



20

20

425701

P.- 57.476

Nº 90901

U.S. Serial

No. 458.435

Case 2292-B

425701

Memoria descriptiva

F.E. 27-1-76

Int. Cl. C07C/10013

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de NALCO CHEMICAL COMPANY

entidad ~~corporativa~~ norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA HIDROLIZAR CATALITICAMENTE ACRILO  
NITRILO A ACRILAMIDA"

(Clase Internacional C07c)

10.6.74.



425701

## FUNDAMENTO DE LA INVENCION

En la técnica de hidrolizar catalíticamente acrilonitrilo con agua a acrilamida, han sido propuestos diversos catalizadores de cobre y que contienen cobre, tales como mezclas de óxido de cobre con otros óxidos metálicos, mezclas de óxido de cobre reducido/óxido metálico, cobre y mezclas de cobre/metal (véanse las Patentes de EE.UU. Nos. 3.597.481; 3.631.104; 3.642.894; y 3.642.643). El uso de catalizadores de cobre Raney para este fin se muestra en la Patente Alemana Nº 2.036.126, DOS Alemana 2.164.185 (1972), Patente Canadiense 839,384 (1972) y aparentemente también en la Publicación japonesa de Asahi y otros 59/5205 (publicada el 3 de Abril de 1969; presentada el 13 de Mayo de 1966 como Solicitud de Patente Japonesa Nº 66/29.948). Basándose en el método de preparación del catalizador, se apreciaría que tal técnica anterior puede ser catalogada en dos grupos, llevando consigo un grupo la reducción de un compuesto o compuestos que contienen cobre, y el otro grupo la activación de cobre o de una aleación de cobre (tal como cobre Raney). Véase también la Patente de EE.UU. Nº 3.767.706.

En tanto en cuanto puede determinarse, cuando se usa un catalizador de cobre Raney para hidrolizar acrilonitrilo a acrilamida mediante las enseñanzas de la técnica

425701

20 JUN



ca anterior, ha constituido la práctica preparar tal catalizador del modo de Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. de Tokio, Japón (Véase por ejemplo, la Patente Canadiense anteriormente citada Nº 839.384 en la página 5, donde se indica que el catalizador de cobre Raney usado se obtuvo según Kawaken Fine Chemicals Co.,). Kawaken Fine Chemicals Co. indica en su bibliografía registrada que la aleación de partida (por ejemplo una mezcla de cobre y aluminio de proporción en peso 50:50), se tritura, se tamiza para clasificar por tamaños y se sumerge en álcali acuoso para disolver virtualmente la totalidad del aluminio, después de lo cual el producto activado que resulta se mantiene bajo agua o disolventes inertes para evitar la oxidación. Hasta la fecha se creyó que era deseable la separación del aluminio aparentemente completa, con el fin de mejorar la actividad del catalizador para esta reacción de hidrólisis pretendida.

Un estudio reciente de la inmersión de tales partículas de aleación en álcali acuoso sugiere efectos adversos sobre la actividad del catalizador que son causados por sobrecalentamiento de partículas de aleación durante la activación con el álcali cáustico. Por ejemplo, cuando se pone en contacto con las partículas de aleación de partida hidróxido sódico disuelto en agua al 20 - 30% en peso, en la proporción de 100 a 120 por ciento en peso

10.6.74.

425701



aproximadamente de hidróxido sódico total por 100 partes en peso de partículas de aleación inicial manteniéndose la solución alcalina a una temperatura fija comprendida entre 60 y 120°C aproximadamente y con un tiempo de inmersión en tal solución de 2 a 3 horas, se genera calor en un periodo inicial relativamente corto en la inmersión, durante el cual el aluminio reacciona rápidamente fuera de la aleación de partida. Presumiblemente, las partículas individuales experimentan sobre sus superficies un fuerte calentamiento localizado durante este periodo. Tal historia térmica, por razones no totalmente claras, es responsable aparentemente de una disminución en la actividad catalítica del catalizador de cobre Raney producido activado con el hidróxido sódico, en la hidrólisis catalítica en agua de acrilonitrilo a acrilamida. Tal catalizador producido mediante tal inmersión contiene no más de 0,5 por ciento en peso aproximadamente de aluminio sobre la base del 100 por cien en peso, y este catalizador está típicamente en forma de un material sólido finamente dividido.

Aparentemente, los catalizadores de cobre Raney de la técnica anterior se preparan convirtiendo partículas de aleación de partida en una solución cáustica. Estas partículas tienen habitualmente un tamaño pequeño para mejorar y acelerar la disolución de aluminio de la aleación

425701

20



de partida y conseguir por ello una separación máxima del aluminio inicialmente presente en tales partículas de partida. Este catalizador producido, activado por solución cáustica, de partículas pequeñas, puede ser más adecuado para usar como catalizador en suspensión (véase Mitsui Toatsu Chemicals, DOS Ger. 2.240.783) que como catalizador en lecho fijo, en tal reacción de hidrólisis. La actividad, característicamente baja, de los catalizadores producidos de este modo recién descrito, dictan el uso de un sistema de catalizador de área superficial alta, es decir, un sistema de partículas de catalizador muy pequeñas, para mejorar el grado de hidrólisis de acrilonitrilo a acrilamida (independientemente de las concentraciones relativas de las sustancias reaccionantes). Estas partículas de catalizador de la técnica anterior tienen típicamente una actividad catalítica inicial limitada o relativamente baja, y también tienen una vida media relativamente corta. Se muestran en la técnica anterior, sobre la hidrólisis de acrilonitrilo a acrilamida, actuando sobre cargas de alimentación de partida de acrilonitrilo acuosas, diluidas.

Estudios recientes de catalizadores de cobre Raney usados en la técnica de hidrolizar acrilonitrilo a acrilamida, muestran que las condiciones de activación ejercen una profunda influencia sobre las propiedades del catalizador producido, en la hidrólisis de nitrilos. Debido a las

425701

20



limitaciones e inconvenientes anteriormente indicados para los catalizadores de cobre Raney de la técnica anterior, la técnica continúa buscando un catalizador de cobre Raney adaptado a tal reacción de hidrólisis, que tenga una actividad inicial elevada y una vida media de actividad larga y que, además, sea particularmente bien adecuado para hidrolizar acrilonitrilo en una carga de alimentación de acrilonitrilo/agua, concentrada, a una velocidad alta y con un nivel de conversión elevado. De preferencia, sería beneficioso para la técnica disponer de un catalizador de cobre Raney con tales propiedades que, además, pudiera prepararse fácil y convenientemente en tamaños de partícula lo suficientemente grandes para permitir el uso del producto activado en un lecho catalítico fijo, en oposición a un sistema de suspensión o de lecho fluidizado, por ejemplo.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención está dirigida a un procedimiento para hidrolizar catalíticamente acrilonitrilo a acrilamida bajo condiciones de fase líquida, acuosa, en presencia de un catalizador de cobre, que comprende usar en calidad de dicho catalizador un catalizador de cobre Raney que contiene de 2 a 45% en peso aproximadamente de aluminio, so

4257010



bre la base del 100 por cien del peso total del cataliza  
dor, está compuesto de partículas que tienen diámetros pro  
medios de partícula comprendidos entre 0,05 y 12,7 mm y  
posee una actividad relativa de por lo menos aproximadamen  
5 te 2, preparándose dicho catalizador poniendo en contacto  
un grupo de partículas de aleación de cobre y aluminio que  
tienen una proporción en peso inicial de cobre a aluminio  
comprendida entre 30:70 y 70:30, con un medio acuoso líqui  
do que contiene disuelto en él un hidróxido de metal alca  
10 lino, mientras se mantiene una velocidad de reacción entre  
dichas partículas y dicho hidróxido tal que se desprenden  
por minuto no más de 0,02 moles de hidrógeno aproximadamen  
te, por mol de dicho aluminio inicialmente presente en di  
cha aleación, sobre la base del 100 por cien del peso to  
15 tal de aleación inicial, llevándose a cabo dicho contacto  
mientras se mantiene una temperatura en dicho medio en la  
región de dicho grupo comprendida entre 0 y 82°C aproxima  
damente, continuándose dicho contacto hasta que por lo me  
nos se separa el 25 por ciento en peso aproximadamente de  
20 dicho aluminio inicialmente presente en dicha aleación, so  
bre la base del 100 por cien del peso total de aleación  
inicial, teniendo inicialmente dichas partículas una pro  
porción de cobre a aluminio comprendida entre 30:70 y 70:30  
aproximadamente, y teniendo además, dichas partículas de  
25 aleación, inicialmente, diámetros promedios de partícula



425701

comprendidos entre 0,05 y 12,7 mm aproximadamente. Típicamente tal composición inicial comprende a 10 a 75 por ciento en peso aproximadamente de la misma de agua. De preferencia, tal composición contiene de 30 a 40 por ciento en peso aproximadamente de acrilonitrilo (misma base). A estas concentraciones el acrilonitrilo y el agua no son completamente miscibles. El procedimiento se lleva a cabo bajo condiciones de fase líquida usando temperaturas comprendidas entre 66 y 149°C aproximadamente, siendo preferidas actualmente temperaturas comprendidas entre 71 y 121°C aproximadamente.

El procedimiento lleva consigo poner en contacto tal composición con un catalizador de cobre Raney de tipo particular. Este catalizador está constituido por 2 a 45 por ciento en peso aproximadamente, de aluminio siendo cobre el resto hasta el 100 por cien en peso. Más preferiblemente, tal catalizador está constituido, sobre la base del 100 por cien del peso total, por 9 a 40 por ciento en peso de aluminio siendo el resto, hasta el 100 por cien en peso del mismo, cobre. Este catalizador tiene un tamaño de partícula promedio comprendido entre 0,05 y 12,7 mm aproximadamente. Este catalizador se prepara mediante un procedimiento particular.

