

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑲

**N° 80 19783**

---

⑤④ Procédé pour la purification de solutions aqueuses d'acrylamide.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 C 103/133.

②② Date de dépôt..... 12 septembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Japon, 13 septembre 1979, n° 116776/79 et 28 janvier 1980,  
n° 7726/80.

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 2-10-1981.

---

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

⑦② Invention de : Hiroshi Itoh, Tadatoshi Honda, Jun Saitoh et Takatoshi Mitsuishi.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Plasseraud,  
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

Procédé pour la purification de solutions  
aqueuses d'acrylamide.

La présente invention se rapporte à un procédé perfectionné pour purifier des solutions aqueuses d'acrylamide obtenu par hydratation catalytique de l'acrylonitrile au moyen d'eau en présence d'un catalyseur contenant du cuivre. Elle concerne plus précisément un procédé pour préparer des solutions aqueuses d'acrylamide elles-mêmes utilisables comme matières premières de la préparation d'agents flocculants à haut poids moléculaire.

L'acrylamide est un produit de départ intéressant de la préparation de polymère possédant des applications variées, par exemple en tant qu'agent renforçant pour les papiers et agents flocculants à haut poids moléculaire. La préparation de l'acrylamide est maintenant relativement simple, car le procédé classique à l'acide sulfurique a été remplacé par l'hydratation catalytique de l'acrylonitrile en présence d'un catalyseur constitué principalement de cuivre métallique. Dans ce dernier procédé, l'acrylamide est obtenu en solution aqueuse et peut avantageusement être envoyé directement dans l'appareillage de polymérisation. Toutefois, lorsque les solutions aqueuses d'acrylamide obtenues à l'hydratation sont soumises immédiatement à la polymérisation, on n'obtient pas des polymères d'acrylamide possédant une haute efficacité en tant qu'agents flocculants et qui soient bien solubles. Et même, dans les cas extrêmes, la réaction de polymérisation elle-même ne progresse pas.

Ces phénomènes sont probablement dûs aux impuretés variées présentes en proportion mineure dans la solution aqueuse d'acrylamide et qui proviennent de l'opération de préparation de ladite solution, et affectent la réaction de polymérisation. Parmi ces impuretés, il y a de l'acrylonitrile non converti, des ions métalliques, par exemple des ions cuivre provenant du catalyseur, les impuretés contenues dans l'acrylonitrile de départ et les produits secondaires tels que les acides organiques. Parmi ces

impuretés, l'acrylonitrile non converti peut facilement être éliminé par des techniques classiques telles que la distillation. De même, les ions métalliques tels que les ions cuivre peuvent être éliminés facilement par traitement à l'aide d'une résine échangeuse de cations. Toutefois, même après distillation de l'acrylonitrile non converti et après le traitement par la résine échangeuse de cations, la solution aqueuse d'acrylamide ne constitue pas un produit de départ satisfaisant de la préparation d'un agent flocculant à haut poids moléculaire présentant une haute efficacité et bien soluble dans l'eau ; toutefois, le produit peut être utilisé avec satisfaction comme agent renforçant des papiers.

En effet, pour le renforcement du papier, on peut utiliser des polymères d'acrylamide à poids moléculaire relativement bas, et par exemple de l'ordre de plusieurs centaines de milliers. Pour l'utilisation en tant qu'agent flocculant à haut poids moléculaire, il faut normalement atteindre des poids moléculaires de plusieurs millions. Récemment, on a préparé industriellement à cet effet des polymères d'acrylamide à poids moléculaire encore plus élevé, et par exemple supérieur à dix millions. D'autre part, compte tenu de la variété et de la complexité croissantes des eaux résiduaires industrielles, on a préparé des types variés d'agents flocculants à haut poids moléculaire, c'est-à-dire que non seulement on a augmenté considérablement les poids moléculaires, mais on a conféré à certains de ces produits des propriétés anioniques par hydrolyse des groupes amide des polymères et pour d'autres produits, on a introduit des monomères autres que l'acrylamide, par copolymérisation.

Compte tenu de cette variété croissante et de l'efficacité accrue des agents flocculants à haut poids moléculaire, on exige également de l'acrylamide de départ une meilleure qualité, et les très petites proportions d'impuretés tolérées antérieurement doivent maintenant être éliminées.

