

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 JUL. 1978



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES	11	NUMERO	A1
	21	466.042	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		16-1-1978	

PATENTE DE INVENCION

60	PRIORIDADES:	61	NUMERO	62	FECHA	63	PAIS
----	--------------	----	--------	----	-------	----	------

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			cofc		

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACRILAMIDA"	

71	SOLICITANTE (S)
UCP INC. (Case 1780)	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
Ten UCP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, EE.UU.	

72	INVENTOR (ES)
Michael Martan	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.966)	

jga

POOR
QUALITY

Esta invención se refiere a un método para la preparación de acrilamida. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para preparar acrilamida, en el que se hidroliza acrilonitrilo en presencia de catalizadores que contienen cobre que se han preparado de un cierto modo.

La acrilamida se usa en floculantes, agentes reforzantes del papel, y más recientemente como aditivo para recuperación de aceites terciarios. Por ejemplo, los floculantes de poliacrilamida causan una aglomeración y sedimentación más rápida que los floculantes inorgánicos convencionales, tales como sulfato ferroso o sulfato de aluminio. Por consiguiente, como la contaminación con aguas residuales industriales ha aumentado, la demanda de floculantes viscosos de poliacrilamida ha crecido también. Además de su uso como floculante, la poliacrilamida tiene también un mayor efecto mejorador de la resistencia en seco del papel que otros agentes reforzantes del papel, tales como el almidón o las resinas de urea-formaldehído. Por lo tanto, dado el uso creciente de la acrilamida en los campos antes citados, se ha hecho más importante desarrollar un método por el que puedan obtenerse rendimientos mejorados del producto deseado, sin tener la preocupación correspondiente de la eliminación de productos secundarios no deseados o de innecesarias operaciones de separación.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de acrilamida.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de acrilamida, usando catalizadores de cobre que se han preparado de una cierta

ta manera.

En un aspecto, una realización de esta invención reside en un procedimiento para la preparación de acrilamida, que comprende tratar acrilonitrilo con agua en presencia de un catalizador de cobre que se ha preparado volatilizan-
5 do cobre metálico, enfriando después los vapores de cobre en presencia de un disolvente orgánico, y calentando a temperatura ambiente, y recuperar la acrilamida resultante.

Una realización específica de esta invención se encuentra en un procedimiento de preparación de acrilamida que comprende tratar acrilonitrilo con agua a una temperatura en el intervalo de desde alrededor de 60°C a alrededor de 160°C, en presencia de un catalizador de cobre en el que cobre metálico se ha sometido a volatilización a una temperatura en el
10 intervalo de desde alrededor de 1000° a alrededor de 1500°C en vacío y después se ha enfriado en presencia de tetrahydrofurano, y después recuperar la acrilamida resultante.

Se encontrarán otros objetos y realizaciones en la siguiente descripción detallada de la presente invención.

El producto deseado se prepara, según el procedimiento de esta invención, tratando acrilonitrilo con agua en presencia de ciertas composiciones catalíticas que se preparan de un modo que más adelante se describe con más detalle. Empleando un catalizador que contiene cobre que se ha preparado según el procedimiento de esta invención, se obtendrá el
15 producto deseado con muy alta selectividad, siendo despreciable el tanto por ciento de subproductos tales como beta-hidroxipropionitrilo que resulta de la hidratación del enlace doble del acrilonitrilo. Además, el cobre actuará también como un excelente inhibidor para impedir la polimerización de la a
20
25
30