Debido a la actividad catalítica inicial característicamente elevada, y a la vida característicamente



larga, asociada con el catalizador usado en el procedimiento de esta invención en el que se hidroliza acrilonitrilo a acrilamida, con agua, según se ha indicado anteriormente, la presente invención proporciona un procedimiento de hidrólisis catalítica mejorado, que puede ser operado de modo continuo y durante periodos de tiempo largos, con el mismo catalizador, produciendo rendimientos de conversión de acrilamida procedente de acrilonitrilo, altos, deseados, importantes desde el punto de vista económico, con grados de conversión altos, económicamente importantes. La invención es particularmente útil y las ventajas anteriores quedan particularmente bien demostradas, cuando se usan composiciones iniciales que poseen un contenido de acrilonitrilo elevado.

15

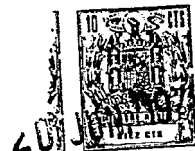
DESCRIPCION BREVE DE LOS DIBUJOS

En los dibujos:

La figura 1 es una representación esquemática de un modo de preparar un catalizador adecuado para el procedimiento de la presente invención;

Las figuras 2 a 4 muestran, cada una, representaciones semejantes a la figura 1, pero ilustrando respectivamente segundo, tercero y cuarto modos, el efecto sobre

425701



el grado de reacción de la temperatura, tamaño de partícula y concentración de la solución cáustica.

DESCRIPCION DETALLADA

5

El catalizador usado en la práctica de la presente invención es un catalizador con perforaciones, de cobre Raney, que ha sido especialmente activado. El material inicial para este catalizador es una aleación binaria de Al/Cu, previamente formada, que contiene una proporción en tanto por ciento en peso de Al/Cu comprendida entre 70:30 y 30:70 aproximadamente (de preferencia entre 45:55 y 55:45 aproximadamente, y lo más preferiblemente, de 50:50 aproximadamente). Las partículas de aleación tienen inicialmente, además, diámetros de partícula promedios comprendidos entre 0,05 y 12,7 mm aproximadamente. Este catalizador se caracteriza también por tener una actividad relativa de 2 aproximadamente, por lo menos, y de preferencia entre 2,5 y 3,5 aproximadamente. Para los fines de la presente invención, la "actividad relativa" se mide como se describe en el Ejemplo 5 que figura más adelante en esta Memoria.

Este catalizador se prepara, en general, poniendo en contacto un grupo de partículas de aleación de cobre-aluminio, con un medio líquido acuoso que contiene disuel

425701

20 JUN 1974



to en él un hidróxido de metal alcalino. El contacto se  
hace mientras se mantiene una velocidad de reacción entre  
dichas partículas y dicho hidróxido en dicho medio tal que  
se desprenden por minuto menos de 0,02 moles aproximadamen  
5 te (de preferencia menos de 0,01 moles aproximadamente) de  
hidrógeno por mol de dicho aluminio inicialmente presente  
en dicha aleación, sobre la base del 100 por cien del pe  
so total de aleación inicial. El contacto se efectúa mien  
tras se mantiene la temperatura de la masa en dicho medio  
10 en la región de dicho grupo, comprendida entre 0 y 82°C  
aproximadamente y este contacto se continúa hasta que por  
lo menos se separa el 25 por ciento en peso aproximadamen  
te, y de preferencia el 35 por ciento en peso, por lo me-  
nos, aproximadamente, de dicho aluminio inicialmente pre-  
15 sente en dicha aleación sobre la base del 100 por cien del  
peso total de aleación inicial.

El número total de moles de hidróxido de metal  
alcalino cargado a dicho medio durante el tiempo total de  
dicho contacto, es, por lo menos, 0,5 veces aproximadamen  
20 te el número de moles de aluminio inicialmente presente en  
dichas partículas de aleación. El peso total de agua inicial  
mente presente en dicho medio al comienzo de dicha puesta en  
contacto, más el agua añadida durante dicha puesta en contac  
to, está comprendido entre 100 y 1,5 veces aproximadamente  
25 el peso total de dicho hidróxido de metal alcalino cargado

425701

20 JUN 1974



a dicho medio.

Así pues, en un modo, la activación de esta aleación de partida se efectúa mediante adición prolongada (contacto) en veces, de una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino (por ejemplo hidróxido sódico acuoso) a un grupo de partículas de aleación de cobre y aluminio. Tal solución de hidróxido de metal alcalino añadida de este modo, contiene de 1 a 40 por ciento en peso aproximadamente de hidróxido disuelto, de preferencia, aún cuando pueden emplearse soluciones de hidróxido de metal alcalino que tienen contenidos de hidróxidos mayores (hasta una solución a saturación), como composiciones iniciales de lixiviación para usar en la preparación del catalizador usado en la práctica de la presente invención. También puede añadirse el hidróxido de metal alcalino en forma de lentejas o escamas sólidas, aún cuando se prefiere en general el manejo del hidróxido de metal alcalino como solución a escala comercial, por razones de seguridad y economía. Durante tal adición, el hidróxido de metal alcalino (composición de lixiviación) reacciona con el aluminio y le disuelve en la aleación de partida en cantidades tales que la cantidad de aluminio que permanece en el catalizador sólido así lixiviado producido, está comprendida entre 2 y 45 por ciento aproximadamente (basada en el peso de producto lixiviado total), y de preferencia entre 9 y 40 por ciento en peso



aproximadamente (sobre la misma base), pero por lo menos se separa el 25 por ciento en peso del aluminio aproximadamente y de preferencia, por lo menos el 35 por ciento en peso aproximadamente, del mismo, inicialmente presente en dicha aleación, sobre la base del 100 por cien del peso total de aleación inicial.

Al preparar el catalizador, la solución de hidróxido sódico y el medio acuoso que resulta que se pone en contacto con la aleación de los metales cobre/aluminio, tienen temperaturas comprendidas entre 0 y 82°C (y de preferencia temperaturas comprendidas entre 16 y 49°C aproximadamente). El grupo de partículas de aleación de partida tiene un diámetro de partícula comprendido entre 0,050 y 12,7 mm aproximadamente, según se ha indicado, y la aleación de cobre/aluminio tiene una proporción en peso inicial de cobre a aluminio comprendida entre 30:70 y 70:30 aproximadamente.

De este modo, el tiempo total de contacto de la solución de hidróxido sódico con tales partículas se efectúa típica y preferiblemente durante un intervalo de tiempo total comprendido entre 2 y 30 horas aproximadamente, aún cuando pueden ser empleados tiempos más largos incluso hasta 200 horas, añadiéndose (poniéndose en contacto) la solución cáustica de nueva aportación o inicialmente gradualmente, a tales partículas, a lo largo de este intervalo de

425701



20 JUN 1974

tiempo. Las partículas de aleación de partida pueden su  
mergirse inicialmente en agua antes de ser puestas en con  
tacto con la solución cáustica. El medio acuoso que resul  
ta al que se añade la solución de hidróxido sódico de par  
5 tida, puede contener típicamente de 0,5 a 40 por ciento  
en peso aproximadamente (sobre la base del medio total)  
de hidróxido de metal alcalino disuelto; la solución de  
hidróxido de metal alcalino de partida puede contener de  
1 a 50% en peso aproximadamente, más o menos, de hidróxi  
10 do de metal alcalino disuelto. En este modo, el grado de  
contacto entre una solución de un hidróxido de metal alcal  
lino de partida y un grupo de partículas de aleación de  
cobre/aluminio, está comprendido durante tal contacto en  
tre 0,01 y 7,0 moles de solución cáustica (hidróxido de  
15 metal alcalino) por mol de aluminio inicialmente presente  
en las partículas de aleación, por hora.

Según se ha indicado el hidróxido de metal alcal  
lino se añade progresivamente a la zona de reacción. Se  
apreciará que la expresión "progresivamente" tal como se  
20 usa en esta Memoria incluye tanto la adición continua del  
hidróxido de metal alcalino como la adición discontinua.  
Se prefiere la adición continua del hidróxido de metal al  
calino por razones de sencillez de producción. Para los  
fines de la presente invención, el grado de contacto es  
25 equivalente a la velocidad de adición, en general.

425701



La cantidad total de hidróxido de metal alcali  
no añadido de este modo al medio de hidróxido de metal al  
calino que se pone en contacto con las partículas, está  
comprendida entre 0,5 y 20 moles de hidróxido de metal  
5 alcalino, aproximadamente, por mol de aluminio inicial-  
mente presente en las partículas de aleación. Una vez que  
el hidróxido de metal alcalino ha sido completamente aña-  
dido a tal medio, se continúa preferiblemente el contac-  
to.

10 En este modo de activación del catalizador me-  
diante la adición progresiva de solución cáustica, puede  
emplearse convenientemente, por ejemplo, una cantidad to-  
tal de hidróxido de metal alcalino acuoso tal que la can-  
tidad molar total de hidróxido usado es igual a 1 a 5 ve-  
15 ces aproximadamente la cantidad molar total de aluminio  
que se desea separar por lixiviación, como cuando se es-  
tá empleando un procedimiento de preparación por tandas  
en que el hidróxido acuoso se añade a un recipiente que  
contiene una cantidad fija de aleación de partida, y tal  
20 composición acuosa de lixiviación de hidróxido se deja  
acumular en este recipiente durante la operación de lixi-  
viación. Alternativamente, por ejemplo, puede emplearse  
un procedimiento de preparación por tandas en que el hi-  
dróxido acuoso usado se separa continuamente de la región  
25 de la aleación que se está lixivando después del contac-

425701

20 JUN 1974



to con ella, de modo que puede ponerse en contacto con tal aleación que se está lixiviando, hidróxido acuoso de nueva aportación, de modo continuo o intermitente; en este procedimiento puede emplearse una cantidad en exceso total mayor de composición de lixiviación inicial, durante la operación de lixiviación.

5 Durante el contacto de la aleación de partida con tal composición de lixiviación, se producen un aluminato (en solución o dispersión) e hidrógeno gaseoso. Convenientemente el hidrógeno se expulsa de la zona de reacción más o menos a la velocidad con que se genera, y la mayor parte del aluminato se separa en el agua de la composición de lixiviación. Como se ha indicado, el desprendimiento de hidrógeno puede medirse convencionalmente y usarse para controlar el grado de separación de aluminio, si se desea, pero, en general, las condiciones de contacto usadas en el modo anteriormente descrito que lleva consigo la adición progresiva de solución cáustica, pueden ser usadas para producir un catalizador para usar en esta invención sin medida directa del desprendimiento de hidrógeno, en especial una vez que las variables de la reacción son escogidas y establecidas dentro de los intervalos anteriormente indicados.