Parmi les moyens permettant d'éliminer des impu-

retés des solutions aqueuses d'acrylamide préparées par le procédé classique à l'acide sulfurique, un premier traitement par des résines échangeuses de cations, puis un traitement par des résines échangeuses d'anions, a été  
5 proposé dans J. Appl. Chem. of U.S.S.R., vol. 41, page 820 (1968). Dans le cas également des solutions aqueuses d'acrylamide obtenues par hydratation catalytique, on a proposé dans la demande de brevet japonais publiée sous le n° 82011/75 un procédé de purification par traitement  
10 à l'aide d'une résine échangeuse d'anions, fortement basique, sous la forme OH ou sous la forme sel d'acide faible. On a également proposé, dans la demande de brevet japonais publiée sous le n° 83323/75, de traiter ces solutions par un lit mélangé constitué d'une résine échangeuse de cations et d'une résine échangeuse d'anions.  
15

Dans les demandes de brevets japonais publiées sous les n° 66618/79, 73727/79 et 74890/79, par exemple, on indique que des traitements par des résines échangeuses d'ions ordinaires sont incapables d'éliminer certaines impuretés, selon leurs structures. Pour remédier à  
20 cet inconvénient, on propose dans les demandes de brevets japonais en question d'ajouter respectivement de l'ammoniaque, de l'urée ou un composé analogue dans le mélange de réaction d'hydratation catalytique, d'ajouter  
25 dans le même mélange un composé phénolique substitué en meta, ou de faire appel à un mode opératoire particulier de polymérisation.

Les recherches de la demanderesse ont également prouvé que les solutions aqueuses d'acrylamide traitées  
30 par une résine échangeuse d'anions fortement basique sous la forme OH ou par une résine échangeuse d'anions fortement basique sous la forme sel d'acide faible ne polymérisaient pas dans certaines conditions ou bien, lorsqu'elles polymérisaient, donnaient des produits qui ne pouvaient  
35 pas servir de matières premières pour la préparation d'agents flocculants à haut poids moléculaire à haute efficacité et bien solubles dans l'eau. Ces phénomènes peuvent être dûs à un certain nombre de causes. Les études de la

demanderesse ont montré que les monomères vinyliques bifonctionnels comme le méthylène-bis-acrylamide, qui sont présents à l'état d'impuretés dans l'acrylamide, étaient incorporés dans la chaîne polymère du polyacrylamide au cours de la réaction de polymérisation, conduisant alors à un polymère à structure ramifiée et non à chaîne droite. Un tel polymère ramifié est moins efficace que le polymère à chaîne droite comme agent flocculant à haut poids moléculaire. Par suite, il faut l'ajouter en quantités accrues aux eaux résiduaires à traiter. En outre, on n'améliore pas suffisamment la clarté des eaux résiduaires traitées. De sorte que l'agent flocculant ne permet pas de parvenir à des résultats satisfaisants. Si, dans le but de diminuer les quantités ajoutées aux eaux résiduaires, on veut accroître le poids moléculaire du polymère d'acrylamide, on obtient avec un polymère présentant une structure ramifiée un produit peu soluble et qui ne peut plus agir en tant que flocculant.

L'invention concerne en premier lieu un procédé pour purifier les solutions aqueuses d'acrylamide obtenues par hydratation catalytique de l'acrylonitrile en présence d'un catalyseur contenant du cuivre, jusqu'à une pureté permettant l'utilisation en tant que matière première de la préparation de polyacrylamides.

Par ailleurs, les solutions aqueuses d'acrylamide purifiées conformément à l'invention peuvent être utilisées comme produit de départ pour la préparation d'agents flocculants à haut poids moléculaire possédant une haute efficacité et bien solubles dans l'eau.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

Ces buts et avantages ont été atteints conformément à l'invention en faisant passer la solution aqueuse d'acrylamide obtenue par hydratation catalytique de l'acrylonitrile en présence d'un catalyseur contenant du cuivre, d'abord sur une couche de résine échangeuse d'anions fortement basique sous la forme OH, puis sur une couche de résine échangeuse de cations sous la forme H.

Sur une solution purifiée conformément à l'invention, la polymérisation se déroule sans incident dans des conditions dans lesquelles le produit obtenu par le traitement classique de purification, c'est-à-dire le  
5 traitement par une résine échangeuse d'anions fortement basique sous la forme OH seule, ne polymérise pas. En outre, on peut obtenir facilement des solutions aqueuses d'acrylamide de haute qualité, jamais atteintes dans les procédés de la technique antérieure.

10 Pour la pratique de l'invention, la demanderesse a mis au point un nouveau procédé de recherche. Jusqu'à maintenant, il n'existait pas de moyen de mesurer le degré de ramification de polymères hydrosolubles comme les polymères d'acrylamide. La demanderesse a découvert un  
15 procédé permettant de déterminer le rapport de ramification ; selon ce procédé, on hydrolyse les groupes amide d'un polyacrylamide et on compare le rapport d'augmentation de la viscosité intrinsèque du polymère avant et après l'hydrolyse avec la valeur étalon. On a en outre  
20 étudié la corrélation entre le rapport de ramification d'un polymère et son efficacité dans la floculation. On a ainsi pu confirmer, comme on le verra à l'examen des résultats obtenus dans les exemples 1 à 4 et l'exemple comparatif 1 ci-après, que le rapport d'augmentation de  
25 la viscosité intrinsèque du polyacrylamide obtenu à partir d'un acrylamide purifié conformément à l'invention était équivalent à celui du polyacrylamide obtenu à partir d'un acrylamide purifié par des cristallisations répétées ; on a également pu vérifier que le polyacryla-  
30 mide avait une structure en chaîne droite et un faible rapport de ramification. Incidemment, le polyacrylamide obtenu à partir de l'acrylamide cristallisé purifié par des cristallisations répétées présente d'excellentes propriétés de floculation et une bonne solubilité dans  
35 l'eau.

