



10 ES	11 451932	10 A1
21	FECHA DE PRESENTACION	
22	20-9-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 637,252	32 FECHA 3-12-75	33 PAIS Estados Unidos.
---	---------------------	----------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION UN METODO DE PRODUCCION DE ACRILAMIDA SECA
---

71 SOLICITANTE (S) NALCO CHEMICAL COMPANY
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2901 Butterfield Road, Oak Brook, Illinois 60521, Estados Unidos.
--

78 INVENTOR (ES) James Kane, de nacionalidad estadounidense, el cual ha cedido sus derechos a la entidad solicitante.
--

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU
--

AA

1 La presente invención se refiere a un procedimiento para producción de acrilamida seca.

5 Se sabe que la acrilamida puede obtenerse por reacción de acrilonitrilo con agua en presencia de un catalizador metálico de conversión. Estos procesos catalíticos se utilizan ahora en escala comercial. En estos procesos es común hacer reaccionar aproximadamente 7% de acrilonitrilo disuelto en agua en presencia de estos catalizadores metálicos con lo que se tiene una solución acuosa diluida de acrilamida. Para producir acrilamida seca por estos procesos de conversión catalítica, es necesario eliminar grandes cantidades de agua empleando técnicas de evaporación. La energía necesaria para evaporar tan grandes cantidades de agua aumenta considerablemente el coste de producción de acrilamida seca por procesos catalíticos. Si fuera posible producir directamente acrilamida seca a partir de un proceso catalítico del tipo descrito antes, se conseguiría una mejora en la manufactura de acrilamida seca.

20 La presente invención proporciona un método de producción de acrilamida seca que comprende la reacción de acrilonitrilo con 0,3 a 1 mol de agua en presencia de un catalizador metálico de conversión de nitrilo bajo condiciones de presión y temperatura con las que al menos 30% en peso de nitrilo se convierte en acrilamida que se disuelve dentro de la mezcla de agua-nitrilo y después al reducir directamente la presión y/o la temperatura se forman los cristales de acrilamida y después se recuperan dichos cristales. Estos cristales se caracterizan por contener 0,5% en peso o menos de acrilonitrilo y menos de un

25

30

1 5% en peso de agua.

El catalizador metálico de conversión.

5 Durante los últimos años se han patentado y descrito en la bibliografía numerosos catalizadores metálicos para convertir nitrilo y agua en amidas. A continuación se dan una serie de estos catalizadores y las referencias bibliográficas correspondientes.

	<u>Catalizador</u>	<u>Referencia bibliográfica</u>
10	Cobre Raney, cobre Ullman, cobre reducido, cobre sobre un soporte, plata, cobalto, níquel, paladio y platino	Patente canadiense 899.380
15	Cobre en combinación con níquel, cromo manganeso, zinc, molibdeno, así como óxidos o sulfuros de dichos metales.	Patente canadiense 930.377
20	Combinaciones que consiste esencialmente en 10 a 90% en peso de óxidos de cobre, plata, zinc o cadmio y 10 a 90% en peso de óxidos de cromo o molibdeno.	Patente estadounidense 3.597.481
25	Urushibara-cloruro de cobre precipitado con polvo de zinc	Watanabe en <u>Bull. Chem. Soc.</u> , Japón 37.1325 (1964)
30	Cobre, óxido de cobre, óxido de cromo-cobre, ó óxido de cobre-molibdeno o mezclas de los	Pat. Estadounidense 3.631.104

