



**Universidad Nacional Autónoma de México**  
FACULTAD DE QUIMICA

**REVISION TECNOLOGICA DE LOS PROCESOS  
DE OBTENCION DE ACRILAMIDA**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**INGENIERO QUIMICO**  
P R E S E N T A  
**ARTURO VARGAS WASHINGTON**

368



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



CLAS. Tesis  
ADQ. 1975  
FECHA  
PROC. U-3021 34A



QUIMICA

Jurado asignado originalmente:

Presidente:	Eduardo Rojo y de Regil.
Vocal:	Vladimir Estivill Riera.
Secretario:	Antonio Frías Mendoza.
1er. Suplente:	José Luis Padilla de Alba.
2o. Suplente:	Jorge Martínez Montes.

Sitio en donde se desarrolló      tema:

FACULTAD DE QUIMICA.

Sustentante:

Arturo Vargas Washington.

Asesor del tema:

I.Q. Antonio Frías Mendoza.

A todas las personas que colaboraron  
directa e indirectamente con el des-  
arrollo de esta tesis, mi más profundo  
agradecimiento.

# I N D I C E .

CAPITULO 1		
	Introducción.	1
CAPITULO 11		
	Descripción de los procesos.	
	Acrilamida.	2
	Proceso de fabricación de - acrilamida.	11
	Acrilamida, su preparación y propiedades.	15
	Obtención de acrilamida.	19
	Nueva ruta catalítica hacia acrilamida.	21
	Proceso 1	
	Mejoramientos en, o relacio nados a la acrilamida y mé- todos para producirla.	25
	Proceso 2	
	Método para la preparación de acrilamida.	26
	Proceso 3	
	Proceso para la preparación de acrilamida.	28
	Proceso 4	
	Preparación de acrilamida.	29
	Proceso 5	
	Producción de acrilamida y ácido acrílico.	32
	Proceso 6	
	Método para la preparación - de acrilamida.	39
	Proceso 7	
	Producción de acrilamida.	44
	Proceso 8	
	Producción de acrilamida.	49
	Proceso 9	
	Mejoramientos en la prepara- ción de acrilamida.	52
	Proceso 10	
	Mejoramientos en la recupera- ción de acrilamida de una so- lución acuosa.	56
	Proceso 11	
	Métodos para extraer acril-- amida de sus medios de reac- ción.	59
	Proceso 12	
	Proceso para la producción - continua de una amida de aci	

do acrílico.	66
Proceso 13	
Preparación de acrilamida.	71
Proceso 14	
Preparación de acrilamida.	74
Proceso 15	
Mejoramientos relativos a la producción de acrilamida.	77
Proceso 16	
Procesos para la preparación de acrilamida y metacrilamida.	79
Proceso 17	
Procesos para la preparación de acrilamida.	82
Proceso 18	
Procesos para la separación de la acrilamida del sulfato de acrilamida.	86
Proceso 19	
Método para la preparación de cristales de acrilamida.	91

#### CAPITULO 111

Factores limitantes.	
Proceso 1	96
Proceso 2	97
Proceso 3	98
Proceso 4	99
Proceso 5	100
Proceso 6	103
Proceso 7	105
Proceso 8	107
Proceso 9	109
Proceso 10	111
Proceso 11	112
Proceso 12	114
Proceso 13	116
Proceso 14	117
Proceso 15	119
Proceso 16	121
Proceso 17	122
Proceso 18	124
Proceso 19	127

#### CAPITULO IV

Usos y tendencias.	
Usos.	130
Cálculo de costos de una --	

	planta para la producción de acrilamida.	132
CAPITULO V	Conclusiones.	146
CAPITULO VI	Bibliografía	148

CAPITULO 1.

I N T R O D U C C I O N .

La industria química, en la actualidad, ha tenido un gran auge y ha contribuido, en gran parte, al incremento del desarrollo del país. En este tipo de industria se propicia la investigación de nuevos productos, tanto orgánicos como inorgánicos, así como el mejoramiento de procesos -- que sean más económicos para su obtención.

La acrilamida ha sido un importante intermedio químico desde 1950, cuando se descubrió que la poliacrilamida de alto peso molecular era un excelente floculante. Las poliacrilamidas se usan actualmente en la industria del papel, azúcar, carbón y minerales, así como en el tratamiento de aguas de desperdicio. Pero a pesar del éxito de las poliacrilamidas, se tuvieron faltas importantes en los procesos desarrollados previamente, para la producción del monómero.

El objetivo de la tesis, es tratar la obtención del monómero de acrilamida, bajo el estudio de un proceso de obtención escogido, para dejar de importarla.

Se ha importado acrilamida técnica al 97% como sigue:

1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974
1.6	1.8	1.7	1.9	2.8	2.5	3.2

(estas cifras están dadas en millones de pesos) (28)

184.7	196.3	187.1	194.8	368.1	376.2	393.2
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

(estas cifras están dadas en miles de Kg. legal) (29,36)

Uno de los problemas principales con los que se topan la mayoría de los procesos de obtención de acrilamida, es que ésta es altamente polimerizable y fácilmente soluble en agua. Algunos métodos para evitar su polimerización y otros para poder obtenerla fácilmente manejable y no quebradiza, se discutirán a lo largo de esta tesis.



## CAPITULO II

DESCRIPCION DE LOS PROCESOS.

## ACRILAMIDA.

La acrilamida  $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ , con peso de 71.08, es un sólido blanco, cristalino. Se usa como un intermediario químico y como monómero. La acrilamida es altamente soluble en agua y tiende a impartir esta misma propiedad a los polímeros y copolímeros. La poli(acrilamida) se usa especialmente como floculante para sólidos finos suspendidos en agua, como agente adelgazador y como ayudante de retención de pigmento en la fabricación de papel. Los copolímeros de acrilamida se usan en lechadas químicas, en revestimientos superficiales y en aditivos para aumentar la fuerza de secado del papel.

## PROPIEDADES.

## CONSTANTES FISICAS.

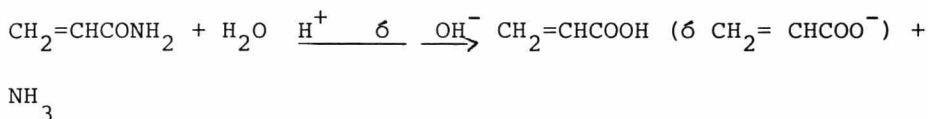
Punto de fusión.	84.5 + 0.3°C
Presión de vapor.	0.007 mm.a 25°C 0.033 mm.a 40°C 0.07 mm. a 50°C
Punto de ebullición.	87°C a 2 mm. 103°C a 5 mm. 125°C a 25 mm.
Calor de polimerización.	19.8 kcal./mol.
Densidad	1.122 g/ml. a -30°C
Sistema cristalino	monoclínico o -triclínico.
Hábito de cristalización.	tubular delgado o laminar.
Indices de refracción:	
nx	1.460 (calcd)
ny	1.550 + 0.003
nz	1.581 + 0.003
Angulos ópticos axiales	2E 98°, 2V 58°
Señal óptica	(-)
Solubilidades en g/100 ml. de solvente a 30°C.	
Acetona	63.1
Benceno	0.346
Cloroformo	2.66
Etanol	86.2
Acetato de etilo	12.6
n-heptano	0.0068
Metanol	155
agua	215.5

## PROPIEDADES QUIMICAS.

La acrilamida tiene una estabilidad relativa--mente buena cuando se almacena en estado sólido. Las solu--ciones de acrilamida deben ser estabilizadas por el uso de va--rios inhibidores de polimerización tales como sales cúpricas y ferrosas, N-fenil-2-naftilamina, monosulfuro de tetrametiltiurano (bis sulfuro de (dimetiltiocarbamoil)).

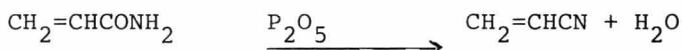
La acrilamida puede reaccionar tanto en el gru--po amida, como en la doble ligadura. La habilidad del grupo amida para separar electrones facilita el ataque por reactivos nucleofílicos para dar compuestos 2-carbamoiletilo. La ----acrilamida es también un monómero activo y lleva a cabo reac--ciones de polimerización y copolimerización.

Reacciones del grupo amida: La hidrólisis con ácido o base, convierte a la acrilamida en ácido acrílico.

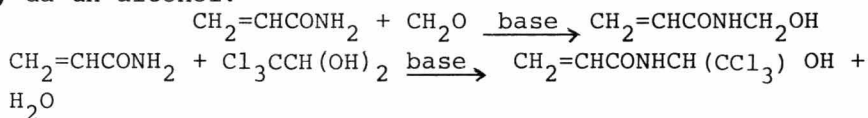


El máximo rango de hidrólisis con ácido sulfúrico, se lleva a cabo en una concentración ácida entre 2.5 y -4.5 molar.

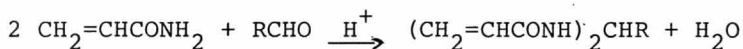
El tratamiento con un agente deshidratante fuer--te, tal como pentóxido de fósforo, dá:



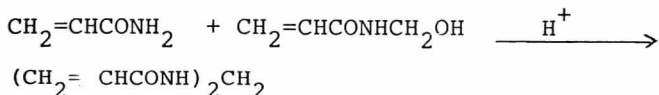
Reacción con un aldehído en condiciones básii--cas, da un alcohol:



Bajo condiciones ácidas, se forman N,N' -alca--lidenbisacrilamidas.