acrilamida, y además no experimentará una alta velocidad de envenenamiento, causado usualmente por la polimerización de acrilamida que tiene lugar durante la reacción. Otro factor que está presente en el catalizador preparado según el procedimiento de esta invención es la actividad relativamente alta. Esta alta actividad se ilustrará en los ejemplos anexos al final de la Memoria descriptiva, y contrasta con otros catalizadores que contienen cobre preparados de otros varios modos. Por ejemplo, y como se mostrará más adelante con más detalle, el cobre preparado por reducción de CuO en polvo con hidrógeno molecular mostró la actividad usual. El óxido de cobre en agujas o en polvo que se reduce con hidrógeno molecular y después se usa en forma de catalizador en lecho fijo en un depósito de reacción agitado, muestra igualmente una actividad muy baja. Contrariamente, un catalizador que se prepara vaporizando cobre en un aparato tal como el que se muestra en un artículo publicado en Accounts of Chemical Research, 8, 1975, por K.J. Klabunde, seguido de condensación del vapor sobre las paredes, que se han enfriado con nitrógeno líquido, y sobre las que también se condensa un disolvente del tipo que más adelante se describirá con mayor detalle, formará un complejo entre los átomos de metal y el disolvente, que es estable en forma de disolución a bajas temperaturas. Calentando la disolución a la temperatura ambiente, el complejo se descompone y el cobre resultante está presente en forma de metal en polvo finamente disperso, dependiendo el tamaño de las partículas del metal en polvo de la naturaleza del disolvente que se emplea en la separación del catalizador.

En la realización preferida de la invención, los disolventes que se emplean comprenden disolventes polares ta

les como éteres, aminas, alcoholes, etc. Algunos ejemplos específicos que pueden emplearse para formar el catalizador de la presente invención incluyen los éteres de alcohol, arilo y heterocíclicos tales como éter dimetílico, éter dietílico, éter dipropílico, éter difenílico, éter dibencílico, éter di-p-toluílico, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, dioxano, etc; alcohol-aminas y aminas aromáticas tales como, trietilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, anilina, anilinas sustituidas tales como las dimetil-anilinas isómeras, dietilanilinas, dipropilanilinas, piridina, alcohol-piridinas, nitrilos tales como acrilonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, etc; alcoholes, tanto alcohólicos como arílicos, tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico, alcohol bencílico, etc. Ha de entenderse que los disolventes polares antes citados son sólo representativos de la clase de compuestos que pueden emplearse, y que la presente invención no se limita necesariamente a ellos.

El procedimiento de esta invención, en el que el catalizador que se usa se prepara según el método descrito en el artículo antes citado en Accounts of Chemical Research, es decir vaporizando cobre metálico, y enfriando y condensando después los vapores en un disolvente, puede efectuarse tratando el acrilonitrilo con agua en presencia de dicho catalizador en un aparato apropiado, tal como un aparato de Fischer-Porter. El acrilonitrilo se hidroliza a temperaturas comprendidas entre alrededor de 60°C y alrededor de 160°C, durante un periodo de tiempo que puede variar de alrededor de 0,5 hasta alrededor de 10 horas de duración, o más. Aunque en la realización preferida de la invención la reacción se efectúa

a una presión de alrededor de 4,2 kilogramos por centímetro cuadrado, también se considera en el objeto de esta invención el que puedan emplearse presiones superatmosféricas que lleguen hasta alrededor de 100 atmósferas, proporcionándose la presión superatmosférica por introducción de un gas sustancialmente inerte, tal como nitrógeno, en la zona de reacción. Una vez completado el periodo de reacción, el producto líquido de reacción se separa del catalizador por decantación o filtración. Si hay dos fases o capas, la capa orgánica se separa de la capa acuosa y se recircula al reactor. La capa acuosa que contiene acrilonitrilo que no ha reaccionado y acrilamida se somete a destilación para separar el acrilonitrilo que no ha reaccionado, mientras que la disolución acuosa de acrilamida que queda puede usarse como tal o concentrarse en el grado deseado por evaporación del agua. En el caso de que la acrilamida cristalina constituya el producto deseado, puede obtenerse por evaporación completa de toda el agua que está presente.

