

-5 DIC. 1974

430919

P.- 58.796

Nº 91300  
U.S. Serial Nos.  
405.874 et al  
Case 2743

Int. Cl. C 07c // B015

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de NALCO CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 2901 Butterfield Road, Oak Brook,  
Illinois, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA AMIDA  
OLEFINICA".

(Clase Internacional C07c)

- 1 -

25.11.74

En la técnica de hidrolizar catalíticamente acrilonitrilo con agua para obtener acrilamida, se han propuesto diversos catalizadores de cobre y que contienen cobre, tales como mezclas de óxido de cobre con otros óxidos metálicos, mezclas de cobre y de cobre/metal (véanse Patentes de Estados Unidos de América Nos. 3.597.481; 3.631.104; 3.642.894; y 3.642.643). En la Patente Alemana No. 2.036.126, DOS Alemana 2.164.185 (1972) y Patente Canadiense N° 839.384 (1972) se muestra el uso de catalizadores de cobre Raney para este fin. Basándose en el método de preparación del catalizador, se vería que tal técnica anterior puede ser catalogada en dos grupos, llevando consigo uno de los grupos la reducción de un compuesto o de compuestos que contienen cobre, y el otro grupo la activación de un cobre o de una aleación de cobre (tal como el cobre Raney).

Hasta el punto que puede ser determinado, cuando se usa un catalizador de cobre Raney para hidrolizar acrilonitrilo a acrilamida mediante las enseñanzas de la técnica anterior, la práctica ha consistido en preparar o activar tal catalizador poniéndole en contacto en forma de partículas, solamente con una solución acuosa de hidróxido sódico para disolver por lo menos una parte del aluminio, después de lo cual el producto activado que resulta se mantiene bajo agua o disolventes inertes para evitar la oxidación. Aparen

temente, se había considerado hasta ahora que se había conseguido la eliminación completa del aluminio, y que era deseable con el fin de mejorar la actividad del catalizador para esta reacción de hidrólisis buscada; véase, por ejemplo, la  
5 Patente Canadiense anteriormente citada No 839.384, en la página 5, donde se usa el catalizador de cobre Raney, de Kawaken Fine Chemicals Co. Conforme a la bibliografía comercial de la Kawaken Fine Chemicals Co., se pone de manifiesto que se consigue una separación del aluminio sustancialmente completa.

10 La técnica teoriza que los catalizadores Raney pueden contener cantidades de aluminatos insolubles que son suficientes para influir de modo adverso en la actividad y la vida del catalizador por cualquier razón, y la técnica ha descrito esfuerzos llevados a cabo para eliminar tales impurezas; véanse, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos  
15 de América Nos. 2.673.189; 2.604.455; 2.950.260; y las Patentes Británicas Nos. 642.861 y 658.863. Aparentemente, nunca ha sido utilizado un catalizador preparado de ese modo para reducir al mínimo la presencia de alúmina, para hidrolizar  
20 catalíticamente acrilonitrilo a acrilamida, bajo condiciones de fase líquida acuosa.

Hasta ahora ha sido propuesto activar aleaciones Raney para emplear como electrodos de células energéticas usando en la solución de activación tartretos de metal alcalino o compuestos amino-alifáticos inferiores; véase la Patente  
25

te de Estados Unidos de América No. 3.235.513. Véase también la Patente de Estados Unidos de América No. 3,067.276 para una discusión de la regeneración del catalizador. No obstante hasta la fecha no se ha preparado un catalizador de cobre Raney así activado, en presencia de un aditivo y usado después como catalizador para convertir catalíticamente un nitrilo olefínico, tal como el acrilonitrilo, en una amida olefínica, tal como la acrilamida, bajo condiciones de fase líquida acuosa.

Debido a las limitaciones y restricciones observadas para los catalizadores de cobre Raney de la técnica anterior, la técnica continúa buscando un catalizador de cobre Raney adaptado para usar en tal reacción de hidrólisis, que tenga una actividad inicial elevada y una vida de actividad larga. En particular, la técnica desea un catalizador tal que sea particularmente bien adecuado para hidrolizar acrilonitrilo a acrilamida usando una alimentación concentrada de acrilonitrilo/agua y empleando una velocidad de conversión rápida, a la vez que se consigue un alto nivel de conversión.

La presente invención proporciona un procedimiento de preparación de una amida olefínica, que comprende hidrolizar un nitrilo olefínico bajo condiciones de fase líquida acuosa en presencia de un catalizador de cobre Raney, habiendo sido preparado dicho catalizador de cobre Raney poniendo en contacto, a una temperatura inferior a unos 80°C, partícu

las de una aleación metálica constituida por cobre y aluminio, con una solución acuosa que tiene disuelto en ella, sobre la base del 100 por ciento en peso de solución total desprovista de subproductos, desde más de 0 hasta 25 por ciento en peso aproximadamente, de un hidróxido de metal alcalino, y desde más de 0 hasta 25 por ciento en peso aproximadamente, o su límite de solubilidad en agua, si es que es inferior, de al menos un compuesto aditivo, seleccionado entre compuestos hidrocarbonados hidroxilados alifáticos, compuestos aromáticos polifuncionales oxigenados o compuestos de ácidos amino carboxílicos.

La presente invención está dirigida, además, hacia un procedimiento mejorado de hidrólisis catalítica para preparar una amida olefínica, tal como la acrilamida, partiendo de una composición inicial que comprende un nitrilo olefínico, tal como el acrilonitrilo, y agua. Típicamente, tal composición inicial comprende de aproximadamente 10 a 75 por ciento en peso, (de preferencia de 30 a 40 por ciento en peso), de nitrilo olefínico (de preferencia acrilonitrilo), siendo agua el resto hasta el 100 por ciento en peso. El procedimiento se lleva a cabo bajo condiciones de fase líquida usando temperaturas comprendidas preferiblemente, entre aproximadamente 60 y 150°C, estando comprendidas más preferiblemente las temperaturas entre aproximadamente 70 y 125°C. Pueden emplearse cualesquiera condiciones del proceso convenientes y

cualquier forma de proceder, como apreciarán los expertos en la técnica.

El procedimiento lleva consigo poner en contacto una composición tal con un catalizador de cobre Raney. Este catalizador es uno que ha sido preparado poniendo en contacto partículas de una aleación metálica constituida por cobre y aluminio, con una solución acuosa que tiene disuelto en ella, sobre la base del 100 por ciento en peso de solución total, desde más de 0 hasta 25 por ciento en peso aproximadamente de una base (preferiblemente un hidróxido metálico) y desde más de 0 hasta 25 por ciento en peso aproximadamente o su límite de solubilidad en agua, si es que es más bajo, de un compuesto aditivo, por lo menos, seleccionado entre el grupo que consta de compuestos hidrocarbonados hidroxilados alifáticos, compuestos aromáticos oxigenados polifuncionales, y compuestos de ácidos aminocarboxílicos. El contacto se lleva a cabo a una temperatura que es inferior a 80°C aproximadamente.

El compuesto hidrocarbonado hidroxilado alifático tiene un total de al menos dos átomos de carbono por molécula, y al menos dos grupos por molécula, cada uno de cuyos grupos puede contener átomos de carbono y se selecciona independientemente de la clase constituida por :

-OH,  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-OH}$ ,  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-H}$ ,  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-OM}$ ,  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-O-R}$ , y lactonas. Aquí, M incluye

metales alcalinos y amonio, y R es un grupo alcohol inferior o un grupo alcohol inferior. Tal y como se usa en esta memoria, la expresión "inferior" hace referencia a una molécula o grupo, según el caso, que contiene no más de seis átomos de carbono cada uno. La expresión "lactona" se usa convencionalmente para designar ésteres internos que contienen cuatro, cinco o seis átomos en una estructura de anillo. De preferencia, el compuesto hidrocarbonado hidroxilado alifático tiene un total de al menos tres átomos de carbono por molécula, y al menos tres grupos por molécula, cada uno de cuyos grupos se selecciona independientemente entre el grupo indicado anteriormente.

Los compuestos aromáticos polifuncionales oxigenados contienen por lo menos seis átomos de carbono por molécula. Además, cada molécula contiene por lo menos dos átomos de oxígeno. Los átomos de oxígeno están incorporados preferiblemente cada uno o bien en un grupo hidroxilo o en un grupo carboxilo. Pueden encontrarse presentes en una molécula uno o más grupos aldehído, en particular si tales grupos son hidrolizables cuando tal molécula se encuentra en solución acuosa alcalina. Por lo menos uno de tales grupos que contiene oxígeno está sustituido en un núcleo aromático en cada molécula. En una clase de tales compuestos, por lo menos dos de tales grupos están sustituidos, ambos, en un anillo aromático en cada molécula. En otra clase de tales compuestos, sólo

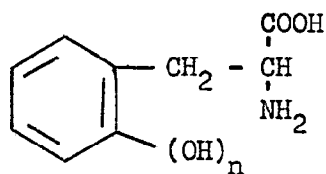
es necesario que por lo menos uno de tales grupos esté sustituido en un anillo aromático, pero por lo menos dos de tales grupos están entonces sustituidos también en una cadena lateral alcohólica, cuya cadena está sustituida directamente en un anillo aromático en cada molécula. De preferencia, cada molécula contiene un total de al menos tres de tales grupos que contienen oxígeno. Un grupo carboxilo puede encontrarse en forma de ácido o en forma de sal (cuando esta última se forma preferiblemente con un hidróxido de metal alcalino o de amonio). Cada uno de tales compuestos es soluble en agua a un pH superior a 10 en una extensión tal que puede formarse en condiciones de temperatura ambiente una solución del mismo al 5 por ciento en peso, aproximadamente. Por lo menos un átomo de oxígeno en una molécula dada puede ser un miembro de un anillo heterocíclico, en cuyo caso el anillo heterocíclico que contiene oxígeno está sustituido por al menos un grupo carboxilo. Cada uno de tales compuestos tiene un peso molecular no superior a 1.000 aproximadamente, y de preferencia, no superior a 600 aproximadamente, y, si un grupo de moléculas que se repite o condensado, está implicado en una sola molécula mayor, ningún compuesto es más que un dímero o trímero. Tal compuesto está sustituido preferiblemente, al menos por un grupo hidroxilo y puede contener tanto como cinco o seis grupos hidroxilo. Tal compuesto puede incluir preferiblemente por lo menos un anillo aromático de seis miembros

y puede contener tanto como tres de tales anillos. Asimismo, tal compuesto no contiene preferiblemente más de seis átomos de oxígeno y no más de cuatro grupos carboxilo. Una clase preferida de tales compuestos comprende ácidos benzoicos hidroxilados que contienen de 1 a 5 grupos hidroxilo por molécula.

