

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 12008

⑤④ Procédé de purification d'une solution aqueuse d'acrylamide en vue de sa polymérisation.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 103/133, 102/08; C 08 F 120/56.

②② Date de dépôt..... 18 juin 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Japon, 18 juin 1980, n° 81384/1980.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 52 du 24-12-1981.

⑦① Déposant : Société dite : MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC., résidant au Japon.

⑦② Invention de : Shiro Asano, Kohei Shizuka, Yoshihiko Kambara, Junji Mikami, Hiroshi Kato et Tadatoshi Honda.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention est relative à un procédé de purification d'une solution aqueuse d'acrylamide obtenue par hydratation catalytique d'acrylonitrile à l'aide d'eau en présence d'un catalyseur à base de cuivre.

5 Dans le passé, on a utilisé l'acrylamide sous la forme de polymères d'acrylamide utilisables comme produits chimiques dans l'industrie du papier, comme agents de floculation, additifs de récupération des huiles, durcisseurs du sol, etc., et il était également largement
10 utilisé comme comonomère pour la préparation d'autres polymères. Au début, on préparait l'acrylamide par le procédé dit à l'acide sulfurique. Récemment, a été mis au point un procédé faisant appel à l'hydratation catalytique d'acrylonitrile en présence d'un catalyseur à base de cuivre, procédé qui a maintenant remplacé le procédé à l'acide sulfurique pour la production à l'échelle industrielle.

15 Les agents de floculation, constituant un des modes d'application précités de l'acrylamide, ont été récemment plus largement utilisés dans le traitement des eaux usées, etc.. et on a effectué des travaux considérables afin
20 d'améliorer leur qualité et leurs caractéristiques de performance. En particulier, la masse moléculaire des polymères d'acrylamide utilisés comme agents floculants, qui est dite contribuer directement à la performance des flocu-
25 lants, a eu tendance à devenir de plus en plus élevée et on cherche actuellement à obtenir des masses moléculaires supérieures à 10 millions, en particulier de 14 millions environ. Cela est très remarquable, du fait que les masses moléculaires que doivent présenter les polymères d'acrylamide pour d'autres usages ou d'autres polymères sont habituellement inférieures à 1.000.000. En outre, comme, lorsqu'ils sont utilisés comme agents floculants, les polymères d'acrylamide sont normalement utilisés sous la forme
30 forme d'une solution aqueuse, ils doivent se dissoudre rapidement dans l'eau sans abandonner une portion insoluble. De plus, du fait de la toxicité de l'acrylamide monomère, la teneur en monomère n'ayant pas réagi restant dans le

polymère doit être très basse, par exemple non supérieure à 0,2%. Toutefois, habituellement, ces conditions sont difficiles à remplir lorsqu'il s'agit en même temps d'accroître la masse moléculaire, et on a beaucoup recherché à
5 réaliser ces améliorations de façon simultanée.

Par "masses moléculaires" on veut désigner ici celles déterminées suivant le protocole d'essai décrit dans l'exemple 1 ci-après. Par "hydrosolubilité d'un polymère d'acrylamide" on veut désigner ici, principalement, celle
10 d'une poudre sèche ayant une teneur en eau non supérieure à 20% en poids, particulièrement d'environ 10% en poids, obtenue en séchant un polymère habituellement préparé en milieu aqueux.

De nombreuses suggestions ont été faites au sujet de la préparation de polymères d'acrylamide de masse moléculaire élevée ayant une bonne hydrosolubilité. Elles comportent, par exemple: l'addition de composés de type urée, de divers(es) amines, acides nitrilotris-carboxyliques, etc
15 comme inhibiteur d'insolubilisation avant, pendant ou après la réaction de polymérisation d'acrylamide; l'utilisation d'un système initiateur de polymérisation particulier, par exemple une combinaison d'un sel de cérium et d'acétylacétone ou une combinaison d'un composé azoïque soluble dans l'huile et d'une amine; et un procédé suivant
20 lequel le séchage d'un hydrogel obtenu par la réaction de polymérisation est effectué en utilisant simultanément une déshydratation extractrice à l'aide d'un solvant, ou le séchage est effectué en deux étapes, dans des conditions différentes.

Il a été reconnu que la solution au problème précité dépend non seulement du mode de production des polymères d'acrylamide, mais également, dans une large mesure, de la qualité de l'acrylamide. Par exemple, le brevet japonais ouvert à l'inspection publique n° 68118/1977 indique que
35 la teneur en acroléine de l'acrylonitrile de départ ne doit pas être supérieure à 1,5 ppm, et le brevet japonais ouvert à l'inspection publique n° 138585/1977 indique que

la teneur en acide 3,3',3"-nitrilotrispropionique de l'acrylamide doit être ajustée à une valeur égale ou inférieure à 0,1 ppm. C'est ainsi que même 1 ppm environ d'une impureté organique dans l'acrylamide ou dans l'acrylonitrile de départ est considérée comme étant toxique et nécessiterait un très haut degré de purification. Comme on le sait bien, l'acrylamide est un composé très réactif qui subit une réaction de polymérisation de type vinylique, une carbamoyl-éthylation, réaction impliquant le transfert d'hydrogène du groupe amide, etc.. Il s'ensuit qu'on risque de provoquer de telles réactions au cours de la purification, en engendrant de nouvelles impuretés.

De ce point de vue, la cristallisation à laquelle on a fait appel à ce jour pour la purification de l'acrylamide est un procédé précis et remarquable, mais ajoute fortement au coût de production. La raison en est que, lorsqu'on fait appel au procédé d'hydratation catalytique, il y a inévitablement formation d'acrylamide en solution aqueuse et qu'il est vendu sous cette forme, tandis que, d'autre part, les polymères d'acrylamide sont de façon très générale préparés par polymérisation en solution aqueuse, on par polymérisation en émulsion huile-dans-l'eau utilisant l'acrylamide sous la forme d'une solution aqueuse. De ce fait, l'inclusion d'une étape de cristallisation dans le procédé de préparation de l'acrylamide monomère est très inéconome.

On a proposé de nombreux procédés de purification de l'acrylamide obtenu par hydratation catalytique tandis qu'il est sous la forme d'une solution aqueuse. Ces procédés comprennent, par exemple: un procédé consistant à éliminer l'acrylonitrile n'ayant pas réagi, par distillation, en même temps qu'une partie de l'eau, dans des conditions faiblement basiques (brevet japonais n° 56914/1974); un procédé consistant à éliminer le cuivre en utilisant une résine échangeuse de cations particulière (brevet japonais n° 62929/1975); un procédé consistant à maintenir la solution d'acrylamide dans des conditions basiques tout en

injectant un gaz inerte dans la solution (brevet japonais n° 133318/1974); un procédé consistant à traiter la solution d'acrylamide par une résine échangeuse de cations fortement basique (brevet japonais n° 82011/1975); et un
5 procédé consistant à soumettre la solution d'acrylamide à un traitement à l'air et un traitement à l'aide d'une résine échangeuse de cations fortement acide, puis à un traitement à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique (brevet japonais n° 100418/1977).