On décrira maintenant l'invention plus en détail.

Les solutions aqueuses d'acrylamide auxquelles l'invention s'applique sont celles qu'on obtient par

hydratation catalytique de l'acrylonitrile en présence de catalyseurs contenant du cuivre. Parmi ces catalyseurs, on a déjà proposé de nombreux types différents, et tous ces types de catalyseurs peuvent être utilisés  
5 dans l'invention.

Ainsi par exemple, on peut utiliser le cuivre métallique ou des catalyseurs contenant du cuivre métallique, entre autres (1) le cuivre sous la forme de fil ou de poudre, et les ions cuivre, (2) le cuivre réduit obtenu par réduction de composés du cuivre comme l'oxyde  
10 de cuivre, l'hydroxyde de cuivre et les sels de cuivre, par l'hydrogène ou le monoxyde de carbone à des températures de 100 à 400°C, (3) le cuivre réduit obtenu par réduction de composés du cuivre tels que l'oxyde de cuivre, l'hydro-  
15 xyde de cuivre et les sels de cuivre, à l'aide d'agents réducteurs tels que l'hydrazine, les borohydrures de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux, et le formaldéhyde, en phase liquide, (4) le cuivre réduit obtenu par traitement de composés du cuivre tels que l'oxyde de cui-  
20 vre, l'hydroxyde de cuivre et les sels de cuivre en phase liquide, par des métaux présentant une plus forte tendance à l'ionisation que le cuivre, par exemple le zinc, l'aluminium, le fer, l'étain et les métaux analogues, (5) le cuivre de Raney obtenu par attaque d'alliages de  
25 Raney constitués de cuivre et d'autres métaux tels que l'aluminium, le zinc et le magnésium, (6) le cuivre métallique obtenu par pyrolyse d'un complexe organique comme le formiate ou l'oxalate de cuivre, à des températures de 100 à 400°C, et (7) les produits de pyrolyse  
30 de l'hydrure de cuivre. Ces catalyseurs contenant du cuivre peuvent en outre contenir, en plus des supports habituels, d'autres métaux usuels comme le chrome ou le molybdène.

La réaction de l'acrylonitrile avec l'eau en présence  
35 d'un catalyseur contenant du cuivre tel que décrit ci-dessus est effectuée normalement avec une quantité d'eau pratiquement quelconque, à des températures de 50 à 150°C, de préférence de 80 à 135°C, à pression atmos-

phérique ou supérieure à l'atmosphère, sur le lit de catalyseur qui peut être en suspension ou statique, en continu ou en discontinu, en phase liquide, et en évitant le contact du mélange de réaction et du catalyseur  
5 contenat du cuivre avec de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène.

Le liquide obtenu dans la réaction est ensuite soumis à distillation pour élimination de l'acrylonitrile non converti ; la teneur en acrylonitrile doit de  
10 préférence être abaissée jusqu'à un niveau ne dépassant pas 300 ppm ; dans cette distillation, on peut également concentrer jusqu'à une teneur en acrylamide de 30 à 50 % en poids. Dans les conditions de réaction décrites ci-dessus, la formation de produits de décomposition de  
15 l'acrylonitrile au cours des opérations subséquentes de purification et l'élimination des produits de décomposition sont facilitées.

La solution aqueuse d'acrylamide obtenue dans ces conditions est ensuite traitée conformément à l'invention. C'est-à-dire qu'on passe d'abord la solution  
20 sur une couche de résine échangeuse d'anions, fortement basique, sous la forme OH, puis sur une couche de résine échangeuse de cations, sous la forme H.

Pour le contact de la solution aqueuse d'acrylamide avec les résines, on peut opérer en lit fixe, en lit suspendu ou en lit mobile ; toutefois, normalement, on opère sur lit fixe. La solution peut être envoyée sur le lit en courant ascendant ou en courant descendant. La température à laquelle on fait passer la solution doit  
30 être telle qu'il ne se produise pas de décomposition de l'acrylamide ni de précipitation d'acrylamide cristalline, c'est-à-dire que normalement, elle ne dépasse pas 60°C.