15 En otro modo de activación de catalizador para producir un catalizador que posee un contenido de aluminio

425701



y una actividad según se ha indicado anteriormente, puede emplearse un control de temperatura en vez del grado de contacto, como medios primarios de controlar la producción de un catalizador deseado a partir de partículas de aleación iniciales con un hidróxido de metal alcalino. Cuando se usa un control de temperatura tal, los expertos en la técnica apreciarán que el medio acuoso de hidróxido de metal alcalino contiene inicialmente por lo menos 1,0 por ciento en peso aproximadamente de hidróxido de metal alcalino disuelto (y de preferencia por lo menos 10,0 por ciento en peso aproximadamente de hidróxido de metal alcalino disuelto). El medio se enfría preliminarmente a una temperatura que no es superior a 38°C y que, de preferencia, no es superior a unos 21°C antes de ser puesto en contacto con el grupo de partículas de aleación. Opcionalmente, sustancialmente la totalidad de dicho hidróxido de metal alcalino puede estar presente inicialmente en tal medio, y tal medio es inicialmente añadido en masa a una zona de reacción donde están contenidas las partículas de aleación, y la temperatura de la masa se mantiene por debajo de 21°C aproximadamente durante dicho contacto, hasta que por lo menos el 25 por ciento en peso aproximadamente y de preferencia por lo menos el 35 por ciento en peso, (sobre la base del peso total de aleación inicial) del aluminio, se separa.

11.6.74.

425701



5 Al activar el catalizador usando o bien la adición progresiva de la solución cáustica o temperatura baja, el contacto se consigue del mejor modo manteniendo las partículas de aleación en una zona de reacción sustancialmente fija. Las partículas pueden estar en una posición espacial sustancialmente fija, o, si son lo bastante pequeñas, pueden estar suspendidas en la zona de reacción fija en el medio de reacción acuoso alcalino por medio de agitación, circulación del medio, o semejante. Así pues  
10 el medio alcalino puede agitarse continuamente, o cuando las partículas se mantienen en una posición espacial relativamente fija, el medio puede hacerse circular a través y en torno a ellas. Se prefiere evitar masas de partículas para reducir al mínimo la exposición al calor perjudicial de las mismas.  
15

Como base para usar en el procedimiento de activación del catalizador, puede emplearse cualquier hidróxido de metal alcalino; sin embargo por razones de disponibilidad comercial, se prefiere emplear los hidróxidos de sodio y de potasio usados industrialmente, que se encuentran disponibles en el comercio, en general. Se prefiere llevar a cabo la operación de activación bajo condiciones de atmósfera inerte, no oxidante, tales como una capa de nitrógeno, o un gas de la familia del helio, o semejante.  
20

25 De preferencia, se prepara un catalizador para

425701

20 JUN



5 usar en esta invención en un tiempo de contacto con la solución acuosa del hidróxido de metal alcalino que está comprendido entre 4 y 20 horas aproximadamente, y más preferiblemente, que está comprendido entre 6 y 12 horas aproximadamente.

10 En la activación del catalizador mediante esta invención, se encierra un grupo de partículas en una zona de reacción, y se añade a dicha zona de reacción una tal solución cáustica. La solución que resulta producida en el contacto, se deja acumular en tal zona. El grupo de partida de partículas de aleación puede ser humedecido inicialmente con agua, o puede estar sustancialmente exento de agua inicialmente, según se desee. En un modo preferido, las partículas se sumergen inicialmente en agua antes del contacto con la solución cáustica. La activación del catalizador se lleva a cabo preferiblemente bajo condiciones que reducen el mínimo el grado de desprendimiento de calor debido a la reacción altamente exotérmica entre la base y la aleación de partida. Según se ha indicado, un procedimiento conveniente es emplear cargas progresivas, pequeñas, de soluciones de lixiviación durante la reacción. En algunos casos, según se ha indicado, la cantidad de aluminio separado puede ser comprobada midiendo el hidrógeno desprendido durante la reacción. En otros casos, el análisis del aluminio en la solución de base puede ser usado como medida

15

20

25

425701

5701



de la separación de aluminio de la aleación.

Una vez que la aleación ha sido activada de este modo con base (solución de hidróxido de metal alcalino), se lava después con agua, de preferencia desionizada o destilada, principalmente para separar de ella la solución cáustica restante sin reaccionar. Convenientemente, las partículas sólidas de catalizador que resultan, se lavan con agua hasta un pH neutro (por ejemplo, un pH inferior a 8 aproximadamente y, de preferencia, comprendido entre 7,0 y 7,5). El catalizador producido puede separarse después de la zona de reacción o activación. De preferencia el catalizador se tamiza en húmedo para separar los finos. El catalizador producido puede ser almacenado, convenientemente bajo agua, en bidones. El mantenimiento del catalizador bajo agua evita la oxidación del mismo por el aire, la cual tiene lugar con rapidez si se deja el catalizador expuesto al aire o al oxígeno.

Para usar en esta invención, este catalizador lavado se pone en contacto con una composición acuosa que comprende acrilonitrilo y agua, según se ha indicado anteriormente, usando temperaturas como se ha indicado antes. La reacción de hidratación tiene lugar incluso cuando la cantidad del catalizador usado en esta invención es muy pequeña. Por ejemplo, la adición de tal catalizador en una cantidad tan baja como 0,01 gramos aproximadamente por mol

425701

20 JUN



de acrilonitrilo es suficiente para hacer que tenga lugar la reacción de hidrólisis del acrilonitrilo. Cuanto mayor es la cantidad de catalizador usada, más rápidamente tiene lugar la reacción, permaneciendo constante las otras variables, en general, permitiendo de este modo un aumento en la cantidad de acrilamida producida. Por consiguiente, la cantidad de catalizador empleada por mol de acrilonitrilo de partida empleado inicialmente, puede estar comprendida preferiblemente entre 0,01 y 100 gramos aproximadamente.

Puede prepararse acrilamida a partir de la mezcla de acrilonitrilo y agua según la presente invención, usando un lecho en suspensión o un lecho fijo, de catalizador o una combinación de los mismos. Pueden conectarse en serie dos o más reactores. El líquido de reacción y las partículas de catalizador pueden moverse a contracorriente para llevar a cabo y favorecer la reacción, como cuando se emplea un sistema de lecho en suspensión.

El procedimiento de hidrólisis de esta invención puede ser puesto en práctica a presiones atmosféricas o ligeramente superiores, siendo preferido éste último, pero el procedimiento puede ser puesto en práctica a presiones superiores o inferiores a la atmosférica, según se desee, dependiendo de consideraciones sobre el equipo. Pueden emplearse opcionalmente atmósferas de gases inertes, tales

425701

20 JUN. 1974



5 como las proporcionadas por nitrógeno, vapor de agua o semejantes, para hacer máxima la conversión de acrilonitrilo en acrilamida, en condiciones del procedimiento dadas. Puede usarse un tratamiento discontinuo, por tandas, pero se prefiere continuo.

10 Cuando se pone en práctica el procedimiento de la presente invención usando un catalizador de cobre Raney tal, preparado como se ha descrito en esta Memoria y utilizando un sistema de lecho en suspensión, se prefiere emplear el catalizador de cobre Raney en forma de partículas que tienen diámetros promedios de partícula comprendidos entre 0,05 y 2,5 mm aproximadamente. De modo semejante, cuando se pone en práctica la presente invención usando el catalizador de cobre Raney en forma de lecho fijo, es  
15 conveniente y preferido usar el catalizador de cobre Raney en forma de partículas que tienen diámetros promedios de partícula comprendidos entre 0,5 y 12,7 mm aproximadamente.

20 En otro procedimiento preferido de preparación del catalizador, usando el camino preferido anteriormente descrito, las partículas de aleación se encierran en una zona de reacción. En primer lugar la solución cáustica se pone en contacto con el grupo de partículas de la zona y el medio acuoso que resulta se separa gradualmente de la  
25 zona.

425701

20 JUN. 1974



5 En otro procedimiento de preparación del catali-  
zador, más preferido, usando el camino preferido anterior-  
mente descrito, el medio acuoso que resulta se separa a  
una velocidad volumétrica que es aproximadamente igual a  
la velocidad de adición de dicha solución cáustica.

10 En tal procedimiento preferido, puede recircular-  
se sustancialmente el 100 por cien en peso del medio acuo-  
so que resulta, separado de ese modo, al contacto con el  
grupo de partículas que se están activando. Durante tal  
recirculación, el medio acuoso recirculado de tal modo, se  
mezcla con una parte por lo menos, de solución cáustica  
de nueva aportación, antes o durante el contacto del medio  
recirculado con tal grupo de partículas.

15 Alternativamente, menos del 100 por cien en peso  
del medio acuoso que resulta, así separado, puede recircu-  
larse para que se ponga en contacto con el grupo de partí-  
culas. El resto hasta el 100 por cien en peso del mismo se  
separa de la zona de reacción y puede ser desechado. Se  
añade preferiblemente la solución cáustica de modo gradual  
20 a una velocidad aproximadamente igual a la velocidad a que  
es consumida la solución cáustica durante la reacción con  
el aluminio existente en la aleación. El procedimiento pue-  
de ser puesto en práctica preferiblemente de modo continuo  
a una velocidad que sea aproximadamente igual a la veloci-  
25 dad de consumo.

425701



5 Cuando se practica la presente invención se prefiere preparar un catalizador con partículas relativamente grandes y usar un catalizador en lecho fijo en la zona o zonas de reacción empleadas. La cantidad de aluminio de  
10 jada en el catalizador después de una activación, como se ha descrito en esta Memoria, puede variar ampliamente, pero, en el caso de un catalizador activo usado para catálisis en lecho fijo, se ha encontrado que tanto como el 10 a 15 por ciento en peso de aluminio (basado en el peso de  
15 catalizador total) puede encontrarse presente en un catalizador sin afectar aparentemente al uso del catalizador y las características de transformación, tales como velocidad de conversión, el grado de rendimiento total de las sustancias reaccionantes, la vida del catalizador, la actividad del catalizador, etc.