10 La Demanderesse a minutieusement étudié ces procédés, isolément et en combinaisons, mais n'est pas parvenue à découvrir un procédé de purification de l'acrylamide convenant à la préparation du polymère d'acrylamide précité, ayant une masse moléculaire élevée. Lorsqu'on prépare un
15 produit pulvérulent sec de polymère d'acrylamide de masse moléculaire élevée en utilisant l'acrylamide purifié par les procédés précités, sa qualité, particulièrement son hydrosolubilité, est souvent insatisfaisante. En outre, lorsqu'on conserve l'acrylamide ci-dessus pendant un laps
20 de temps prolongé sous la forme d'une solution aqueuse, il se dégrade en cours de stockage, et les polymères préparés à partir de l'acrylamide stocké ont une hydrosolubilité réduite.

L'invention vise la préparation d'un procédé perfectionné de purification d'une solution aqueuse d'acrylamide
25 obtenue par hydratation catalytique d'acrylonitrile avec de l'eau, en présence d'un catalyseur à base de cuivre.

L'invention a pour buts:

- premièrement de fournir un acrylamide convenant à
30 la préparation de polymères d'acrylamide de masse moléculaire élevée ayant une masse moléculaire d'au moins 10 millions, notamment d'environ 14 millions, qui soient aisément hydrosolubles et ayant une teneur en monomère n'ayant pas réagi qui, par exemple, ne soit pas supérieure à 0,2%
35 en poids;

- deuxièmement: de fournir un procédé de purification d'une solution aqueuse d'acrylamide permettant d'obtenir

un produit purifié qui ne subit pas d'altération de sa qualité lorsqu'il est conservé pendant longtemps sous la forme d'une solution aqueuse avant d'être utilisé pour la préparation de polymères d'acrylamide.

5 On atteint les buts précités de l'invention en soumettant une solution aqueuse d'acrylamide brut obtenue par hydratation catalytique d'acrylonitrile à l'aide d'eau, en présence d'un catalyseur à base de cuivre, successivement à (a) un stade d'élimination par distillation de pratiquement
10 tout l'acrylonitrile n'ayant pas réagi; (b) un stade d'élimination de pratiquement tout le cuivre; (c) un stade consistant à laisser la solution aqueuse d'acrylamide en milieu basique; (d) un stade de traitement d'échange de cations; et (e) un stade de traitement à l'aide d'une résine échangeuse
15 de d'anions faiblement basique.

C'est de l'acrylonitrile obtenu par synthèse, par ammoxidation de propylène, qui est habituellement utilisé comme acrylonitrile de départ dans le procédé suivant l'invention. Toutefois, pour l'utiliser dans la synthèse d'un
20 acrylamide convenant à la préparation de polymères d'acrylamide ayant une masse moléculaire élevée, certaines restrictions sont imposées sur ses impuretés, comme on le sait déjà. En particulier, l'acrylonitrile utilisé dans le procédé suivant l'invention a, de préférence, une teneur en acroléine non supérieure à 1,5 ppm, une teneur en
25 hydroquinone non supérieure à 0,2 ppm, et une teneur en oxazole non supérieure à 25 ppm. L'acrylonitrile fourni aux fins d'utilisation industrielle contient habituellement environ 40 ppm de p-méthoxyphénol comme stabilisant.
30 On peut l'utiliser tel quel, ou après avoir réduit sa teneur en p-méthoxyphénol au-dessous de ce niveau.

Comme exemples du catalyseur à base de cuivre utilisé dans le procédé suivant l'invention on citra: (A) une
35 combinaison de cuivre sous la forme de fil de cuivre, de cuivre pulvérulent, etc.. et d'ions cuivre; (B) du cuivre réduit obtenu par réduction d'un composé de cuivre à l'aide d'un agent réducteur; (C) du cuivre décomposé, obtenu

par décomposition d'un composé de cuivre à la chaleur, etc. et (D) du cuivre Raney obtenu par lixiviation d'un alliage Raney de cuivre à l'aide d'un alcali; etc. Le cuivre réduit est obtenu, par exemple, (1) par un procédé consistant à réduire de l'oxyde de cuivre en phase gazeuse à l'aide d'hydrogène, d'oxyde de carbone ou d'ammoniac, (2) par un procédé consistant à réduire un sel ou hydroxyde de cuivre en solution aqueuse à l'aide de formaldéhyde, d'hydrazine ou de borohydrure de sodium, et (3) un procédé consistant à réduire un sel ou hydroxyde de cuivre en solution aqueuse à l'aide d'aluminium, de zinc ou de fer élémentaire. L'ingrédient catalytique principal des produits est considéré être du cuivre élémentaire. Le cuivre décomposé est obtenu, par exemple, (1) par un procédé de décomposition thermique, dans un alcali aqueux, d'hydroxyde de cuivre obtenu en traitant un composé de cuivre à l'aide d'hypophosphite de sodium, etc., (2) par un procédé consistant à faire subir une décomposition thermique à du formiate de cuivre ou de l'oxalate de cuivre, (3) par un procédé de décomposition thermique du cuivre obtenu sous forme d'amas décrit dans le brevet japonais n°108015/1974, et (4) par un procédé consistant à directement ajouter de l'acétylure de cuivre ou du nitrure de cuivre au système réactionnel d'hydratation de l'acrylonitrile. L'ingrédient catalytique principal des produits, y compris celui du procédé (4) est considéré être du cuivre élémentaire. On prépare le cuivre Raney, par exemple, (1) par un procédé consistant à pratiquement complètement lixivier un alliage cuivre-aluminium à l'aide d'hydroxyde de sodium, d'acide sulfurique, d'eau, d'une amine organique, etc.; et (2) par un procédé consistant à partiellement lixivier un alliage cuivre-aluminium à l'aide d'hydroxyde de sodium, d'acide sulfurique, d'eau, d'une amine organique, etc. en laissant une partie de l'aluminium avec le cuivre. L'ingrédient catalytique principal des produits est considéré être du cuivre élémentaire. Ces catalyseurs à base de cuivre peuvent être sur des supports ordinaires, et peuvent contenir

d'autres métaux que du cuivre, comme du chrome ou du molybdène. Il est souhaitable de maintenir le catalyseur à l'abri du contact avec de l'oxygène ou des gaz contenant de l'oxygène, avant, pendant et après utilisation, car
5 l'oxygène altère l'activité catalytique de ces catalyseurs et accroît les quantités de sous-produits comme l'éthylène cyanohydrine.

L'hydratation de l'acrylonitrile, suivant l'invention, est effectuée comme suit, en présence du catalyseur à base
10 de cuivre précité. On effectue la réaction en phase liquide, dans un lit catalytique fixe ou suspendu à l'aide d'une méthode dynamique ou discontinue. Le rapport pondéral acrylonitrile/eau utilisé dans la réaction d'hydratation n'est pratiquement pas limité. Il est préférable que le
15 rapport pondéral acrylonitrile/eau soit de 60/40 à 5/95 et, mieux, de 50/50 à 10/90. La température de la réaction d'hydratation est de préférence de 50 à 200°C et, mieux, de 70 à 150°C. La conversion de l'acrylonitrile est de préférence de 10 à 98% et, mieux, de 30 à 95%.