Les résines échangeuses d'ions à utiliser dans  
35 l'invention peuvent être trouvées dans le commerce. Parmi les résines échangeuses d'anions fortement basiques, on citera par exemple la résine commercialisée sous le nom Amberlite IRA-402 (produit de la firme Rohm and Hass Co.), la résine commercialisée sous le nom

Diaion PA-416 (produit de la firme Mitsubishi Kasei Kogyo K.K.), et la résine commercialisée sous le nom Lewatit MP-500 (produit de la firme Bayer AG). Les résines échangeuses de cations peuvent être fortement acides ou faiblement acides ; ainsi par exemple, on peut utiliser la résine commercialisée sous le nom Amberlite IR-120B (produit de la firme Rohm and Hass Co.), la résine commercialisée sous le nom Diaion WK-10 (produit de la firme Mitsubishi Kasei Kogyo K.K.), et la résine commercialisée sous le nom Lewatit CNP-80 (produit de la firme Bayer AG). On notera que lorsqu'on parle de "résine échangeuse d'anions fortement basique", dans toute la présente demande, l'expression s'applique également aux résines échangeuses d'anions dites "à basicité moyenne", comme la résine commercialisée sous le nom Lewatit MP-64 (produit de la firme Bayer AG), qui contiennent couramment en tant que groupes fonctionnels des groupes amino tertiaire et ammonium quaternaire possédant la capacité d'échanger les anions.

Les résines échangeuses d'anions fortement basiques sont en général utilisées sous la forme OH ou sous la forme de sel faiblement acide et rarement sous la forme de sel fortement acide. La résine échangeuse de cations est normalement utilisée sous la forme H ou sous la forme de sel faiblement basique, rarement sous la forme de sel fortement basique. Toutefois, et conformément à l'invention, il est essentiel d'utiliser ces résines sous les formes OH et H respectivement. Si on les utilise sous des formes ioniques autres que celles spécifiées, on ne parvient pas à l'effet de purification recherché dans l'invention, comme on le verra dans les exemples ci-après.

Avant le traitement par résines échangeuses d'ions de la solution aqueuse d'acrylamide conformément à l'invention, il est préférable d'éliminer une partie au moins, de préférence plus de la moitié, des ions cuivre et autres substances cationiques contenues dans la solution aqueuse d'acrylamide brut telle qu'obtenue à l'hydratation catalytique de l'acrylonitrile, par un traitement à l'aide d'une résine échangeuse de cations selon une technique classique. Un tel traitement préalable empêche la précipitation de composés du cuivre dans la couche de résine

échangeuse d'ions et facilite des opérations reproductibles de purification conformément à l'invention. Il permet de prolonger avec une particulière efficacité la durée de service de la couche de résine échangeuse de cations sous la forme H qu'on utilise pour le traitement subséquent de la solution.

Il y a également avantage à mettre la solution aqueuse brute d'acrylamide, avant le traitement par résines échangeuses d'ions conformément à l'invention, avec de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, ou à traiter la solution par une résine échangeuse d'anions faiblement basique qui élimine les impuretés anioniques.

Dans un mode de réalisation particulier, on peut appliquer le procédé selon l'invention en tant que traitement préalable à la préparation d'un polymère d'acrylamide. Dans ce mode de réalisation, pour la préparation du polyacrylamide, on peut faire appel à un inducteur de polymérisation quelconque, tel qu'un composé azoïque et/ou un peroxyde organique ou minéral, et un agent réducteur. On peut citer de nombreux composés connus en tant qu'inducteurs de polymérisation, par exemple les composés azoïques comme l'azo-bis-diméthylvaléronitrile, le sel de sodium de l'acide azo-bis-cyanovalérique, l'azo-bis-isobutyronitrile et le chlorhydrate de l'azo-bis-amino-propane ; des peroxydes organiques comme le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, et l'hydroperoxyde de tert-butyle ; des peroxydes minéraux comme le persulfate de potassium, le perbromure de sodium, le persulfate d'ammonium et le peroxyde d'hydrogène ; des agents réducteurs minéraux comme le sulfate ferreux, le chlorure ferreux, le bisulfite de sodium, le métrasulfite de sodium, le thiosulfate de sodium et les nitrites ; et des agents réducteurs organiques comme la diméthylaniline, le 3-diméthylaminopropionitrile et la phényl-hydrazine.

Dans ce mode de réalisation également, le monomère mis en oeuvre pour la préparation d'un polymère à haut poids moléculaire peut consister en acrylamide seul ou en un mélange d'acrylamide avec un ou plusieurs autres

monomères copolymérisables. Parmi les monomères copolymérisables avec l'acrylamide, on citera par exemple le méthacrylamide, l'acide acrylique et ses sels, le N-méthylacrylamide, le N,N'-diméthylacrylamide, le N-méthylolacrylamide, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique et ses sels, les esters d'amino-alcools de l'acide méthacrylique ou de l'acide acrylique (par exemple le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, l'acrylate de diéthylaminoéthyle et composés analogues), leurs sels ou sels d'ammonium quaternaire ; et les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique (par exemple le méthacrylate de méthyle et l'acrylate d'hydroxyéthyle) et l'acrylonitrile.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée ; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids, sauf mention contraire.