Se considera también comprendido en el objeto de esta invención el que la acrilamida deseada pueda prepararse en una forma de operación continua. Cuando se emplea tal tipo de operación, el material de partida que comprende el acrilonitrilo se introduce continuamente en un recipiente de reacción que se mantiene en las condiciones de funcionamiento apropiadas de temperatura y presión, y que contendrá un catalizador que se ha preparado vaporizando cobre metálico y enfriando después el cobre vaporizado en presencia de un disolvente polar del tipo antes descrito con más detalle. También el agua se introducirá continuamente en la zona de reacción a través de una conducción separada, o, si se desea, puede mezclarse

con el acrilonitrilo antes de la entrada en dicho reactor, y la mezcla resultante introducirse en él en una sola corriente. Una vez finalizado el tiempo de permanencia, el efluente del reactor se descarga continuamente a través de un filtro y la capa acuosa se separa de la capa orgánica. La capa orgánica, si la hay presente, se separa y se recircula. El acrilonitrilo sin reaccionar se separa por destilación de la capa de agua, que se concentra hasta un punto en que contiene de 30 a 50% de acrilamida, que es un material vendible. Gracias a la alta selectividad de la reacción (es decir, el 100%) no se requiere operación alguna de purificación.

Los ejemplos siguientes se dan con fines de ilustración del procedimiento de esta invención, así como para comparar los catalizadores de la técnica anterior con el catalizador que aquí se describe. Ha de entenderse que estos ejemplos se dan sólo con fines de ilustración, y que la presente invención no se limita necesariamente a ellos.

EJEMPLO I

Para ilustrar la hidrólisis de acrilonitrilo a acrilamida usando un catalizador del tipo descrito en la técnica anterior, se preparó tal catalizador reduciendo 0,3 gramos de óxido de cobre en polvo con hidrógeno molecular, a una temperatura en el intervalo de 150° a 200°C en un aparato de presión Fischer-Porter. Una vez completada la reducción, se añadieron 7,2 gramos de acrilonitrilo y 21 gramos de agua al cobre rojo en polvo resultante bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción se efectuó a una temperatura de 120°C durante un periodo de 6 horas, al final del cual no se había formado cantidad detectable alguna de acrilamida.

El procedimiento descrito en el párrafo precedente

se repitió, con la excepción de que se usaron 4 gramos de un óxido de cobre en polvo reducido como catalizador, en lugar de los 0,3 gramos. Al cabo de 6 horas de tiempo de reacción a una temperatura de 120°C, un análisis por cromatografía de gas-líquido mostró que se había convertido el 20% del acrilonitrilo, comprendiendo el producto de conversión 97% de acrilamida y 3% de beta-hidroxipropionitrilo.

EJEMPLO II

Este ejemplo ilustra la inesperada actividad de un catalizador que se preparó vaporizando cobre sobre una pared a temperatura controlada de nitrógeno líquido en la que también se condensó también tetrahidrofurano. La disolución resultante comprendía un complejo de metal-disolvente que era estable a bajas temperaturas. Después de calentar el complejo a temperatura ambiente, se formó un precipitado negro y el tetrahidrofurano se separó en vacío. Después, 0,1 gramo del catalizador de cobre vaporizado se colocó en una atmósfera de nitrógeno en un aparato de Fischer-Porter provisto de un agitador magnético, juntamente con 21 cc de agua y 9 cc (7,2 g) de acrilonitrilo. La disolución se calentó a una temperatura de 120°C y se mantuvo en ella durante un período de 6 horas, y durante ese tiempo la presión en el reactor llegó a 4,9 kg/cm². Al final del período de tiempo de 6 horas, la disolución que se recuperó era transparente y en una sola fase, sedimentando al fondo de la disolución el cobre finamente dividido que resultó de la descomposición del complejo. La disolución se sometió después a análisis cromatográfico gaseoso, que mostró que había habido un 40% de conversión del acrilonitrilo en acrilamida, no detectándose en el análisis nada de beta-hidroxipropionitrilo.

Se observará, comparando los ejemplos anteriores, que empleando un catalizador que contiene cobre que se vaporizó y condensó con un disolvente para formar un complejo, la descomposición de dicho complejo proporcionando partículas de cobre finamente divididas dió como resultado una conversión de acrilonitrilo en acrilamida sustancialmente mayor que la que se obtuvo usando un catalizador de cobre convencional o de la técnica anterior. Además, la cantidad de catalizador que se usó en este ejemplo era considerablemente menor que la cantidad de catalizador usada en el ejemplo anterior.