20 Al preparar un catalizador para usar en esta invención, se apreciará que hay una relación muy sensible entre la temperatura de activación y el tiempo de contacto de la solución cáustica con la aleación inicial. En general, cuanto mayor es la temperatura, mayor debe ser  
25 el tiempo de adición de la solución cáustica para proporcionar un catalizador activo, debido a que bajo tales condiciones se evita el sobrecalentamiento localizado de las partículas de catalizador o se reduce a un nivel mínimo. Se cree que el sobrecalentamiento localizado de las partí

425701



culas de aleación interfiere con la generación de un catalizador que tenga las características deseadas asociadas con un catalizador de cobre Raney preparado como se describe en la presente invención y usado en la reacción de hidrólisis, según se ha descrito en la presente invención. Si se emplea una reacción rápida entre las partículas de aleación y el hidróxido de metal alcalino, de modo que la velocidad de desprendimiento de hidrógeno sea mayor que la empleada en la práctica de esta invención, se produce característicamente una disminución de la actividad del catalizador. Cuando la concentración de la solución cáustica excede aproximadamente del 20 por ciento de los medios líquidos acuosos, debe ejercerse típicamente un control cuidadoso de la temperatura. Más típicamente, cuanto más concentrada es la solución cáustica, más baja debe ser la temperatura de reacción y más corto el tiempo de contacto de la solución cáustica con la aleación.

Como se usa en esta Memoria, la expresión "gradual" incluye no sólo variaciones en las condiciones del procedimiento sino también la adición progresiva o intermitente de álcali a las partículas de aleación, o la separación de un medio acuoso resultante de la zona de una reacción de activación dada. Como puede ser determinado de las enseñanzas anteriores, se desea una reducción de la velocidad de reacción del aluminio con la solución cáustica para



425701

generar un catalizador para usar en esta invención, con  
objeto de producir un material activo. Tal reducción pue  
de ser conseguida, en general, limitando la cantidad de  
solución cáustica presente, de modo que dicha solución  
5 cáustica sea reemplazada en solución a una velocidad igual  
a la velocidad a que se está consumiendo. De este modo se  
reducirá al mínimo una desviación entre la temperatura de  
la partícula de aleación y la temperatura de la solución  
cáustica, dando como resultado un catalizador activo, se  
10 gún se desea.

Con referencia a las figuras 1 a 4, como podrán  
apreciar los expertos en la técnica, se ven cuatro configu  
raciones de equipo, cada uno de los cuales puede ser usado  
para tratar un grupo de partículas de aleación inicial con  
15 una solución acuosa cáustica, para producir un catalizador  
de cobre Raney activado para usar en la práctica del proce  
dimiento de la presente invención, con tal que se expulse al  
exterior el hidrógeno generado. Así pues, en la figura 1,  
se aprecia una configuración de equipo en donde un grupo de  
20 partículas 9 están encerradas en una zona de reacción 10 y  
se añade una solución de hidróxido de metal alcalino a la  
zona 10. El líquido añadido a la zona 10 a través de la tu  
bería 11, se deja acumular en la zona 10. Al término de la  
adición de la solución cáustica, conforme al procedimiento  
25 de activación del catalizador preferido de la presente in-



vención, y una vez terminada la adición de la solución cáustica, las partículas tratadas que resultan 9, se separan de la zona 10 como se ha indicado anteriormente. Las partículas 9 pueden estar inicialmente o bien humedecidas con agua o sustancialmente desprovistas de agua antes de comenzar la adición de la solución cáustica. En un modo preferido, las partículas 9 se sumergen en agua.

5  
10  
15  
En la figura 2 se muestra un sistema semejante al de la figura 1; las partes correspondientes del mismo se numeran de modo semejante pero con la adición de marcas de primas a él. El sistema de la figura 2 está equipado con un dispositivo de desagüe 12 que permite separar gradualmente de las proximidades del grupo de partículas 9' el medio que resulta después de que la solución cáustica ha sido puesta en contacto con el grupo de partículas 9'. De preferencia el medio acuoso que resulta se separa a una velocidad volumétrica que es aproximadamente igual a la velocidad de adición de la solución cáustica inicial.

20  
25  
En la figura 3 se muestra otro sistema en el que las partes semejantes a las de la figura 1, se numeran similarmente pero con la adición a ellas de marcas de doble prima. Aquí, se añade gradualmente solución cáustica a la zona de reacción 10'' a través de un conducto 13. Una vez que la solución cáustica procedente del conducto 13 se ha puesto en contacto con el grupo de partículas 9'', el me-

425701

20 JUN. 1974



5 dio acuoso que resulta se separa gradualmente a través de un conducto 14. En el conducto 14 este medio acuoso que resulta es transportado a una región de conexión 15 donde el conducto 14 está interconectado con un conducto 16. Se envía solución cáustica de nueva aportación a través del conducto 16 y se mezcla con el medio acuoso en el conducto 14 en la región de conexión 15, de modo que resulta una mezcla del medio acuoso y la solución cáustica de nueva aportación, cuya mezcla se envía entonces a través del conducto 13 otra vez a la zona de reacción 10", como se indica. Tal sistema mostrado en la figura 3 permite el uso económico de la solución cáustica, como podrán apreciar los expertos en la técnica.

15 En la figura 4 se muestra otro sistema en el que las partes semejantes a las de la figura 1, se numeran de modo semejante, pero con la adición de marcas de triple prima a ellas. Aquí, se añade gradualmente solución cáustica a la zona de reacción 10''' a través del conducto 13'. Una vez que la solución cáustica procedente del conducto 13' se ha puesto en contacto con el grupo de partículas 9'', el medio acuoso que resulta se separa gradualmente a través del conducto 14' en el conducto 14, este medio acuoso que resulta se envía a una conexión 17. En la conexión 17 una parte del medio que resulta se separa a través de un conducto 18, pudiendo ser desechado el efluente del con-



ducto 18 o disponerse con seguridad del mismo de otro modo, si así se desea. La expresión "parte" hace referencia aquí a cualquier fracción del medio que resulta, mayor de 0 y menor del 100 por ciento en peso o por ciento en volumen del mismo. La parte del medio resultante que no se separa a partir del conducto 18 se envía mediante el conducto 19 en la región de conexión 15', donde el conducto 19' está conectado con un conducto 16'. Se transporta solución cáustica de nueva aportación a través del conducto 16' y se mezcla con el medio acuoso en el conducto 19 en la región de conexión 15' de modo que resulta una mezcla del medio acuoso y de la solución cáustica de nueva aportación, cuya mezcla se envía después a través del conducto 13' otra vez a la zona de reacción 10'', según se indica. Tal sistema como se muestra en la figura 4 permite el uso económico de solución cáustica y además permite separar selectivamente del sistema la solución cáustica agotada y las sales de aluminato acumuladas, durante la activación del catalizador, como podrán apreciar los expertos en la técnica.

En cada uno de los sistemas de las figuras 2, 3 y 4, el grupo de partículas 9', 9" ó 9"', respectivamente, pueden estar inicialmente o bien humedecidas con agua o sustancialmente desprovistas de agua, y en un modo preferido tales grupos respectivos de partículas 9', 9" ó 9"',

425701-0



se sumergen inicialmente en agua. Como podrán apreciar los expertos en la técnica las representaciones de las figuras 1 a 4 no han de ser consideradas en modo alguno como limitaciones de la disposición real de los conductos, el método de adición de la solución cáustica o la separación del medio que resulta, orientación del equipo o semejantes. Así pues, por ejemplo, aún cuando por sencillez, en las figuras 1 a 4 se muestran sistemas de tipo basado en la gravedad, si se desea puede emplearse un sistema basado en flujo horizontal o vertical, o alguna combinación de direcciones de flujo de líquidos sobre las partículas de aleación durante la activación del catalizador.

Las figuras 5, 6 y 7 ilustran para un catalizador particular el tipo de comportamiento característico asociado con la práctica del procedimiento de la presente invención usando el catalizador descrito en la presente Memoria. En los ejemplos que figuran a continuación aparece una descripción detallada de estas representaciones individuales.

En un catalizador preparado como se describe en esta Memoria, para usar en el procedimiento de esta invención, el contenido de aluminio es algo variable. En general, no es necesario separar sustancialmente la totalidad del aluminio presente en la aleación de partida como se ha enseñado hasta ahora en la técnica para la preparación

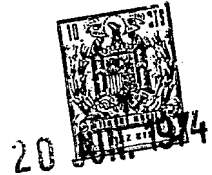


de catalizadores de cobre Raney (véase la referencia de Kawaken). En general, un catalizador preparado para usar en la presente invención posee contenido en él, por lo menos dos por ciento en peso de aluminio. La forma exacta de este aluminio, desde el punto de vista químico, no es conocida; es posible que este aluminio no esté en forma pura sino más bien en forma de algún compuesto o aleación con cobre u otro elemento. La naturaleza química exacta del aluminio presente en un catalizador usado en esta invención, es desconocida en la actualidad.

Es una característica especial de la presente invención que pueden encontrarse presentes cantidades relativamente elevadas de aluminio, sin interferir con la actividad relativa deseada y necesitada en un catalizador usado en el procedimiento de esta invención, como aquí se enseña. En general, puede producirse un catalizador que posee un contenido de aluminio tan elevado como 35% y todavía tiene una actividad relativa de 2,0 aproximadamente, por lo menos.