EXEMPLE 1.

Préparation d'une solution aqueuse d'acrylamide brute.

Dans un réacteur, on introduit 70 parties de cuivre de Raney et 1000 parties d'une solution aqueuse d'acrylonitrile à 25 %. On fait réagir 10 heures à 110°C. On sépare ensuite le catalyseur du liquide de réaction par filtration et on fait passer le filtrat dans un appareil à distiller sous vide dans lequel on élimine l'acrylonitrile non converti et une partie de l'eau. On obtient ainsi une solution aqueuse d'acrylamide à une concentration de 33 %. Cette solution aqueuse brute d'acrylamide ne contient pas plus de 300 ppm d'acrylonitrile et pas plus de 80 ppm de cuivre.

On décrira maintenant la purification de la solution aqueuse d'acrylamide.

On prépare deux colonnes pour échange d'ions en verre de 50 cm de longueur et 20 mm de diamètre intérieur (colonnes A et B). On garnit la colonne A de 100 ml d'une résine échangeuse d'anions fortement basique, la résine du commerce Lewatit MP-500 (de la firme Bayer AG), qu'on met alors sous la forme OH ; on garnit la colonne B de 100 ml d'une résine échangeuse de cations fortement acide,

la résine du commerce Amberlite IR-120B (de la firme Rohm and Haas Co.), qu'on a régénérée sous la forme H et lavée à l'eau avec soin.

Les deux colonnes sont disposées en série dans l'ordre A-B ; on fait alors passer dans cet ensemble la solution aqueuse d'acrylamide ci-dessus à une vitesse spatiale (VS) de 3 (300 ml/heure), soit 0,96 m/heure.  
Préparation du polymère.

La solution aqueuse d'acrylamide obtenue est diluée à l'eau distillée à une concentration en acrylamide de 20 %. Sur 100 parties de la solution, on règle à pH 10 par addition d'une solution aqueuse de soude caustique. On fait ensuite barboter de l'azote dans la solution afin d'en éliminer l'oxygène dissous. En maintenant une température de 30°C, on ajoute du persulfate de potassium, catalyseur, et du nitro-tris-propionamide, activateur, en quantités respectives de  $8,0 \times 10^{-5}$  moles et  $20,0 \times 10^{-5}$  moles, par mole de l'acrylamide. On laisse la réaction se dérouler avec augmentation de température due à la chaleur de polymérisation. Lorsqu'on n'observe plus d'augmentation de température, on laisse reposer pendant encore une heure afin de compléter la réaction de polymérisation.

On obtient un produit à l'état de gel qu'on broie en grains de diamètre ne dépassant pas 2 mm. On remplace l'eau par le méthanol et on sèche le gel à 50°C sous vide; on obtient ainsi un polymère pulvérulent.

On a déterminé la solubilité à l'eau, le rapport de ramification et l'efficacité de floculation du polymère sec par des modes opératoires décrits ci-après. Les résultats de ces essais sont apportés dans le tableau I annexé.

(1) Solubilité dans l'eau.

On prépare une solution aqueuse à 0,1 % du polymère sec et on fait passer sur un tamis à ouverture de maille de 74 microns de côté. On sépare les insolubles par filtration, on les sèche à 120°C et on les pèse ; on calcule le pourcentage en poids de substance insoluble dans l'eau.

(2) Rapport de ramification.

A 100 g de la solution aqueuse de polymère à 0,1 % préparée pour l'essai de solubilité décrit ci-dessus, on ajoute 7 g d'une solution 0,1 N de NaOH ;  
5 après agitation soignée, on maintient le mélange au bain-marie à 80°C pendant trois heures pour provoquer l'hydrolyse. On mesure les viscosités intrinsèques des solutions avant et après l'hydrolyse à 30°C dans le nitrate de sodium 1-N ; on calcule le rapport d'augmen-  
10 tation des viscosités intrinsèques avant et après hydrolyse.

(3) Efficacité de floculation.

Dans le cas présent et dans les exemples 3 à 7 et comparatifs 2 à 10 ci-après, on utilise pour l'es-  
15 sai une eau résiduaire (pH 6,0) formée par addition de 400 ppm de sulfate d'aluminium à des eaux résiduaires de pâte kraft. A 300 ml des eaux résiduaires placées dans une éprouvette graduée de 500 ml pouvant être bouchée, on ajoute 2 ppm du polymère sec. On mé-  
20 lange en renversant l'éprouvette à cinq reprises, et on mesure la dimension du flocon formé et la transmission optique du liquide surnageant (épaisseur de la cellule : 1 cm).