	<u>Catalizador</u>	<u>Referencia bibliográfica</u>
1	mismos.	
	Oxidos de cobre reducidos en combinación con otros óxidos metálicos particularmente óxidos de metales de tierras raras.	Pat. Estadounidense 3.696.152
5	Cobre preparado por reducción de hidróxido de cobre o un sal de cobre	Pat. Estadounidense 3.758.578
10	Cobre metal	Pat. Estadounidense 3.767.706
	Cobre Raney de elevada actividad	Pat. Estadounidense 3.920.740
15	Oxidos de cadmio y zinc	Pat. alemana 551.869
	Hidróxido de litio	Pat. Estadounidense 3.686.307
	Rutenio, rodio, paladio osmio, iridio o platino	Pat. Estadounidense 3.670.021
	Sales de ácido graso de cadmio, zinc, cobre, cobalto, plomo, estaño, titanio, níquel, hierro, mercurio; sulfatos, nitratos y haluros del plomo, estaño, titanio, níquel, hierro, mercurio, óxidos de estaño, cadmio y cobre; polvo de cobre	Jap.70/21, 295 Inoue y otros; Ashi Kasei Co., 7-18-70
20		
25	Hidróxido cúprico, dióxido de manganeso, óxido de	Japón 72/33,327
30		

	<u>Catalizador</u>	<u>Referencia bibliográfica</u>
1	cromo, wolframio, hierro o níquel.	
	Hidróxido de boro y ácidos que contienen fosforo inorgánico	Japón 73/36118
5	Catalizador de cobalto cromo	Japón 73/39424
	Catalizador de níquel cromo	Japón 73/39426
10	Rutenio o rodio	Japón 73/54.021
	Dióxido de manganeso	Haefele y otros, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 11 (3), 364-365 (1.972)
15	Tiocianatos, sulfatos, nitratos, haluros y cianuros de zinc, cobre, cobalto y cadmio así como zinc metálico y cobre metálico	Solicitud de Patente Española nº 695.205
20	Sales metálicas de resinas de intercambio catiónico	Pat. Estadounidense 3.674.848
	Fosfato de dihidrógeno y ión cuproso	Pat. Estadounidense 3.679.745
25	Sales de cobre o sales de cobre más cobre metálico.	Pat. Estadounidense 3.381.034
30	De los catalizadores anteriores los solicitantes prefieren emplear en la práctica de esta invención un	

1 catalizador de cobre Ransy especial que contiene de aproxi-  
madamente 2 a 4,5% en peso de aluminio. Este catalizador en  
su aspecto preferido contiene partículas de un diámetro me-  
dio de partícula que varía de 0,5 a 1,25 cm ( de 0,002 a  
5 0,5 pulgadas) y tiene una actividad relativa de al menos 2  
aproximadamente. Los catalizadores de este tipo así como su  
método de preparación se describen en la Patente Estadouni-  
dense 3.920.740, cuya cita se incorpora aquí como referen-  
cia.

10 Como después se mostrará, es importante que  
el catalizador metálico sea capaz de producir acrilamida  
de acrilonitrilo y agua en rendimientos de al menos un 30%  
y, preferiblemente, al menos de 50%. En ciertos casos, al-  
gunos de los catalizadores señalados antes son incapaces de  
15 producir acrilamida en tales rendimientos en condiciones  
normales de operación comercial. Se comprende por tanto que  
solamente los catalizadores capaces de producir acrilamida  
en un rendimiento del 30% se consideran incluidos en la de-  
finición de los solicitantes de un catalizador metálico de  
20 conversión.

El parametro más importante de esta invencion  
reside en el empleo de 0,3 a 1 mol de agua por mol de nitrilo  
durante la conversión de nitrilo a acrilamida. Más pre-  
feriblemente los solicitantes prefieren utilizar entre 0,35  
25 a 1 mol de agua por mol de acrilonitrilo.

Muchas de las referencias citadas antes es-  
tablecem en términos muy generales que pueden emplearse pe-  
queñas cantidades de agua en relación al nitrilo para pro-  
ducir amidas de nitrilos. Por ejemplo en la Patente Esta-  
30 dounidense 3.674.848 se sugiere que la conversión catalíti-

1

ca de acrilonitrilo a acrilamida puede emplear entre 0,05 a 20 moles de agua por mol de acrilonitrilo. Un cuidadoso estudio de esta referencia, sin embargo, indica que se prefiere emplear más de 1 mol de agua para alcanzar los mejores resultados. Similarmente, en la Pat. Estadounidense 3.631.104 se sugiere 1 mol o más de agua pero de nuevo el aspecto preferido indica que se prefieren excesos molares de agua.