En general, cuando se prepara un catalizador mediante el procedimiento descrito en esta Memoria, parece que es relativamente más fácil separar más aluminio de partículas de aleación iniciales de pequeño tamaño, que separar aluminio de partículas de aleación de mayor tamaño, y conseguir todavía actividades relativas según se de

425701



see. En un modo preferido de preparar un catalizador para  
usar en el procedimiento de esta invención, se comienza  
con partículas de aleación que tienen tamaños comprendi-  
dos entre 0,5 y 12,7 mm aproximadamente y la cantidad de  
5 aluminio separada de las partículas mediante el contacto  
con el hidróxido de metal alcalino acuoso está compendi-  
da, preferiblemente, entre 35% y 90% del aluminio inicial-  
mente presente en la partícula de aleación, como se deter-  
mina convenientemente mediante el desprendimiento total  
10 de hidrógeno durante el contacto o mediante la cantidad  
de aluminio soluble presente en el medio de hidróxido de  
metal alcalino acuoso después de completar el contacto con  
las partículas de aleación de cobre y aluminio. Por consi-  
guiente un catalizador preferido para usar en el procedi-  
15 miento de esta invención posee un contenido de aluminio  
comprendido entre 9 y 40 por ciento en peso (sobre la ba-  
se del peso total del catalizador), y una actividad com-  
prendida entre 2 y 3,5, medida como se describe en esta  
Memoria, y un tamaño de partícula comprendido entre 0,50  
20 y 12,7 mm aproximadamente. Como apreciarán los expertos  
en la técnica un catalizador comprendido dentro del inter-  
valo de tamaños acabado de dar, es particularmente bien  
adaptado para usar en el procedimiento de esta invención,  
cuando se emplea un sistema de catalizador de lecho fi-  
25 jo.

425701



REALIZACIONES

5 La presente invención se ilustra además median-  
te referencia a los Ejemplos siguientes. Los expertos en  
la técnica apreciarán que son obvias otras realizaciones  
y están dentro del espíritu y de la extensión de esta in-  
vención, según las enseñanzas de estos Ejemplos presentes,  
tomados con la Memoria Descriptiva que les acompaña.

Ejemplo 1

10

Activación de aleación a catalizador de cobre de Raney

15

20

Se lleva a cabo una reacción de lixiviación pa-  
ra activar una aleación de aluminio y cobre 50:50, usando  
una disposición de aparato como se ilustra en la Figura 1.  
La aleación, que está en forma de partículas de tamaño com-  
prendido entre 2,3 y 3,3 mm de diámetro promedio, se colo-  
ca en un cestillo de alambre que se hace girar en un matraz  
de reacción de 1 a 3 litros. El matraz está provisto de  
una entrada de purga de nitrógeno, una bureta para la adi-  
ción de solución cáustica, un termómetro y una salida de  
hidrógeno conectada a un Medidor de Ensayo de Humedad. La  
circulación de la solución de lixiviación se efectúa usan-  
do un turbo-agitador.

25

Después de colocar la aleación en el cestillo  
montado en el matraz de reacción, se añaden al matraz 6

425701



20 JUN. 1974

gramos de agua desionizada por gramo de aleación y se pone en funcionamiento el agitador a unas 120 r.p.m. Se calienta a una temperatura de reacción de 41°C simultáneamente con una purga de nitrógeno de 30 minutos. Cuando el  
5 matraz alcanza 41°C y la purga se completa, se añade continuamente al sistema una solución de hidróxido de sodio al 50 por ciento en peso, durante un periodo de tiempo de 380 minutos, hasta que se han añadido 3 kg de hidróxido de sodio por kilo de aleación, al tiempo que se controla  
10 la temperatura dentro de  $\pm 1^\circ\text{C}$ , con enfriamiento externo.

El desprendimiento de hidrógeno asciende por término medio a 0,0041 moles de hidrógeno por mol de aluminio existente inicialmente en las partículas de aleación, por minuto, durante el periodo de adición del hidróxido  
15 de sodio. El grado de desprendimiento de hidrógeno disminuye seguidamente a un nivel bajo cuando la conversión de aluminio se aproxima al 80%.

Después de completar la adición del hidróxido de sodio, se continúa la reacción hasta que ha sido lixiviada  
20 una cantidad estimada de 80 a 90 por ciento en peso aproximadamente del aluminio total presente en la aleación de partida. La velocidad de reacción se comprueba midiendo el desprendimiento de hidrógeno cada 15 a 30 minutos. Después de esto, el catalizador producido se separa  
25 inmediatamente de la solución de lixiviación y se coloca

425701

20 30



5 en un gran exceso de agua desionizada. El catalizador producido se lava con agua desionizada hasta que el pH del agua de lavado se acerca a 7,0, después de lo cual el catalizador producido se almacena bajo agua desionizada para evitar su oxidación.

### Ejemplo 2

#### Activación de aleación a catalizador de cobre Raney

10 Se lleva a cabo una reacción de lixiviación usando una disposición de aparato como se ilustra en la Figura 2, para activar una aleación de cobre y aluminio 50:50, usando un reactor de lecho fijo para proceso semicontinuo, construido partiendo de tubo 20 BWG de 19 mm de diámetro exterior. El reactor está provisto de una entrada de purga de nitrógeno, una bureta para la adición del hidróxido de sodio, un termómetro y una salida de hidrógeno conectada con un Medidor de Ensayo de Humedad.

15 En el fondo del reactor, se coloca un lecho de 7,5 a 10 cm de bolas de vidrio de 4 mm, sobre la parte superior de las cuales se coloca una carga de aleación inicial, que está en forma de partículas comprendidas entre 2,3 y 3,3 mm aproximadamente de diámetro promedio. Sobre la parte superior de la carga de aleación en el reactor, se coloca un segundo lecho de espesor de bolas semejante.

20 Después de esto, se hace circular agua desionizada a tra-

25

425701

20 JUN 1974



vés del lecho mientras el reactor se está calentando a  $41^{\circ}\text{C}$ .

La circulación de la solución de lixiviación se efectúa bombeando una solución cáustica al 1%, a la velocidad de 0,23 gramos de solución cáustica por gramo de aleación por hora y dejando que el medio acuoso que resulta sea separado del reactor a una velocidad aproximada a la de bombeo. La cantidad total de solución cáustica es de 1,5 gramos por gramo de aleación. Se mantiene durante la activación un nivel de líquido suficiente para sumergir la aleación y el catalizador que resulta, con un dispositivo de distancia de líquido de modo que pueden ser obtenidas mayores capacidades de transferencia de calor.

El grado de desprendimiento de hidrógeno es de 0,0039 moles de hidrógeno por mol de aluminio inicialmente presente en la aleación, por hora. Cuando la unidad alcanza  $41^{\circ}\text{C}$  se añade la solución cáustica hasta que la carga total de 3 gramos de solución cáustica aproximadamente, por gramo de aleación, ha sido puesta en contacto con la aleación. La reacción se continúa hasta que del 80 al 90 por ciento en peso aproximadamente, de la cantidad total de aluminio que se estima se encuentra presente en la aleación inicial, ha sido lixiviada, basándose en el desprendimiento de hidrógeno. La velocidad de reacción se evalúa comprobando el desprendimiento de hidrógeno cada 15 a 30 minutos.



425701

El catalizador producido que resulta se lava entonces con agua desionizada hasta que el pH del agua de lavado alcanza un valor comprendido entre 7 y 7,5. El catalizador producido se retiene entonces bajo agua para evitar la oxidación.

### Ejemplo 3

#### Activación de aleación a catalizador de cobre Raney

Se lleva a cabo una reacción de lixiviación usando una disposición de aparatos como se ilustra en la Figura 3 para activar una aleación de cobre y aluminio 50:50, usando un reactor de lecho fijo semicontinuo de 12,7 mm de diámetro exterior. El reactor está provisto de una entrada de purga de nitrógeno, una bureta para la adición del hidróxido de metal alcalino, un termómetro y una salida de hidrógeno conectada con un Medidor de Ensayo de Humedad. La circulación de la solución de lixiviación se efectúa usando una bomba que está conectada en un circuito cerrado, al reactor de lecho fijo.

En el fondo del reactor se coloca un lecho de 7,5 a 10 cm de bolas de vidrio de 4 mm, sobre la parte superior de las cuales se sitúa una carga de aleación de partida, que está en forma de partículas que varían de 2,3 a 3,3 mm aproximadamente de diámetro promedio. Un se-

42570 10 JUN 1974



gundo lecho de espesor de bolas semejante se coloca sobre la parte superior de la carga de aleación en el reactor. Después de ésto, se hace recircular a través del lecho una carga de 13,5 gramos de agua desionizada por gramo de aleación, mientras el reactor se calienta a 41°C. Cuando la unidad alcanza 41°C, se empieza a añadir una solución de hidróxido de sodio al 50 por ciento en peso, a una velocidad aproximada de 0,23 gramos de hidróxido de sodio por gramo de aluminio inicialmente presente en la aleación, por hora, hasta que ha sido añadida una carga total de 1,5 gramos aproximadamente por gramo de aleación. La reacción se continúa hasta que ha sido lixiviada aproximadamente de 80 a 90 por ciento en peso de la cantidad total de aluminio que se estima se encuentra presente, basándose en el desprendimiento de hidrógeno. La velocidad de reacción se evalúa comprobando el desprendimiento de hidrógeno cada 15 a 30 minutos. El desprendimiento de hidrógeno asciende por término medio a 0,0039 moles de hidrógeno por mol de aluminio inicialmente presente en la aleación, por minuto, durante la adición de hidróxido sódico.

El catalizador producido que resulta se lava entonces con agua desionizada hasta que el pH del agua de lavado alcanza un valor comprendido entre 7 y 7,5 aproximadamente. El catalizador producido se retiene después bajo agua para evitar la oxidación.

42570



1974

Ejemplo 4

Activación de aleación a catalizador de cobre Raney

5           Se lleva a cabo una reacción de lixiviación usando  
do una disposición de aparatos como se ilustra en la figura 4 para activar una aleación de cobre y aluminio 50:50, usando un reactor de lecho fijo semicontinuo, construido partiendo de tubo 20 BWG de 19 mm de diámetro exterior. El reactor está provisto de una entrada de purga de nitrógeno, una bureta para la adición de solución cáustica, un termómetro y una salida de hidrógeno conectada a un Medidor de Ensayo de Humedad. La circulación de la solución de lixiviación se efectúa usando una bomba que está conectada en un circuito cerrado, al reactor de lecho fijo.