20 Dans les conditions précitées de rapport pondéral acrylonitrile/eau, de température de réaction et de conversion de l'acrylonitrile, l'acrylonitrile n'ayant pas réagi, l'eau n'ayant pas réagi et l'acrylamide résultant ne forment parfois pas une solution homogène. Pour éviter
25 cela, on peut ajouter de l'acrylamide ou autre cosolvant. On maintient l'intérieur du réacteur à une pression qui est la pression de vapeur dans les conditions précitées de température et de rapport des réactifs, avec ou sans addition de la pression d'un gaz inerte comme l'azote. Cette
30 pression est habituellement de 1 à 10 bars.

L'oxygène dissous contenu dans le catalyseur, l'acrylonitrile, l'eau, le solvant, etc.. à introduite dans le réacteur doit, de façon souhaitable, être éliminé complètement avant l'introduction de ces substances dans le ré-
35 acteur, car il accroît les quantités de sous-produits comme l'éthylène cyanohydrine. Pour la même raison, l'intérieur du réacteur est maintenu sous une atmosphère exempte

d'oxygène. La solution réactionnelle retirée du réacteur après la réaction d'hydratation est principalement constituée par l'acrylonitrile n'ayant pas réagi, l'eau n'ayant pas réagi, l'acrylamide et le co-solvant (éventuellement
5 utilisé) autre que l'acrylamide, et contient en outre des proportions mineures de sous-produits comme l'éthylène cyanohydrine et du cuivre.

Le but principal de l'utilisation de l'acrylamide obtenu par le procédé suivant l'invention est de préparer
10 des polymères d'acrylamide de masse moléculaire élevée à utiliser comme agents flocculants, etc.. Un procédé de préparation de ces polymères est brièvement décrit ci-dessous.

L'acrylamide est utilisé seul, ou en même temps qu'un
15 comonomère de type pour polymérisation vinylique. Comme exemples du comonomère on citera: l'acide acrylique et l'acide méthacrylique ainsi que leurs sels hydrosolubles; des esters alcoylaminoalcoyliques d'acides acrylique et méthacrylique, ou leurs dérivés d'ammonium quaternaire;
20 le N-(diméthylaminopropyl)méthacrylamide ou ses dérivés d'ammonium quaternaire; l'acétate de vinyle; et l'acrylonitrile. La proportion du comonomère est habituellement non supérieure à 100 moles, notamment pas supérieure à 50 moles, pour 100 moles d'acrylamide.

25 La polymérisation de l'acrylamide et du comonomère est effectuée par des procédés connus, par exemple par polymérisation en solution aqueuse et polymérisation en émulsion. Un mode opératoire général utilisé pour la polymérisation aqueuse - la plus utilisée - est décrit ci-dessous. Habituellement, la concentration totale d'acrylamide
30 et du comonomère dans la solution est de préférence de 5 à 60% en poids. Comme initiateur de polymérisation on utilise, par exemple: des peroxydes comme le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium, le peroxyde d'hydrogène et le peroxyde de benzoyle; des initiateurs de radicaux libres
35 de type azoïque comme l'azobisisobutyronitrile, le dichlorhydrate de 2,2'-azobis(2-amidinopropane), et le

4,4'-azobis(4-cyanovalérate de sodium); ainsi que des systèmes Redox composés des peroxydes précités et d'agents réducteurs comme le bisulfite de sodium, la triéthanolamine et le sulfate d'ammonium ferreux. Lorsque la concentration totale d'acrylamide et du comonomère est d'au moins 15% en poids et que le polymère résultant a une masse moléculaire aussi élevée que 10 millions au moins, il est difficile de régler la température de polymérisation par refroidissement, etc.. C'est pourquoi on effectue habituellement la polymérisation suivant un mode de polymérisation adiabatique. Dans ce cas, la température du système de polymérisation s'élève sous l'action de la chaleur de polymérisation, au fur et à mesure que la polymérisation se poursuit. Dans bien des cas, la température au début de la polymérisation est choisie à un niveau compris entre -5 et 40°C et, à la fin de la réaction, la température atteint une valeur pouvant être aussi élevée que 55 à 100°C, par exemple.

Pour porter la masse moléculaire à une valeur d'au moins 10 millions, particulièrement à une valeur aussi élevée que 14 millions environ, il faut faire preuve d'habileté technique en ce qui concerne la concentration totale d'acrylamide et du comonomère, le type et la concentration de l'initiateur de polymérisation, la température de réaction, etc.. Il faut faire preuve d'une habileté technique similaire pour ajuster la teneur en acrylamide n'ayant pas réagi à une faible valeur, par exemple non supérieure à 0,2%, et on fait notamment appel à un procédé suivant lequel on fait agir deux initiateurs de polymérisation, ou plus, dans des zones de température différentes.

La polymérisation précitée fournit un hydrogel qui est un gel caoutchouteux contenant pratiquement toute l'eau utilisée pour former la solution aqueuse d'acrylamide et du comonomère. Habituellement, on déshydrate l'hydrogel par extraction de l'eau, ou séchage à la chaleur, ou on broie ou pulvérise l'hydrogel ou le gel sec afin d'obtenir

un produit pulvérulent sec. Parfois, avant ou pendant ces traitements, le polymère d'acrylamide peut être modifié chimiquement, par exemple en malaxant l'hydrogel avec de l'hydroxyde de sodium et en chauffant le mélange afin de transformer une partie des groupes amide en groupes carboxyle.

Du fait de l'accroissement de la masse moléculaire, de la réduction de la teneur en monomères n'ayant pas réagi, et du séchage et de la pulvérisation du polymère ou, parfois, de la modification chimique du polymère par les modes opératoires précités, le polymère d'acrylamide devient souvent difficile à dissoudre dans l'eau et tend à perdre de sa valeur marchande en tant qu'agent flocculant. Afin de remédier à cet inconvénient, on fait appel, comme décrit ci-dessus, à un procédé consistant à ajouter un inhibiteur d'insolubilisation avant, pendant ou après la réaction de polymérisation; à un procédé consistant à utiliser un système initiateur de polymérisation particulier; à un procédé consistant à faire sécher l'hydrogel dans des conditions particulières; etc..

Le procédé de purification qui caractérise la présente invention sera maintenant décrit ci-dessous de façon plus particulière.