5

10

Quando se utilizan pequeñas cantidades de agua en relación al nitrilo muchas de las referencias citadas antes muestran que la conversión de nitrilo a acrilamida es de un orden de magnitud muy bajo. Se cree que ninguna de las referencias señala la utilización entre 0,3- 1 mol de agua en presencia de un catalizador metálico de conversión para producir acrilamidas en rendimientos superiores a un 30%.

15

20

25

Se comprende, sin embargo, que muchos de los catalizadores puedan ser capaces de producir un rendimiento de un 30% por ajuste de las condiciones de reacción. Esto comprende el ajuste de condiciones como la temperatura de reacción, tiempo de reacción, presión y similares para producir acrilamida a partir de acrilonitrilo en rendimientos de 30% o superiores. Como se ha indicado previamente, para conseguir tales rendimientos, muchas de las reacciones serían impracticables desde un punto de vista comercial. Así, en algunos casos, si se utilizan excesos extremadamente grandes de los catalizadores, pueden obtenerse altos rendimientos, pero el coste del catalizador lo hará prohibitivo comercialmente.

30

Es esta la razón por la cual los solici-

1 tantes prefieren utilizar en su procedimiento, cuando se  
practica comercialmente, solamente especies catalíticas muy  
activas como por ejemplo las descritas en 3.920.740.

5 En cuanto a las distintas temperaturas y  
presiones que pueden utilizarse así como a la cantidad de  
catalizador, velocidades de flujo y similares, se puede re-  
mitir a la Pat. Estadounidense 3.920.740 así como a las  
directrices de la Patente Estadounidense 3.767.706. Como  
se indica en esta última referencia, las temperaturas pue-  
den variar, en una forma preferida de operación, entre 25-  
10 200 °C.

La presión puede ser de tan baja como  
1,05 Kg/cm<sup>2</sup> aprox. (15 libras/pulgada<sup>2</sup>) hasta elevarse a  
14Kg/cm<sup>2</sup> aprox. (200 libras/pulgada<sup>2</sup>). Si el catalizador  
es un sólido y se utiliza en forma de lecho fijo, la velo-  
15 cidad de flujo, puede variar ampliamente dependiendo de la  
actividad del catalizador, temperatura y presión. Una ex-  
perimentación de rutina puede servir para determinar las  
velocidades óptimas de flujo en relación a los otros pará-  
metros discutidos, particularmente a la vista de las direc-  
trices de la Patente Estadounidense 3.920.740.

Como se ha indicado antes, la condición de  
reacción más importante de la invención es la de emplear  
entre 0,3 a 1 mol de agua y, preferiblemente, al menos  
25 0,35 moles de agua por mol de nitrilo hecho reaccionar en  
presencia del catalizador metálico. Para demostrar la im-  
portancia de esto, se presentan a continuación los siguien-  
tes ejemplos ilustrativos:

Ejemplo 1

30 Empleando un reactor cilindrico de 75 cm.

1 de longitud por 3,75 cm de anchura y relleno con 900 gra-  
mos de catalizador de cobre Raney (80 Cu/20 Al) preparado  
en general de acuerdo con las directrices de la Patente  
5 Estadounidense 3.920.740, se inicia un estudio de conver-  
sión de acrilonitrilo a acrilamida. La relación molar de la  
mezcla de reacción agua/acrilonitrilo se hace variar de  
0,2 a 1.

Las condiciones bajo las cuales, se ha-  
ce el estudio de la conversión anterior son:

- 10 1. Intervalo de temperatura de reacción  
-118º-120º C.
2. Intervalo de presión de reacción  
-90-95 psi ( 6,3Kg/cm<sup>2</sup>-6,65 Kg/cm<sup>2</sup>).
- 15 3. Velocidad de flujo del reactivo  
-550 cc/hr.