10           En el fondo del reactor se coloca un lecho de  
15           7,5 a 10 cm de bolas de vidrio de 4 mm, sobre la parte superior del cual se coloca una carga de aleación inicial, que está en forma de partículas que varían de 2,3 a 3,3 mm de diámetro promedio. Un segundo lecho de espesor de bolas similar se coloca sobre la parte superior de la carga de aleación en el reactor. Después de esto, se hace circular agua desionizada a través del lecho mientras el reactor se calienta a 41°C. Cuando la unidad alcanza 41°C se comienza a añadir una solución de hidróxido de sodio al 50 por ciento en peso a la velocidad de 0,23 gramos de hidró

425701



xido de sodio por gramo de aleación hasta que se han añ  
dido 2,3 gramos de hidróxido de sodio por gramo de alea  
ción. Durante la adición de hidróxido de sodio se separa  
una parte del medio acuoso que resulta, aproximadamente  
5 25% del total, y el restante 75% se recircula a la zona  
de reacción.

La reacción se continúa hasta que ha sido lixivi  
viado de 80 a 90 por ciento en peso de la cantidad de alu  
minio que se estima se encuentra presente en la aleación  
10 de partida, basándose en el desprendimiento de hidrógeno.

#### Ejemplo 5

##### Actividad de Hidratación

15 Se forma un reactor tubular partiendo de tubo  
de acero inoxidable de 19 mm y 30 cm de longitud, con un  
diámetro interior de 17 mm. El reactor se sitúa vertical  
mente en un baño de agua y se equipa de modo que se puede  
introducir alimentación de carga por el fondo y retirar  
20 producto por la parte superior. El baño de agua se equipa  
con un calentador y control de temperatura para que el ba  
ño pueda ser mantenido a una temperatura seleccionada pre  
viamente.

25 Cuando este reactor se usa para determinar la  
actividad de un catalizador, durante el funcionamiento de

425701



este reactor se bombean por separado acrilonitrilo y agua  
partiendo de depósitos de alimentación calibrados volumé-  
tricamente, se reúnen, se calienta y se introducen por el  
fondo del reactor. El reactor se mantiene a presión, según  
5 sea necesario, para permitir mantener las condiciones de  
fase líquida. El producto que sale del reactor se enfría  
antes de reducir la presión a la atmosférica. El producto  
se recoge en un recipiente final.

Se analizan muestras de producto para determinar  
10 % en peso de acrilamida, % en peso de acrilonitrilo y % en  
peso de agua, para determinar los niveles de conversión  
(sobre la base del 100 por cien en peso del peso total de  
producto).

El procedimiento para determinar la actividad  
15 del catalizador es el siguiente: Se cargan al reactor tu-  
bular 150 gramos de catalizador (sobre la base de peso se-  
co), de modo que ocupen aproximadamente 90 centímetros cú-  
bicos y se lleva a cabo una serie de ensayos según se ha  
indicado anteriormente. Los ensayos se efectúan a tiempos  
20 de contacto diferentes, manteniendo constantes todas las  
otras variables, de la manera siguiente:

1. Media aritmética de la temperatura del lecho  
catalítico 80°C
2. Composición de alimentación, 100% en peso a  
25 base de 25% en peso de acrilonitrilo y 75%  
en peso de agua.

425701



El tiempo de contacto se mide inversamente como velocidad espacial horaria en peso (VEHP), que se define como la velocidad de alimentación horaria en peso, dividida por el peso del catalizador en la zona de reacción.

5 Los tiempos de contacto se varían para conseguir un nivel de conversión de 35%. La VEHP requerida para una conversión del 35% ( $VEHP_{35}$ ) se estima mediante interpolación gráfica o estadística. La actividad del catalizador (a) se calcula después de la expresión siguiente:

10

$$a = 1,07 (VEHP_{35})$$

15

Los intervalos de actividad del catalizador son indicados en otro lugar en esta Memoria. Todos los valores de actividad del catalizador en esta Solicitud de Patente se miden mediante el procedimiento descrito en este Ejemplo.

20

VEHP comprendidas entre 0,8 y 10,0 son puntos de partida útiles para conseguir la velocidad espacial requerida para una conversión de 35% ( $VEHP_{35}$ ), siendo ésta última una abreviatura de la velocidad espacial horaria en peso necesaria para una conversión de 35%.

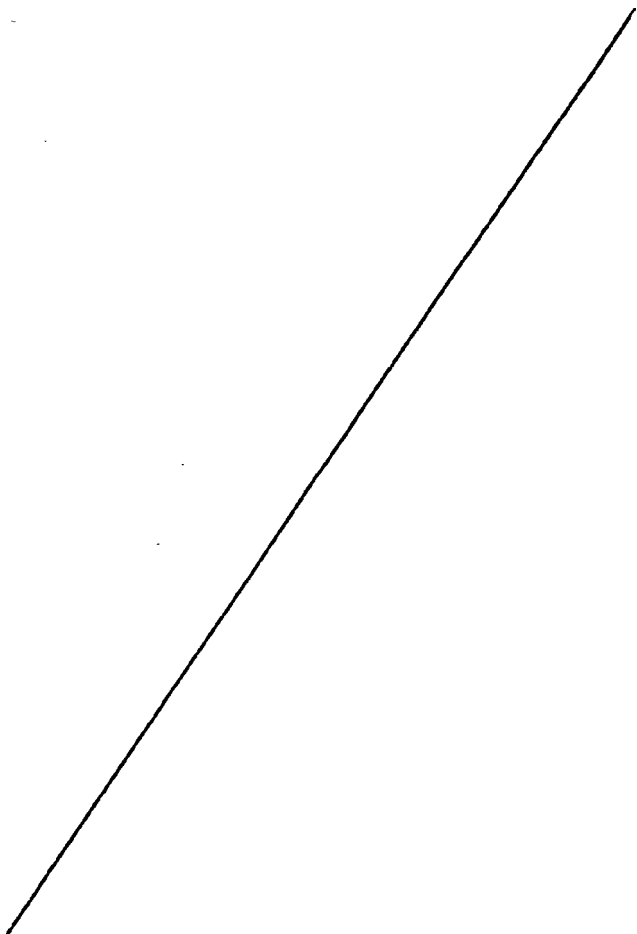
25

Para ensayar la actividad de partículas de catalizador muy pequeñas en el intervalo comprendido, por ejemplo, entre 2,5 mm y 0,05 mm, deben usarse operaciones cortas y lechos de catalizador relativamente pequeños, para

425701 20 J



evitar o reducir al mínimo las caídas de presión a través del lecho de ensayo.



12.6.74.

- 43 -

TABLA I

Caso	Condiciones de Activación del Catalizador				Método del con- tacto		Método de desprendi- miento de hidrógeno (mo- les de H <sub>2</sub> por mol de Al ini- cialmente pre- sente en la aleación por min.)		% de alumi- nio en el ca- talizador (3)	Actividad
Temperatura (°C)	Concentra- ción de NaOH, % (1)	Proporción en peso de NaOH total respecto a aleación (2)	Tiempo de adición del NaOH (minutos) (2)	Tiempo de reac- ción to- tal (hrs)	se aña- den partí- culas de alea- ción a ambas soluciones acuosas de NaOH a 20%	velocidad de	hidrógeno (mo- les de H <sub>2</sub> por mol de Al ini- cialmente pre- sente en la aleación por min.)			
1	29	20	1,2	4	4	4	4	31	1,0	
2	29	20	1,1	4	4 1/2	4	4	66	1,38	
3	29	20	1,3	5	5 1/2	5	5	66	1,0	
4	29	20	1,5	49	1 1/3	1	1	36	2,0	
5	29	20	1,5	90	7 1/2	7	7	12	3,15	
6	20	20	1,5	35	7	7	7	24	3,0	
7	66	20	1,1	45	3	3	3	3	1,76	
8	43	20	1,5	215	10	10	10	12	2,8	

425701

Notas: (1) La concentración de NaOH se calcula como la proporción del peso de NaOH total (sobre la base de 100% de NaOH) cargado, respecto al peso de carga inicial de agua más el peso de solución de NaOH al 50% añadido 100 veces.  
 (2) El NaOH se añade como solución al 50% a una velocidad sustancialmente uniforme durante el período de tiempo indicado.  
 (3) Los contenidos de aluminio de los catalizadores se estiman indirectamente del hidrógeno total obtenido.



425701

20 JUN



La Tabla 1 resume las condiciones de activación del catalizador usado en la preparación de ocho catalizadores diferentes y las actividades de los catalizadores, que se determinan ensayando de la manera descrita. Estos ejemplos demuestran que los catalizadores activados añadiendo progresivamente hidróxido de sodio a un sistema de activación de catalizador, tienen actividades mucho más elevadas que los catalizadores activados añadiendo granu-  
los de aleación a un baño de una solución acuosa de hidró-  
xido de sodio, como se demuestra mediante los Casos 1, 2,  
y 3, frente a los Casos 4, 5, 6, 7 y 8. Estos ejemplos de-  
muestran también que el llevar a cabo la reacción bajo con-  
diciones suaves y bajas velocidades de desprendimiento de  
hidrógeno, da como resultado catalizadores de actividad  
más alta, como se demuestra mediante el Caso 7 frente a  
los Casos 4, 5, 6 y 8.

#### Ejemplo 6

#### Procedimiento de hidrólisis para ensayar la vida del cata- lizador

Un sistema para hidrolizar acrilonitrilo a acrilamida es un reactor en el diseño de un cambiador de calor de doble tubo con un sistema de flujo como se indica en la fi-  
gura 2. El tubo interior, que constituye la zona de reac-

425701 20 J



ción, tiene una longitud de 1,52 metros y está formado por  
 acero inoxidable 316 y tiene un tubo 105 de 2,5 cm de diá-  
 metro exterior. El tubo interior está rodeado de manera  
 uniforme por una envolvente provista de una entrada en el  
 5 fondo de la misma y también de una salida en la parte su-  
 perior de dicha envolvente, para permitir la circulación  
 de un medio de transferencia de calor, para eliminar el  
 calor generado en la reacción. En el tubo interior se ins-  
 tala un dispositivo sensible a la temperatura, para permi-  
 10 tir medidas de temperatura en toda la zona de reacción.