Los compuestos de ácidos aminocarboxílicos contienen por lo menos tres átomos de carbono por molécula. Además, cada molécula contiene por lo menos un átomo de nitrógeno y por lo menos un grupo carboxilo (tanto en forma de ácido como de sal, tal como, de preferencia, una sal de un metal alcalino o de amonio). Cada uno de tales compuestos es, característicamente, soluble en agua a un pH superior a 10 en un grado tal que puede formarse en condiciones de temperatura ambiente, una solución del mismo al 5 por ciento en peso aproximadamente. Un átomo de nitrógeno en una molécula dada puede estar en un miembro de un anillo heterocíclico, en un grupo amino primario (preferido), secundario o terciario, o en un grupo de un hidróxido de amonio cuaternario. Cada uno de los compuestos tiene un peso molecular no superior a 1.000 aproximadamente, y, de preferencia, no superior a 600 aproximadamente, y, si está implicado en una sola molécula más grande un grupo que se repite o un grupo condensado de moléculas, ningún compuesto es más que un dímero o un trímero. Tal compuesto está sustituido adicionalmente, de preferencia, por un grupo hidroxilo al menos, y puede contener tanto como 5 ó 6 grupos hidroxilo. Tal compuesto puede incluir preferible-

mente al menos un anillo aromático de seis miembros y puede  
 contener tanto como tres de tales anillos. Asimismo, tal com-  
 puesto no contiene, preferiblemente, más de tres átomos de  
 nitrógeno o más de tres grupos carboxilo. Una clase preferi-  
 5 da de tales compuestos comprende ácidos aminocarboxílicos del  
 tipo en el que hay un grupo amino primario y el grupo carbo-  
 xilo está sustituido en un átomo de carbono que está en posi-  
 ción alfa con respecto al átomo de carbono sobre el que está  
 sustituido tal grupo amino. Una clase más preferida de tales  
 10 ácidos aminocarboxílicos comprende los representados median-  
 te la fórmula:

(1)



15

donde n es un número entero positivo de 1 a 5 inclusive. De  
 preferencia n es o bien 2 ó 3 en la fórmula 1. El ácido puede  
 estar inicialmente en forma de sal. Una clase de aditivos pre-  
 feridos que contienen un anillo heterocíclico, incluye com-  
 20 puestos tales como ácidos piridindicarboxílicos y compuestos  
 hidroxilados semejantes, así como sus sales.

El catalizador preparado de este modo comprende  
 característica y típicamente, de 2 a 45 por ciento en peso  
 aproximadamente, de aluminio, siendo cobre el resto hasta el  
 25 100 por ciento en peso, en cualquier catalizador dado. Pueden

5 encontrarse presentes pequeñas cantidades de otras sustancias, tales como oxígeno. Más preferiblemente, tal catalizador comprende, sobre la base de 100 por ciento en peso del peso total, de 10 a 35 por ciento en peso aproximadamente de aluminio, siendo cobre el resto hasta el 100 por ciento en peso del mismo. Este catalizador, característica y típicamente, posee un tamaño de partícula promedio (diámetro) comprendido entre 0,025 y 12,7 mm aproximadamente, aún cuando pueden usarse, si se desea, tamaños de partícula mayores y más pequeños.

10 Debido a la actividad catalítica inicial característicamente elevada así como también al periodo de actividad catalítica característicamente largo, asociado con el tipo de catalizador preparado de este modo y usado en el procedimiento de esta invención en el que se hidroliza con agua un nitrilo olefínico a acrilamida, según se ha indicado anteriormente, la presente invención proporciona un procedimiento mejorado que puede llevarse a cabo continuamente y durante periodos de tiempo extendidos, con el mismo catalizador, obteniéndose altos rendimientos de conversión de acrilamida deseada, económicamente significativos. La presente invención es particularmente útil cuando se usan composiciones iniciales que poseen un contenido de acrilonitrilo alto, o concentradas.

25 El catalizador usado en la práctica de la presente

invención es un catalizador de cobre Raney que ha sido acti-  
vado mediante contacto con una composición que contiene una  
base disuelta (por ejemplo un hidróxido de metal alcalino,  
hidróxido amónico o una base aminada) y un compuesto aditi-  
5 vo disuelto, tal y como se ha definido anteriormente. El ma-  
terial de partida es una aleación metálica binaria, previa-  
mente formada, que comprende aluminio y cobre en forma de  
partículas, que contiene una proporción en tanto por ciento  
en peso de Al/Cu comprendida aproximadamente entre 70:30 y  
10 30:70 (de preferencia entre 45:55 y 55:45 aproximadamente,  
y, lo más preferible, aproximadamente 50:50). En la aleación  
de partida pueden encontrarse presentes pequeñas cantidades  
de otras sustancias, tales como metales u oxígeno.

En general, en esta invención, no es necesario  
15 emplear condiciones especiales particulares, cuando se ponen  
en contacto las partículas de aleación de partida con una so-  
lución acuosa de una base y un compuesto aditivo. Típicamen-  
te, el material de aleación de partida está, como se ha indi-  
cado, en forma de partículas de tamaño comprendido entre  
20 0,025 y 12,7 mm aproximadamente. De preferencia, esta solu-  
ción comprende desde más de 0 hasta 15 por ciento en peso  
aproximadamente, de base (hidróxido de metal alcalino y/o  
base aminada), desde más de 0 hasta 5 por ciento en peso  
aproximadamente de compuesto aditivo, y siendo el resto has-  
25 ta el 100 por ciento en peso del mismo, agua (a base de com

posición total desprovista de subproductos). Más preferiblemente, tal solución comprende desde más de 0 hasta 10 por ciento en peso aproximadamente de hidróxido de metal alcalino, desde 0,01 a 1,0 por ciento en peso aproximadamente de compuesto aditivo, y siendo agua el resto hasta el 100 por ciento en peso de la misma (base total), aún cuando puede encontrarse presente algo de aluminato con otros subproductos. De preferencia, el proceso de puesta en contacto con tal solución se lleva a cabo al mismo tiempo que se mantiene la zona de reacción en la región de las partículas que se están activando en el catalizador de cobre Raney, a una temperatura comprendida entre 0 y 80°C. De preferencia, el tiempo de contacto está comprendido entre 1/2 y 30 horas aproximadamente. Más preferiblemente, la temperatura de contacto está comprendida entre 30 y 60°C aproximadamente. Más preferiblemente, el tiempo de contacto se ajusta para que esté comprendido entre cuatro y doce horas aproximadamente.

Aún cuando la concentración de la solución de base y aditivo, respectivamente, puede variar a lo largo de intervalos muy amplios, no se atribuye normalmente ninguna ventaja particular a un conjunto particular de valores de concentración. La cantidad exacta de aditivo y de base, respectivamente, usada en la activación de un catalizador dado previamente formado, según las enseñanzas de esta invención, puede variar según intervalos relativamente amplios, según se

ha indicado. Cuando se está llevando al nivel óptimo un procedimiento de activación de un catalizador para dar lugar, por ejemplo, a un catalizador que posee una actividad inicial máxima, debe tenerse en cuenta que aparentemente cada aditivo tiene su propio nivel de concentración óptima particular. Por encima de tal nivel, un aumento adicional del mismo puede no dar como resultado un aumento adicional en la actividad y/o la vida del catalizador producido, en una solución de activación del catalizador dada, usada conforme a las enseñanzas de esta invención. En realidad, a concentraciones relativamente elevadas, al menos algunos de los productos aditivos pueden ocasionar reacciones secundarias u otros efectos (desconocidos en la actualidad) que ejercen una influencia adversa sobre un procedimiento de activación dado. Así pues, como apreciarán los expertos en la técnica, es prácticamente imposible expresar para cada aditivo un intervalo amplio utilizable o un intervalo de uso óptimo. En general, se prefieren concentraciones inferiores, en oposición a concentraciones superiores, de un aditivo, por razones de economía y de eficacia general en procedimientos de activación comerciales.

El catalizador de cobre Raney debe tener eliminado por lo menos 25 por ciento en peso, aproximadamente, del aluminio inicialmente presente en tales partículas de aleación, durante el contacto con la base; no obstante, es aparentemen

te innecesario eliminar aluminio de un catalizador durante su activación, poniéndole en contacto con una solución mixta de base y compuesto aditivo, como enseña esta invención.

5 En un modo de operación preferido y ejemplar de preparación del catalizador, la activación de tal aleación de partida se efectúa poniendo en contacto, en primer lugar, una solución acuosa de al menos un compuesto aditivo, con un grupo de tales partículas de aleación. Esta solución acuosa puede contener disuelto en ella una cantidad de compuesto  
10 aditivo como se ha indicado anteriormente, aún cuando, de preferencia, desde 0,01 a 1,0 por ciento en peso aproximadamente, sobre la base de la solución total. Convenientemente, las partículas se sumergen inicialmente en agua, de preferen  
15 cia, y se añade(n) el (los) compuesto(s) aditivo(s) a tal agua de inmersión, hasta que se obtiene la concentración deseada de tal(es) compuesto(s). Tal grupo de partículas de aleación tiene un tamaño promedio de partícula (diámetro) comprendido entre 0,025 y 12,7 mm aproximadamente, y tal aleación de cobre tiene, preferiblemente, una proporción en  
20 peso de cobre con respecto a aluminio comprendida entre 45:55 y 55:45 aproximadamente.