(a) Stade d'élimination par distillation de pratiquement tout l'acrylonitrile n'ayant pas réagi

La solution aqueuse d'acrylamide brut obtenue par hydratation catalytique d'acrylonitrile est principalement constituée par l'acrylonitrile n'ayant pas réagi, l'eau n'ayant pas réagi, l'acrylamide et le cosolvant (éventuellement utilisé) autre que l'acrylamide. Cette solution aqueuse est soumise à une opération d'évaporation ou de distillation, par un mode opératoire ordinaire ou spécialement conçu afin d'inhiber la polymérisation, etc.. et on recueille ainsi l'acrylonitrile n'ayant pas réagi ainsi qu'une partie de l'eau et on obtient une solution aqueuse concentrée d'acrylamide. Habituellement, l'acrylonitrile et l'eau récupérés sont réutilisés comme matières premières

dans la réaction d'hydratation. L'inclusion d'une quantité importante d'acrylonitrile dans la solution aqueuse résultante d'acrylamide est très nuisible à la qualité de l'acrylamide obtenu en ce qui concerne les autres stades de l'invention. Les recherches effectuées par la Demande-
5 resse ont mis en évidence que pratiquement tout l'acrylonitrile n'ayant pas réagi doit être éliminé par distillation, et que la proportion permise d'acrylonitrile résiduel ne doit pas être supérieure à 1000 ppm, de préférence
10 pas supérieure à 20 ppm, et tout particulièrement non supérieure à 10 ppm, par rapport à l'acrylamide.

La concentration de la solution aqueuse d'acrylamide obtenue dans ce stade est habituellement de 10 à 50% en poids. Si la concentration de la solution aqueuse d'acrylamide dépasse 60% en poids, le processus de polymérisation
15 de l'acrylamide présente des difficultés. Une concentration inférieure à 10% en poids ne provoque pas d'inconvénients immédiats, mais elle n'est pas souhaitable, car la solution aqueuse doit être concentrée pour pouvoir procéder
20 aux stades opératoires ultérieurs ou pour produire des polymères d'acrylamide d'une manière économique.

(b) Stade d'élimination de pratiquement tout le cuivre
(Traitement d'élimination du cuivre)

La solution aqueuse d'acrylamide obtenue par élimination d'acrylonitrile au stade (a) contient habituellement
25 de 10 à 1000 ppm (par rapport à l'acrylamide pur; il en sera de même ci-après) de cuivre. La forme du cuivre n'a pas été entièrement élucidée, mais le cuivre est considéré
30 comprendre un cuivre nonionique comme des particules colloïdales de cuivre élémentaire ainsi que des ions cuivre ou des ions cuivre complexes. Comme la présence d'une
quantité aussi importante de cuivre gêne le fonctionnement normal des stades de traitement ultérieurs et réduit la
qualité de la solution aqueuse d'acrylamide résultante, la
35 teneur en cuivre doit être réduite à une valeur de préférence non supérieure à 25%, mieux, non supérieure à 10 ppm
et, tout particulièrement, non supérieure à 1 ppm. Un pro-

10 cédé faisant appel à une résine échangeuse de cations et
un procédé faisant appel à une résine de type chélate sont
bien connus et remarquables pour éliminer le cuivre d'une
solution aqueuse d'acrylamide. Ces deux procédés sont éga-
5 lement utilisés dans la présente invention. Le cuivre non-
ionique, en tant que tel, ne peut être éliminé, ou est
difficile à éliminer par ces traitements d'élimination du
cuivre. Mais le cuivre nonionique peut aisément être éli-
miné s'il est rendu ionique par mise en contact avec de
10 l'oxygène gazeux, par exemple.

Diverses résines échangeuses de cations et résines de
type chélate connues sont utilisées. Comme résines échan-
geuses de cations, on peut utiliser à la fois des résines
échangeuses de cations fortement acides et des résines
15 échangeuses de cations faiblement acides; mais les premiè-
res sont plus faciles à utiliser. Ce peuvent être des ré-
sines gélifiées ou des résines poreuses. Comme exemples
particuliers on citera les produits appelés Amberlite IR
120B et IRC 50 (noms commerciaux pour des produits fournis
20 par la Société Rohm & Haas), Diaion SKIB PK 208 et WK 10
(noms commerciaux pour des produits fournis par Mitsubishi
Chemical Industries Ltd.) et Lewatit SP100, SP112 et CNP80
(noms commerciaux pour des produits fournis par Bayer AG).
Ces résines échangeuses de cations peuvent être sous la
25 forme d'un acide libre ou d'un sel comme le sel de sodium,
mais les résines échangeuses de cations de type acide libre
sont commodes à utiliser.

Les résines obtenues en introduisant divers groupes
formateurs de chélates dans un polymère styrène-divinyl
30 benzène, et diverses autres résines sont connues comme
résines de type chélate. Sont préférables celles obtenues
en introduisant des groupes formateurs de chélate dans un
polymère styrène/divinylbenzène. Comme exemples particu-
liers, on citera Diaion CR-10 (nom commercial pour un
35 produit de Mitsubishi Chemical Industries, Ltd) et Lewatit
TP-207 (nom commercial pour un produit de Bayer AG). Habi-
tuellement, ces résines de type chélate sont utilisées

sous forme de sel de sodium.

Lorsqu'on effectue le traitement d'élimination du cuivre, on utilise la résine échangeuse de cations, ou la résine de type chélate, sous forme de lit fixe, de lit mobile ou de lit suspendu, mais c'est le lit fixe qui convient le mieux. La concentration de la solution aqueuse d'acrylamide à soumettre au traitement d'élimination du cuivre est de préférence de 10 à 60% en poids, pour la même raison qu'au stade (a). La température du traitement d'élimination du cuivre est de préférence non supérieure à 40°C afin de maintenir la solution aqueuse d'acrylamide à l'état stable. En outre, comme une solution aqueuse d'acrylamide présente sa propre température de précipitation de l'acrylamide, suivant sa concentration, la température d'élimination du cuivre doit être supérieure à la température de précipitation de l'acrylamide. Le pH de la solution aqueuse d'acrylamide, avant le traitement, est de préférence de 2 à 10, et mieux de 3 à 9, afin de maintenir la stabilité de la solution aqueuse d'acrylamide, mais il est également limité par la gamme de pH préférable inhérente au type particulier de résine échangeuse de cations ou de résine de type chélate utilisée. La résine échangeuse de cations ou la résine de type chélate qui a, avec le temps, perdu son pouvoir d'éliminer le cuivre, est régénérée de façon classique à l'aide de produits chimiques, puis réutilisée.

(c) Stade consistant à laisser le résidu en milieu basique (traitement à l'aide d'une base)

On ajoute ensuite un composé basique à la solution aqueuse d'acrylamide obtenue par le traitement d'élimination du cuivre (b), afin de la rendre basique puis on laisse la solution dans une série de conditions déterminées.

Antérieurement à la présente invention, la Demanderesse a étudié le procédé décrit dans le brevet japonais n° 41847/1977, suivant lequel on purifie l'acrylamide en ajoutant de 0,1 à 1,5% en poids, par rapport à l'acrylamide,

d'une base minérale (autre que l'ammoniac) à une température pouvant atteindre 60°C, à une solution aqueuse d'acrylamide ayant une concentration pondérale de 15 à 60%, et en faisant passer un gaz inerte vis-à-vis de l'acrylamide dans le mélange, à une concentration en ions hydrogène (pH) de 12 à 13,7. Les études effectuées ont montré que bien que ce procédé soit efficace dans une certaine mesure, lorsque l'acrylamide résultant est utilisé pour préparer un polymère d'acrylamide ayant une masse moléculaire élevée suivant l'invention, le polymère résultant ne présente pas une hydrosolubilité suffisante. La Demanderesse a également étudié le procédé décrit dans le brevet japonais n° 28777/1977, similaire au procédé ci-dessus, visant la préparation d'une solution aqueuse concentrée d'acrylamide consistant à éliminer l'eau, par évaporation, d'une solution aqueuse diluée d'acrylamide à laquelle on ajoute au moins un composé choisi parmi les hydroxydes, carbonates et bicarbonates de métaux alcalins et les hydroxydes de métaux alcalino-terreux. Toutefois, la Demanderesse a découvert que ce procédé ne fournit pas d'acrylamide convenant à la préparation de polymères d'acrylamide ayant une masse moléculaire élevée.