Durante la operación del reactor, se bombean por  
 separado acrilonitrilo y agua procedentes de depósitos de  
 alimentación calibrados volumétricamente, se reúnen, se  
 calientan y se introducen al fondo del reactor. El reac-  
 15 tor se mantiene bajo presión para permitir mantener las  
 condiciones de fase líquida. En este Ejemplo, las condi-  
 ciones de tratamiento siguientes se aplican a la operación  
 en ensayo de un catalizador preparado de la manera del Ejem-  
 plo 6:

20	Temperatura del reactor	$104 \pm 1^{\circ}\text{C}$
	Tanto por ciento en peso de acrilonitrilo en la alimentación	$35 \pm 1\%$
	Velocidad espacial horaria en peso	$1,5 \pm 0,3$ kg de ali- mentación por kg de catalizador por hora
25		

425701

20 J



5 Como se ha indicado anteriormente, el catali  
zador usado aquí, es una aleación de 50% de cobre y 50%  
de aluminio de composición nominal, activado del modo  
descrito en esta invención. Un análisis cuantitativo de  
este catalizador después de la activación indica que la  
composición de catalizador activado tiene 81 por ciento  
en peso de cobre y 19 por ciento en peso de aluminio.  
El catalizador, que se encuentra en forma de partículas  
de tamaño comprendido entre 1,52 mm y 3,16 mm, es típi  
10 co de otros catalizadores preparados como se enseña en  
esta Memoria y se evalúa en el procedimiento de esta in  
vención.

15 El producto que sale del reactor se enfría an  
tes de reducirle a la presión atmosférica. Tal producto  
se recoge en un recipiente final y se analiza para deter  
minar su contenido de acrilamida, acrilonitrilo y agua.  
Basándose en estos análisis respectivos, se determinan  
el nivel de conversión de acrilamida y la actividad del  
catalizador en un punto de tiempo particular.

20 La Tabla 2 que figura a continuación muestra  
el nivel de conversión a acrilamida en función del tiem  
po de operación continua, usando el sistema de procedi  
miento descrito en este Ejemplo. Esta Tabla indica la  
baja pérdida de actividad de un catalizador preparado  
25 como se ha descrito en esta invención y usado en el pro

425701 20 JUN 1974



cedimiento de esta invención durante un periodo de 541 horas de operación continua, con una producción de 243 kg de acrilamida por kg de catalizador. El alto nivel de conversión que se obtiene después de estas 541 horas de operación con este catalizador, indica la superioridad inesperada y sorprendente de este catalizador sobre otros catalizadores de cobre Raney encontrados en la técnica anterior y usados en esta reacción de hidrólisis.

10

TABLA 2

	<u>Ensayo</u>	<u>Tiempo de operación transcurrido (Horas)</u>	<u>% de Conversión</u>
15	3	55	72,9
	4	82	68,9
	5	154	65,0
	6	178	63,2
	7	199	60,8
20	8	256	62,8
	9	279	63,4
	10	331	53,8
	11	353	54,4
	12	401	56,2
25	13	422	57,0

13.6.74.

- 48 -

425701



TABLA 2 (Continuación)

	Ensayo	Tiempo de operación transcurrido (Horas)	% de Conversión
5	14	455	59,2
	15	467	60,7
	16	491	57,6
	17	541	54,8

10

Ejemplo 7

Información sobre la Velocidad de Reacción

Usando un método semejante al método de activación de catalizador descrito en el Ejemplo 1, se obtiene información sobre la velocidad de reacción de este sistema de catalizador. Esta información describe algo de la información de la velocidad cinética necesaria para comprender la reacción de una aleación de cobre-aluminio, según se ha descrito en esta Memoria, con un hidróxido de metal alcalino.

La dependencia entre la velocidad de reacción y la temperatura se ilustra en la figura 1, donde se indica una Representación de Arrhenius. La ordenada está en unidades o minutos recíprocos, y es el coeficiente de la velocidad

425701



dad de reacción, K, en donde los valores de K han sido multiplicados por  $10^4$ . La abscisa está en las unidades de grados Kelvin recíprocos y el valor de los puntos situados en la abscisa han sido multiplicados por  $10^3$ .

5                    Se encuentra que el efecto del tamaño de partí-  
cula del catalizador es lineal a lo largo de un intervalo  
de diámetro de partícula comprendido entre 1,0 y 50 mm  
aproximadamente, como ilustran los datos de la figura 6.  
La ordenada en esta figura está en unidades de minutos re-  
10                    cíprocos, y es el coeficiente de la velocidad de reacción,  
K, en donde los valores de K han sido multiplicados por  $10^3$ .  
La abscisa está en unidades de diámetro en mm y refleja el  
diámetro promedio de partícula.

15                    Las variaciones en la concentración del hidróxi-  
do de metal alcalino pueden dar como resultado cambios no  
uniformes en la velocidad de reacción pero tales cambios  
ocurren según un modo esperado, es decir, concentraciones  
más altas de la solución cáustica dan una velocidad de reac-  
20                    ción mayor, y sistemas con la misma concentración de solu-  
ción cáustica reaccionan con mayor rapidez si la temperatu-  
ra o la proporción molar de NaOH con respecto al aluminio,  
aumenta, como ilustra la figura 7. La ordenada está en uni-  
dades de minutos recíprocos y es el coeficiente de la velo-  
25                    cidad de reacción, K, en donde los valores de K han sido  
multiplicados por  $10^3$ . La abscisa está en unidades de tan-

425701



to por ciento en peso de hidróxido de sodio y representa la concentración del hidróxido de sodio presente en la solución de activación.

5 Esta información es útil para preseleccionar condiciones de activación de un catalizador, lo que da por resultado velocidades de reacción deseablemente bajas, y por tanto catalizadores de actividad elevada.

10 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 5 de Abril de 1974, bajo el Nº 458.435, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 - 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 bajo condiciones de fase líquida, acuosa, en presencia de un catalizador de cobre, que comprende usar en calidad de dicho catalizador un catalizador de cobre Raney que contiene de 2 a 45% en peso apro

25

13.6.74.

MG

425701



ximadamente de aluminio, sobre la base del 100 por cien del peso total del catalizador, está compuesto de partículas que tienen diámetros promedios de partícula comprendidos entre 0,05 y 12,7 mm y posee una actividad relativa de por lo menos aproximadamente 2, preparándose dicho catalizador poniendo en contacto un grupo de partículas de aleación de cobre y aluminio que tienen una proporción en peso inicial de cobre a aluminio comprendida entre 30:70 y 70:30, con un medio acuoso líquido que contiene disuelto en él un hidróxido de metal alcalino, mientras se mantiene una velocidad de reacción entre dichas partículas y dicho hidróxido tal que se desprenden por minuto no más de 0,02 moles de hidrógeno aproximadamente, por mol de dicho aluminio inicialmente presente en dicha aleación, sobre la base del 100 por cien del peso total de aleación inicial, llevándose a cabo dicho contacto mientras se mantiene una temperatura en dicho medio en la región de dicho grupo comprendida entre 0 y 82°C aproximadamente, continuándose dicho contacto hasta que por lo menos se separa el 25 por ciento en peso aproximadamente de dicho aluminio inicialmente presente en dicha aleación, sobre la base del 100 por cien del peso total de aleación inicial, teniendo inicialmente dichas partículas una proporción de cobre a aluminio comprendida entre 30:70 y 70:30 aproximadamente, y teniendo además, dichas partículas de aleación,

13.6.74.

ME



425701 20 JUN. 1974

inicialmente, diámetros promedios de partícula comprendidos entre 0,05 y 12,7 mm aproximadamente.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la cantidad molar total de hidróxido de metal alcalino cargado a dicho medio durante el tiempo total de dicho contacto es por lo menos 0,5 veces aproximadamente el número de moles de aluminio inicialmente presente en dichas partículas de aleación, y el peso total de agua inicialmente presente en dicho medio al comienzo de dicho contacto  
10 más el agua añadida a dicho medio durante el contacto, está comprendido entre 1,5 y 100 veces aproximadamente la cantidad total en peso de hidróxido de metal alcalino disuelto, puesto en contacto con dichas partículas.

15 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que dicho contacto se lleva a cabo durante un periodo de tiempo de no más de 200 horas aproximadamente.

20 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que dicho contacto se lleva a cabo durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 y 30 horas aproximadamente.

25 5ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª ó 4ª, en el que dicho hidróxido de metal alcalino se añade progresivamente a dicho medio durante dicho contacto a lo largo de dicho intervalo de tiempo, conteniendo dicho medio acuoso de 0,5 a 40 por ciento en peso

13.6.74.

*ME*

425701

20 JUN 1974



aproximadamente de álcali disuelto, siendo la velocidad de adición de la solución de hidróxido de metal alcalino añadido a dicho medio de 0,01 a 7 moles de hidróxido de metal alcalino, aproximadamente, por mol de aluminio inicialmente presente en dichas partículas de aleación, por hora, y estando comprendida la cantidad total de hidróxido de metal alcalino añadido entre 0,5 y 20 moles de hidróxido de metal alcalino, aproximadamente, por mol de aluminio inicialmente presente en dicha aleación.

10           6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que dicho intervalo de tiempo está comprendido entre 4 y 20 horas aproximadamente.

15           7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que dicho intervalo de tiempo está comprendido entre 6 y 12 horas aproximadamente.

20           8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que dicho grupo de partículas está encerrado en una zona de reacción y dicha solución de hidróxido de metal alcalino se añade a dicha zona de reacción, y se deja acumular dicho medio que resulta en dicha zona.

          9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que dicho grupo de partículas se humedece inicialmente con agua.

25           10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que dicho grupo de partículas está sustancialmen

14.6.74.