Esta solución acuosa tiene preferiblemente una temperatura comprendida entre 30 y 60°C durante tal contacto. El tiempo de tal primer contacto carece relativamente de im  
25 portancia, aún cuando se ha encontrado que son convenientes

tiempos comprendidos entre 5 minutos y varias horas.

En segundo lugar, se pone en contacto el citado grupo resultante de partículas de aleación, con una solución cáustica acuosa (hidróxido de metal alcalino). Conve-

5 nientemente, el cáustico (hidróxido de metal alcalino) se añade a (y se disuelve en) la solución de compuesto(s) adi-

tivo(s) anteriormente utilizada, mientras se mantiene el con-

tacto continuo de tal solución con tales partículas. Dicho

segundo contacto se efectúa a lo largo de un intervalo total

10 de tiempo comprendido entre 1/2 y 30 horas (de preferencia de 4 a 12 horas aproximadamente), y tal solución básica pue-

de ser añadida gradualmente a dicho grupo durante dicho in-

tervalo de tiempo, de modo continuo o poco a poco. El grado

de contacto o grado de adición de la solución básica de par-

15 tida que se añade a dicho grupo de partículas durante tal

contacto, está comprendido típicamente entre 0,01 y 10 kg

de base por kg de dicho grupo de partida de partículas de

aleación, por hora (sobre base de peso seco). La cantidad

total de base añadida de este modo al medio acuoso en la zo-

20 na de reacción, está comprendida típicamente entre 0,5 y

25 kg de base, aproximadamente, por kg de dicho grupo de par-

tículas de partida (sobre la base del peso seco). Durante

tal contacto, tal solución acuosa de base y el medio acuoso

que resulta, producido en tal contacto, tienen una tempera-

tura comprendida entre 0 y 80°C aproximadamente, pero se

5            prefieren temperaturas por debajo de 60°C aproximadamente. Durante tal segundo contacto, dicho grupo de partículas se mantiene de ese modo en contacto con un compuesto aditivo por lo menos. De preferencia, al menos 25 por ciento en peso aproximadamente (sobre la base de peso inicial total) de este aluminio inicialmente presente, se elimina durante tal operación de contacto llevada a cabo conforme a las enseñanzas de esta invención, durante el curso de una operación catalítica tal, usando partículas de aleación de partída de nueva aportación.

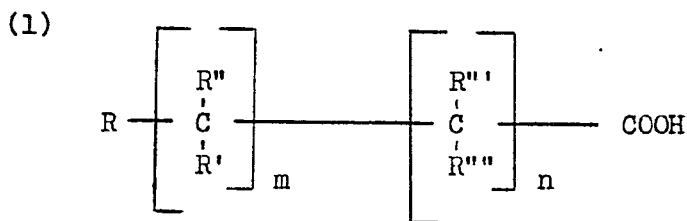
10            Aún cuando algo de base, durante el contacto reacciona característicamente con el aluminio de las partículas de aleación, la manera en que un compuesto aditivo actúa en la práctica de la presente invención, es desconocida en la actualidad. Una teoría (y no se pretende aquí atarse a la teoría) es que este producto aditivo actúa como agente sequestrante o estabilizador que evita la precipitación de partículas sólidas de alúmina (o derivados) sobre la superficie o en los poros del catalizador que está siendo activado, teoría que puede ser soportada por la Patente de Estados Unidos de América No. 2.345.134, en la que compuestos polihidroxilados actúan aparentemente como agentes estabilizadores para el aluminato de sodio.

20            Al término de una operación de contacto mediante las enseñanzas de esta invención, las partículas de catali-

zador sólido resultante que quedan, se lavan preferiblemente con agua, de preferencia hasta un pH neutro (p.e., un pH comprendido entre 7,0 y 7,5 aproximadamente). El catalizador producido se retira después de la zona de reacción y se tamiza en húmedo para separar los finos, preferiblemente.

El catalizador producido se almacena convenientemente bajo agua, por ejemplo en bidones, antes de cargarle a un reactor para usar en la práctica del procedimiento de la presente invención. El mantener el catalizador bajo agua evita la oxidación por el aire que tiene lugar rápidamente si el catalizador se deja expuesto al oxígeno.

Un grupo preferido de compuestos hidrocarbónicos hidroxilados alifáticos comprende ácidos carboxílicos poli hidroxilados alifáticos. Una clase de tales ácidos, adecuada para usar en la presente invención, está caracterizada por la fórmula:



en la que:

R, R', R'', R''' y R'''' son, cada uno independientemente, H, alcoholo inferior, -OH ó -COOH, con tal que por lo menos uno de R, R', R'', R''' y R'''' sea hidroxilo y que por lo menos

otros de tales grupos R, R', R'', R''' y R'''' sea o bien carbo-  
xilo o hidroxilo.

n es un número entero comprendido entre 2 y 8 inclusi-  
ve (prefiriéndose entre 4 y 8), y

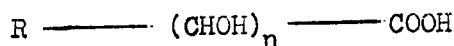
5 m es un número entero comprendido entre 0 y 4 inclusi-  
ve.

Se apreciará rápidamente por los expertos en la téc-  
nica que puede emplearse en lugar de aquellos compuestos de  
fórmula 1, o en adición a los mismos, sales carboxilato (ta-  
les como sales de metales alcalinos y sales de amonio) y és-  
10 teres carboxilato (tales como lactonas y ésteres con alcoh-  
les alifáticos inferiores), que formarán, en solución acuosa  
alcalina, los mismos aniones que los compuestos de fórmula 1.

Ejemplos de compuestos particulares dentro de la  
15 extensión de la fórmula 1 incluyen: ácido glucónico, ácido  
glucárico, ácido sacarínico, y semejantes.

Una clase más preferida de compuestos hidrocarbong  
dos hidroxilados parcialmente dentro de la extensión de la  
fórmula (1) anterior, está caracterizada por la fórmula:

20 (2)



en la que:

R se selecciona del grupo que consta de  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  
25  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CHO}$ , y  $-\text{H}$ , y

n es un número entero comprendido entre 1 y 5.

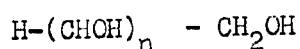
Ejemplos de compuestos particulares dentro de la extensión de la fórmula (2) incluyen: ácido glucónico, ácido glucárico, ácido tartárico, ácido d-glucurónico, y semejantes. Asimismo se prefieren las sales de metal alcalino y de amonio de ácidos de compuestos de fórmula 2.

Así pues, los ejemplos de compuestos adecuados para usar como aditivos durante el contacto, conforme a las enseñanzas de esta invención, que son semejantes a compuestos comprendidos dentro de la extensión de la fórmula (1) o de la fórmula (2), incluyen sales de metales alcalinos (prefiriéndose en la actualidad de sodio) del ácido glucónico, ácido tartárico o ácido cítrico, lactonas tales como la glucono-8-lactona, y semejantes.

Otra clase de compuestos hidrocarbonados hidroxilados alifáticos incluye compuestos polihidroxilados alifáticos con dos átomos de carbono por lo menos y por lo menos dos grupos hidroxilo por molécula. Tales compuestos pueden incluir tanto como 12 a 15 átomos de carbono en una molécula dada. Ejemplos incluyen pentaeritrita, glicerina y semejantes.

Una clase más preferida de tales compuestos hidrocarbonados polihidroxilados alifáticos particularmente adecuada para usar con el hidróxido alcalino en la activación de catalizadores de cobre Raney para usar en la práctica de la presente invención, está caracterizada por la fórmula:

(3)



donde n es un número entero comprendido entre 3 y 8.

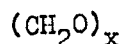
5 Los ejemplos de compuestos de fórmula 3 incluyen sorbita, manita y semejantes.

Otra clase de compuestos hidrocarbonados hidroxilados alifáticos, adecuados para usar en la práctica de la presente invención, para activar catalizadores de cobre Raney con un álcali, comprende sacáridos (incluyendo mono, di y polisacáridos y glucósidos).

10 Las expresiones "sacárido" y "glucósido" se usan en esta Memoria en sus significados convencionales, contemporáneos, como apreciarán los expertos en la técnica.

Por tanto, con brevedad, un monosacárido puede ser considerado como un compuesto de fórmula:

(4)



en la que x es un número entero que puede variar entre 2 y 6. En esta fórmula (4), los átomos de carbono están unidos unos a otros en una cadena continua, sin ramificar. En la forma o representación de cadena recta, abierta, un átomo de carbono (llamado el átomo de carbono anómero) en cada molécula, tiene un grupo carbonilo que puede ser o bien un aldehído o una cetona. Todos los átomos de carbono distintos del átomo de carbono anómero en cada molécula tienen un

único grupo hidroxilo unido a ellos. En la forma o representación cíclica, los monosacáridos de la fórmula anterior (4) en que x es 5 ó 6, pueden existir también en la forma de piranósidos o furanósidos, en los que el átomo de carbono anómero reacciona con el grupo hidroxilo sobre un átomo de carbono en la molécula, formando una estructura cíclica. La forma cíclica es o bien una estructura hemiacetálica o hemiacetálica, en torno al átomo de carbono anómero.

Los glucósidos pueden ser considerados como forma dos entre un monosacárido del tipo en que x es igual a 5 ó 6 en la fórmula anterior (4), y un alcohol inferior. La expresión "inferior" como se usa en esta Memoria hace referencia a una molécula o radical que contiene menos de 6 átomos de carbono. El grupo hidroxilo en el átomo de carbono anómero del monosacárido reacciona con el grupo hidroxilo en el alcohol inferior separando agua y formando una unión con oxígeno, de modo que dos moléculas se enlazan a través de un átomo de oxígeno.

Un disacárido es un glucósido que se forma entre dos monosacáridos en que el grupo hidroxilo en el átomo de carbono anómero de una de las moléculas de monosacárido, reacciona con un grupo hidroxilo en la otra molécula de monosacárido.

Un polisacárido puede ser considerado como constituido por más de dos unidades de monosacáridos interconec-

tadas de modo semejante a través de átomos de oxígeno, formando una cadena de 3 ó más monosacáridos. Así pues, el átomo de oxígeno, que es el átomo de enlace entre estructuras de anillo adyacentes, está unido a un átomo de carbono anóme  
5 ro de una de tales estructuras de anillo.

