichas partículas de catalizador caigan al fondo de dicha zona de reacción;

15 (F) separar dicha agua con dicho hidróxido de metal alcalino contenido en ella, y (G) lavar con agua dichas partículas de catalizador hasta que se consigue un pH del agua de lavado no superior a 8,0 aproximadamente.

12^a.- Un procedimiento según la reivindicación 11^a, en el que después de que se completa dicha adición de hidróxido de metal alcalino, la solución de hidróxido de metal alcalino que resulta se mantiene en contacto con dichas partículas mientras están suspendidas de ese modo, hasta que se separa por lo menos el 80 por ciento en peso aproximadamente de dicho

20 aluminio inicialmente presente en dicha aleación, so-

25

ME

14 JUN. 1974



425700

bre la base de 100 por cien en peso de aleación inicial total, produciendo con ello partículas de catalizador a partir de dichas partículas de aleación.

5 13ª.- Un procedimiento para hidrolizar catalíticamente acrilonitrilo a acrilamida.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de cincuenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 JUN. 1974

P.A.

15

~~ESP. PAT. 1.120.075~~
Per F. 0.0.0.

20

25

4.6.74
EAS.-

425700

425700

425700

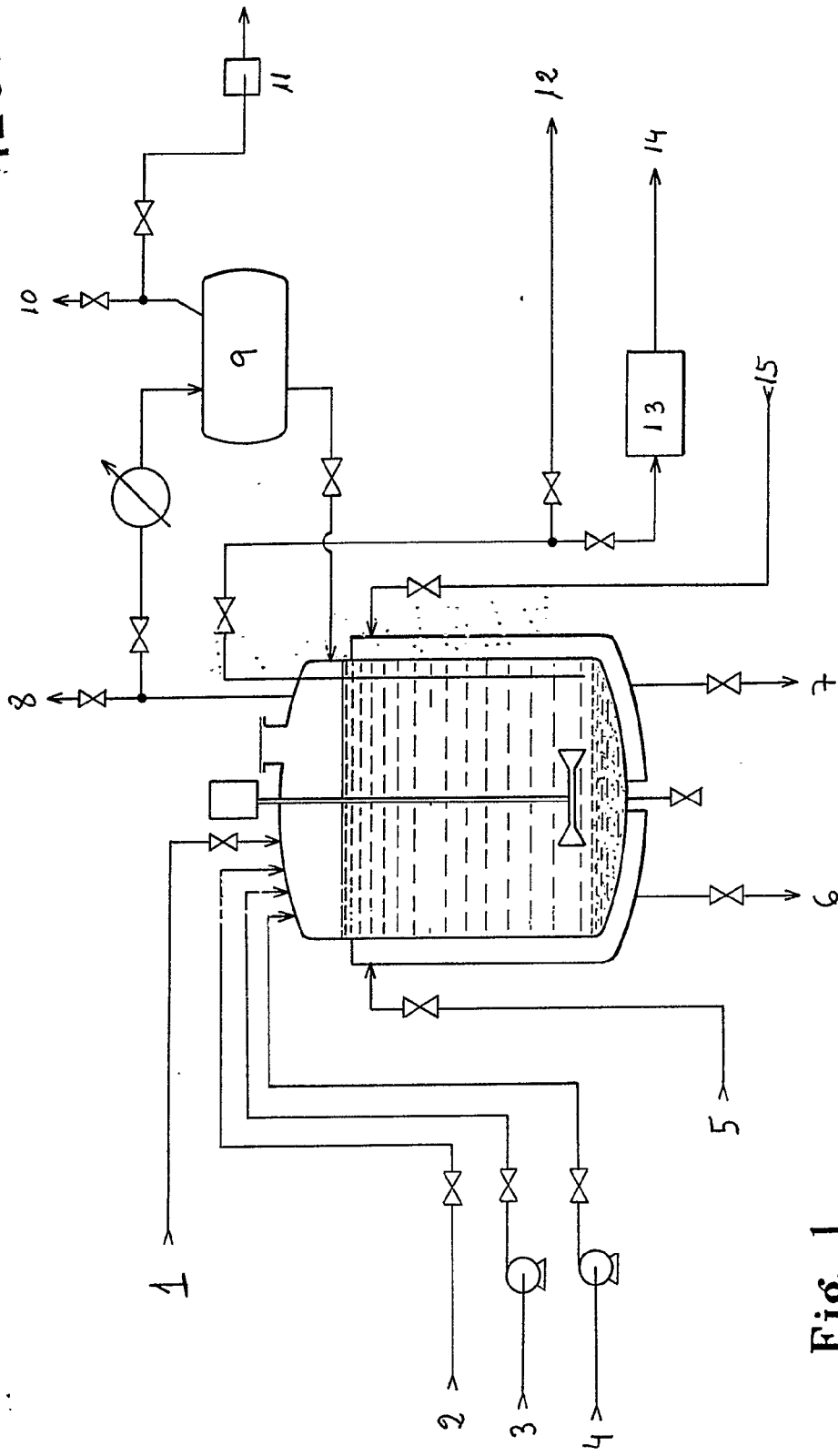
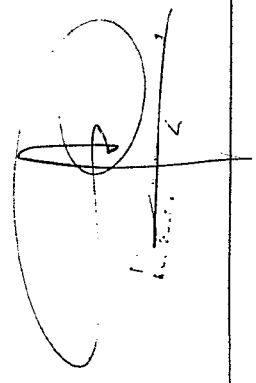