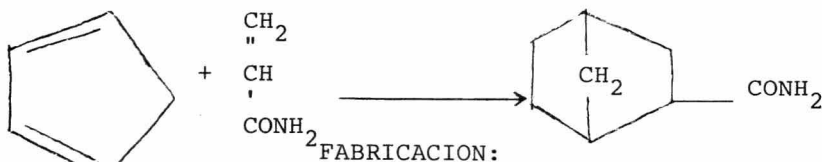
Estos compuestos pueden ser preparados también por pasos. Esto se ilustra para N-N' metilenbisacrilamida:



Reacción de la doble ligadura. Se agregan halógenos a la doble ligadura de la acrilamida. Esta reacción es cuantitativa en el caso del bromo y puede ser usada como método de análisis:



La acrilamida reacciona con dienos tales como ciclopentadieno para dar el producto de adición de Diels-Alder:



Los métodos para la preparación de la acrilamida se dividen en dos grupos: aquéllos que utilizan acrilonitrilo como materia inicial y otros, diferentes procedimientos. Históricamente, el último se usó primero, pero solo han sido importantes, comercialmente, algunas variaciones del proceso de acrilonitrilo.

A partir de acrilonitrilo. El acrilonitrilo es particularmente bueno como materia inicial por su bajo costo y su fácil conversión a sulfato de acrilamida con el uso de ácido sulfúrico, a la concentración correspondiente a su monohidrato:



La hidratación se lleva a cabo convenientemente, agregando despacio, el acrilonitrilo al ácido. La reacción es extremadamente exotérmica y se completa en casi una hora a 90-100°C o en 5-8 min., a 155-175°C. Es necesario usar un inhibidor de polimerización el cual no sea afectado por las condiciones fuertemente ácidas prevalecientes. Las sales de cobre y hierro son particularmente útiles para este propósito. Si se usan sales de hierro, deben de ser removidas de la acrilamida con fosfatos inorgánicos.

A pesar de que la preparación del sulfato de acrilamida no ofrece grandes dificultades, la aislación de la acrilamida pura es compleja. La disolución del sulfato de acrilamida con agua, da acrilamida y ácido sulfúrico, pero también tiende a causar hidrólisis. Por lo consiguiente, es deseable neutralizar el ácido; pero la separación de la sal -

resultante de la acrilamida se complica por la alta solubilidad de la amida en agua y su tendencia a polimerizarse. Aún más, algunas bases tales como amonio, pueden reaccionar con la acrilamida para dar subproductos no deseables.

La mayoría de los métodos prácticos para aislar la acrilamida, implican la neutralización del ácido sulfúrico, en agua, para dar una sal insoluble. La sal se saca por medio de filtración y el filtrado se concentra y/o se enfría para recobrar los cristales de acrilamida.

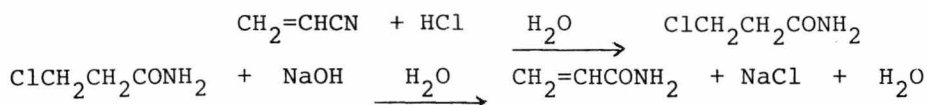
Las bases convenientes no son solamente cal, - la cual da sulfato de calcio insoluble, pero sorpresivamente, también amonio y los hidróxidos de metales alcalinos y carbonatos. Los hidróxidos de metales alcalinos, amonio y carbonatos, pueden ser usados, porque los sulfatos de amonio, sodio y potasio tienen muy bajas solubilidades en soluciones -- concentradas de acrilamida. (menores de 1 gramo por 100 gramos de solución saturada de acrilamida a 50°C) y las solubilidades disminuyen al aumentar las temperaturas. La neutralización se puede efectuar en una solución concentrada de acrilamida a una temperatura de cerca de 50°C. El sulfato se saca por filtración; sobre-enfriando el filtrado, se cristaliza la acrilamida que contiene solo pequeñas cantidades de sal. El licor madre puede ser recirculado para servir como medio de siguientes neutralizaciones del sulfato de acrilamida, particularmente en operación continua. Se puede obtener una -- cantidad de acrilamida adicional, lavando la sal. El diagrama de flujo se da en la figura 1.

Otros métodos de separación de la sal, hacen uso de extracción de la acrilamida con un solvente orgánico; o de destilación al vacío, o de sublimación de la amida. Estos métodos no son factibles para usarse comercialmente.

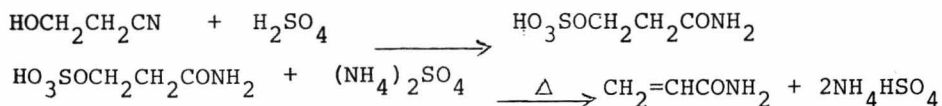
En un método para la separación directa de la acrilamida, del ácido sulfúrico y que no requiere de neutralización; el sulfato de acrilamida se disuelve con agua y la solución se pasa a través de una columna de resinas de intercambio catiónico. Fracciones sucesivas del efluente contienen ácido sulfúrico, una mezcla de acrilamida y ácido acrílico y finalmente, acrilamida. El uso de agua para diluir el producto de la resina no solo diluye la acrilamida pero también resulta en una cantidad significativa de hidrólisis a ácido acrílico. La separación de las varias fracciones, no siempre es completa y algo de ácido sulfúrico tiende a contaminar a la acrilamida. Este ácido debe de ser neutralizado antes de -- que cause posteriores hidrólisis. La resina de intercambio catiónico, es típicamente un polímero sulfonado de aproximadamente 90% de estireno, 6% de etilvinilbenceno y 4% de divinilbenceno. Se puede usar, ya sea en forma ácida o en forma de

sal. En el último caso, se lleva a cabo una menor hidrólisis de acrilamida y el efluente contendrá una sal de sulfato, tal como el sulfato ácido de amonio. Esta variación es, por lo tanto, equivalente a una neutralización del ácido sulfúrico con la resina. La solución acuosa diluida de acrilamida obtenida, puede ser concentrada por la eliminación del agua - por evaporación, secado por espreado, o por destilación azeotrópica.

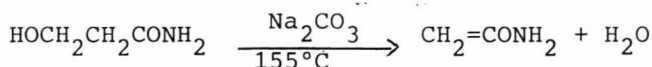
Se sugiere el uso de ácido clorhídrico acuoso como un sustituto del ácido sulfúrico en la reacción con acrilonitrilo. El producto de la reacción es 3-cloro-propionamida, la cual, bajo tratamiento con un álcali, da acrilamida.



La etilencianohidrina,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , es un intermedio en la fabricación de acrilonitrilo a partir de óxido de etileno, puede ser substituída por acrilonitrilo como material iniciante. El tratamiento con ácido sulfúrico al 100%, da un compuesto descrito como el sulfato de 3-hidroxipropionamida. Bajo tratamiento con sulfato de amonio, la acrilamida se puede destilar a una temperatura de 140-165°C bajo presión reducida:



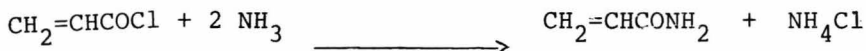
Alternativamente, la 3-hidroxipropionamida se puede aislar después de tratarla con ácido sulfúrico y sujeta a deshidratación catalítica a 155°C:



El acrilonitrilo, (2-hidroxipropionitrilo), no se puede convertir a acrilamida por métodos similares.

#### Métodos diversos.

La primera preparación reportada de acrilamida se llevó a cabo por la reacción del cloruro de acrililo con amonio seco en benceno:



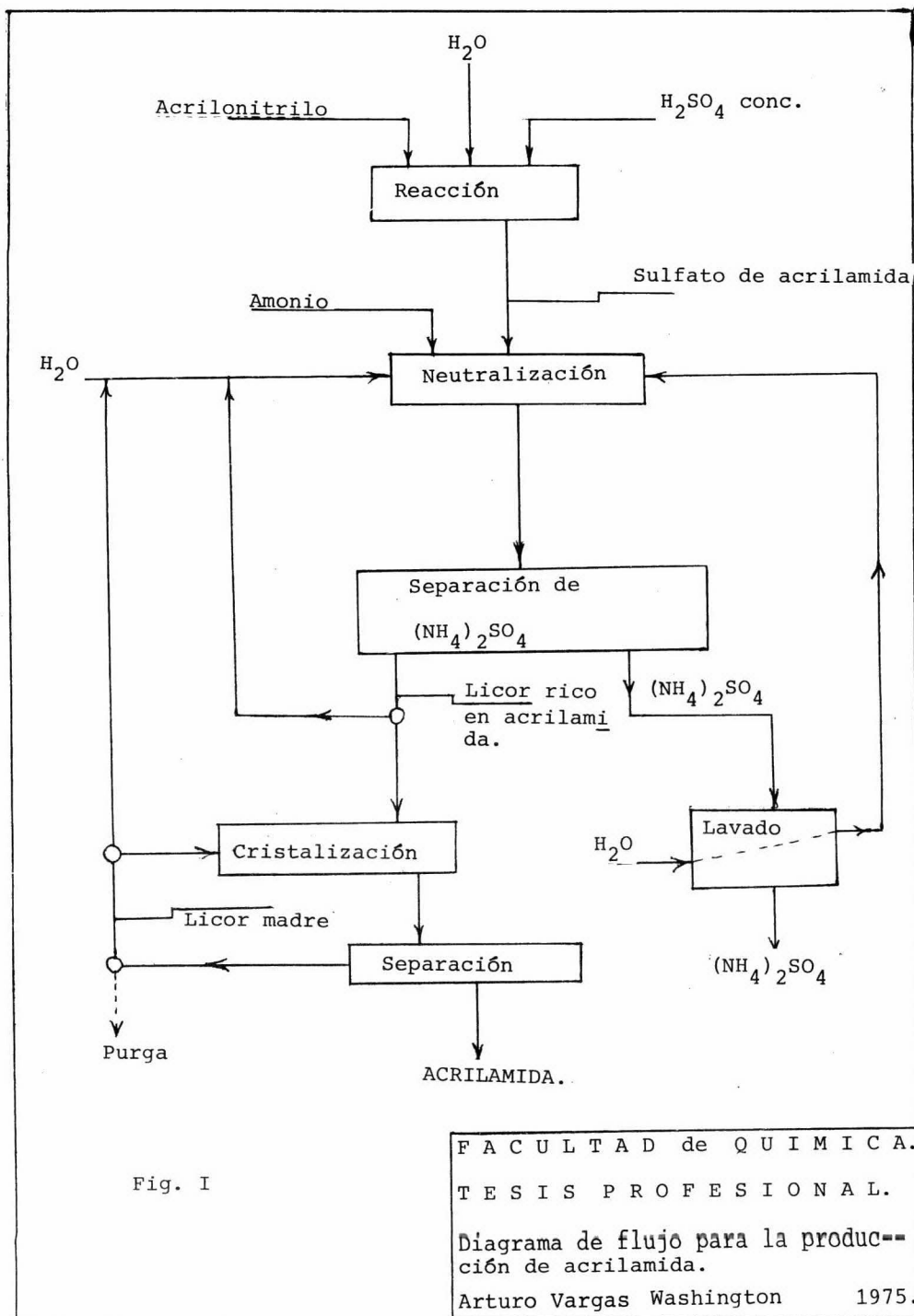


Fig. I

FACULTAD de QUIMICA.