Los ejemplos incluyen glucosa, sacarosa, almidón de maíz, arabinosa y semejantes. Los compuestos hidrocarbonados hidroxilados alifáticos preferidos son sustancialmente solubles en agua en su totalidad, a las concentraciones  
10 empleadas en la práctica usual de esta invención.

En la actualidad los compuestos hidrocarbonados hidroxilados alifáticos más preferidos incluyen ácido glu  
cónico (y compuestos que producen el ion gluconato en solución acuosa alcalina, tales como gluconato de sodio, gluco  
15 no- $\delta$ -lactona, y semejantes) sorbita, y glucosa (dextrosa). El hidróxido de metal alcalino más preferido en la actualidad es el hidróxido de sodio.

Una clase de compuestos hidrocarbonados hidroxilados alifáticos que ha de considerarse incluida dentro de la  
20 extensión de los aditivos empleados en esta invención, comprende compuestos heterocíclicos en los que el anillo heterocíclico contiene 1, 2 ó 3 átomos de oxígeno. El anillo de pirano está ilustrado por piranósidos y el anillo de furano está ilustrado por furanósidos, por ejemplo. Pueden ser usa  
25 dos compuestos que contienen el anillo de dioxano o el anillo

de sim-trioxano, por ejemplo, o compuestos que contienen un anillo acrílico, cumpliéndose otros criterios como se ha explicado anteriormente en esta Memoria.

5 En general, los compuestos hidrocarbonados hidroxilados alifáticos usados en esta invención tienen cada uno un peso molecular inferior a 1000 aproximadamente, y de preferencia no superior a 500 aproximadamente, y, si se encuentra implicada una unidad que se repite, ningún compuesto es más que un dímero o un trímero.

10 Ejemplos de compuestos aromáticos polifuncionales oxigenados, adecuados, incluyen resorcina, ácido salicílico, pirogalol, ácido piromelítico, ácido 4-pirogalol-carboxílico, pirogalol-1,2-éter dimetílico, pirogalol-2-éter metílico, pirocatequina, pirocatequina-o-ácido, pirogalol-triacetato, 15 ácido piromúxico-carboxílico, ácido furan-2,5-dicarboxílico, ácido piro-tritérico, ácido o-ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ftalida, hidroquinona, ácido gentísico, ácido hidroximetilbenzoico, ácido cumarona-2-carboxílico, 2-hidroximetilfurano, furfural, ácido gálico, floroglucina, 20 ácido floroglucin-carboxílico, éter dimetílico de la floroglucina, hidronaftoquinona, ácido 2,5-dihidroxi-tereftálico, ácido 3-hidroxi-hidrocinámico, 1,2,5-trihidroxi-antiquinona, 2,3,4-trihidroxibenzofenona, ácido quínico, ácido 2,3,4,5-tetrahidroxibenzoico, 1,2,5,6-tetrahidroxiantraquinona, 25 ácido paracónico, y semejantes.

Ejemplos de compuestos de ácidos amino carboxílicos adecuados incluyen ácido glutámico, serina, ácido etilendiamintetraacético (AEDT) dl-tirosina (Dl-beta-p-hidroxifenilalanina), dl-dopa (3,5-dihidroxifenilalanina), asparragina (ácido l-amino succinámico), dl-glutamina (dl-ácido alfa-aminoglutarámico), efedrina y semejantes. En la actualidad, el compuesto más preferido para usar en esta invención es la dl-dopa.

Los expertos en la técnica apreciarán con facilidad que puede emplearse cualquier procedimiento o técnica conveniente para poner en contacto partículas de aleación de partida de cobre/aluminio, con una mezcla acuosa de base y compuesto aditivo. Las partículas de aleación inicial pueden ser añadidas a una composición de mezcla de partida, o viceversa, o de otro modo, según se desee. Aún cuando es conveniente el tratamiento preliminar de partículas de aleación con una mezcla de partida que comprende una solución acuosa de compuesto aditivo, tal cosa no es necesaria. Un catalizador de cobre Raney previamente formado, preparado convencionalmente por contacto con álcali, puede ser tratado posteriormente, si se desea, por ejemplo con una solución de partida que comprende una base (preferiblemente un hidróxido de metal alcalino) y un aditivo (preferiblemente un compuesto hidrocarbonado hidroxilado alifático), conforme a las enseñanzas de esta invención, en particular cuando no se necesita un rendimiento de un catalizador óptimo. Se pre

fiere activar un catalizador como se enseña en esta memoria, para usar en esta invención, bajo condiciones tales que las partículas metálicas se someten a un mínimo de exposición al calor, tal como se genera, por ejemplo, cuando una solución acuosa concentrada de un hidróxido de metal alcalino se pone en contacto con las partículas de la aleación de partida. Se prefiere activar un catalizador como se enseña en esta memoria, para usar en esta invención, usando temperaturas que no excedan de 80°C aproximadamente, y usando una adición progresiva, controlada, o una adición continua de base durante un periodo de tiempo extendido, usándose un medio acuoso para activar un grupo de partículas.

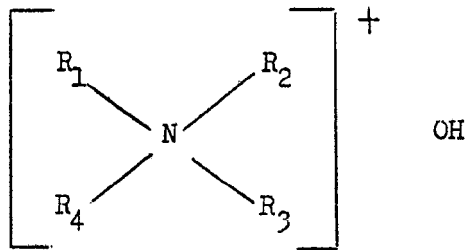
Las bases preferidas son hidróxidos de metales alcalinos (en especial de sodio). No obstante, bases nitrogenadas adecuadas para usar en la preparación de los catalizadores comprenden hidróxido amónico, alcohol-aminas, alcanol-aminas e hidróxidos de amonio cuaternario. Las bases de aminas orgánicas usadas, pueden comprender por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consta de tri(alcohol inferior)aminas, tri(alcanol inferior)aminas, mono(alcohol inferior)-di(alcanol inferior)aminas, di(alcohol inferior)mono(alcanol inferior)aminas, hidróxidos de tetra(alcohol inferior)amonio cuaternario, hidróxidos de tetra(alcanol inferior)amonio, hidróxidos de mono(alcohol inferior)tri(alca

nol inferior)amonio cuaternario, hidróxidos de di(alcoholo inferior)-di(alcoholo inferior)amonio cuaternario, e hidróxidos de tri(alcoholo inferior)-mono(alcoholo inferior)amonio cuaternario.

5

Una clase adecuada de compuestos de hidróxido de amonio cuaternario adaptados para usar en la presente invención, está caracterizada por la fórmula:

10



en donde:  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son, cada uno, un radical alcoholo inferior o un radical hidroxialcoholo inferior.

15

Ejemplos de aminas primarias adecuadas incluyen metilamina, etilamina, etanolamina y semejantes. Ejemplos de aminas secundarias adecuadas incluyen dietilamina, dimetilamina, dietanolamina, metil-etil-amina, metanil-etanol-amina, y semejantes. Ejemplos de aminas terciarias adecuadas incluyen trimetilamina, trietilamina, trietanolamina, monoetil-

20

-dietilamina, dimetil-monoetanolamina y semejantes. Los ejemplos de compuestos de amonio cuaternario incluyen hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de metiltriethylamonio, hidróxido de trimetilmonoethylamonio, hidróxido de metiletil-n-propil-n-butyl-amonio, hidró

25

xido de monometanol-trietil-amonio, hidróxido de tetrameta  
nolamonio, hidróxido de tetraetanolamonio, y semejantes.

5 Pueden ser empleados diversos condensados de óxi  
do de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno con  
aminas primarias, secundarias y terciarias. En general, se  
prefieren productos que puedan ser adquiridos en el comercio,  
por razones de disponibilidad y de costo. Pueden ser emplea  
das mezclas de bases aminadas, tales como una mezcla de pro  
porción en peso comprendida entre 25:75 y 75:25, de (alcohi  
10 lo inferior)-amina terciaria, con hidróxido de tetra(alcohi  
lo inferior)amonio

Ejemplos adicionales de monoaminas incluyen alfa-  
-naftilamina, beta-naftilamina, m-anisidina, o-toluidina,  
o-anisidina, anilina, N-metil-o-toluidina, m-toluidina,  
15 N-metil-anilina, N-metil-m-toluidina, p-toluidina, piridina,  
N-dimetil-anilina, p-anisidina, N-metil-p-toluidina, beta-  
-picolina, N-dimetil-o-toluidina, alfa-picolina, gamma-pi  
colina, trietanolamina, tris(hidroxietyl)metilamina, morfo  
lina, dietanolamina, 2-metoxietilamina, etanolamina, benci  
20 lamina, 1-propil-piperidina, 1,2-dimetil-piperidina, 1-etil-  
piperidina, iso-butilamina, 1-butil-piperidina, propilamina,  
isoamilamina, n-butil-amina, iso-propilamina, ciclohexila  
mina, metilamina, etilamina, trietilamina, dimetilamina,  
dietilamina y piperidina.

25 Otros ejemplos de diaminas incluyen pentametilen

diamina, tetremetilendiamina, trimetilendiamina, etil-etilen  
diamina, N,N'-dietil-etilendiamina, metil-etilendiamina,  
N,N'-dimetil-etilendiamina, etilendiamina, N,N'-dietil-etilen  
diamina, hidroxietil-etilendiamina, piperazina, 1,2-diamino-  
5 propano, 1,3-diamino-2-propanol, y N,N'-dimetil-etilendiamina.

Ejemplos de poliaminas incluyen dietileno triamina,  
1,2,3-triaminopropano, y trietilentetraamina.

El procedimiento de hidrólisis en fase líquida de  
esta invención, lleva consigo preferiblemente poner en contac  
10 to tales partículas del catalizador así preparado, con una  
composición acuosa que comprende, por ejemplo, entre 30 y  
40 por ciento en peso aproximadamente, de nitrilo olefínico,  
tal como acrilonitrilo, siendo agua el resto hasta el 100  
por ciento en peso de la misma, mientras se mantiene una tem  
15 peratura comprendida, por ejemplo, entre 70 y 125°C aproxi-  
madamente, según se ha indicado. El nitrilo olefínico contie  
ne preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono por molécula.  
Ejemplos de nitrilos de partida adecuados incluyen acrilonitrilo (preferido), metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, iso  
20 propilacrilonitrilo, y semejantes, y sus mezclas.