El resultado que indica esta conversión  
es que la conversión máxima de acrilonitrilo a acrilamida  
tiene lugar cuando se emplea un mol de cada reactivo (re-  
lación molar = 1) como material de alimentación,

20 A continuación la mezcla de reacción  
agua, acrilonitrilo, acrilamida resultante hecha de una  
relación 1:1 de agua,acrilonitrilo se seca por pulveriza-  
ción, recogándose un 95,4% de cristales de acrilamida se-  
cos que contienen 4,3% de agua y 0,3% de acrilonitrilo.

25 Los resultados de estos experimentos  
se recogen en el gráfico del dibujo

30 Con referencia al dibujo deberá hacer-  
se notar que cuando se emplean más de 0,6 moles y hasta 1  
mol de agua, la conversión se incrementa. Resulta por su-  
puesto obvio que no habrá de emplearse más de 1 mol de

1 agua ya que esto dejaría excesiva agua en la reacción la  
cual podría disolver la acrilamida, haciéndose por ello ne-  
cesaria la evaporación de agua.

5 Uno de los descubrimientos sorprendentes sobre  
los que se basa esta invención es que cuando al menos un  
30% y preferiblemente al menos un 50% del nitrilo se con-  
vierte en acrilamida en condiciones de temperatura y pre-  
sión de manera que cuando tal mezcla de reacción se enfria  
10 se relaja la presión lo cual comprende el poner el medio  
de reacción en el vacío, la acrilamida suspendida en el me-  
dio de reacción cristaliza y al recogerla está relativamen-  
te libre de nitrilo o agua introducidos.

15 La cristalización de acrilamida bajo condi-  
ciones óptimas puede a veces ser casi considerada como es-  
pectacular. Empleando las condiciones de reacción especi-  
ficadas previamente y llevando a cabo la reacción para pro-  
ducir una conversión de un 70% de nitrilo en acrilamida y  
después sometiendo el medio de reacción a un vacío de apro-  
ximadamente  $1,26 \text{ Kg/cm}^2$  (18 psi) la cristalización es casi  
20 instantanea y parece una descarga en el depósito de reacción

Quando la conversión de acrilonitrilo a acri-  
lamida es menor de 50% es necesario emplear o bien condicio-  
nes de alto vacío sólo o bien junto con enfriamiento a  $0^{\circ}\text{C}$   
o más bajo para producir la cristalización de la acrilamida

25 Se puede ver que este proceso puede llevarse  
a cabo bien por cargas o en forma continua. El agua o el  
nitrilo sin reaccionar pueden evaporarse al vacío o por  
evaporación relámpago haciendo volver el nitrilo para re-  
ciclado o recuperación. El agua es preferiblemente dese-

30

1 chada ya que suele estar contaminada por impurezas orgánicas.

5 Empleado este proceso es posible producir fácilmente acrilamida seca que tiene muchos usos industriales, el más común de los cuales es la preparación de polímeros de acrilamida. Mucho de la acrilamida comercial hoy se produce como una solución acuosa al 50%. Si tales soluciones se transportan se deben pagar tasas por transporte de agua. Con este proceso es posible producir sustancialmente acrilamida seca que puede transportarse en grandes cantidades con un ahorro sustancial.

10 Traducción de las leyendas de los dibujos originales:

15 A: Rendimiento % de acrilamida en función de la relación de alimentación  $H_2O/ACN$ .

B: % Rendimiento Acam.

C: Relación molar  $H_2O/ACN$

20 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

25 1.- Un método de producción de acrilamida seca que comprende la reacción de acrilonitrilo con 0,3 a 1 mol de agua en presencia de un catalizador metálico de conversión de nitrilo bajo condiciones de presión y temperatura con las que al menos 30% en peso del nitrilo se convierte en acrilamida que se disuelve en la mezcla de agua nitrilo y al reducir después directamente la presión y/o la temperatura se forman cristales de acrilamida con ello y después se recuperan dichos cristales.