Fig. 1



425700

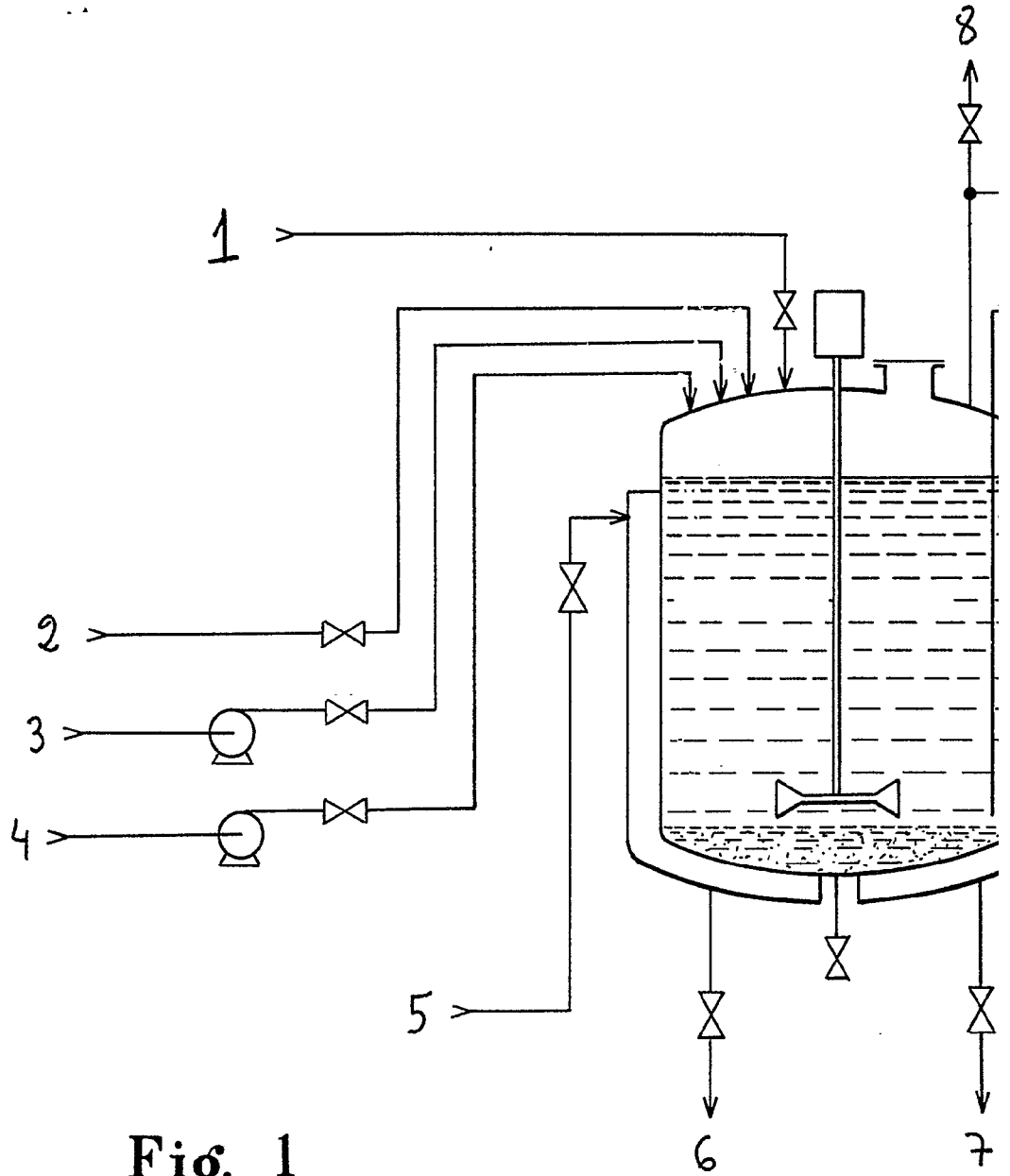