TESIS PROFESIONAL.

Diagrama de flujo para la producción de acrilamida.

Arturo Vargas Washington 1975.

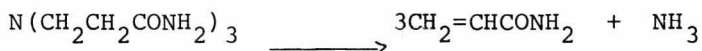
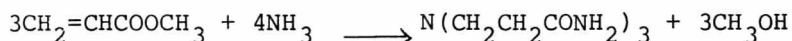
Se usó similarmente anhídrido acrílico.



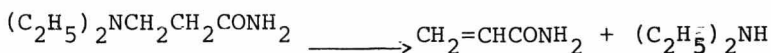
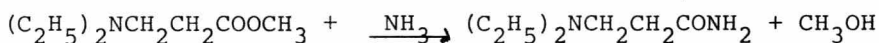
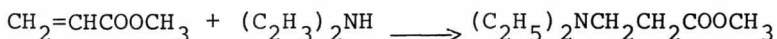
El isocianato de acrilóilo reacciona con agua para dar la amida.



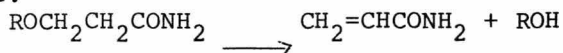
Los ésteres del ácido acrílico pueden ser convertidos a 3-aminopropionamidas, las cuales, bajo pirólisis, dan acrilamida. El metacrilato fue convertido con amonio a 3,3',3'', nitrilotrispropionamida, la cual, bajo calentamiento a 208- 230°C a 15 mm. dió acrilamida.



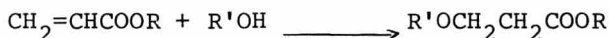
Las amidas pueden ser usadas, similarmente, pero esto requiere un paso adicional en el proceso. Esto se ilustra para dietilamina:



3-alcoxipropionamidas también dan acrilamida bajo pirólisis.



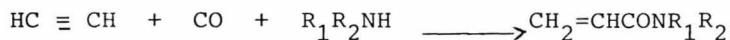
Algunos catalizadores convenientes son el fosfato de litio, titanio, fuertes ácidos minerales volátiles y óxido de calcio. Las 3-alcoxipropionamidas pueden prepararse por adición, base-catalizada, de alcoholes a ésteres de acrilato, seguidos por reacción con amonio:



o, preferiblemente, por adición, base-catalizada, de alcoholes a acrilamida. Obviamente, este último proceso no es conveniente como método de fabricación de acrilamida.



La reacción de acetileno, monóxido de carbono y aminas, es un método excelente para preparar acrilamidas -- N-substituidas:



La misma reacción ha sido descrita para dar el compuesto originario cuando se usa amonio en lugar de una amina.

Aspectos económicos. Aunque la acrilamida -- fue preparada por primera vez en 1893, no fué sino hasta cuando el acrilonitrilo fue comercialmente disponible en 1940, -- cuando se tomó interés en sus propiedades y en su preparación. Se ofreció en cantidades en desarrollo por la American Cyanamid Co. en 1952 y en 1954 empezó su producción comercial. La producción de acrilamida está, en el presente, en la categoría de multimillones de libras y el precio fue reducido en -- 1961 de \$ 0.58 a \$ 0.52 por libra.

#### Especificaciones y análisis.

Las especificaciones típicas para acrilamida -- son:

apariciencia	cristales blancos libre - flujo
ensayo	98% mínimo
agua	0.8% máximo
hierro total como Fe	0.0015% máximo
color del 20% de soln. (escala - APHA)	50 máximo
insolubles en agua	0.02 % máximo
insolubles en butanol	1.5% máximo

La purificación posterior se puede llevar a cabo por sublimación o por la recristalización de la acetona o del acetato de etilo.

La acrilamida es ensayada por una modificación de la determinación de iodo standard para insaturación. La -- muestra considerada de acrilamida es capaz de reaccionar con un reactivo standard 0.1N de  $\text{KBrO}_3$ -KBr, en presencia de ácido sulfúrico. Luego se le agrega yoduro de potasio y la solu---ción es titulada con una solución standard de tiosulfato, --- usando almidón como indicador.

Pequeñas cantidades de acrilamida en polímeros se pueden determinar por reducción polarográfica. La media onda potencial es una solución 1.0M de hidróxido de tetrame--tilamonio a 30°C, es -1.7 voltios con un ánodo de mercurio.

Toxicidad. Las repetidas ingestiones o absorciones de acrilamida en animales de investigación, producen efectos tóxicos característicos en el sistema nervioso central. Algunos signos de envenenamiento incluyen debilidad muscular general, ataxia, y en casos extremos, pérdida del control en la parte posterior. Estos signos son reversibles poco a poco, siguiendo a la terminación de la exposición, con tal de que el grado de envenenamiento no haya sido severo. Los estudios en los animales, indicaron que la acrilamida se absorbe por la piel y eso es un suave irritante primario de piel y de ojos.

La experimentación de salud en la fabricación y uso de acrilamida, ha sido buena. Estas circunstancias pueden ser el resultado de mantener unas precauciones higiénicas estrictas, o de que la posibilidad de los humanos sean menos susceptibles al producto. Sin embargo, todas las precauciones higiénicas deben de ser basadas en el aspecto de que los humanos son igualmente susceptibles. Debe de prevenirse el contacto de la piel con los sólidos o los productos, la inhalación del polvo, o la ingestión inadvertida.

Las investigaciones toxicológicas con poliacrilamida indican un orden muy bajo de toxicidad. Excepto en el grado de que contenga un monómero residual, la poliacrilamida exhibe una acción no neurotóxica. No se espera que sea dañina a la salud en circunstancias normales de manejo industrial.

PROCESO DE FABRICACION DE ACRILAMIDA.

Introducción.

La acrilamida se obtiene por hidrólisis de acrilonitrilo en presencia de ácido sulfúrico concentrado.

A fin de diversificar el uso del acrilonitrilo y en anticipación de mayor demanda de acrilamida, la Mitsubishi Chemical empezó un desarrollo de mercado y en 1961 puso una planta comercial con una capacidad anual de 1,800 toneladas, usando su propia técnica y patentes. La planta se ha mejorado desde entonces y se ha alargado a su presente capacidad de 9,600 ton./año; ahora se opera suavemente bajo sistema continuo.

La Mitsubishi ha recibido no pocas preguntas acerca de su proceso.

Bosquejo del proceso de acrilamida:

La reacción química del proceso de acrilamida para su obtención, parece ser simple descrito en la fórmula:



La producción comercial, sin embargo, no es tan simple. El acrilonitrilo como materia prima y el producto acrilamida, son substancias altamente reactivas y la acrilamida es facilmente soluble en agua. Estos y otros muchos complicados factores que implican propiedades físicas y químicas de los materiales durante la reacción, hace difícil la selección de uno, de entre varios procesos, y de determinar las condiciones de los procesos de operación, óptimas, en términos de producción y calidad del producto.

La descripción de este proceso consiste de cuatro secciones:

- a)- La sección de reacción por hidrólisis.
- b)- La sección de neutralización.
- c)- La sección de cristalización de la acrilamida.
- d)- La sección de secado.

Los rasgos especiales del proceso son los siguientes:

- 1.- Produce acrilamida de alta pureza para usos versátiles con alto rendimiento.

2.- Más simple que otros procesos, a pesar de la alta pureza y el rendimiento del producto.

Las figuras 11 y 111 muestran, respectivamente, los diagramas de bloque y flujo del proceso.

#### Sección de reacción por hidrólisis:

Después de estudiar cuidadosamente el proceso, se construyó una planta comercial. A fin de ganar tiempo, el levantamiento, a tamaño comercial, se hizo de un solo brinco del modelo a escala. Se presentaron algunos problemas en el arranque, como resultado, en la operación continua, tales como bloqueo y choque debidos a la polimerización de la acrilamida a una etapa inicial del proceso.

Estas dificultades se resolvieron pronto y la operación se ha llevado a cabo, desde entonces, satisfactoriamente con un rendimiento de más del 96% y a un rango de operación de 8,000 horas /año.