30 2.- El método de la reivindicación 1 en

1 el que al menos un 50% del nitrilo se convierte a acrilamida, la cantidad de la relación agua a acrilonitrilo está dentro del intervalo de 0,6 a 1 mol y el catalizador metálico de conversión de nitrilo es un catalizador de cobre  
5 Raney que contiene de aproximadamente 2 a 45% en peso de aluminio.

3.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN METODO DE PRODUCCION DE ACRILAMIDA SECA.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 28 septiembre 1.976

BERNARDO UNGRIA

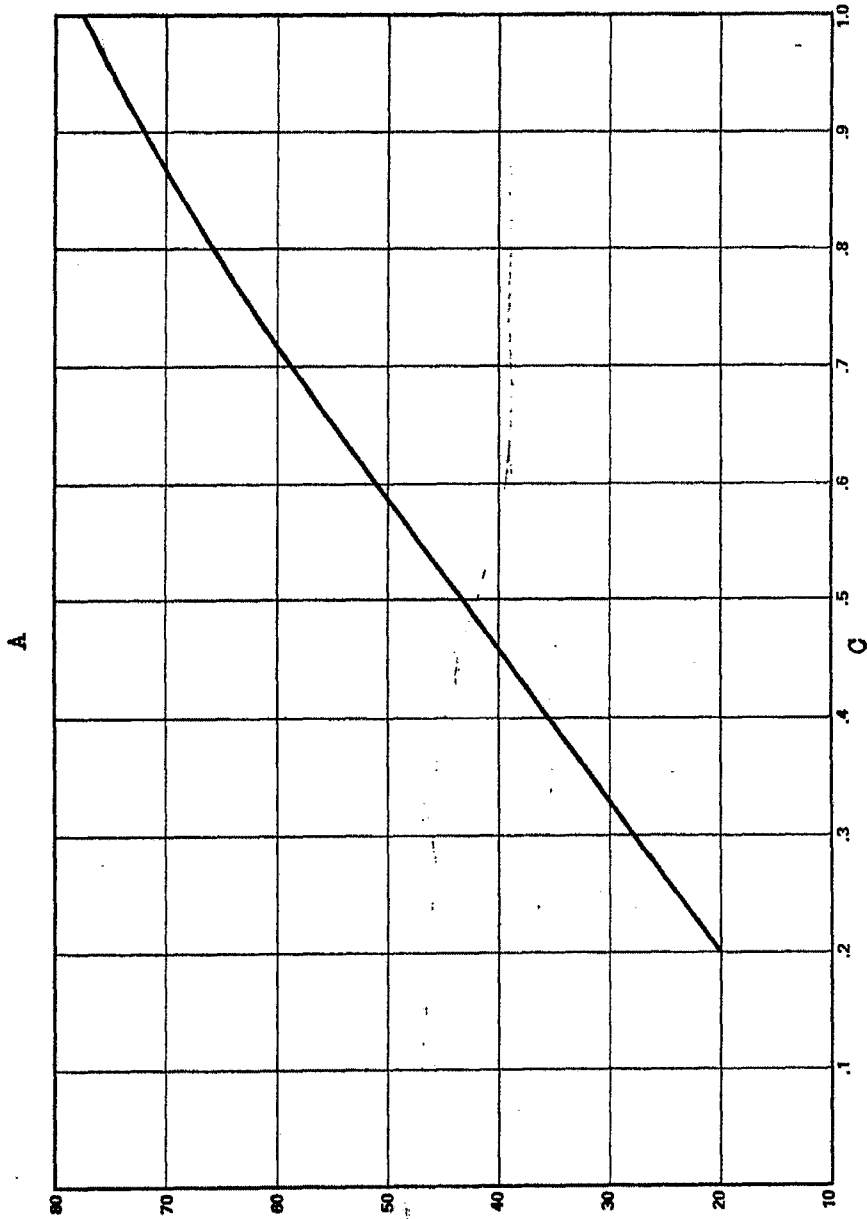
P.P.

15

20

25

30



P

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 28 septiembre 1.976  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.