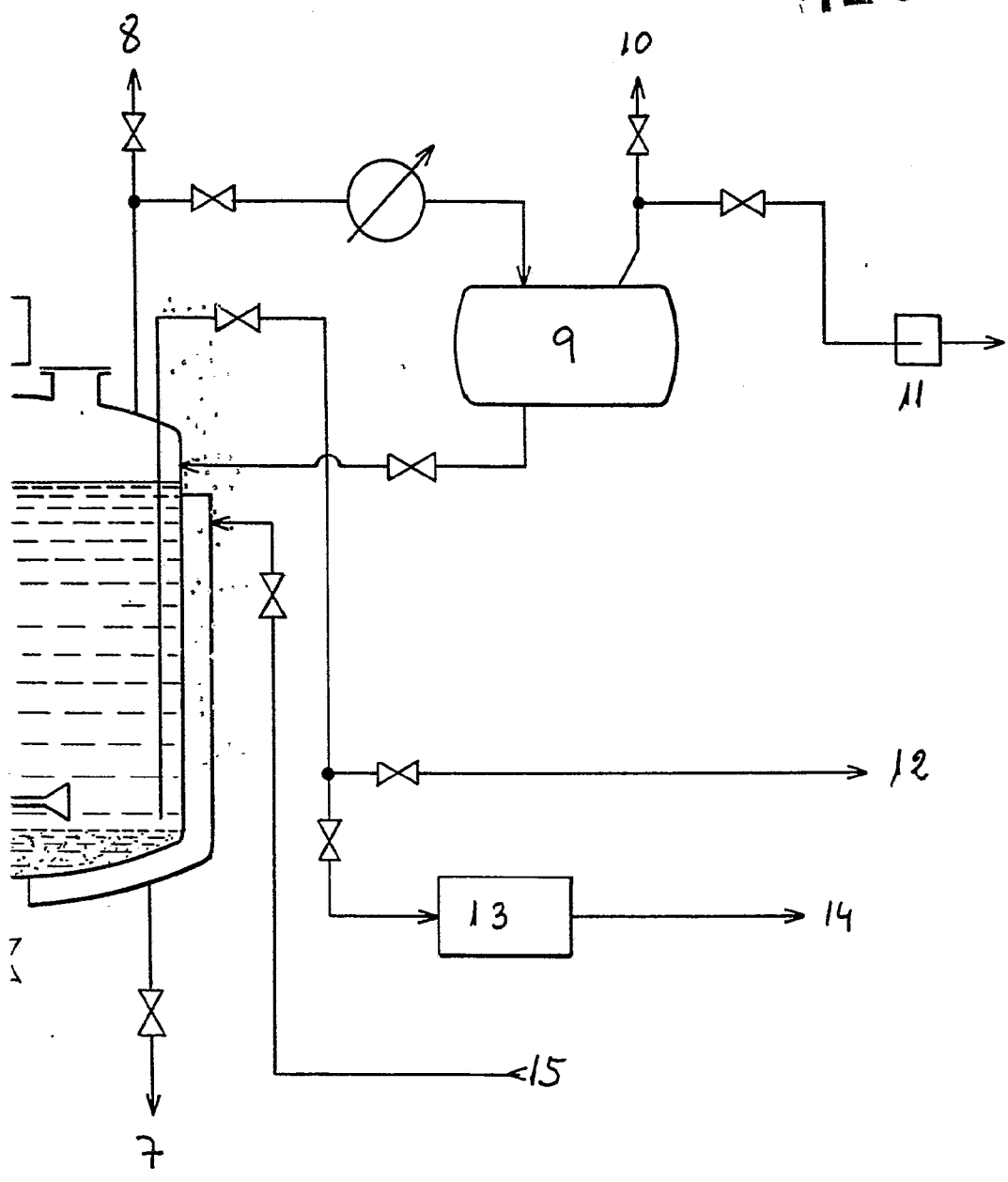