#### Sección de neutralización:

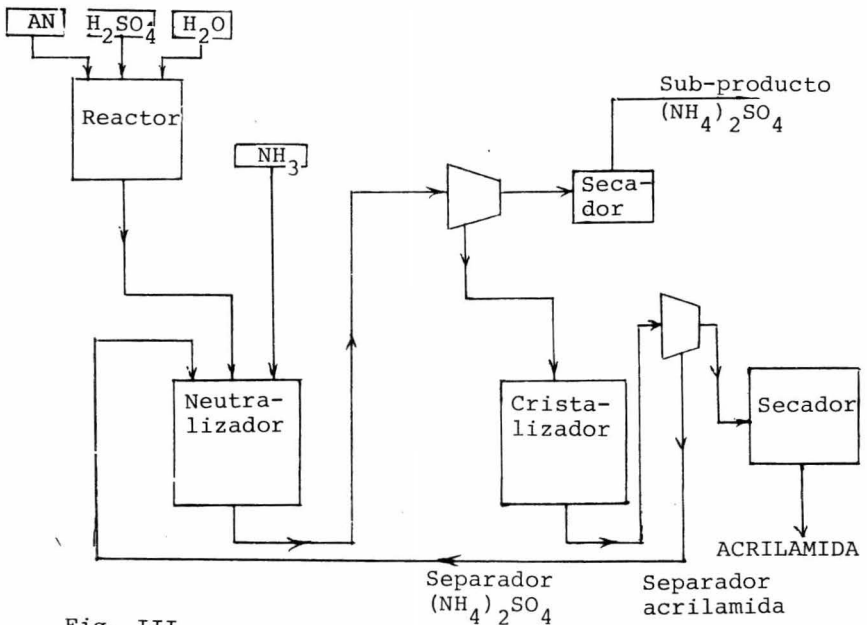
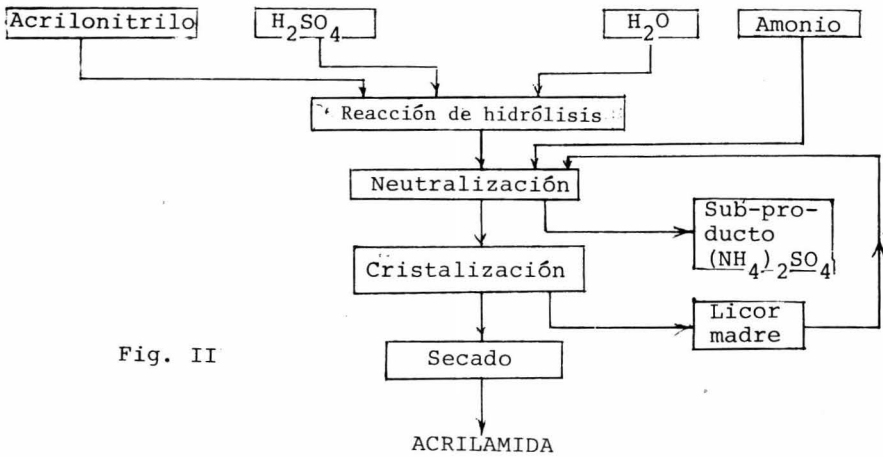
La correlación, con respecto a la solubilidad, entre la acrilamida, el sulfato de amonio, y el agua, son tan delicados, que las condiciones de neutralización representan un factor primordial que afecta el rendimiento de acrilamida y la operación de la sección de purificación. De acuerdo -- con esto, la sección de neutralización es la parte más importante del proceso.

#### Sección de cristalización.

Después de que se ha separado el sulfato de amonio, el licor de reacción se somete a la cristalización de la acrilamida.

A fin de aumentar el producto y de estabilizar la producción, se prefieren dos etapas de cristalización, a una sola.

Antes de lograr satisfactoriamente la presente operación, se tuvieron que resolver los siguientes problemas, los cuales hacían difícil de determinar las condiciones de -- cristalización, así como la selección de un cristizador adecuado, el cual afectaba la operación de los procesos de separación y secado, tanto como la calidad del producto; bajo peso específico de la acrilamida, comparado con el licor madre, inestabilidad de la acrilamida y la costumbre de formar fuertes cristales.



FACULTAD de QUIMICA.  
TESIS PROFESIONAL.

Diagrama de bloque (Fig. II) y dia-  
grama de flujo (Fig.III) para la -  
producción de acrilamida.

ARTURO VARGAS WASHINGTON 1975.

## Sección de secado.

Ya que la acrilamida es una sustancia muy reactiva, es muy inestable con respecto al calor, por lo que la temperatura de secado debe de ser mantenida tan baja como 50°C o menos. El secador debe de ser cuidadosamente seleccionado, tomando en consideración la influencia de la formación de cristales en el proceso de secado.

Así, se obtiene un producto de alta calidad. (tabla 1).

Las tablas 11 y 111 son, respectivamente, las especificaciones del subproducto sulfato de amonio y el consumo promedio de materia prima.

Tabla 1.

Calidad de la acrilamida.	(análisis típico)
Pureza	99%
Agua	0.5%
Hierro	Trazas
Sulfato de amonio	0.5 %
Color (al 10% acuoso)	APHA 5-10

Tabla 11

Especificaciones del subproducto sulfato de amonio.	
Pureza	99%
Agua	0.7%

Tabla 111

Consumo de materia prima y producción de subproducto, sulfato de amonio para 1,000 kg. de acrilamida.

Acrilonitrilo (como 100%)	-	0.98 ton.
Acido sulfúrico (como 100%)	-	2.00 ton.
Amonio (como 100%)	-	0.70 ton.
Sulfato de amonio (subproducto)	-	2.26 ton.

## ACRILAMIDA, SU PREPARACION Y SUS PROPIEDADES.

## Preparación.

La acrilamida fue primero preparada y descrita por Moureau en 1893. La hizo saturando una solución de benceno con cloruro de acrililo lentamente a 10°C con amonio seco. La solución fue calentada a ebullición y filtrada para remover el cloruro de amonio. Al enfriarse, precipitó la acrilamida. Después de algunas recristalizaciones del benceno, fundió a 84-85°C. Un método preparativo, algo similar, fue descrito por Raszynski. Está basado en la reacción de anhídrido acrílico con amonio en un solvente tal como dicloruro de etileno o cloroformo.

Lieser y Kemner prepararon la acrilamida del isocianato acrílico por reacción con agua en solución de éter.

Lichtenwalter y Weideman descompusieron la beta-hidroxipropionamida en acrilamida y agua (80% de rendimiento). Esto se hizo calentando, en presencia de carbonato de sodio anhidro, al vacío y a 155°C. La acrilamida y el agua se destilaron juntas del frasco de reacción. La acrilamida se separó en forma sólida por un condensador de enfriamiento de aire, mientras que el vapor de agua se pasó por la bomba de vacío. Phillips y Starcher descompusieron la beta-metoxipropionamida en acrilamida y metanol, pasando su vapor sobre fosfato de litio a 250-500°C, o sobre titanio a 225-400°C. Davis et al. descompusieron la sal de amonio de beta-sulfato-propionamida calentando al vacío a 140°C, para dar acrilamida volátil y sulfato de amonio residual. La Destillers Co. Ltd. descompuso una variedad de beta-amoniopropionamidas substituídas en su correspondiente amida, y en acrilamida, calentando los compuestos a temperaturas entre 100 y 300°C.

No se reporta la formación de acrilamida y agua, aún en trazas, de la descomposición de alfa-hidroxipropionamida (lactamida). Por otro lado, Grigsby establece que, cuando el lactonitrilo se calienta con ácido sulfúrico concentrado a 90°C-140°C, el producto es sulfato de acrilamida y si éste es neutralizado con amonio anhidro, se puede recuperar acrilamida libre. Verhults demostró que la reacción del lactonitrilo con ácido sulfúrico concentrado produce alfa-sulfatopropionamida a temperatura de 25°C. Los autores han confirmado esto y encontraron un rendimiento prácticamente cuantitativo. Crawford reportó que cuando se calentaba la alfa-sulfatopropionamida a 130-140°C, no se observó una conversión significativa a acrilamida. En lugar de eso, después de un período de calentamiento, se descompone en forma violenta, con carbonización y evolución de mucho gas de dióxido de carbono. Los autores han calentado también las dos alfa-sulfatopropionamidas y su sal de amonio a temperaturas de 160°C y no obtienen cantidades significantes de acrilamida.

Las sales de amonio se calentaron también con compuestos tales como carbonato de sodio, acetato de sodio, sulfato y bisulfato de amonio, cal y alúmina, sin éxito.

Reppe ha descrito un método para la preparación de acrilamidas por la reacción de acetileno, carbonilniquel y aminas. Se puede inferir que la acrilamida misma se produce si se usa amonio en lugar de una amina, pero no da ejemplos. Más aún, Kröper establece que con amonio se producen solo polímeros. Uchida da el siguiente ejemplo para la preparación de la acrilamida por este método general. Pentacarbonilo de hierro (27 partes) y cloruro de níquel (13 partes), se agregaron a 70 partes de amonio acuoso concentrado (28%) y se introducen acetileno y monóxido de carbono, a través de tomas separadas a 30-35°C. Cuando disminuye la absorción del acetileno, se remueve el precipitado de hierro penta y tetra-carbonilo y se aísla la acrilamida de la capa superior (rendimiento 22 partes).

Esto corresponde al 75% basado en la adición de pentacarbonilo de hierro. Los autores no confirmaron los resultados de los experimentos.

Un método para hacer acrilamida se ha descrito basado en la reacción del acrilonitrilo con ácido hidrocórico para formar beta-cloropropionamida seguida por la eliminación de cloruro de hidrógeno tratándolo con carbonato de potasio. Weisgerber empleó un proceso similar pero usó sosa acuosa para remover el cloruro de hidrógeno.