Dans les exemples 8 et 9 et les exemples compa-  
25 ratifs 11 et 12, on a prélevé des fractions de 300 ml de la suspension de boues en excès (pH 6,2 ; boues en suspension 3,4 %) provenant du traitement par boues activées des eaux résiduaires de l'industrie du papier ; on a placé ces fractions dans une éprouvette graduée de  
30 500 ml et on a ajouté le polymère sec obtenu comme décrit ci-dessus en proportion de 10 ppm. On a mélangé en renversant l'éprouvette à cinq reprises, on a déterminé la dimension du floculat formé et la teneur en eau du gâteau déshydraté obtenu par essorage centrifuge du  
35 floculat en séchant le gâteau à 105°C pendant 10 heures et on a déterminé la diminution de poids.

EXEMPLE 2.

Au cours de la purification de la solution aqueuse

d'acrylamide effectuée dans l'exemple 1, on a observé que, 4 à 5 heures après le début du traitement par les résines, la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la colonne A augmentait peu à peu. Dans le  
5 présent exemple, on a d'abord fait passer la solution aqueuse d'acrylamide brute de l'exemple 1 sur une colonne garnie de 100 ml d'une résine échangeuse de cations sous la forme H, la résine Amberlite 120 B (de la firme Rohm and Haas Co.), à la vitesse spatiale de  
10 3, puis on a purifié comme décrit dans l'exemple 1. On n'a pas observé d'augmentation de la différence de pression à l'entrée et à la sortie de la colonne A. On a ensuite polymérisé la solution aqueuse d'acrylamide purifiée comme décrit dans l'exemple 1 et on a déter-  
15 miné la solubilité à l'eau, le rapport de ramification et l'efficacité de floculation du polymère.

EXEMPLE 3.

On a purifié la solution aqueuse d'acrylamide brute obtenue par hydratation catalytique comme décrit  
20 dans l'exemple 1 de la même manière que dans cet exemple, sauf que l'on a garni la colonne B d'une résine échangeuse de cations faiblement acide, la résine du commerce Lewatit CNP-80 (de la firme Bayer AG). On a ensuite polymérisé la solution aqueuse d'acrylamide  
25 purifiée comme décrit dans l'exemple 1 et déterminé la solubilité à l'eau, le rapport de ramification et l'efficacité de floculation du polymère obtenu.

EXEMPLE 4.

On répète l'opération de l'exemple 1, mais on  
30 garnit la colonne A d'une résine échangeuse d'anions portant deux types de groupes échangeurs d'anions : amino tertiaire et ammonium quaternaire ; il s'agit de la résine du commerce Lewatit MP-64 (de la firme Bayer AG). On a ensuite déterminé la solubilité dans l'eau,  
35 le rapport de ramification et l'efficacité de floculation du polymère.

EXEMPLES 5 à 9.

L'acrylamide préparé et purifié comme décrit dans

l'exemple 1 a été copolymérisé avec les monomères indiqués dans le tableau II ci-après aux proportions indiquées dans ce tableau, à pH 7, en présence de persulfate d'ammonium qui sert de catalyseur et de bisulfite de sodium qui sert d'activateur, aux proportions respectives de  $2,2 \times 10^{-5}$  moles et  $1,0 \times 10^{-5}$  moles par mole de l'acrylamide. Les autres conditions de polymérisation étaient les mêmes que dans l'exemple 1. On a déterminé la solubilité à l'eau et l'efficacité de floculation des copolymères obtenus.

EXEMPLE COMPARATIF 1.

On refroidit une solution aqueuse d'acrylamide à 40 % à  $-5^{\circ}\text{C}$  et on sépare l'acrylamide qui a cristallisé. A ces cristaux, on ajoute de l'eau distillée de manière à former une solution aqueuse d'acrylamide à 50 %. On répète deux fois ce cycle d'opération ; on obtient un acrylamide purifié qu'on polymérise comme décrit dans l'exemple 1. On détermine la solubilité dans l'eau, le rapport de ramification et l'efficacité de floculation du polymère obtenu.