La reacción de hidrólisis de esta invención tiene  
lugar incluso cuando la cantidad del catalizador preparado  
como se describe en esta memoria es muy ligera. Por ejemplo,  
la adición de tal catalizador en una cantidad de 0,01 gramos  
por mol de acrilonitrilo, aproximadamente, es suficiente pa  
25 ra hacer que tal reacción tenga lugar. Cuanto mayor es la

cantidad usada de catalizador, más rápidamente tiene lugar la reacción, en general, permitiendo de este modo un aumento en la cantidad producida de acrilamida, por ejemplo, Por consiguiente, la cantidad empleada de catalizador por mol de acrilonitrilo utilizado inicialmente, puede estar comprendida preferiblemente entre 0,01 y 100 gramos, aproximadamente, aun cuando puede usarse más catalizador si se desea.

Puede prepararse acrilamida, por ejemplo, partiendo de la mezcla de acrilonitrilo y agua conforme a la presente invención, usando un lecho en suspensión o un lecho fijo de catalizador. Pueden ser empleadas combinaciones de los mismos, Pueden conectarse en serie dos o más reactores, y el líquido de reacción y el catalizador, cuando se emplea un sistema de lecho en suspensión, pueden desplazarse a contracorriente para efectuar y favorecer la reacción.

El procedimiento de hidrólisis de esta invención se practica, preferiblemente, a presiones suficientes para mantener condiciones de fase líquida. La presión parcial del nitrilo en un sistema de reacción puede influir en la selección de presiones óptimas. Puede usarse un tratamiento por tandas, pero se prefiere continuo.

Cuando se pone en práctica el procedimiento de hidrólisis de la presente invención utilizando un sistema de lecho en suspensión, se prefiere emplear el catalizador de cobre Raney en forma de partículas, el 90 por ciento en

5 peso de las cuales, por lo menos, tienen un tamaño promedio comprendido entre 0,05 y 2,5 mm aproximadamente. De modo semejante, cuando el procedimiento de hidrólisis de la presente invención se pone en práctica usando un sistema de lecho fijo, es conveniente y preferido usar el catalizador de cobre Raney en forma de partículas, el 90 por ciento en peso de las cuales, por lo menos, tienen un tamaño promedio comprendido entre 0,5 y 12,7 mm.

10 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante referencia a los Ejemplos siguientes. Los expertos en la técnica apreciarán que son evidentes otras realizaciones, y comprendidas dentro del espíritu y de la extensión de esta invención, como se desprende de las enseñanzas de estos Ejemplos presentes, tomados con la memoria descriptiva que se acompaña.

15

#### Ejemplo I

##### Activación de una aleación para un catalizador de cobre Raney

20 Se lleva a cabo una reacción de lixiviación para activar una aleación de cobre y aluminio de proporción en peso 50:50, usando una disposición de aparato en que un grupo de partículas se encierran en una zona de reacción y se añade a la misma un hidróxido de metal alcalino(sodio). La aleación, que se encuentra en forma de partículas de tamaño comprendido entre 1,5 y 6,4 mm de diámetro promedio, se

25

coloca en un cestillo de alambre que se hace girar en un  
matraz de reacción de 1 a 3 litros. El matraz se provee  
de una entrada de purga de nitrógeno, una bureta para la  
adición de la solución cáustica, un termómetro y una sali  
5 da de hidrógeno conectada a un Medidor de Ensayo en Húme-  
do. La circulación de la solución para efectuar la lixivia  
ción se efectúa usando un turboagitador en el matraz, por  
debajo del cestillo.

Una vez colocada la aleación en el cestillo mon  
10 tado en el matraz reactor, se añade suficiente cantidad de  
agua desionizada al matraz para sumergir completamente to  
das las partículas, y el agitador se fija en unas 120 r.p.m.  
Se efectúa el calentamiento a una temperatura de reacción  
de 41°C, simultáneo con una purga de nitrógeno de 30 minu  
15 tos. Antes de la adición de la solución cáustica, se aña-  
de al agua una solución acuosa de ácido glucónico, al 50%  
en peso, a temperatura ambiente. La solución acuosa de áci  
do glucónico que resulta, se estima que contiene de 0,1 a  
0,3 por ciento en peso de ácido glucónico. La cantidad to  
20 tal de ácido añadida de este modo, es de 0,01 gramos de  
ácido, aproximadamente, por gramo de aleación, sobre base  
seca.

Cuando el matraz alcanza 41°C y la purga es com  
pleta, se añade continuamente al sistema, durante un pe-  
25 riodo de 380 minutos, una solución de hidróxido sódico al

50 por ciento en peso, hasta que se han añadido 3 kg de solución de hidróxido de sodio por kg de aleación, al mismo tiempo que se controla la temperatura dentro de  $\pm 1,1^{\circ}\text{C}$ , con enfriamiento externo.

5 El contacto con la solución de hidróxido de sodio se continúa hasta que ha sido lixiviada una cantidad estimada de 80 a 90 por ciento en peso aproximadamente del aluminio total presente en la aleación inicial, basada en el desprendimiento de hidrógeno. El grado de reacción se evalúa comprobando el desprendimiento de hidrógeno cada 15 a 10 30 minutos. Después de esto, el catalizador producido se separa inmediatamente de la solución de lixiviación y se coloca en un gran exceso de agua desionizada. El catalizador producido se lava con agua desionizada hasta que el pH del 15 agua de lavado se acerca a 7,0, después de lo cual el catalizador producido se guarda bajo agua desionizada para evitar su oxidación.

#### Ejemplo 2

##### 20 Procedimiento de hidrólisis

Con el catalizador preparado según el procedimiento del Ejemplo 1, se rellena un reactor de hidrólisis de acrilonitrilo, continuo, de 30 cm, de modo que se forme en él un lecho fijo de catalizador, cubriéndose con agua el 25 catalizador durante la operación de carga para evitar la oxi-

dación del mismo. El reactor se cierra herméticamente y se comprueba la presión.

5 Se cargan al reactor agua a la velocidad de 3,7 ml por minuto y acrilonitrilo a la velocidad de 1,5 ml por minuto y se eleva la temperatura del reactor hasta 79°C. Cuando el reactor alcanza 79°C y se trazan los caudales, se lleva a cabo un periodo de acondicionamiento de una hora, para asegurar que el sistema esté equilibrado. Se inicia entonces un ensayo y después de 60 minutos se toma una muestra  
10 tra de compuesto de la corriente de producto, seguido por una segunda muestra de compuesto al término de los 30 minutos siguientes, para comprobar las posibles variaciones.

15 Después de esto se fija el caudal de alimentación de agua en 2,65 ml por minuto y se fija el caudal de alimentación de acrilonitrilo en 1,1 ml por minuto. Se deja que la unidad se equilibre durante 30 minutos, y después se toma una muestra del producto de la misma manera que se hizo anteriormente.

20 Las muestras se someten a análisis por cromatografía de gas para determinar el contenido de agua, acrilamida y acrilonitrilo. Las muestras que constan de dos fases se disuelven en metanol para obtener una muestra de una sola fase para este análisis. El procedimiento de parada requiere enfriar el reactor, terminar la alimentación de nitrilo,  
25 y lavar con agua el reactor para eliminar el nitrilo

residual.

El catalizador evaluado en este procedimiento se compara con otros catalizadores producidos usando el procedimiento del Ejemplo 1 con las modificaciones mostradas en la Tabla I. La evaluación de los catalizadores proporcionó información que relaciona la actividad relativa de catalizadores con las condiciones del proceso bajo las que se prepara el catalizador. La actividad relativa antes citada se basa en el concepto de que bajo un conjunto específico de condiciones operatorias del reactor, por ejemplo, temperatura, tiempo de contacto de la alimentación, concentración de acrilonitrilo en la alimentación, se obtiene el mismo nivel de conversión de acrilonitrilo a acrilamida, variando el peso de catalizador presente en la zona de reacción. La proporción del peso de catalizador requerido, para obtener el mismo nivel de conversión de acrilonitrilo en acrilamida obtenido con el catalizador al que se asigna una actividad de 1,0, con respecto al peso de catalizador que tiene una actividad de 1,0, es el recíproco de la actividad del catalizador. Para ilustrar esto, si el catalizador necesario para obtener un nivel de conversión de acrilonitrilo en acrilamida de 80% aproximadamente asciende a una cantidad de 50 gramos y se necesitan 25 gramos de un segundo catalizador para efectuar la misma conversión de acrilonitrilo a acrilamida de 80% aproximadamente, entonces el recíproco de la actividad rela-

tiva del último catalizador es 25 gramos/50 gramos = 0,5 y por tanto la actividad relativa es de  $1/0,5 = 2,0$ . El uso de este análisis bajo las condiciones operatorias descritas en este ejemplo, proporciona el valor de la actividad

5 relativa de catalizadores producidos bajo condiciones operatorias variables, usando el procedimiento de activación del Ejemplo 1. Los resultados están resumidos en la Tabla I. La actividad relativa anteriormente citada se mide mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 8 (partes a-n). Cuando

10 cada uno de los catalizadores preparados mediante las enseñanzas de los Ejemplos 2, 3, y 4 se usa en la reacción de hidrólisis del modo recién descrito, se obtienen resultados semejantes. La información contenida en la Tabla I demuestra la enorme diferencia existente en la generación de un

15 catalizador como se ha definido en esta invención, en comparación con un catalizador activado mediante el método anteriormente descrito, denominado método de Kawaken. Es evidente para los familiarizados con la técnica que la actividad relativa de un catalizador activado mediante el método

20 reivindicado en esta invención es significativamente más elevada, es decir, una actividad de 4 a 7 veces mayor, que la de un catalizador preparado mediante el método de Kawaken.