Varios métodos para preparar acrilamida están basados en la hidrólisis del acrilonitrilo con ácido sulfúrico monohidratado. Esto se lleva a cabo por la adición lenta a un ácido sulfúrico monohidratado, agitado y calentado a 90-100°C, en presencia de un inhibidor de polimerización tal como polvo de cobre. La reacción es completada fácilmente manteniendo la temperatura de reacción a 100°C por 30 a 45 minutos. Los métodos difieren, en mayor parte, por la forma en la cual se separa la acrilamida del ácido sulfúrico, de la mezcla de reacción. I.G. Farben Inds. A.-G., aisló la acrilamida disolviendo la mezcla de reacción con agua helada, neutralizando con cal, filtrando y removiendo el sulfato de calcio y concentrando la solución acuosa bajo presión reducida. La American Cyanamid Co. describe también el método anterior y, en suma, usa solventes no acuosos, tal como isopropanol, para aislar la acrilamida formada. Así, el sulfato de acrilamida puede ser agregado al isopropanol frío y se agrega gas de amonio para neutralizar al ácido sulfúrico. La mezcla se filtra para remover el sulfato de amonio y el filtrado se evapora a sequedad bajo presión reducida. La acrilamida cruda puede ser recristalizada del benceno, dando acrilamida blanca en forma de hojuelas y de alta pureza.



Weisgerber neutralizó el sulfato de acrilamida concentrado con carbonato de sodio en presencia de una cantidad significativa de agua, pero menos que la necesaria para formar el decahidrato de sulfato de sodio. La acrilamida se aisló por extracción con un solvente orgánico, tal como metanol. El inventor mencionó también la recuperación de la acrilamida por destilación al vacío, después de neutralización del sulfato de acrilamida con amonio.

Jones separó la acrilamida del producto de reacción del acrilonitrilo y ácido sulfúrico monohidratado, diluyendo con agua y absorbiendo selectivamente la amida en una resina de intercambio catiónico. La acrilamida se recuperó de la resina, por lavado con agua. La solución acuosa se usó como tal, o pudo ser evaporada para recuperar la acrilamida en forma sólida.

Webb y Carpenter han desarrollado un método para la aislación de la acrilamida, del sulfato de acrilamida, basado en la separación del sulfato de amonio, de la acrilamida en solución acuosa. Encontraron que la solubilidad del sulfato de amonio en agua era abatida considerablemente por la presencia de grandes cantidades de acrilamida. Cuando se neutralizó el sulfato de acrilamida con amonio en una cantidad limitada de agua, apenas suficiente para mantener disuelta la acrilamida, y a una temperatura elevada a 50°C, precipitó el sulfato de amonio y pudo ser filtrado. Enfriando el filtrado, se cristalizó de la solución, acrilamida de alta calidad conteniendo solo pequeñas cantidades de sulfato de amonio (0.4% por peso). El proceso es fácilmente adaptable a una operación continua ya que el licor madre, después de remover la acrilamida sólida, puede ser usado como medio para reacciones posteriores de sulfato de acrilamida y amonio.

#### Propiedades.

En adición a su polimerización y copolimerización, la acrilamida monomérica entra en muchas reacciones químicas interesantes similares a aquéllas del acrilonitrilo monomérico. Se ha mostrado que la acrilamida reacciona con amonio, aminas y con celulosa en reacciones típicas de carbametilación. Las carbametilaciones con acrilamida, con compuestos tales como alcohol, mercaptanos, sulfuro de sodio, bisulfito de sodio y ácidos o-dialquilditiofosfóricos, se han llevado a cabo también en los laboratorios Stamford de la Cyanamid.

En adición a las reacciones de carbametilación, se ha visto que la acrilamida reacciona con formaldehído bajo condiciones básicas para dar acrilamida de metilol; con dienos, en la reacción de Diels-Alder; y con hipoclorito de ----

sodio para dar la N-cloroacrilamida.

## OBTENCION DE ACRILAMIDA. ( ## )

Aplicación: Un proceso para la hidrólisis de acrilonitrilo para producir acrilamida de alta calidad, a partir de acrilonitrilo, amonio y ácido sulfúrico.

Producto: Se dispone de acrilamida de la siguiente calidad (análisis típico):

Pureza	99%
Agua	0.5%
Fierro	Trazas
Sulfato de amonio	0.3%
Color	APHA 5

Subproducto: Sulfato de amonio de la siguiente calidad:

Pureza	99%
Agua	0.7%

## Descripción:

El proceso contiene las siguientes secciones:

Hidrólisis, neutralización, separación del sulfato de amonio, cristalización, separación de la acrilamida y secado del producto. Los principales rasgos del proceso son:

1.- La producción de un producto de alta pureza para usos versátiles en un amplio campo.

2.- Una operación más simple y continua.

Instalación comercial : Una planta que produce 9,600 toneladas /año se opera en Japón y una planta de 15 MM lbs./año se opera en los Estados Unidos.

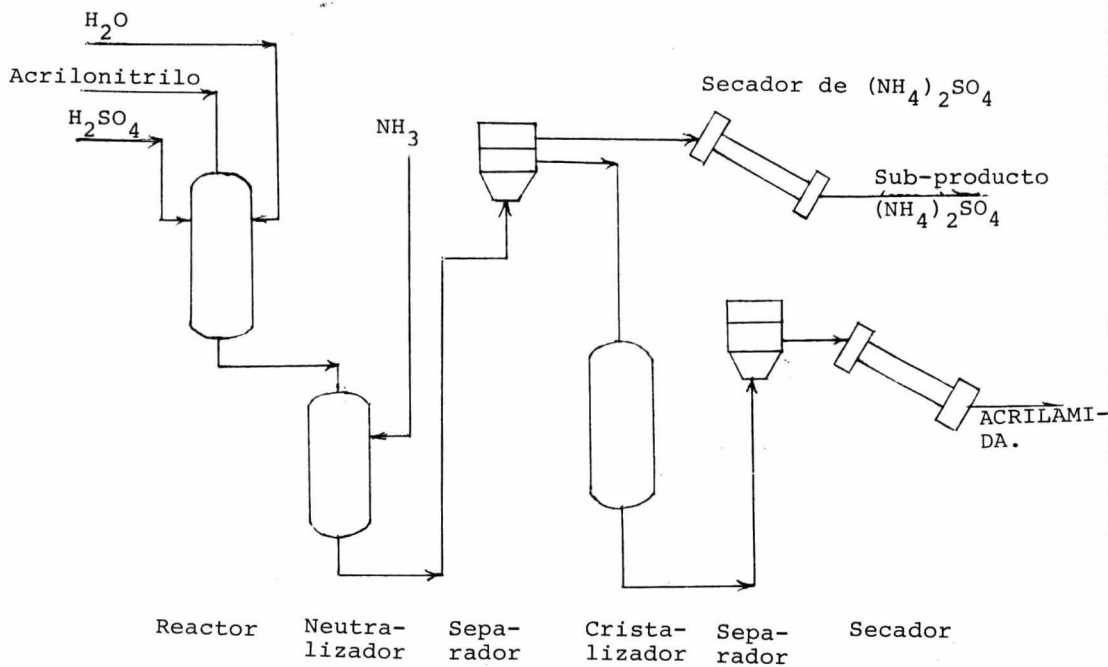


Fig. IV

FACULTAD de QUIMICA.  
 TESIS PROFESIONAL.  
 Diagrama de flujo.  
 Producción de acrilamida.  
 Arturo Vargas Washington  
 1975.

## NUEVA RUTA CATALITICA HACIA ACRILAMIDA.

El nuevo método de hidrólisis directa de acrilonitrilo a acrilamida por medio de un sistema catalizador -- produce mayores rendimientos y pureza del producto, eliminando subproductos problemáticos y reduciendo los costos fijos y de operación.

Es un buen proceso para la hidrólisis de la mayoría de los nitrilos orgánicos a la correspondiente amida.

Se obtiene:

99.85% de rendimiento basado en acrilonitrilo.  
99.5 +% de pureza de la acrilamida.

No hay subproductos para mercado o para disponer.

35-45% de ahorro en costos directos de capital fijo.

25% de ventaja en costos variables sobre el método mejorado.

El logro del proceso comenzó con una búsqueda planeada para un catalizador que pudiera convertir directamente al acrilonitrilo y al agua, a acrilamida. El trabajo de laboratorio comenzó en 1967; se probó a escala de planta piloto en 1969 y empezó la producción comercial en 1971. Los datos de la planta piloto fueron utilizados para optimizar las condiciones de la unidad de producción, que fue diseñada, aumentando los datos de laboratorio, 200,000 veces.

La acrilamida ha sido un importante intermedio químico desde 1950.

En plantas convencionales de acrilamida, se reaccionan aproximadamente, cantidades molares de acrilonitrilo, agua y ácido sulfúrico para producir el sulfato de acrilamida. Este proceso no es particularmente difícil. La mayoría de los problemas empiezan al tratar de aislar la acrilamida de la solución. El método usual de separación se lleva a cabo por la neutralización del ácido sulfúrico con amonio. - El sulfato de amonio insoluble se remueve por filtración y se cristaliza la acrilamida del filtrado.

Hace algunos años se desarrolló una técnica de exclusión iónica donde se diluye el sulfato de acrilamida con agua y se pasa a través de una columna con una resina de intercambio catiónico.- Un copolímero sulfonado de estireno y divinil-benceno.- El producto del proceso de exclusión iónica, es una solución acuosa de acrilamida.

Ambos métodos convencionales requieren de una

inversión de capital relativamente alta y de rendimientos -- del 80-90% basado en el acrilonitrilo. En cada caso, hay - un subproducto que no puede ser vendido fácilmente y que pre-  
senta un problema. (La neutralización del ácido de unas 2.2 libras de sulfato de amonio por libra de acrilamida, mientras que la exclusión iónica da 1.6 libras de ácido sulfúrico -- aproximadamente). Aún más, el cristal seco obtenido de la - neutralización del ácido, presenta un riesgo potencial duran-  
te el empaque, envío y conversión a productos finales. La - acrilamida afecta al sistema nervioso central y algunos estu-  
dios en animales indican que puede ser absorbida por la ----  
piel.