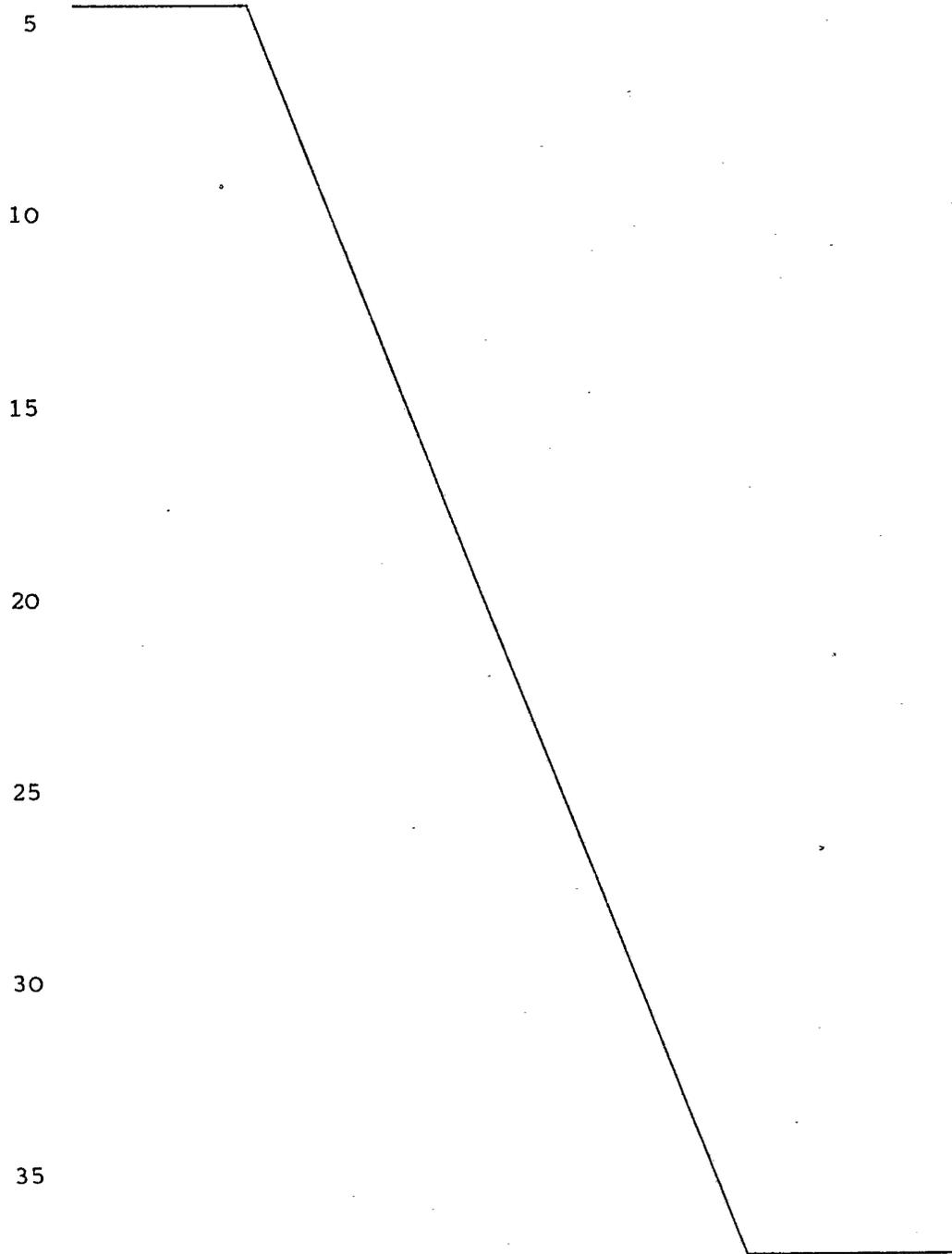
EXEMPLES COMPARATIFS 2 à 7.

On fait passer la solution aqueuse d'acrylamide brute obtenue comme décrit dans l'exemple 1 sur les colonnes A et B garnies des résines échangeuses d'ions indiquées dans le tableau I ci-après, à la vitesse spatiale également indiquée dans ce tableau. On polymérise les solutions aqueuses d'acrylamide obtenues comme décrit dans l'exemple 1 et on détermine la solubilité à l'eau et l'efficacité de floculation des polymères obtenus.

EXEMPLES COMPARATIFS 8 à 12.

On fait passer la solution aqueuse d'acrylamide brute obtenue comme décrit dans l'exemple 1 sur une colonne à lit mélangé constitué de la Lewatit MP-500 sous la forme carbonate et de l'Amberlite IR-120B sous la forme H, à une vitesse spatiale de 1,5. La solution aqueuse d'acrylamide obtenue est copolymérisée avec les monomères indiqués dans le tableau II, aux proportions

indiquées dans le même tableau et comme décrit dans les exemples 4 à 8. On détermine ensuite la solubilité dans l'eau et l'efficacité de floculation des polymères obtenus.