C'est ainsi que la Demanderesse a découvert que les buts visés par l'invention ne peuvent être entièrement atteints qu'en effectuant une série de traitements suivant l'invention.

Comme exemples de composés basiques utilisables au stade (c) suivant l'invention, on citera des hydroxydes et carbonates de métaux alcalins, des hydroxydes de métaux alcalino-terreux, l'ammoniac et des amines organiques. L'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de calcium, le carbonate de sodium et le carbonate de potassium sont préférables.

La quantité de composé basique est choisie de façon que le pH de la solution, après son addition, soit de 11,5 à 14,0, de préférence de 12,0 à 13,5. Si le pH est inférieur à 11,5, l'effet du traitement n'est pas suffisant.

Si, d'autre part, le pH est supérieur à 14,0, l'acrylamide devient instable et provoque des réactions secondaires indésirables. Dans le procédé suivant l'invention, on laisse habituellement reposer la solution aqueuse d'acrylamide tout en maintenant le pH de la solution dans les limites précitées. Il est inutile de faire passer un gaz inerte comme l'oxygène ou l'air dans la solution, ou d'évaporer l'eau de la solution en chauffant, sauf lorsqu'on fait passer un gaz contenant de l'oxygène dans la solution, afin d'inhiber la polymérisation de l'acrylamide. Cette opération peut avoir pour inconvénient de faire baisser le pH et de rendre nécessaire l'introduction d'une quantité supplémentaire du composé basique. Cela réduit de façon indésirable les effets des deux traitements suivants: le traitement à l'aide d'une résine échangeuse de cations et le traitement à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique.

En d'autres termes, dans le procédé suivant l'invention, une petite quantité d'un gaz contenant de l'oxygène, capable d'inhiber la polymérisation de la solution aqueuse d'acrylamide, par exemple capable de maintenir pratiquement à saturation la concentration d'oxygène dissous dans la solution, peut être introduite suivant les besoins dans la solution aqueuse d'acrylamide. Toutefois, il n'est pas nécessaire d'effectuer le traitement à l'aide d'une base en injectant une quantité importante d'un gaz inerte comme l'air, en éliminant ainsi l'ammoniac engendré.

La concentration de la solution aqueuse d'acrylamide utilisé dans le traitement à l'aide d'une base est de préférence de 10 à 60% en poids, pour les mêmes raisons qu'au stade (a). La température du traitement à l'aide d'une base est de 70°C à 0°C, de préférence de 50°C à 5°C et, mieux, de 40 à 10°C, afin de maintenir la solution aqueuse d'acrylamide stable. Comme la solution aqueuse d'acrylamide a sa propre température de précipitation de l'acrylamide, fonction de sa concentration, la température du traitement à l'aide d'une base doit être supérieure à la température de

précipitation de l'acrylamide.

On peut effectuer le traitement à l'aide d'une méthode dynamique (à écoulement) ou discontinu. Pour la méthode dynamique on peut utiliser un récipient agitateur ordinaire. En
5 outre, on peut également utiliser un dispositif conçu de façon à inhiber un mélange en retour, par exemple un montage en série de deux récipients agitateurs, tubes, tours à remplissage, tours à plateaux, etc., ce mode opératoire étant préférable.

10 Pour la méthode dynamique, le temps de traitement varie suivant les conditions de pH, de température, et le type de l'appareil. D'une façon générale, le temps de traitement approprié est de 0,5 à 24 heures, de préférence de 0,5 à 10 heures. On peut choisir les conditions appropriées en effectuant le traitement pendant un laps de
15 temps plus court à un pH plus élevé et à une température plus élevée, ou pendant un laps de temps plus long à un pH plus bas et à une température plus basse. Il est bien entendu qu'on peut opérer pendant des laps de temps non
20 compris dans ces limites. Mais si le temps de traitement est trop court, l'effet du traitement est insuffisant. D'autre part, un temps de traitement trop long ne permet pas d'obtenir l'effet de traitement escompté, et peut provoquer des réactions secondaires indésirables.

25 Lorsqu'on opère en discontinu, on peut utiliser un récipient ordinaire. Tout comme lorsqu'on opère par la méthode dynamique, le temps de traitement est de préférence de 0,5 à 10 heures.

(d) Traitement d'échange de cations

30 La solution aqueuse d'acrylamide qui a été soumise au traitement à l'aide d'une base (c) est ensuite traitée à l'aide d'une résine échangeuse de cations.

On peut, pour cette opération, utiliser diverses résines échangeuses de cations connues. Ce peuvent être des
35 résines échangeuses de cations fortement acides, ou des résines échangeuses de cations faiblement acides. Ces résines échangeuses de cations peuvent être gélifiées ou poreuses

On peut utiliser des résines échangeuses de cations de type acide libre. Comme exemples particuliers de résines échangeuses de cations, on citera les produits connus sous les noms commerciaux de: Amberlite IR120B et IRC50 (Rohm & Haas Company), Diaion SKIB PK208 et WK10 (Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.) et Lewatit SP100, SP112 et CNP80 (Bayer AG).

On décrira maintenant le traitement d'échange de cations. On utilise la résine échangeuse de cations sous la forme d'un lit fixe, mobile ou suspendu, mais de préférence sous forme de lit fixe. La concentration de la solution aqueuse d'acrylamide, lors du traitement d'échange de cations, est de préférence de 10 à 60% en poids, pour la même raison qu'au stade (a). La température du traitement d'échange de cations est de préférence non supérieure à 40°C, afin de maintenir la solution aqueuse d'acrylamide sous une forme stable. Comme la solution aqueuse d'acrylamide présente sa propre température de précipitation de l'acrylamide, suivant sa concentration, la température du traitement d'échange de cations doit être supérieure à la température de précipitation de l'acrylamide. La vitesse du traitement dépend du type de la résine ainsi que de la concentration et de la température de la solution aqueuse d'acrylamide, mais, par exemple, lorsqu'on opère en lit fixe, la vitesse spatiale est de préférence de 1 à 20 heures⁻¹ et, mieux, de 2 à 10 heures⁻¹.

La résine échangeuse de cations dont le pouvoir échangeur a disparu avec le temps est régénérée à l'aide de produits chimiques, de façon classique, et réutilisée. Le moment où se situe cette perte de pouvoir échangeur peut être déterminé d'après la qualité de l'acrylamide finalement obtenu.