25

TABLA I

CATALIZADOR	CONDICIONES DE ACTIVACION DEL CATALIZADOR				ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR		
Catalizador	Intervalo de tamaño	Temperatura de activación	% de NaOH (4)	Tiempo de adición del NaOH(3)	Gramos de ácido Fluocónico por 100 gramos de aleación	Comentarios (5)	Con respecto a la base normal- sin dimensiones
a	3,35 - 2,38 mm	299C	20%	-0-	-0-	Se prepara el catalizador usando el método descrito por Kawaken Chemical Com-pany (2)	1,00
b	3,36-2,38 mm	299C	20	94 min	-0-	Se prepara el catalizador usando el método reivindica- do en esta in- vención (1)	3,15
c	3,36-2,38 mm	419C	10	135 min	1,33		4,96
d	3,36-2,38 mm	419C	10	381 min	5,32		7,63
e	3,36-2,38 mm	299C	10	381 min	5,32		7,82

NOTAS EN RELACION CON LA TABLA I

5 1.- Los catalizadores (b), (c), (d) y (e) se preparan conforme al método enseñado en el Ejemplo 1, con excepción de que las temperaturas de activación, tanto por ciento de NaOH, tiempo de adición de NaOH, y gramos de ácido glucónico por 100 gramos de aleación se varían según se indica en esta Tabla.

10 2.- El catalizador (a) se prepara mediante el método descrito por Kawaken Chemical Company, en el que las partículas de aleación se añaden progresivamente durante un periodo de 1,5 horas, a una solución agitada a la que se ha añadido la totalidad del hidróxido de sodio, antes de añadir las partículas de aleación. Después de añadir la totalidad  
15 de las partículas de aleación, las partículas y el hidróxido de sodio se ponen en contacto durante un periodo adicional de 2 1/2 a 3 horas, antes de retirar las partículas de la solución de hidróxido de sodio y de lavarlas hasta que quedan libres del exceso de hidróxido sódico.

20 3.- En todos los casos, se añaden al matraz reactor durante el tiempo de adición de NaOH indicado, 2,5 a 3,0 gramos de solución de hidróxido sódico al 50% por gramo de aleación.

25 4.- El tanto por ciento de NaOH se calcula según:

$$\frac{W(0,5)}{S + W}$$

en la que W es el peso de solución de NaOH al 50% añadida al matraz reactor, y S es el peso de agua inicialmente presente en el matraz reactor justamente antes de comenzar la adición de la solución de NaOH al matraz de reacción.

5                    5.- El catalizador (b) es inferior a los catalizadores (c), (d) y (e) debido a la presencia de ácido gluconico durante la activación del catalizador en los catalizadores (c), (d) y (e).

### 10                    Ejemplo 3

#### Procedimiento de hidrólisis para ensayar la vida del catalizador

15                    Un sistema para hidrolizar acrilonitrilo a acrilamida, es un reactor en el diseño de un intercambiador de calor tubular doble, con un sistema de flujo. El tubo interior que constituye la zona de reacción, tiene una longitud de 1,52 m y está formado de acero inoxidable 316, y tiene tubo de clase 10S de 2,5 cm de diámetro. El tubo interior  
20                    está rodeado uniformemente por una camisa que está provista de una entrada en el fondo de dicha camisa así como de una salida en la parte superior de la camisa, para permitir la circulación de un medio de transferencia de calor para retirar el calor generado por la reacción. En el tubo  
25                    interior se instala un dispositivo sensible a la temperatura

ra, que permite las medidas de la temperatura en la totalidad de la zona de reacción.

5 Durante el funcionamiento del reactor, se bombean por separado acrilonitrilo y agua partiendo de depósitos de alimentación calibrados volumétricamente, se reunen, se calientan y se introducen en el fondo del reactor. El reactor se mantiene bajo presión para permitir mantener el líquido en condiciones de fase líquida. En este Ejemplo, las condiciones del procedimiento que figuran a continuación, se aplican a la operación del ensayo de un catalizador preparado del modo del Ejemplo 1, excepto que se añaden inicialmente al agua 0,053 gramos de ácido glucónico por gramo de aleación y se añaden aproximadamente 4,1 gramos de solución de NaOH al 50% por gramo de aleación, durante un periodo de 15 5 horas, y también excepto que las partículas de metal no se colocan en una cestilla sino que se depositan en el fondo del recipiente de reacción.

20 Temperatura del reactor  $104^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$   
Tanto por ciento en peso de acrilonitrilo en la alimentación  $35 \pm 1\%$   
Velocidad espacial horaria en peso  $2,0 \pm 0,3$  kg de alimentación por kg de catalizador por hora.

25 Como se ha indicado anteriormente, el catalizador

usado aquí es una aleación de 50% de cobre, 50% de aluminio, nominal, activado del modo descrito en esta invención. Un análisis cuantitativo de este catalizador después de la activación indica que la composición del catalizador activado es 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 1,5 y 3,2 mm de diámetro, es representativo de otros catalizadores preparados como se enseña en esta memoria y evaluados según el procedimiento de esta invención.

El producto que sale del reactor se enfría antes de ser reducido a la presión atmosférica. Tal producto se recoge en un recipiente final y se analiza para determinar el contenido de acrilamida, acrilonitrilo y agua. Basándose en estos respectivos análisis, el nivel de conversión de acrilamida, y la actividad del catalizador en un momento determinado, se determina mediante el método del Ejemplo 8 (a-n).

Se determina que la actividad inicial del catalizador es 7,1. Después de unas 500 horas de operación en las condiciones del ensayo descritas, la actividad del catalizador permanece en 7,1, dentro del error experimental. Después de 1700 horas de operación, aproximadamente, en las condiciones del ensayo descritas, se determina que la actividad del catalizador es 4,7.

Un catalizador típico preparado del modo de esta invención, ha demostrado una vida notable junto con la alta actividad anteriormente citada. Usando el ensayo de hidrólisis para determinar la vida del catalizador, ha sido  
5 ensayado un catalizador durante más de 1700 horas de funcionamiento continuo, durante cuyo periodo se produjeron más de 1100 kg de acrilamida por kg de catalizador, con un nivel de conversión inicial de acrilonitrilo en acrilamida de 80% aproximadamente, y al término del ensayo, un nivel de con-  
10 versión final de acrilonitrilo en acrilamida de 70% aproximadamente.

La vida de este catalizador sumamente larga, y la pequeña pérdida de actividad catalítica a lo largo de este periodo, demuestra la superioridad de éste método de prepa-  
15 ración de catalizadores.

#### Ejemplo 4 (partes a a r)

Se prepara una serie de 18 catalizadores de cobre Raney diferentes, usando el procedimiento normalizado  
20 siguiente.

Se provee un matraz de reacción de tres litros con una entrada de purga de nitrógeno, una bureta para la adición de cáustica, un termómetro y una salida de hidró-  
25 geno conectada a un Medidor de Ensayo en Húmedo. Se une un

cestillo al eje de un agitador accionado a motor, de modo que el cestillo puede hacerse girar en el interior del matraz de reacción durante el procedimiento de activación. En el interior del cestillo se coloca un total de 200 gramos de partículas de aleación de cobre/aluminio. Las partículas tienen un tamaño comprendido entre 3,36 y 2,38 mm, y tienen aproximadamente 50% de aluminio y 50% de cobre, sobre la base de tanto por ciento en peso. Se cargan al matraz un total de 2650 gramos aproximadamente de agua desionizada y una cantidad de un aditivo orgánico previamente seleccionada. El matraz se cierra seguidamente y se purga con nitrógeno para evitar la formación de una mezcla gaseosa explosiva durante la activación. Se añade al matraz progresivamente un total de 662 gramos de solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en peso, durante un periodo de cuatro horas aproximadamente. Una vez completada la adición del hidróxido de sodio, la mezcla se mantiene durante un periodo de tiempo adicional suficiente para dejar que se desprenda del matraz un total de 0,12 a 0,13 m<sup>3</sup> de hidrógeno, medidos mediante el Medidor de Ensayo en Húmedo. Du-  
rante la adición del hidróxido de sodio y el periodo de mantenimiento subsiguiente, la temperatura del líquido se mantiene entre 40 y 43°C. El cestillo que contiene las partículas metálicas se hace girar en el interior del líquido du-  
rante la adición del hidróxido de sodio y el periodo de man

tenimiento subsiguiente. Una vez completado el procedimiento de activación, las partículas de catalizador de cobre Raney que resultan se lavan repetidamente con agua hasta que los lavados muestran un pH inferior a ocho. Los finos se separan por tamizado en húmedo en un tamiz de 1,68 mm de abertura y seguidamente se guardan bajo agua antes de ensayarles para comprobar la actividad de hidratación de acrilonitrilo.

Se ensayan individualmente un total de 15 aditivos orgánicos diferentes, usando el procedimiento precedente. Los aditivos ensayados son (a) ácido glucónico; (b) ácido láctico; (c) ácido málico; (d) ácido malónico; (e) sorbita; (f) ácido tartárico; (g) ácido glicólico; (h) dextrosa monohidrato; (i) sacarosa; (j) glicerina; (k) pentaeritrita; (l) almidón de maíz; (m) ácido cítrico; (n) etilenglicol; (o) y (p) sorbita (ensayada de nuevo); y (q) aldehído glicérico. Se efectúa un blanco o ensayo de catalizador de control (designado(r)), en el que no se añade aditivo al recipiente de reacción de preparación del catalizador. La Tabla 2 que figura más adelante resume los resultados.

#### Ejemplo 5 (partes a a r)

Los 18 catalizadores (17 con aditivos) prepara-

dos en el Ejemplo 4 se ensayan cada uno por su actividad de hidratación de acrilonitrilo usando el procedimiento normalizado siguiente:

5 Se carga a un tubo de reacción que ha sido fabricado a partir de tubo de 12,7 mm de diámetro un total de 80,6 gramos de catalizador húmedo. El tubo de reacción se sumerge en un baño de agua caliente que se usa para controlar la temperatura en el interior del tubo, medida mediante pares termoelectrónicos que se encierran en el interior de una termopared que se proyecta hacia el tubo de reacción  
10 desde un extremo.