ME

425701



te desprovisto de agua inicialmente.

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que dicho grupo de partículas se sumerge en agua inicialmente.

5                   12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que dicho grupo de partículas está encerrado en una zona de reacción, y dicha solución de hidróxido de metal alcalino se pone en contacto primeramente con dicho grupo de partículas en dicha zona y dicho medio que resull  
10                   ta se separa gradualmente de dicha zona.

13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que dicho medio que resulta se separa de tal modo, a una velocidad volumétrica que es aproximadamente igual a la velocidad de adición de dicha solución de hidróxido de metal alcalino.  
15

14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que el 100 por cien en peso, sustancialmente, de dicho medio que resulta, separado de tal modo, se recircula para ponerle en contacto con dicho grupo de partículas.  
20

15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 14ª, en el que dicho medio recirculado de tal modo, se mezcla con una parte por lo menos de dicha solución de hidróxido de metal alcalino antes o durante el contacto de la cantidad recirculada con dicho grupo de partículas.  
25

14.6.74.

ME

425701



5 16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que se recircula menos del 100 por cien en peso de dicho medio que resulta, separado de tal modo, para ponerle en contacto con dicho grupo de partículas, y el resto hasta el 100 por cien en peso del mismo, permanece separado de dicha zona de reacción.

10 17ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª ó 4ª, en el que sustancialmente la totalidad de dicho hidróxido de metal alcalino se encuentra presente inicialmente en dicho medio y dicho medio se añade en masa inicialmente a una zona de reacción en la que están contenidas dichas partículas de aleación, y dicha temperatura de la zona se mantiene por debajo de 21°C aproximadamente durante dicho contacto.

15 18ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante dicho contacto, dichas partículas de aleación tienen diámetros medios de partícula comprendidos entre 0,50 y 12,7 mm aproximadamente, y dicho contacto se consigue manteniendo dichas partículas en una posición espacial sustancialmente fija y dicho medio se hace circular continuamente a través de dichas partículas, mientras dichas partículas se mantienen de tal modo.

20 19ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, en el que durante dicho contac

ME

20 JUN 1974  
425701



to, dichas partículas de aleación tienen diámetros prome  
dios de partícula comprendidos entre 0,050 y 0,02 mm, y  
dichas partículas y dicho medio se agitan en una extensión  
suficiente para suspender dichas partículas en dicho medio  
5 durante dicho contacto.

20ª.- Un procedimiento según cualquiera de las  
reivindicaciones anteriores, en el que dichas partículas  
se ponen en contacto con dicho medio hasta que por lo me  
nos se separa el 35 por ciento en peso de dicho aluminio  
10 inicialmente presente en dicha aleación, sobre la base  
del 100 por cien del peso total de aleación inicial.

21ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
17ª, en el que dicha temperatura de la zona se mantiene  
por debajo de 38°C aproximadamente, durante dicho contac  
15 to.

22ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
17ª, en el que dichas partículas se sumergen inicialmente  
en agua antes de dicho contacto.

23ª.- Un procedimiento según cualquiera de las  
reivindicaciones anteriores, en el que dicho medio con-  
tiene inicialmente por lo menos 1,0 por ciento en peso  
de hidróxido de metal alcalino disuelto.  
20

24ª.- Un procedimiento según cualquiera de las  
reivindicaciones anteriores, en el que dicho catalizador  
de cobre Raney comprende, sobre la base de 100 por cien  
25

ME

14.6.74.

42570 1/20



del peso total, de 9 a 40% en peso aproximadamente de aluminio, siendo cobre el resto del mismo hasta el 100 por cien en peso.

5 25ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichas partículas se suspenden en la fase líquida y tienen una actividad relativa comprendida entre 2,5 y 3,5.

10 26ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dichas partículas están en forma de un lecho fijo sobre el cual y a través del mismo, se hacen pasar los reactivos, y cuyas partículas de catalizador tienen una actividad relativa comprendida entre 2,5 y 3,5.

15 27ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el grupo de partículas de producto tratado, se lavan para separar del mismo el hidróxido de metal alcalino sin reaccionar que queda, hasta que el agua de lavado que resulta tiene un pH de menos de 8 aproximadamente, y se pone en contacto el grupo  
20 de partículas lavado de este modo, con una composición en fase líquida, sustancialmente acuosa, que comprende de 10 a 75 por ciento en peso, aproximadamente, de acrilonitrilo, siendo el resto hasta el 100 por cien del peso de la misma, agua mantenida a una temperatura comprendida entre  
25 65 y 149°C aproximadamente.

ME

14.6.74.

425701

20 JUN. 1974



28ª.- 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.

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

Madrid,

20 JUN. 1974

10

P. A.

Fernando de Etxebarria  
Per Federa

*mje*

14.6.74.  
MJP/.

20 JUN 1957

425701

Fig-1

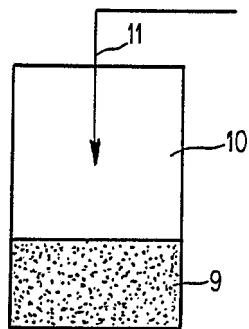


Fig-2

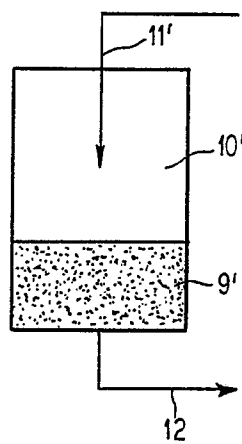


Fig-3

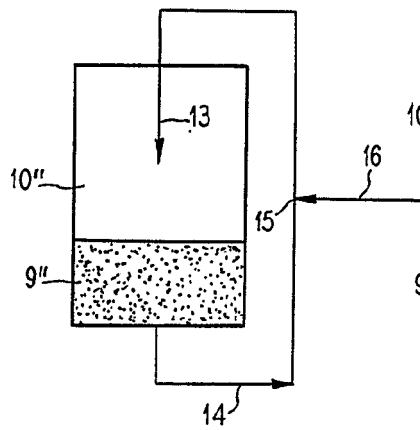
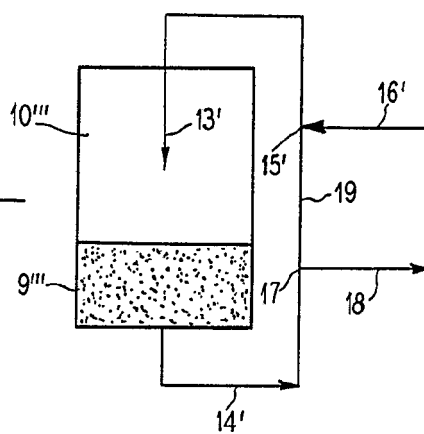


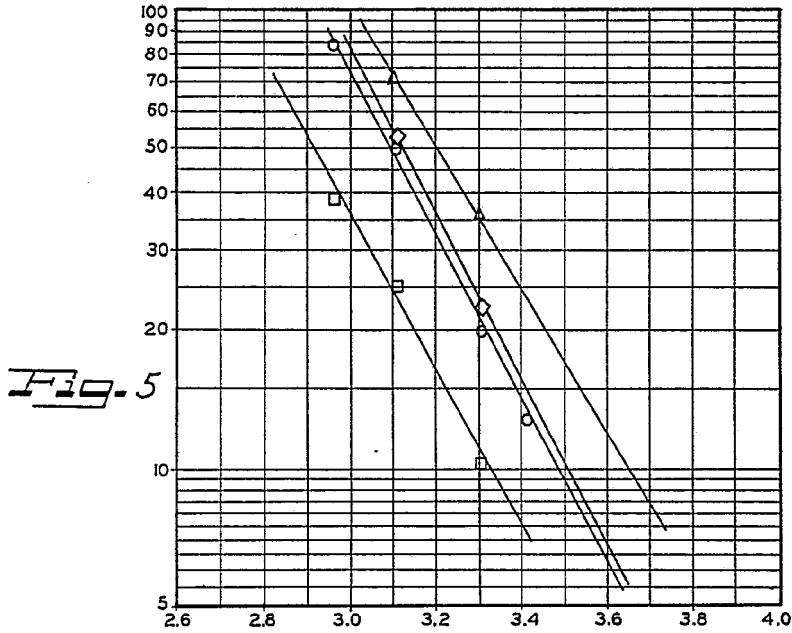
Fig-4



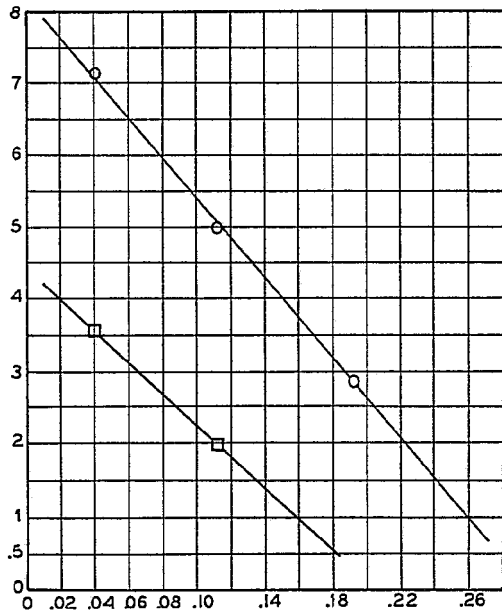
Patented in U.S.A. and other countries  
Perkins & Co. Ltd.  
*Perkins*



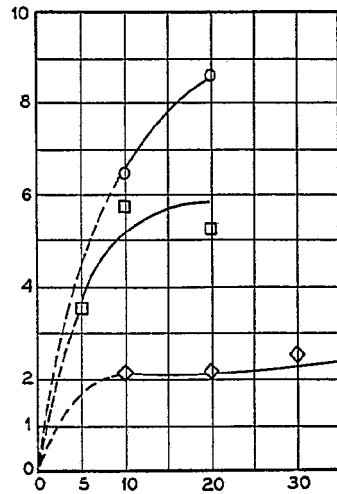
425701



*Fig-6*



*Fig-7*



Fernando de Elzaburu  
Per Poder.