(e) Stade de traitement à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique

La solution aqueuse d'acrylamide qui a été soumise au traitement d'échange de cations au stade (d) est ensuite traitée à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faible-

ment basique. Parmi les procédés connus de purification de l'acrylamide, on citera un procédé consistant à le traiter à l'aide d'une résine échangeuse d'anions fortement basique. Lorsqu'on applique ce procédé à ce stade opératoire de la présente invention, on ne peut obtenir l'effet escompté.

Ce sont des résines obtenues en introduisant un groupe amino primaire, secondaire et/ou tertiaire dans un copolymère styrène/divinylbenzène qu'on utilise comme résines échangeuses d'anions faiblement basiques. Comme exemples représentatifs, on citera les produits connus sous les noms commerciaux de: Amberlite IRA93 (Rohm & Haas Company), Lewatit MP62 et MP64 (Bayer AG) et Diaion WA10 (Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.). Il est préférable d'utiliser ces résines sous forme d'amine libre plutôt que sous la forme d'un sel.

On peut effectuer le traitement à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique comme suit. On peut utiliser la résine échangeuse d'anions faiblement basique sous forme de lit fixe, de lit mobile ou de lit suspendu, mais le mieux, en pratique, est d'opérer en utilisant la résine sous forme de lit fixe. La concentration préférée de la solution aqueuse d'acrylamide à traiter est de 10 à 60% en poids, pour la même raison qu'au stade (a) ci-dessus. La température de traitement est de préférence non supérieure à 40°C, afin de maintenir la solution d'acrylamide sous une forme stable. Comme la solution aqueuse d'acrylamide a sa propre température de précipitation de l'acrylamide, qui est fonction de sa concentration, la température de traitement doit être supérieure à la température de précipitation de l'acrylamide. La vitesse du traitement varie suivant la concentration, la température, etc.. de la solution aqueuse d'acrylamide. Par exemple, lorsqu'on opère en lit fixe, la vitesse spatiale est de préférence de 0,5 à 10 heures⁻¹ et, mieux, de 1 à 5 heures⁻¹.

La résine échangeuse d'anions faiblement basique qui a perdu son pouvoir échangeur avec le temps, est régénérée à l'aide

de produits chimiques, de façon classique, et réutilisée. Le moment où se situe cette perte de pouvoir échangeur peut être déterminé d'après la qualité de l'acrylamide finalement obtenu.

5 Le procédé suivant l'invention est caractérisé par le fait que les stades de purification ci-dessus sont effectués dans l'ordre précité. Si on modifie l'ordre des opérations, on ne peut obtenir l'effet escompté, et les variations de cette séquence opératoire n'entrent pas dans
10 le cadre de l'invention. Il est bien entendu, toutefois, que d'autres stades de purification, par exemple un traitement à l'aide de carbone activé, ou faisant appel à une concentration, peuvent éventuellement incorporés dans le processus de purification suivant l'invention.

15 Les avantages réalisés par la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention sont les suivants:

(1) on obtient un acrylamide convenant à la préparation de polymères d'acrylamide de masse moléculaire élevée ayant une masse moléculaire d'au moins 10 millions, en
20 particulier de 14 millions environ, bien hydrosolubles et ayant une teneur en monomère n'ayant pas réagi aussi basse que 0,2% environ, en poids; et

(2) on obtient un acrylamide stable qui, lorsqu'on le conserve pendant longtemps, ne subit pas de dégradation de
25 qualité mais conserve l'excellente qualité précitée.

Si on modifie la séquence des cinq stades de purification constituant le procédé suivant l'invention, on ne peut obtenir ces avantages. Par exemple, si on effectue l'élimination de l'acrylonitrile après le traitement
30 d'échange de cations, l'acrylamide résultant ne donne pas de polymères d'acrylamide de masse moléculaire élevée. Si on effectue le traitement d'échange d'anions faiblement basique après le traitement d'élimination du cuivre, l'acrylamide résultant ne peut donner de polymères d'acrylamide
35 ayant une bonne hydrosolubilité. En outre, lorsqu'on effectue le traitement d'élimination du cuivre après le traitement à l'aide d'une base, l'élimination du cuivre devient

difficile, et les tentatives de polymérisation de l'acrylamide résultant ne sont pas couronnées de succès, laissant une proportion importante de monomère n'ayant pas réagi.

5 Les exemples et exemples comparatifs non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de la présente invention.

Exemple 1 et exemples comparatifs 1 à 8

Catalyseur pour la réaction d'hydratation:

10 Un alliage de cuivre Raney ayant une granulométrie inférieure à 177 microns est soumis à une lixiviation à l'aide d'hydroxyde de sodium, de la manière habituelle, et lavé afin d'obtenir un catalyseur à base de cuivre Raney. Au cours de la préparation et de l'utilisation ultérieure, le catalyseur est maintenu à l'abri de gaz contenant de
15 l'oxygène, comme l'air.

Réaction d'hydratation catalytique:

On introduit le catalyseur ci-dessus dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un agitateur et d'un séparateur du catalyseur incorporé, on introduit dans le réacteur de
20 l'acrylonitrile et de l'eau dont on a éliminé l'oxygène dissous, à l'aide d'azote gazeux, et on fait réagir. On agite la solution réactionnelle avec le catalyseur, obtenant ainsi une suspension. On fait passer la suspension dans le dispositif de séparation du catalyseur, et on la
25 retire du réacteur sous la forme d'une solution pratiquement exempte de catalyseur.

Traitement d'élimination de l'acrylonitrile:

On utilise un dispositif d'élimination de l'acrylonitrile constitué par une tour de rectification remplie
30 d'anneaux de Raschig et d'un évaporateur communiquant directement avec sa partie inférieure. La solution résultant de la réaction d'hydratation catalytique est introduite à la partie supérieure de la tour de rectification et traitée à une pression de 100 mm de Hg. Cela a pour résultat
35 d'éliminer par distillation pratiquement tout l'acrylonitrile n'ayant pas réagi ainsi qu'une partie de l'eau n'ayant pas réagi, et on recueille une solution aqueuse d'acrylamide

ayant une concentration pondérale de 50% environ. Cette solution contient 10 ppm d'acrylonitrile et 350 ppm de cuivre, tous deux par rapport à l'acrylamide (il en ira de même ci-après) et a un pH de 6,5 environ.

5 Traitement d'élimination du cuivre:

Dans une colonne tubulaire en verre ayant un diamètre interne de 20 mm on introduit 150 ml d'Amberlite IR-120B (nom commercial d'une résine échangeuse de cations fortement acide fournie par Rohm & Haas Company), sous forme
10 acide libre. La solution résultant de l'opération d'élimination de l'acrylonitrile est introduite dans la colonne à raison de 800 ml/heure à température ambiante. La solution résultante a une teneur en cuivre de 0,01 ppm et un pH de 3,8. On poursuit ce traitement d'élimination du
15 cuivre pendant 24 heures.