Se vió, en un proceso mejorado, que varias -- versiones de la ruta catalizada del ácido sulfúrico, tenía -- muchos problemas para que fuera útil en investigación. Ya que la acrilamida es un monómero altamente reactivo con presión de vapor baja, la purificación por cristalización o des-  
tilación, llevaría los mismos problemas encontrados en los - sistemas existentes.

Se decidió que el proceso ideal sería la producción de un monómero de alta pureza sin los problemas téc-  
nicos y de capital de los esquemas convencionales. En otras palabras, la conversión directa de acrilonitrilo y agua por contacto con un catalizador no contaminante. La búsqueda en literatura, no cubría algunas posibilidades técnicas basadas en catalizadores homogéneos o heterogéneos. Se trataron todos, pero ninguno tenía bastantes rangos de reacción y se-  
lectividad, para ser atractivos comercialmente.

Después de probar por meses, compuestos de me-  
tales de transición y de tierras-raras, como catalizadores, todas las evidencias señalaron hacia materiales que conte-  
nían cobre como la mejor clase genérica de compuestos. Sin embargo, seguía habiendo un número de reacciones laterales - en la etapa de hidrólisis, que debían de ser eliminadas.

Continuando el trabajo analítico, la síntesis del catalizador y la ingeniería de procesos, condujeron eventualmente a una combinación de cobre-cromo, que produce el objetivo deseado.- alto rendimiento, más un rango rápido de reacción. Este nuevo proceso era uno de algunos ejemplos de un sistema comercial basado en un lecho fijo de catalizador heterogéneo, en combinación con reactivos en fase líquida.

En la planta comercial, un catalizador sólido de cobre-cromato, convierte al acrilonitrilo y al agua directamente a acrilamida sin esencial formación de subproductos. El producto del lecho catalizador viaja a través de -

una banda que remueve los materiales no reaccionados. El -- proceso es continuo y opera a presiones y temperaturas mode -- radas.- menos de 50 psig y 100°C respectivamente.

Las composiciones del catalizador cubren las - combinaciones del 10 al 90% por peso de óxidos de cobre, plata, zinc, o cadmio, con 10 al 90% por peso de óxidos de cromo y molibdeno. Estos se preparan por coprecipitación de sales solubles.

Otros catalizadores son óxidos de cobre o cromo reducidos con hidrógeno, mantenidos bajo una atmósfera i-- nerte y depositados en un reactor calentado (70-85°C), con -- agua y nitrilo.

El catalizador gastado se puede regenerar sin una substancial degradación. El catalizador puede ser oxidado con peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente, o con -- aire a temperaturas elevadas. En cualquier caso, la oxida-- ción es seguida por reducción de hidrógeno.

Aunque el nuevo proceso es simple, se resolvie -- ron muchos problemas durante su desarrollo. Se usó una medi -- da de aproximación con grupos de investigación, analíticos, planta piloto y de producción. Contaron con un modelo ciné -- tico de los parámetros de reacción que se apareó con análisis de computadora, un trabajo analítico detallado y técnicas fun -- damentales de ingeniería de proceso.

A un lado del mejor esfuerzo de investigación del catalizador, se desarrollaron las condiciones de investi -- gación requeridas, inhibidores y diseños del reactor, para -- prevenir el taponamiento del reactor y el logro de un produc -- to de alta calidad. La regeneración del catalizador, el --- cual envuelve reacciones altamente exotérmicas, fue un proble -- ma particular que se resolvió.

Finalmente, se hizo de la seguridad, un concep -- to primordial, por la naturaleza peligrosa del acrilonitrilo y de la acrilamida.

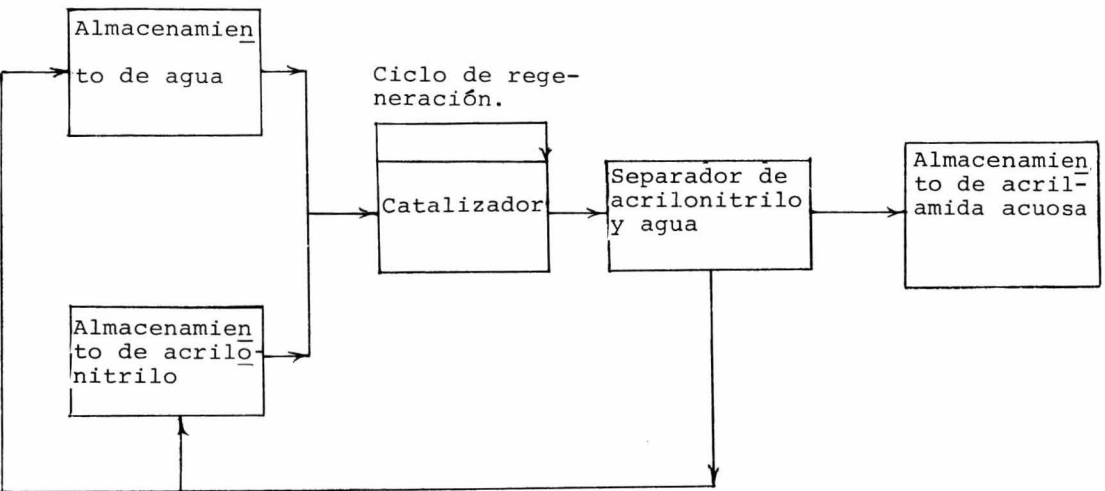


Fig. V

FACULTAD de QUIMICA.  
 TESIS PROFESIONAL.

Diagrama de bloque.  
 Ruta catalítica para acrilamida.  
 Arturo Vargas Washington 1975.



## PROCESO # 1

Mejoramientos en, o, relacionados a la Acrilamida y métodos para producirla. <sup>(6)</sup>

La acrilamida es producida por el tratamiento de acrilonitrilo con ácido sulfúrico y agua, neutralizando la mezcla de reacción resultante y recuperando de ahí la acrilamida.

La primera etapa de este proceso se lleva a cabo ya sea por el tratamiento de nitrilo con ácido sulfúrico concentrado, o por el tratamiento del nitrilo con ácido diluído, seguido por la adición de agua. La mezcla de reacción es mantenida, en cualquier procedimiento, de preferencia dentro del rango de temperaturas entre 20° y 150°C.

La primera etapa del proceso puede ser operada de manera continua, añadiendo a una mezcla de reacción caliente, una mezcla fría de acrilonitrilo, agua y ácido sulfúrico, al mismo rango al cual la mezcla de reacción es separada.

Materiales alcalinos que pueden ser empleados en la etapa de neutralización, incluyen: amonio, carbonato de amonio, metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalino-térreos y carbonatos.

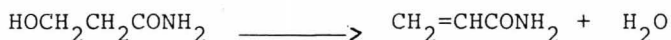
Después de la neutralización de la mezcla de reacción, la acrilamida puede ser recuperada por extracción, usando un solvente como acetona, éter, o un alcohol de bajo peso molecular como metanol o isopropanol. Cuando se usa un agente neutralizante tal como el carbonato de calcio, que produce un sulfato insoluble en agua, la recuperación de la acrilamida puede ser completada por filtración de la sal del sulfato y evaporación de la solución acuosa bajo presión reducida.

Un agente antipolimerizador que comprende hierro, cobre, o acero inoxidable, se introduce, de preferencia, en la mezcla de reacción, para prevenir la polimerización de la acrilamida.

## PROCESO # 2

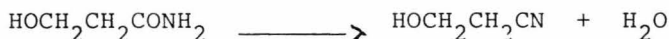
Método para la preparación de acrilamida.<sup>(7)</sup>

Se relaciona a la preparación de acrilamida a partir de hidracrilamida, el cual implica la eliminación de agua del último, de acuerdo a la ecuación:



La hidracrilamida puede ser preparada por la reacción de la lactona del ácido hidracrílico con amonio. Un método para convertir amidas ácido beta-hidroximonocarboxílicas a nitrilos insaturados alfa-beta, comprende el paso de vapores de la amida sobre un catalizador calentado de dehidratación tal como óxido de aluminio, óxido de torio, óxido de zirconio, óxido de titanio, sílica-gel y otros parecidos. Por ejemplo, La acrilamida es convertida a acrilonitrilo pasando la amida vaporizada sobre alúmina a 400°C.

Las reacciones que se llevan a cabo en la fase vapor, en la conversión de hidracrilamida a acrilonitrilo se muestran en las siguientes ecuaciones:



En el método para la preparación de la acrilamida hidratada (hidracrilamida) por reacción con lactona del ácido hidracrílico con amonio anhidro líquido, el producto de reacción, después de quitarle el exceso de amonio, se destila a 165°-175°C, a una presión de 4mm. de Hg para recuperar la hidracrilamida. No se menciona si algo de la hidracrilamida se convierte en acrilamida en esta destilación. Si ocurre tal conversión, la acrilamida estaría presente como materia volátil y no en el residuo del recipiente de destilación.

Pequeñas cantidades de acrilamida (productos de 5-10%) se obtienen cuando la acrilamida se calienta bajo presión reducida a una temperatura no mayor de 190°C y bajo el punto de ebullición de la hidracrilamida a la presión usada. En esta operación, la acrilamida se saca por destilación de la zona de reacción y se condensa en un recipiente adecuado. Esta dehidratación de la hidracrilamida, en la fase líquida, a acrilamida, se puede efectuar en presencia de catalizadores alcalinos o ácidos, tales como hidróxido de calcio, hidróxido de bario, óxido de bario, óxido de magnesio, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y sulfato ácido de amonio, pero --

otra vez, la producción de acrilamida es de bajo orden y el proceso no es conducible a operación comercial.