EJEMPLO III

Se repitió el experimento descrito en el Ejemplo II empleando 0,2 gramos del catalizador de cobre vaporizado que se había preparado de un modo similar al descrito en los ejemplos anteriores. Después de calentar el acrilonitrilo en presencia de 0,2 gramos del catalizador durante un periodo de 6 horas a 120°C, la mezcla de reacción se centrifugó. El producto de reacción en una sola fase se sometió a análisis por cromatografía de gas-líquido, mostrando dicho análisis que había habido un 80% de conversión del acrilonitrilo en acrilamida, sin que se formase como subproducto ninguna cantidad detectable de beta-hidroxipropionitrilo.

Cuando el experimento se repitió usando 0,26 gramos de catalizador de cobre vaporizado, juntamente con 21 cc de agua y 9 cc de acrilonitrilo en condiciones idénticas de funcionamiento, un análisis por cromatografía de gas-líquido del producto de reacción mostró que había habido una conversión completa de acrilonitrilo en acrilamida.

EJEMPLO IV

En este ejemplo se preparó un catalizador de cobre vaporizando cobre metálico de modo similar al descrito en el Ejemplo II anterior, con la excepción de que se usó acrilonitrilo como disolvente en lugar del tetrahidrofurano. Después de recuperar el complejo de metal-disolvente, se calentó a temperatura ambiente, formándose una suspensión que contenía 0,25 gramos de cobre y 25 gramos de acrilonitrilo. Esta suspensión, juntamente con 75 gramos de agua, se colocó en un aparato de Fischer-Porter similar al descrito en el Ejemplo I anterior. La reacción se efectuó en una atmósfera de nitrógeno durante un período de 6 horas a 120°C. Al cabo de este tiempo, un análisis por cromatografía de gas-líquido mostró que el 36% del acrilonitrilo se había convertido en acrilamida.

15 EJEMPLO V

Para ilustrar la actividad continuada de un catalizador que se había preparado según el método antes descrito, se aisló el catalizador que se empleó en el Ejemplo II y se empleó de nuevo en un experimento similar al descrito en el Ejemplo II anterior. Después de un tiempo de reacción de 6 horas a 120°C usando 9 cc de acrilonitrilo y 21 cc de agua, el producto de reacción se sometió a un análisis por cromatografía de gas-líquido, que mostró que el 36% del acrilonitrilo se había convertido en acrilamida. Esto ilustra que el catalizador conservaba su actividad y por lo tanto puede emplearse de nuevo durante varios ciclos para convertir acrilonitrilo en acrilamida.

REIVINDICACIONES

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

1.ª. Un procedimiento para la preparación de acrilamida, que comprende tratar acrilonitrilo con agua en presencia de un catalizador de cobre que se prepara volatilizando cobre metálico, enfriando después los vapores de cobre en presencia de un disolvente orgánico y calentando a temperatura ambiente, en condiciones de hidrólisis, y recuperar la acrilamida resultante.

2.ª. Un procedimiento según la reivindicación 1.ª, en el que dichas condiciones de hidrólisis incluyen una temperatura en el intervalo de desde alrededor de 60°C a alrededor de 160°C.

3.ª. Un procedimiento según la reivindicación 1.ª, en el que dicho cobre se volatiliza a una temperatura en el intervalo de desde alrededor de 1000°C a alrededor de 1500°C en vacío.

4.ª. Un procedimiento según la reivindicación 1.ª, en el que dicho disolvente orgánico es un éter.

5.ª. Un procedimiento según la reivindicación 4.ª, en el que dicho éter es tetrahidrofurano.

6.ª. Un procedimiento según la reivindicación 4.ª, en el que dicho éter es tetrahidropirano.

7.ª. Un procedimiento según la reivindicación 1.ª, en el que dicho disolvente es acrilonitrilo.

8.ª. Un procedimiento según la reivindicación 4.ª, en el que dicho éter es dioxano.

9ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho catalizador de cobre está absorbido sobre un soporte sólido.

5 10ª. Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que dicho soporte es alúmina.

11ª. Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que dicho soporte es sílice.

12ª. Un procedimiento para la preparación de acrilamida.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16.FEB.1978

P.A.

15

Alberto de Elizaburu

Por Poder,