Traitement à l'aide d'une base:

On introduit en continu une petite quantité d'hydroxyde de sodium dans la solution aqueuse d'acrylamide s'écoulant hors du dispositif d'élimination du cuivre,
20 afin d'amener le pH de la solution à 12,8 environ. On introduit la solution à l'extrémité inférieure d'une colonne ayant un diamètre interne de 37 mm et de 3 m de long, remplie d'anneaux de Raschig, et on la retire à l'extrémité supérieure. On poursuit ce traitement pendant 24 heures
25 tout en réglant le débit de la solution à environ 800 ml/heure et la température de la colonne à 20°C environ.

Traitement d'échange de cations:

Dans une colonne tubulaire en verre ayant un diamètre interne de 20 mm on introduit 200 ml de Lewatit SP112 (nom
30 commercial d'une résine échangeuse de cations fortement acide fournie par Bayer AG) sous forme acide libre, et on relie la colonne directement à la colonne utilisée pour le traitement à l'aide d'une base. La solution ayant subi le traitement à l'aide d'une base est introduite dans cette
35 colonne au même débit, et on poursuit le traitement d'échange de cations pendant 24 heures à 20°C environ.

Traitement à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique:

5 Dans une colonne tubulaire en verre ayant un diamètre interne de 20 mm on introduit 200 ml de Lewatit MP-62 (nom commercial d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique fournie par Bayer AG) sous forme de base libre. On fait directement communiquer la colonne avec la colonne de traitement d'échange de cations, et on fait passer dans cette colonne, au même débit, la solution aqueuse d'acrylamide qui a été soumise au traitement d'échange de cations. 10 On poursuit également ce traitement pendant 24 heures à 20°C.

Ajustement du pH:

15 Comme la solution résultant du traitement à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique est légèrement basique ou légèrement acide, on ajoute de l'acide sulfurique ou de l'hydroxyde de sodium afin d'amener le pH de la solution à une valeur de 7,0 environ.

Test au stockage de la solution aqueuse d'acrylamide:

20 La solution obtenue après avoir ajusté le pH est immédiatement utilisée dans le test suivant ou bien en partie dans un flacon en polyéthylène et on la conserve à 40°C pendant un mois, après quoi on l'utilise dans le test suivant.

25 Préparation d'un polymère d'acrylamide:

En utilisant la solution aqueuse d'acrylamide résultant du processus de purification précité, on prépare un polymère d'acrylamide en opérant comme suit. On ajoute de l'eau à la solution aqueuse d'acrylamide afin d'ajuster sa concentration à 20% en poids. On introduit 500 g de la solution d'acrylamide résultante dans un récipient en polyéthylène de 1 litre et, tout en le maintenant à 18°C, on fait passer de l'azote gazeux afin d'éliminer l'oxygène dissous dans la solution. Immédiatement après, on place le 35 récipient en polyéthylène dans un bloc conservant la chaleur, en mousse de styrène. Puis on introduit, dans l'ordre, 200×10^{-6} mpm (rapport molaire par rapport à l'acrylamide)

de 4,4'-azobis(4-cyanovalérate de sodium), 200×10^{-6} mpm
de diméthylaminopropionitrile et 80×10^{-6} mpm de persul-
fate d'ammonium, chacun de ces composés étant dissous dans
5 dans la solution contenue dans le récipient en polyéthylène.
L'oxygène dissous a préalablement été éliminé de ces
réactifs en faisant passer de l'azote gazeux et avant,
pendant et également après l'introduction de ces réactifs,
10 on fait passer une petite quantité d'azote gazeux dans le
récipient en polyéthylène afin d'empêcher l'inclusion
d'oxygène gazeux. Au bout d'une période d'induction de
plusieurs minutes suivant l'introduction de ces réactifs,
on note une élévation de la température à l'intérieur du
15 récipient en polyéthylène et, pour cette raison, on inter-
rompt l'introduction d'azote gazeux. Au bout de 100 minu-
tes environ, lorsque la température a atteint une valeur
maximale de 70°C environ, on retire le flacon en polyéthylène
du bloc conservateur de la chaleur, on le plonge pen-
dant 2 heures dans de l'eau à 97°C , puis on refroidit en
20 le plongeant dans de l'eau froide. On obtient ainsi un
hydrogel de polymère d'acrylamide qu'on divise en petits
morceaux, hache à l'aide d'un hachoir, sèche à l'air chaud
à 100°C pendant 2 heures, et pulvérise pendant 3 minutes
dans un pulvérisateur haute vitesse de type à lame rotative,
25 obtenant ainsi un polymère d'acrylamide se présentant sous
la forme d'une poudre sèche. On passe le polymère pulvéru-
lent sur un tamis afin de recueillir des particules de 500
à 350 microns qu'on utilise comme échantillon de polymère
dans les tests ultérieurs. (La teneur en eau des échantil-
30 lons de polymère obtenus dans cet exemple et les exemples
suivants, déterminée en réduction de proportion après une
nuit de séchage à l'air chaud à 125°C , est de 10% environ).

Protocoles d'essais du polymère d'acrylamide:

35 On mesure l'hydrosolubilité, la masse moléculaire, la
viscosité standard et la teneur en acrylamide n'ayant
pas réagi de l'échantillon de polymère par les modes opé-
ratoires suivants:

Hydrosolubilité

On introduit 600 ml d'eau dans un bécher d'un litre et, tout en agitant à l'aide d'une ailette d'agitation ayant une configuration particulière, on ajoute 0,66 g (teneur en produit pur: 0,60 g environ) de l'échantillon de polymère. On agite le mélange à 200 tours/minute pendant 2 heures. On filtre la solution résultante sur un tamis métallique à mailles de 104 microns d'ouverture, et on détermine l'hydrosolubilité du polymère d'après la quantité de substance insoluble et la filtrabilité de la solution, en notant les résultats comme suit:

- : dissolution totale ou presque totale
 Δ : il reste une partie insoluble qu'on peut toutefois séparer par filtration
 x : le passage de la solution à travers le tamis métallique est si lent qu'il est virtuellement impossible de séparer la partie insoluble par filtration.

Masse moléculaire:

On prépare des solutions aqueuses du polymère d'acrylamide, ayant des concentrations différentes, à partir du filtrat résultant du test d'hydrosolubilité. On additionne les solutions aqueuses de nitrate de sodium ayant une concentration correspondant à 1M, et on mesure la viscosité intrinsèque à l'aide d'un viscosimètre de type capillaire.

On calcule la masse moléculaire d'après l'équation:

$$\text{Viscosité intrinsèque} = 3,73 \times 10^{-4} (\text{masse moléculaire moyenne en poids})^{0,66}$$

"Reports on Progress in Polymer Physics in Japan", 20 5(1977) exprime des doutes concernant l'application de l'équation ci-dessus à des polymères d'acrylamide ayant une masse moléculaire d'au moins 10 millions. Toutefois, comme cette équation est largement utilisée, la Demanderesse s'en est également servie.