T A B L E A U I

		Mode de purification de l'acrylamide				Propriétés du polymère				
		Colonne A		Colonne B		Solubilité dans l'eau	Rapport de ramification	Efficacité de floculation	Transmission de la lumière (%)	
N°	Type de résine	Forme ionique	VS	Type de résine	Forme ionique	VS	Insoluble (%)	Rapport d'augmentation de la viscosité intrinsèque	Dimension du floculat (mm)	Transmission de la lumière (%)
Ex. 1	Lewatit MP-500	-OH	3	Amberlite 120B	-H	3	moins de 0,1	1,92	4 à 5	68,4
2	"	-OH	3	Amberlite 120B	-H	3	idem	1,92	4 à 5	70,1
3	"	-OH	3	Lewatit CNP-80	-H	3	idem	1,93	4 à 5	70,3
4	Lewatit MP-64	-OH	3	Amberlite 120B	-H	3	idem	1,91	4 à 5	69,8
Ex. 1	Recristallisation									
Camp. 2	Lewatit MP-500	-CO <sub>3</sub>	3	Amberlite 120B	-H	3	idem	1,96	4 à 5	71,0
3	"	-OH	3	"	-NH <sub>4</sub>	3	1,0	1,76	1 à 2	42,0
4	Lewatit MP-62	-OH	3	"	-H	3	La polymérisation ne progresse pas.			
5	Amberlite 120B	-H	3	"	-OH	3	1,6	1,71	1 à 2	40,5
6	Lewatit MP-500	-OH	3	Lewatit MP-500	-OH	3	La polymérisation ne progresse pas.			
7	Lit mélangé de Lewatit MP-500 (-CO <sub>3</sub> ) et d'Amberlite 120B (-H)						idem	idem	idem	idem
			1,5				1,4	1,74	1 à 2	41,4

Les résines mentionnées dans le tableau appartiennent aux classes ci-après :

Lewatit MP-500 : résine échangeuse d'anions fortement basique  
 Lewatit MP-64 : résine échangeuse d'anions à basicité moyenne  
 Lewatit MP-62 : résine échangeuse d'anions faiblement basique  
 Amberlite 120B : résine échangeuse de cations fortement acide  
 Lewatit CNP-80 : résine échangeuse de cations faiblement acide

T A B L E A U II

N°	Composition en monomères (moles %)	Propriétés du polymère			
		Solubilité dans l'eau, insoluble, %	Efficacité de floculation		
			Dimension du floculat, mm	Transmission de la lumière, %	Teneur en humidité, %
Exemple 5	AAM (95) AA(5)	Moins que 0,1	4 à 5	70,2	
6	" (97) MAM(3)	idem	4 à 5	73,1	
7	" (98) AMPS(2)	idem	4 à 5	68,8	
8	" (90) DM(10)	idem	5 à 7		86,3
9	" (80) DMg(20)	idem	6 à 8		87,1
Exemple 8	AAM (95) AA(5)	3,1	1 à 2	51,3	
9	" (97) MAM(3)	1,8	1 à 2	52,4	
10	" (98) AMPS(2)	1,2	1 à 2	49,8	
11	" (90) DM(10)	2,8	2 à 3		89,7
12	" (80) DMg(20)	4,3	3 à 4		91,3

Dans le tableau ci-dessus, les monomères sont désignés par des notations abrégées dont la signification est la suivante :

AAM Acrylamide  
 AA Acrylate de sodium  
 MAM N-méthylolacrylamide  
 AMPS 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonate de sodium  
 DM Sulfate de méthacryloyl-hydroxyéthyl-diméthylamine  
 DMg Chlorure de méthacryloyl-hydroxyéthyl-triméthyl-ammonium

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour purifier une solution aqueuse d'acrylamide obtenue par hydratation catalytique de l'acrylonitrile en présence d'un catalyseur contenant du cuivre, ce procédé se caractérisant en ce que l'on fait passer la solution aqueuse d'acrylamide en premier lieu sur une couche de résine échangeuse d'anions fortement basique sous la forme OH et en second lieu sur une couche de résine échangeuse de cations sous la forme H.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, avant de faire passer la solution sur la couche de résine échangeuse d'anions fortement basique sous la forme OH, on soumet la solution aqueuse brute d'acrylamide à distillation en vue d'abaisser sa teneur en acrylonitrile non converti à une teneur maximum de 300 ppm.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on élimine une partie au moins des ions cuivre et autres substances cationiques contenus dans la solution aqueuse brute d'acrylamide obtenue par hydratation catalytique en faisant passer la solution sur une résine échangeuse de cations, après quoi on fait passer la solution aqueuse sur la couche de résine échangeuse d'anions fortement basique sous la forme OH.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on l'applique en tant que traitement préalable à la préparation d'un polyacrylamide destiné lui-même à être utilisé comme agent flocculant de haut poids moléculaire, la polymérisation étant déclenchée par un inducteur de polymérisation choisi dans le groupe formé par les composés azoïques et/ou les peroxydes organiques ou minéraux et les agents réducteurs.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on hydrolyse les groupes amide du polyacrylamide et on détermine le rapport de ramification du polymère par comparaison des viscosités intrinsèques de celui-ci avant et après l'hydrolyse.

6. Solution aqueuse d'acrylamide purifiée obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.