Fig. 1

14 JUN 1974



425700

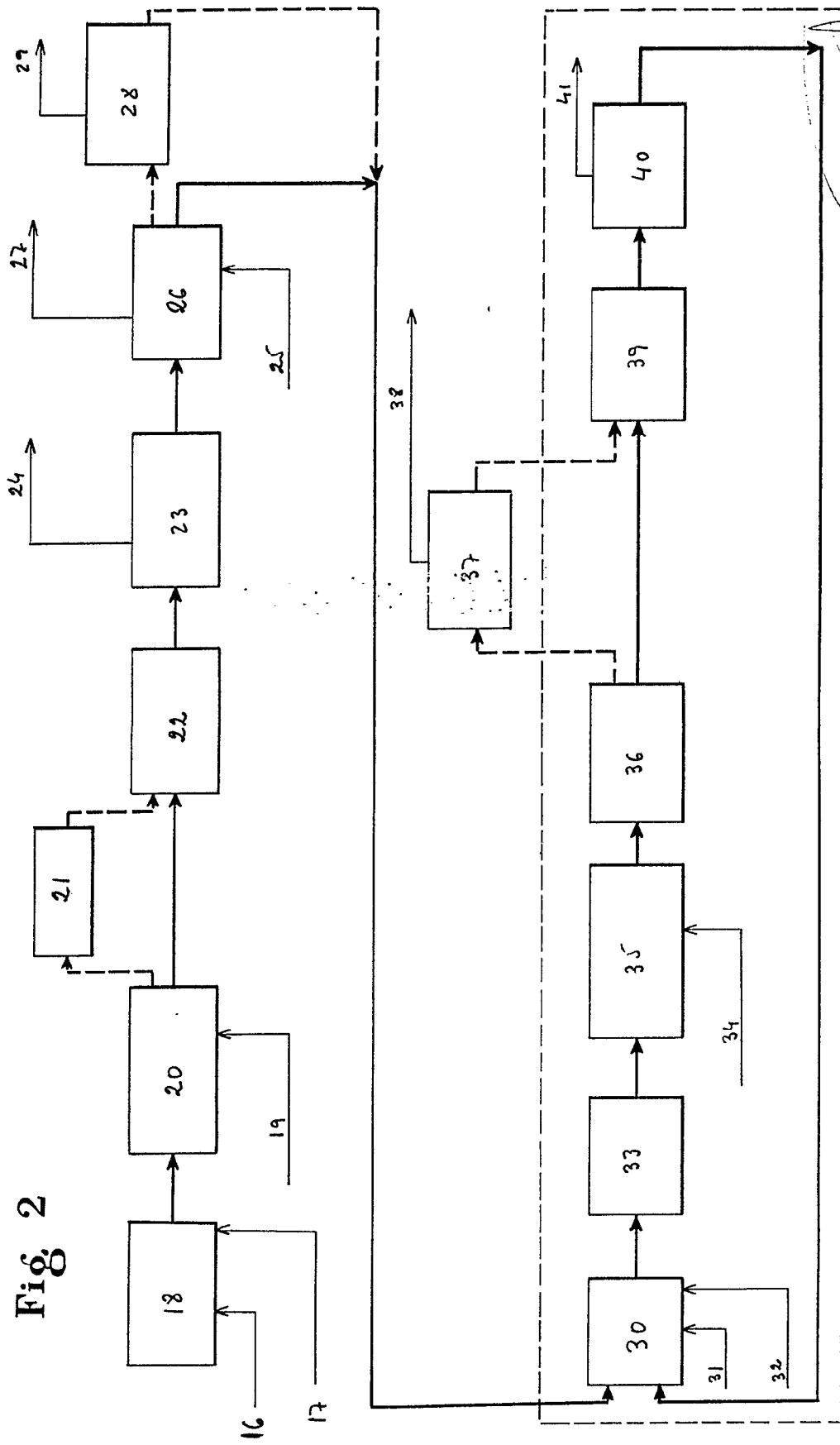


[Handwritten signature]
For
Rec. Sec. <

425700