Fue más sorprendente, sin embargo, encontrar - que el uso de un carbonato de sodio anhidro como catalizador dehidratante, dé una buena producción de acrilamida. El presente proceso consiste en un método para la preparación de acrilamida a partir de hidracrilamida, por calentamiento de la última, en presencia de un carbonato de sodio anhidro bajo presión reducida y a una temperatura no mayor de 190°C y menor al punto de ebullición de la hidracrilamida a la presión usada.

Se puede emplear en el proceso un carbonato de sodio que contenga una o más moles de agua de cristalización, pero cuando se usa como tal, el agua de cristalización se remueve por calentamiento anterior a la adición de la hidracrilamida.

La cantidad usual empleada de cristalizador es del 2 al 5% del peso de la hidracrilamida, sin embargo, se pueden usar cantidades fuera de este rango, con resultados satisfactorios.

Es ventajoso llevar a cabo la reacción de dehidratación en un recipiente de reacción arreglado de tal manera que la acrilamida, conforme se va formando, pueda ser sacada inmediatamente de la zona de reacción y condensada. Este procedimiento se enfatiza ya que la acrilamida tiende a polimerizarse muy rápidamente bajo la influencia del calor.

## PROCESO # 3

Proceso para la preparación de acrilamida.<sup>(8)</sup>

Se relaciona en general, a un proceso de hidrólisis y en particular a un proceso de hidrolización del acrilonitrilo a acrilamida.

Ya que los métodos disponibles presentes para la preparación de acrilamida envuelven frecuentemente procedimientos difíciles, o la incorporación de materiales iniciales relativamente inobtenibles o, en los mayores casos, tienden a producir acrilamida parcialmente polimerizada, es deseable dar un proceso para la preparación de acrilamida monomérica la cual utilice reacciones químicas convenientes, aplicadas a compuestos químicos fácilmente disponibles.

Ahora, de acuerdo con el presente proceso, el acrilonitrilo se hidroliza a acrilamida en un procedimiento que comprende la hidrólisis y la hidrogenación del acrilonitrilo a hidrocloruro de beta-cloropropionamida, simultáneamente, cuyo compuesto en turno se trata con una solución fuertemente alcalina para dar acrilamida, seguido de la aislación de la acrilamida substancialmente monomérica. De acuerdo con la forma preferente del proceso, no se requiere de la aislación del intermediario beta-cloropropionamida, o su hidroclicloruro, y entonces, se aplica la segunda etapa de la reacción directamente a la mezcla de reacción resultante a la primera etapa de reacción. El aislamiento del producto acrilamida se acompaña por el ajuste del pH de la mezcla final de reacción a entre 8 y 11, de preferencia alrededor de 10, agregando un inhibidor de polimerización y recuperando la acrilamida en ausencia substancial de polímeros.

## PROCESO # 4

Preparaciones de acrilamida.<sup>(9)</sup>

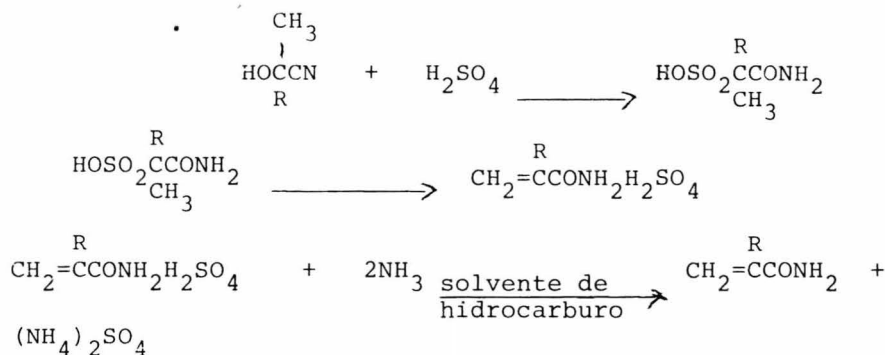
Se sabe que la metacrilamida se produce tratando cianhidrina de acetona con ácido sulfúrico a una temperatura de 90° a 140°C, aunque la aislación de la metacrilamida de la mezcla de reacción envuelve un procedimiento lento e incómodo. Se han propuesto algunos métodos para efectuar la separación, por ejemplo, por disolución de toda la masa de reacción con agua, seguida por neutralización con un hidróxido o carbonato de metal alcalino. La mezcla se filtra luego para remover el sulfato insoluble y la solución acuosa se evapora para obtener un residuo que contiene metacrilamida como producto principal. El residuo crudo se recristaliza luego, para dar un producto substancialmente puro. En otro método, el producto de cianhidrina de acetona-ácido sulfúrico, se calienta a una temperatura menor de 90°C y el monoéster-ácido sulfúrico saturado del alfa-hidroxi, alfa-metilpropionamida producida, se trata para dar una sal de amonio del éster saturado del ácido monosulfúrico, el éster se calienta a una temperatura suficiente para descomponer la sal de amonio y formar simultáneamente la metacrilamida y el bisulfato de amonio.

Un objetivo del presente proceso es el de proveer un método nuevo y mejorado para la recuperación de acrilamida y metacrilamida de las mezclas de reacción obtenidas de la cianhidrina de acetaldehído y los productos de reacción de la acetona-ácido sulfúrico. Otro objetivo es el de proveer un proceso para la neutralización del éster del ácido monosulfúrico de la alfa-metil acrilamida con amonio en un solvente orgánico. Uno posterior, es el de proveer un proceso de recuperación en el cual, la acrilamida y la metacrilamida puedan ser separadas de algunos productos de reacción por soluciones en un solvente orgánico inmiscible en agua.

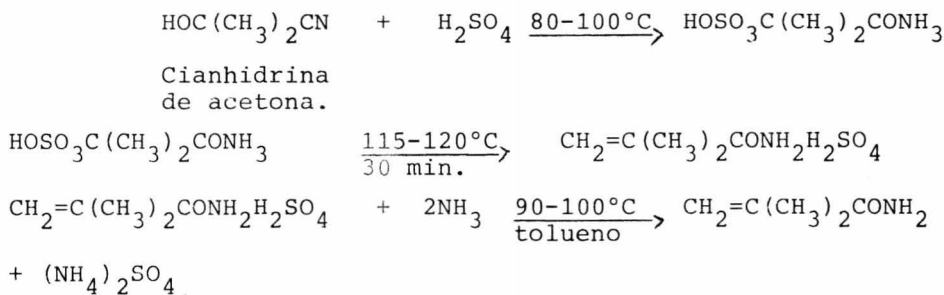
De acuerdo con el presente proceso, las amidas no saturadas, en especial la acrilamida y la metacrilamida, se producen calentando la mezcla de una cianhidrina de aldehído, o una cianhidrina de acetona, con ácido sulfúrico concentrado o un ácido sulfúrico alcalino, o mezclas de ellos, a una temperatura suficiente para formar el sulfato de amida no saturado. Este producto se neutraliza luego con amonio anhídrido y otra base conveniente, en un solvente inmiscible en agua, el cual es un no solvente del sulfato de amonio. El precipitado de sulfato de amonio se filtra y la amida no saturada se recupera del solvente orgánico por extracción de la amida de la solución, por lavado, limpiado, o de otro modo, disolviendo la amida del solvente orgánico. El precipitado de sulfato de amonio es separado de la pequeña cantidad de --

hidrocarburo presente por solución en agua; el hidrocarburo se remueve por decantación.

La reacción procede de acuerdo a las siguientes ecuaciones teóricas:



Para la preparación de la metacrilamida, las reacciones se llevan a cabo de acuerdo con estas ecuaciones teóricas:



La acrilamida se prepara tratando la cianhidrina de acetaldehído con ácido sulfúrico concentrado bajo condiciones similares para formar la sal del ácido monosulfúrico de acrilamida.

El paso de neutralización se lleva a cabo con amonio substancialmente anhidro; el amonio, preferiblemente como gas, se introduce al sulfato de amida insaturado hasta que no se absorba más amonio. Esta etapa se lleva a cabo en un solvente orgánico en el cual sea insoluble el sulfato de amonio y cuando se ha completado la neutralización, el sulfato de amonio puede ser removido de la mezcla de reacción neutralizada, por filtración o separación centrífuga.

El solvente usado para proveer el medio en el cual la etapa de neutralización se lleva a cabo, incluye a aquéllos que son no solventes del sulfato de amonio y agua y son solventes de las amidas insaturadas. Ejemplo de estos -- solventes incluyen: benceno, tolueno, xilol, xileno, los hidrocarburos más volátiles del petróleo, nafta solvente y gasolina.

De acuerdo con uno de los puntos del proceso, la amida insaturada se separa de la solución en un solvente orgánico, por extracción con un agente extractor acuoso. Anterior a la extracción con dicho agente, se deben de tomar -- ciertas precauciones para asegurar que la solución solvente de la amida insaturada sea neutra. La neutralidad substancial se puede asegurar evaporando cualquier amonio libre; --- cuando este periodo se ha conseguido, la amida insaturada puede ser extraída con agua, o con agua que contenga un agente -- acondicionador tal como un aldehído, e.g., formaldehído, acetaldelido o semejantes.- en el último de los casos, la amida extraída está inmediatamente disponible para conversión a alquilol acrilamidas y metacrilamidas substituídas.

## PROCESO # 5

Preparación de acrilamida y ácido acrílico.<sup>(10)</sup>

Un método conocido para la producción de acrilamida, envuelve la reacción de acrilonitrilo con ácido sulfúrico acuoso (de preferencia concentrado), a temperaturas entre 20-150°C, luego la neutralización de la mezcla rica en ácido sulfúrico, con un álcali y la separación de la acrilamida de la mezcla neutralizada, ya sea por extracción con un solvente orgánico tal como acetona, éter, metanol o isopropanol, en ejemplos en los cuales la mezcla neutralizada contiene un sulfato apreciablemente soluble, e.g., sulfato de sodio, o cuando la neutralización resulta en la formación de un sulfato insoluble, tal como sulfato de calcio, o por filtración, seguida por evaporación del filtrado para obtener la acrilamida como residuo.