Viscosité standard

Le filtrat résultant du test d'hydrosolubilité précité est une solution aqueuse du polymère à 0,1% en poids lorsque l'hydrosolubilité du polymère est bonne. On additionne

la solution aqueuse ci-dessus de chlorure de sodium, en une concentration correspondant à 1M, et on mesure sa viscosité (viscosité standard) à l'aide d'un viscosimètre de type BL muni d'un adaptateur BL à 25°C, la vitesse de rotation du rotor étant fixée à 60 tours/minute. Comme la viscosité standard obtenue par ce mode opératoire est couramment utilisée comme valeur en corrélation avec la masse moléculaire, on l'utilise également dans les exemples décrits ici.

10 Teneur en acrylamide n'ayant pas réagi

On additionne l'échantillon de polymère de méthanol contenant 20% en poids d'eau, et on secoue le mélange pendant une nuit. On soumet l'extrait à une chromatographie gazeuse afin de déterminer la teneur en acrylamide n'ayant pas réagi.

15 Résultats des tests effectués sur le polymère d'acrylamide

Le tableau 1 ci-après résume les résultats des tests effectués sur le polymère d'acrylamide finalement obtenu par le mode opératoire précité.

20 Les exemples comparatifs, dont les résultats sont également rapportés au tableau 1, sont effectués comme suit:

Exemple comparatif 1

On opère comme décrit à l'exemple 1, à cela près que, dans le traitement d'élimination de l'acrylonitrile, on diminue de moitié la quantité d'anneaux de Raschig utilisés pour remplir la colonne, et qu'on ajuste la teneur en acrylonitrile de la solution aqueuse d'acrylamide à 900ppm.

Exemple comparatif 2

30 On opère comme décrit à l'exemple 1, mais sans effectuer le traitement d'élimination du cuivre.

Exemple comparatif 3

On opère comme décrit à l'exemple 1, mais sans effectuer le traitement à l'aide d'une base.

Exemple comparatif 4

35 On opère comme décrit à l'exemple 1, mais en n'effectuant pas le traitement d'échange de cations.

Exemple comparatif 5

On opère comme décrit à l'exemple 1, mais en n'effectuant pas le traitement à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique.

5 Exemple comparatif 6

On opère comme décrit à l'exemple 1, mais en n'effectuant pas les traitements à l'aide d'une résine échangeuse de cations ni à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique.

10 Exemple comparatif 7

On opère comme décrit à l'exemple 1, mais en n'effectuant ni le traitement à l'aide d'une base ni le traitement d'échange de cations.

Exemple comparatif 8

15 On opère comme décrit à l'exemple 1, mais en n'effectuant ni le traitement à l'aide d'une base, ni le traitement d'échange de cations, ni le traitement à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique.

Exemple 2 et exemple comparatif 9

20 On porte à 50°C une solution aqueuse de sulfate cuivrique et on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse d'hypophosphite de sodium. Après avoir laissé le mélange reposer pendant un moment, on ajoute une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium afin de préparer un catalyseur à
25 base de cuivre. On utilise le catalyseur résultant à la place du cuivre Raney de l'exemple 1, et on effectue respectivement les mêmes tests qu'à l'exemple 1 et l'exemple comparatif 8. Les résultats obtenus sont également rapportés au tableau 1.

30 Exemple 3 et exemple comparatif 10

On introduit de l'oxyde de cuivre sous forme de petits granules dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable et on le réduit à l'aide d'un mélange gazeux d'hydrogène et d'azote à 200°C environ, afin d'obtenir du cuivre réduit. A l'aide de ce catalyseur, on
35 effectue la même réaction d'hydratation catalytique qu'à l'exemple 1, ainsi que, respectivement, les mêmes tests qu'à l'exemple 1 et l'exemple comparatif 8. Les résultats sont également rapportés au tableau 1.

Tableau 1

Essai No.	Ex.1	CEX.1	CEX.2	CEX.3	CEX.4	CEX.5	CEX.6	CEX.7	CEX.8	Ex.2	CEX.9	Ex.3	CEX.10
	Nickel Raney												
Catalyseur à base de cuivre utilisé	10	900	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Acrylonitrile résiduel (ppm)	○	○	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Traitement d'élimination du cuivre	○	○	○	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Traitement à l'aide d'une base	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Traitement d'échange de cations	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Traitement d'échange d'anions faiblement basique	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Résultats des essais													
Sans stockage													
Hydrosolubilité	○	○	△	△	X	△	X	△	X	○	X	○	X
Viscosité standard 10 ⁻³ Pa.s	6,0	5,0	5,8	5,9	-	6,0	-	5,9	-	6,0	-	5,9	-
Au bout d'un mois à 40°C													
Hydrosolubilité	○	○	X	X	X	△	X	X	X	○	X	○	X
Viscosité standard 10 ⁻³ Pa.s	6,0	5,1	-	-	-	5,8	-	-	-	5,9	-	6,0	-

(*) Ex.: Exemple, CEx.: Exemple comparatif.

Au tableau 1:

(1) Dans la colonne des traitements, le symbole \bigcirc indique que le traitement indiqué a été effectué et le symbole - indique que le traitement indiqué n'a pas été effectué.

5

(2) Dans tous les essais, la teneur en acrylamide n'ayant pas réagi du polymère est inférieure à 0,1%.

(3) Dans l'exemple 1, le polymère a une masse moléculaire de 15 millions environ, à la fois sans stockage et après stockage.

10

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification d'une solution aqueuse brute d'acrylamide obtenue par hydratation catalytique d'acrylonitrile en présence d'un catalyseur à base de cuivre, caractérisé en ce qu'on soumet la solution aqueuse brute d'acrylamide, dans cet ordre, à: (a) une élimination par distillation de pratiquement tout l'acrylonitrile n'ayant pas réagi; (b) un traitement d'élimination de pratiquement tout le cuivre contenu dans la solution; (c) un stade consistant à laisser la solution aqueuse d'acrylamide en milieu basique; (d) un traitement d'échange de cations de la solution aqueuse d'acrylamide; et (e) un traitement de la solution à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en acrylamide de la solution aqueuse brute d'acrylamide est de 10 à 60% en poids.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la proportion d'acrylonitrile résiduel dans la solution aqueuse d'acrylamide n'est pas supérieure à 20 ppm.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la proportion de cuivre résiduel dans la solution aqueuse d'acrylamide n'est pas supérieure à 25 ppm.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la proportion de cuivre résiduel dans la solution aqueuse d'acrylamide n'est pas supérieure à 1 ppm.

6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'au stade (c) on ajoute un composé basique à la solution aqueuse d'acrylamide afin d'amener le pH de la solution à une valeur de 11,5 à 14,0, et on laisse la solution reposer à ce pH.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce qu'on laisse reposer la solution à une température de 40 à 10°C pendant un laps de temps de 0,5 à 24 heures.

8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement d'échange de cations à l'aide d'une résine échangeuse de cations fortement acide,

sous forme H.

9. Procédé perfectionné de préparation d'un polymère d'acrylamide, caractérisé en ce qu'on polymérise un acrylamide purifié par un procédé suivant la revendication 1.

5 10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'on effectue la polymérisation en présence d'un peroxyde et d'un initiateur de radicaux libres de type azoïque.

10 11. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur à base de cuivre est du cuivre Raney ou du cuivre réduit.