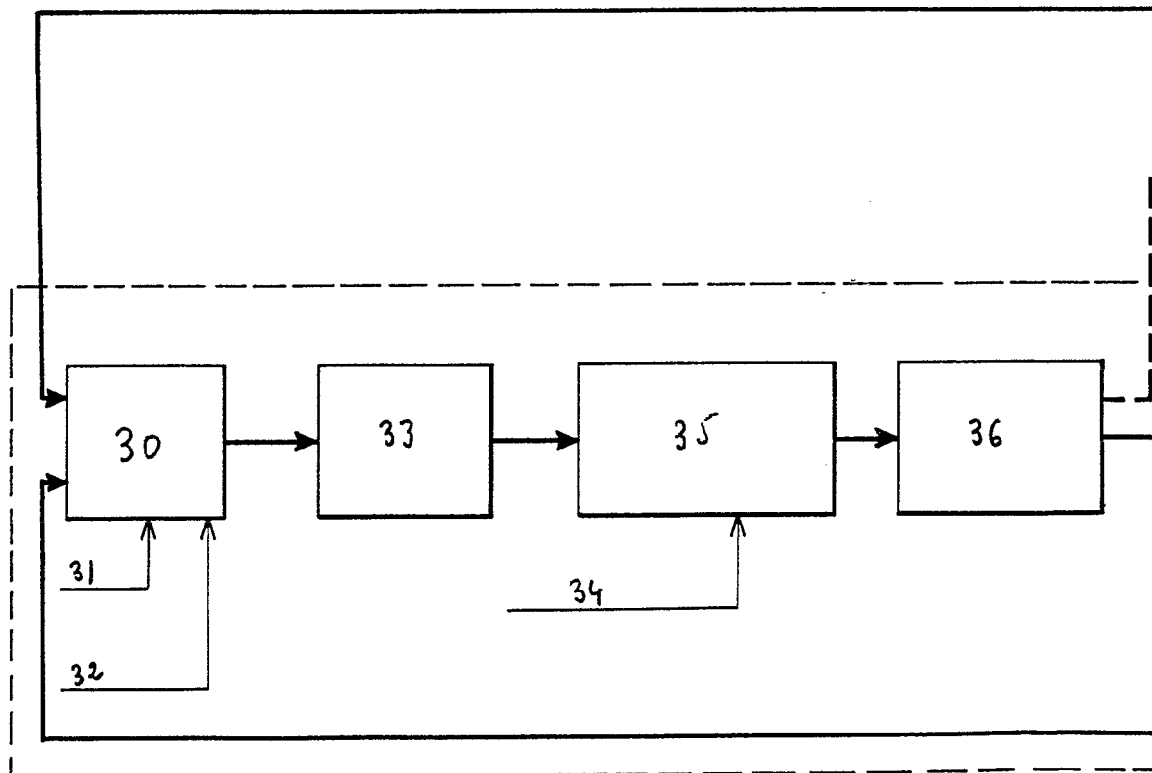
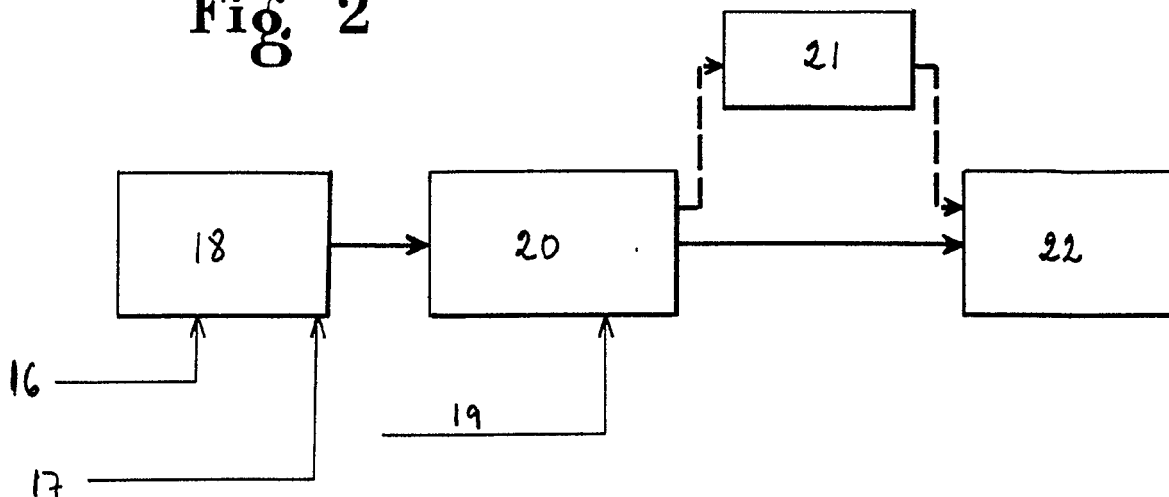
425700

Fig 2



25700

Fig. 2





425700