15 Cuando se usa este reactor para determinar la actividad de un catalizador, se bombean acrilonitrilo y agua, por separado, a partir de depósitos de alimentación calibrados volumétricamente, se reúnen, se calienta y se introducen en el fondo del reactor. El reactor se mantiene a presión según sea necesario para mantener condiciones de fase líquida. El producto que sale del reactor se enfría antes de reducir la presión a la presión atmosférica. Se recoge el  
20 producto y se analiza mediante cromatografía de gas para comprobar el % de acrilamida, acrilonitrilo y agua. De este análisis se estima el tanto por ciento de conversión de acrilonitrilo a acrilamida.

25 Para cada catalizador se lleva a cabo una serie de ensayos diferentes a tiempos de contacto diferentes, man

teniendo constantes todas las otras variables, del modo siguiente:

1. Media aritmética de la temperatura del lecho de catalizador, aproximadamente 79°C.

5 2. Composición de la alimentación sobre la base del 100%, 25% en peso de acrilonitrilo y 75% en peso de agua.

El tiempo de contacto se mide inversamente con respecto a la velocidad espacial horaria en peso (VEHP), que se define como el grado de alimentación por hora en peso dividido por el peso de catalizador seco en la zona de reacción.

10

Los tiempos de contacto se varían para incluir una conversión de acrilonitrilo en acrilamida de 35%. La VEHP necesaria para una conversión del 35% se estima mediante una gráfica o mediante interpolación estadística. La actividad del catalizador(a) se calcula entonces a partir de la expresión siguiente:

15

$$a = 1,2 (VEHP_{35})$$

20 en la que  $VEHP_{35}$  es la velocidad espacial horaria en peso necesaria para una conversión del 35% de acrilonitrilo en acrilamida.

Las actividades determinadas mediante el procedimiento anterior para los catalizadores preparados en el Ejemplo 7, están tabuladas en la Tabla 2 que figura segui-

25

damente. Todos los aditivos que tienen tres o más grupos carbono-oxígeno por molécula comunican una actividad mejorada al catalizador de cobre Raney, cuando se utiliza a una concentración en solución de 0,15%. Todos los aditivos que

5 tenían dos grupos carbono-oxígeno por molécula no produjeron catalizadores que tuvieran una mayor actividad, cuando se utilizaron a una concentración de la solución de 0,15%, que el catalizador denominado "blanco", en el que no se usó aditivo. El etilenglicol, utilizado a una concentración

10 de la solución de 9,6%, mostró un aumento en la actividad sobre la del catalizador "blanco" preparado sin aditivo, que indica que los aditivos menos efectivos que contienen sólo dos uniones carbono-oxígeno, pueden mejorar la actividad del catalizador cuando se usan a concentraciones superiores.

15 Con excepción de los polisacáridos, los aditivos con un mayor número de grupos carbono-oxígeno por molécula producen en general catalizadores con actividades superiores. No obstante, el aldehído glicérico es una excepción notable al producir catalizadores de actividad mucho mayor

20 que otros aditivos con tres uniones carbono-oxígeno.

25

TABLA II

Aditivo	Nivel de aditivo (tanto por ciento ba- sado en la carga de aleación)	Concentración de aditivo en la solución * (% en peso)	Actividad del catalizador
(a) ácido glucónico	2,5	0,15	6,2
(b) ácido láctico	2,5	0,15	2,8
(c) ácido málico	2,5	0,15	3,7
(d) ácido malónico	2,5	0,15	3,1
(e) sorbita	2,5	0,15	8,4
(f) ácido tartárico	2,5	0,15	4,2
(g) ácido glicólico	2,5	0,15	3,2
(h) dextrosa, monohidrato	2,5	0,15	8,2
(i) sacarosa	2,5	0,15	4,9
(j) glicerina	2,5	0,15	3,6
(k) pentaeritrita	2,5	0,15	4,4
(l) almidón de maíz	2,5	0,15	3,8
(m) ácido cítrico	1,25	0,08	4,3
(n) etilenglicol	175	9,6	4,5
(o) sorbita	75	4,3	8,3 a 11,2
(p) sorbita	7,5	0,45	10,0
(q) aldenido glicérico	5,0	0,3	7,4
(r) blanco-sin aditivo	0	0	3,2

\* Después de que la adición de NaOH es completa; sobre base desprovista de aluminato.

### Ejemplo 6

84 gramos de aleación de cobre/aluminio de proporción en peso 50:50, en forma de partículas de 3,36 a 2,38 mm, se ponen en contacto con 500 gramos de una solución acuosa al 25 por ciento en peso de trimetilamina en agua desionizada durante un periodo de 48 horas en un matraz. Las partículas se cubren inicialmente con agua desionizada (unos 500 ml) a la que se han añadido previamente 4 gramos de ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico. La solución de trimetilamina se introduce en el matraz gradualmente a una velocidad tal que la temperatura del medio de reacción líquido, agitado, no excede de unos 40°C. Se desprende hidrógeno gaseoso. Las partículas que resultan se lavan con agua desionizada de nueva aportación hasta que el pH que resulta es 7,5. Las partículas muestran una actividad catalítica excelente para convertir acrilonitrilo en acrilamida, mediante el procedimiento del Ejemplo 7.

### Ejemplo 7

20

#### Preparación de colina

Se cargan en un autoclave de dos litros, 994 gramos de una solución al 25 por ciento en peso de trimetilamina en agua desionizada. A este sistema, bajo presión autógena, se carga gradualmente una cantidad estequiométrica de óxido de etileno bajo

25

5 el nivel de agua en el recipiente, a una velocidad tal que la temperatura de la fase líquida de los reactivos en el recipiente se mantiene en menos de 40°C aproximadamente, durante la reacción exotérmica. Después de esto, al cabo de una hora de agitación, la solución de colina que resulta, preparada de este modo, se retira del autoclave y se coloca en un matraz de almacenamiento.

10 Se repite esta preparación de colina hasta que se preparan unos 7500 gramos de una solución acuosa de colina al 20 por ciento (con dilución mediante agua desionizada). Esta solución de producto contiene pequeñas cantidades de etilenglicol y trimetilamina.

#### Activación de catalizador

15 500 gramos de una aleación de cobre/aluminio de proporción en peso 50:50, en forma de partículas de 3,36 a 2,38 mm, se sumergen inicialmente en agua desionizada que contiene 50 gramos de ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico. Se añaden gradualmente a la zona de reacción en fase líquida, 20 7500 gramos de la solución de colina preparada anteriormente. La agitación en la zona es, en general, insuficiente para trastornar las partículas situadas en el fondo del matraz de reacción, y la velocidad de adición de la solución 25 de colina es tal que la temperatura de la zona de reacción

no se eleva por encima de 35°C aproximadamente. Durante esta adición, se desprende hidrógeno gaseoso que se expulsa a la atmósfera. La adición de la solución de colina se efectúa durante un intervalo comprendido entre 2-1/3 a 3 días aproximadamente. Esta solución se añade durante horas de luz natural a intervalos de unos 30 minutos. En la tarde del tercer día después de que la adición de la solución es completa, se para la agitación, se deja sedimentar la mezcla de reacción y se decantan los reactivos líquidos. Las partículas de catalizador que resultan, se lavan con agua desionizada de nueva aportación hasta un pH de 7,5 aproximadamente, después de lo cual se guardan bajo agua desionizada de nueva aportación. Las partículas muestran una actividad catalítica excelente cuando se evalúan mediante el procedimiento del Ejemplo 7.

#### Ejemplo 8

El catalizador producido en el Ejemplo 7 se carga al tubo de reacción del Ejemplo 5. La actividad del catalizador se evalúa del modo descrito en el Ejemplo 5, con excepción de que el acrilonitrilo se sustituye por metacrilonitrilo. Se encuentra que el catalizador tiene una actividad significativa para convertir metacrilonitrilo en metacrilamida.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 12 de Octubre de 1973, bajo el número 405.874; el 24 de Mayo de 1974, bajo el número 473.182; el 24 de mayo de 1974, bajo el número  
5 473.266; el 28 de Junio de 1974, bajo el número 484.175; el 28 de Junio de 1974, bajo el número 484.176; el 28 de Junio de 1974, bajo el número 484,177; el 28 de Junio de 1974, bajo el número 484.179; el 8 de Agosto de 1974, bajo el número 495.566; y el 8 de Agosto de 1974, bajo el número 495.567,  
10 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

#### REIVINDICACIONES

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

1º.- Un procedimiento para preparar una amida olefínica, que comprende hidrolizar un nitrilo olefínico bajo  
25 condiciones de fase líquida acuosa en presencia de un ca

talizador de cobre Raney, cuyo catalizador de cobre Raney ha sido preparado poniendo en contacto a una temperatura inferior a unos 80°C, partículas de una aleación metálica constituida por cobre y aluminio, con una solución acuosa que  
5 tiene disuelto en ella, sobre la base del 100 por ciento en peso de solución total desprovista de subproductos, desde más de 0 hasta 25 por ciento en peso aproximadamente, de un hidróxido de metal alcalino, y desde más de 0 hasta 25 por ciento en peso aproximadamente, o su límite de solubilidad  
10 en agua, si es que es más bajo, de un compuesto aditivo, por lo menos, seleccionado entre compuestos hidrocarbonados hidroxilados alifáticos, compuestos aromáticos oxigenados polifuncionales, o compuestos de ácidos aminocarboxílicos.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
15 en el que dicho compuesto aditivo está constituido por dichos compuestos hidrocarbonados hidroxilados alifáticos que tienen, por lo menos, dos átomos de carbono por molécula, y, por lo menos, dos grupos por molécula cada uno de los cuales se selecciona independientemente entre hidroxilo, carboxilo,  
20 aldehído o carboxilato de metal alcalino, o carboxilato esterificado, siendo hidroxilo unos de dichos grupos por lo menos.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
25 en el que dicho compuesto aditivo está constituido por dichos compuestos oxigenados polifuncionales que tienen, por lo menos, seis átomos de carbono por molécula y, por lo menos, dos

átomos de oxígeno por molécula, cada uno de los cuales está incorporado en un grupo seleccionado entre grupos hidroxilo o grupos carboxilo.

5 4a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que dicho compuesto aditivo está constituido por dichos compuestos de ácidos aminocarboxílicos que tienen, por lo menos, tres átomos de carbono por molécula, por lo menos, un átomo de nitrógeno por molécula, y por lo menos, un grupo carboxilo por molécula.

10 5a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho nitrilo olefínico contiene de 3 a 6 átomos de carbono por molécula.

15 6a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho nitrilo olefínico es acrilonitrilo.

20 7a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha aleación metálica está constituida por aluminio y cobre en una proporción en tanto por ciento en peso comprendida entre 70:30 y 30:70 aproximadamente, de aluminio con respecto a cobre, en forma de partículas de tamaño comprendido entre 0,025 y 12,7 mm aproximadamente.

25 8a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho catalizador de cobre Raney está constituido por 2 a 45 por ciento en peso, aproximadamente, de aluminio, siendo cobre el resto hasta el 100 por ciento en peso del mismo.

5 9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho procedimiento de hidrólisis se lleva a cabo usando una composición inicial constituida por 10 a 75 por ciento en peso, aproximadamente, de acrilonitrilo, siendo agua el resto hasta el 100 por ciento en peso de la misma.

10 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho procedimiento de hidrólisis se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 60 y 150°C aproximadamente.

15 11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho procedimiento de hidrólisis se lleva a cabo usando una composición inicial que contiene de 30 a 40 por ciento en peso, aproximadamente, de acrilonitrilo, siendo agua el resto hasta el 100 por ciento en peso de la misma, y a temperaturas comprendidas entre 21 y 52°C aproximadamente.

20 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha solución comprende desde más de 0 hasta 15 por ciento en peso aproximadamente, de hidróxido de metal alcalino, desde más de 0 hasta 5 por ciento en peso aproximadamente, de compuesto hidrocarbonado hidroxilado, y siendo agua el resto de la misma hasta el 100 por ciento en peso.

25 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª,

5 en el que dicha solución comprende desde más de 0 hasta 5 por ciento en peso aproximadamente, de hidróxido de metal alcalino, desde 0,01 aproximadamente hasta 1,0 por ciento en peso aproximadamente de compuesto hidrocarbonado hidro  
5 xilado, y siendo agua el resto hasta el 100 por ciento en peso de la misma.

14<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se separa por lo me  
10 nús 25 por ciento en peso aproximadamente, del aluminio inicialmente presente en dichas partículas de aleación, du  
rante dicho contacto.

15 15<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho contacto se efectúa durante un tiempo comprendido entre 1/2 y 30 horas aproximadamente.

20 16<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que antes de dicho contacto con dicha solución, dicha aleación se pone en contac  
to preliminarmente, con una composición preliminar que com  
20 prende una solución acuosa de al menos un compuesto hidro  
carbonado hidroxilado.

25 17<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 16<sup>a</sup>, en el que dicha composición preliminar comprende desde más de 0 hasta 25 por ciento en peso aproximadamente, de compuesto hidrocarbonado hidroxilado, siendo agua el resto  
25 hasta el 100 por ciento en peso, sobre la base de la compo

sición total.

18a.- Un procedimiento según la reivindicación 16a o 17a, en el que dicha composición preliminar comprende desde más de 0 hasta 5 por ciento en peso aproximadamente, de compuesto hidrocarbonado hidroxilado, siendo agua el resto hasta el 100 por ciento en peso, sobre la base de la composición total.

19a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho catalizador de cobre Raney se encuentra en forma de partículas, el 90 por ciento en peso de las cuales, por lo menos, tiene un tamaño promedio comprendido entre 0,05 y 2,5 mm, aproximadamente cuyas partículas están suspendidas en los reactivos.

20a.- Un procedimiento según la reivindicación 19a, en el que dicho catalizador de cobre Raney se encuentra en forma de partículas, el 90 por ciento en peso de las cuales, por lo menos, tiene un tamaño promedio comprendido entre 0,5 y 12,7 mm aproximadamente, cuyas partículas están en forma de un lecho fijo sobre el cual y a su través se hacen pasar los reactivos.

21a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que se prepara acrilamida a partir de acrilonitrilo y que comprende las etapas de: (A) activar dicho catalizador de cobre Raney mediante contacto de una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino con una aleación metálica en for

ma de partículas y constituida por cobre y aluminio, para  
eliminar de tales partículas de aleación por lo menos el 25  
por ciento en peso aproximadamente, del aluminio inicialmen  
te presente en ella, siendo efectuado por lo menos una par  
5 te de tal contacto durante un intervalo de tiempo comprendi  
do entre 1/2 y 30 horas, usando una solución acuosa de un  
hidróxido de metal alcalino que adicionalmente tiene disuel  
to en ella un compuesto hidrocarbonado hidroxilado, cuyo  
compuesto hidrocarbonado hidroxilado tiene por lo menos tres  
10 átomos de carbono por molécula, y por lo menos tres grupos  
por molécula, cada uno de los cuales se selecciona indepen  
dientemente entre hidroxilo, carboxilo, aldehído, carboxila  
to de metal alcalino o carboxilato esterificado, siendo hidro  
xilo al menos uno de dichos grupos; (B) poner en contacto el  
15 catalizador de cobre Raney así activado, con una composición  
acuosa que comprende de 10 a 75 por ciento en peso de acri  
lonitrilo, siendo agua el resto hasta el 100 por ciento de  
la misma, mientras se mantiene una temperatura comprendida  
entre 60 y 150°C aproximadamente, hidrolizando con ello por  
20 lo menos una porción de dicho acrilonitrilo a acrilamida.

22a.- Un procedimiento según la reivindicación  
21a, en el que el intervalo de tiempo de dicho segundo con  
tacto está comprendido entre 4 y 12 horas aproximadamente.

23a.- Un procedimiento según las reivindicaciones  
21a ó 22a, en el que dicho grupo de partículas está encerrado  
25

en una zona de reacción, y dicha solución cáustica se pone en contacto en primer lugar con dicho grupo de partículas en dicha zona, y dicho medio que resulta se elimina gradualmente de dicha zona.

5                   24ª.- Un procedimiento según la reivindicación 23ª, en el que dicho medio que resulta se elimina a una velocidad volumétrica que es aproximadamente igual a la velocidad de adición de dicha solución cáustica.

10                   25ª.- Un procedimiento según la reivindicación 23ª, en el que el 100 por ciento en peso de dicho medio que resulta, separado de tal modo, se recircula para ponerle en contacto con dicho grupo de partículas.

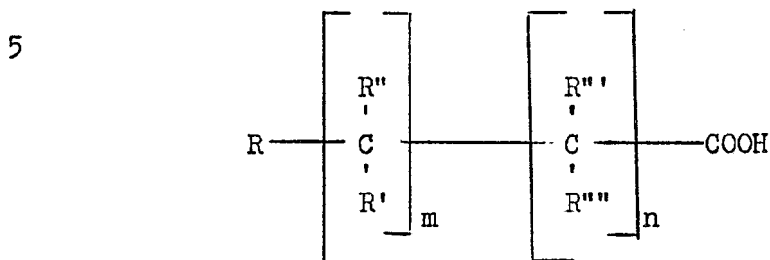
15                   26ª.- Un procedimiento según la reivindicación 25ª, en el que dicho medio recirculado de tal modo, se mezcla con una parte por lo menos de dicha solución cáustica antes o durante el contacto del recirculado con dicho grupo de partículas.

20                   27ª.- Un procedimiento según la reivindicación 23ª, en el que menos del 100 por ciento en peso de dicho medio que resulta, separado de tal modo, se recircula para ponerle en contacto con dicho grupo de partículas, y el resto hasta el 100 por ciento en peso del mismo, permanece separado de dicha zona de reacción.

25                   28ª.- Un procedimiento según la reivindicación 21ª, en el que dicho compuesto hidrocarbonado hidroxilado

es un ácido carboxílico alifático polihidroxiado.

29ª.- Un procedimiento según la reivindicación 28ª, en el que dicho ácido está caracterizado por la fórmula:



10 en la que: R, R', R'', R''' y R'''' son, cada uno independientemente, H, alcoholo inferior, OH ó COOH, con tal que por lo menos uno de R, R', R'', R''' y R'''' sea hidroxilo, y que por lo menos otro de tales grupos R, R', R'', R''' y R'''' sea o bien carboxilo o hidroxilo; n es un número entero comprendido entre 2 y 8, y m es un número entero comprendido

15 entre 0 y 4.

30ª.- Un procedimiento según la reivindicación 21ª, en el que dicho compuesto hidrocarbonado hidroxiado se caracteriza por la fórmula:

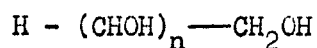


en la que R se selecciona del grupo que consta de CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, COOH, CHO y -H, y n es un número entero comprendido entre 1 y 5.

31ª.- Un procedimiento según la reivindicación 21ª, en el que el compuesto hidrocarbonado hidroxiado se

25

caracteriza por la fórmula:



en la que n es un número entero comprendido entre 3 y 8.

5           32ª.- Un procedimiento según la reivindicación 21ª, en el que el compuesto hidrocarbonado hidroxilado es un sacárido o un glucósido.

10           33ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 21ª, en el que dicho compuesto hidrocarbonado hidroxilado se selecciona del grupo que consta de ácido glucónico, sus sales de metal alcalino y de amonio, y sus ésteres.

15           34ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 21ª, en el que dicho compuesto hidrocarbonado hidroxilado es dextrosa.

            35ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 21ª, en el que dicho compuesto hidrocarbonado hidroxilado se selecciona entre el grupo que consta de sorbita y manita.

20           36ª.- Un procedimiento para preparar una amida olefínica.

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

25

Esta Memoria consta de sesenta y dos hojas, es  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

-5 DIC. 1974

P.A.

Fernando de Elzaburu  
Por Poder

5

25.11.74

MTP/