Estos procesos conocidos para la recuperación de la acrilamida como producto, son desventajosas en un número de aspectos. Requieren del uso de una cantidad considerable de álcali para neutralizar el ácido sulfúrico de la mezcla; una adición cuidadosa y de preferencia gradual, del álcali, para evitar una reacción violenta, o sobre calentamiento espontáneo durante la neutralización del ácido; y cualquier uso de un solvente orgánico para la extracción del producto de la mezcla neutralizada, o la filtración para remover el sulfato insoluble seguido por lavados cuidadosos del residuo para recuperar la acrilamida ocluida así y la evaporación del combinado, filtrado y lavados, para obtener el producto acrilamida. También, una pequeña cantidad de ácido acrílico, el cual se forma junto con la acrilamida, es neutralizado y removido con el sulfato y es usualmente desechado. Por los inconvenientes y el costo, estos procesos conocidos para la recuperación, no son muy adaptables a prácticas comerciales.

Se provee, en este proceso, de un método mejorado para la recuperación de la acrilamida a partir de acrilonitrilo, el cual está relativamente libre de las dificultades arriba mencionadas. Particularmente se provee de un método en donde la acrilamida y el ácido sulfúrico en la mezcla de reacción, se separan directamente uno del otro, por procesos que no requieren de neutralización, en mayor o menor cantidad, del ácido sulfúrico; no envuelve el consumo de una gran cantidad de álcali u otro agente químico; no requiere del empleo de un medio agregado, otro que agua; y no envuelve la extracción con un líquido orgánico. La acrilamida y el ácido acrílico se recuperan en una condición substancialmente libre de ácido sulfúrico.



Como se indicó, se forma una cantidad menor de ácido acrílico junto con la acrilamida, durante la preparación de esta última, por la reacción del acrilonitrilo con ácido sulfúrico acuoso. La proporción del ácido acrílico en la mezcla corresponde al 5% o menos del peso combinado del ácido acrílico y la acrilamida. Sin embargo, se ha encontrado que cuando la mezcla reaccionada contiene, o se diluye con agua y se permite que permanezca a temperatura ambiente, la acrilamida se hidroliza gradualmente con la formación de una cantidad posterior de ácido acrílico y también amonio. La hidrólisis para formar ácido acrílico puede ser acelerada por calentamiento de la mezcla, e.g., hirviéndola bajo reflujo. La acrilamida y el ácido acrílico, así como copolímeros de los dos, son productos de valor. Se desea la producción de tales copolímeros, mezclas de acrilamida y ácido acrílico, para algunos propósitos. El proceso permite la formación de mezclas que comprenden acrilamida y ácido acrílico o, una mezcla de ellos, en una forma substancialmente libre de ácido sulfúrico.

Se ha encontrado que algunas resinas de intercambio de cationes tienen la propiedad de absorber selectivamente la acrilamida y el ácido acrílico de una solución acuosa de una mezcla, resultante de la reacción de acrilonitrilo con ácido sulfúrico acuoso, dejando el ácido sulfúrico o un sulfato soluble, en el líquido que lo rodea. La absorción ocurre físicamente y no resulta en el calor espontáneo de la mezcla o en una destrucción apreciable de la acrilamida o del ácido acrílico. La solución acuosa de ácido sulfúrico o de un sulfato, que quedan después de la absorción de la acrilamida o del ácido acrílico, por un agente de intercambio de cationes, puede ser drenado de la resina, o la resina puede ser removida de tal solución, después de lo cual la resina puede ser lavada con agua para extraer el ácido acrílico y la acrilamida y obtener una solución acuosa de acrilamida y ácido acrílico, la cual está libre, o casi libre, de ácido sulfúrico. En la etapa de lavado con agua, el ácido acrílico tiende a ser extraído de la resina antes de que se lleve a cabo la extracción de la acrilamida y por una operación cuidadosa, usando un bajo rango de alimentación de agua a la cama de la resina, es posible obtener fracciones sucesivas de licor efluente las cuales son ricas en ácido acrílico y acrilamida respectivamente, pero son substancialmente libres de ácido sulfúrico o sulfatos. En la práctica, el ácido acrílico y la acrilamida extraídos pueden entremezclarse uno con otro y son colectados en una fracción del líquido efluente. Ya que tal fracción es más rica en acrilamida que en ácido acrílico, se referirá como una solución de acrilamida.

La solución de acrilamida obtenida, contiene pequeñas cantidades de ácido acrílico y amonio, o iones de amonio, y también una pequeña cantidad de ácido sulfúrico. Las

pequeñas cantidades de ácido sulfúrico y amonio que están presentes, e.g., como bisulfato de amonio, no son siempre objetables. Sin embargo, éstas, y también el ácido acrílico si se desea, pueden ser removidas por reacción con agentes de intercambio catiónico. La solución de acrilamida libre de ácido sulfúrico se puede usar directamente, o en forma concentrada, para la producción de polímeros o copolímeros de acrilamida. Se puede evaporar alternativamente para recuperar la acrilamida en forma sólida.

Se puede usar cualquier resina de intercambio catiónico para la absorción física de la acrilamida y del ácido acrílico, de la solución de ácido sulfúrico acuoso que contiene la misma; pero son preferidas las resinas que contienen radicales sulfonados, como los grupos ionizables de ellos. Se conoce un número considerable y una gran variedad de resinas convenientes de intercambio catiónico. Ejemplo de dichas resinas: de fenolformaldehído sulfonadas y los copolímeros sulfonados de hidrocarburos aromáticos monovinílicos y polivinílicos. La resina de intercambio catiónico se emplea, de preferencia, en su forma ácida, e.g., forma ión hidrógeno, pero puede estar inicialmente en su forma de sal, e.g., sal de amonio o de metal alcalino capaz de reaccionar con el ácido sulfúrico para formar un sulfato soluble en agua. Cuando la resina está inicialmente en su forma de sal, es convertida, por lo menos en una parte, a su forma ácida por el tratamiento con la mezcla resultante de la reacción del acrilonitrilo con el ácido sulfúrico acuoso.

Cuando hace contacto con la resina de intercambio catiónico, la mezcla de reacción que contiene acrilamida, ácido acrílico, iones de amonio y ácido sulfúrico, debe de contener también agua, en tal cantidad como para formar, con el ácido sulfúrico, una solución acuosa de ácido sulfúrico del 30% al 70% en concentración por peso, pero puede ser de concentraciones algo mayores o menores si se desea. La mezcla de reacción cruda, en una condición substancialmente anhidra, puede ser alimentada directamente a un lecho sumergido en agua de una resina de intercambio catiónico, si se desea, el agua en el lecho sirve para diluir la mezcla suficientemente como para permitir la absorción, por la resina, rápida y selectivamente, de acrilamida y ácido acrílico, pero en la práctica, la mezcla de reacción es diluida de preferencia con agua antes de ser alimentada al lecho. Acido sulfúrico concentrado, e.g., del 80% al 95% de concentración en peso, reacciona con el acrilonitrilo para formar la acrilamida y el ácido acrílico. De acuerdo con esto, la mezcla reaccionada se diluye con agua para llevarla a las concentraciones deseadas ya mencionadas. La acrilamida y el ácido acrílico en la mezcla, pueden ser de cualquier concentración, pero la concentración total molal de estos dos productos es más o menos la ---

misma, o a veces, menor que la del ácido sulfúrico. Se ha observado que el rendimiento de acrilamida decrece debido a la hidrólisis a ácido acrílico y a la ocurrencia de reacciones laterales, cuando la mezcla de reacción diluida, que contiene acrilamida y ácido sulfúrico, se le permite quedar en reposo, e.g., por un día o más. De acuerdo con esto, cuando se desea la acrilamida como producto, la mezcla de reacción es tratada para separar la acrilamida y el ácido sulfúrico uno del otro, con un día, ventajosamente en diez horas y de preferencia lo más rápido posible, después de completada la reacción para la formación de la acrilamida.

En la práctica, el acrilonitrilo reacciona con ácido sulfúrico acuoso de acuerdo con procedimientos conocidos. Se puede mencionar que el acrilonitrilo y el ácido sulfúrico se emplean en proporciones equimoleculares; que la reacción se lleva a cabo por calentamiento de la mezcla a temperaturas de 80° a 110°C, e.g., de desde 30 minutos a un día o más, que el tiempo óptimo depende de si se desea acrilamida o ácido acrílico como producto principal; que el ácido sulfúrico, como materia inicial, es del 70% de concentración por peso, o más alto, una concentración de 80% a 95% está bien para la producción de acrilamida y una concentración de 70% a 80% se prefiere para la producción de ácido acrílico; y que una pequeña cantidad de inhibidor de polimerización, tal como polvo de cobre, se añade ventajosamente antes de la reacción. Deben de evitarse las temperaturas de reacción sobre los 120°C, ya que se empieza a causar la polimerización o la destrucción de una porción del producto acrilamida.

Después de completada la reacción, la mezcla se diluye gradualmente con agua, generalmente en cantidades tales que las proporciones de ácido sulfúrico y agua en la solución resultante, correspondan a una solución de ácido sulfúrico acuoso de 30% a 70% en concentración por peso.

La mezcla diluida es alimentada a una columna que contiene una resina de intercambio catiónico granular sumergida en agua, o algún otro líquido acuoso. El rango de alimentación es gradual para permitir el tiempo de absorción de la acrilamida y el ácido acrílico, por la resina y también para evitar, lo más cercano posible, turbulencias, las que podrían resultar en la entremezcla de los materiales de alimentación con el agua que se desprende del lecho de la resina. La dirección del flujo a través del lecho debe de ser de preferencia hacia arriba o hacia abajo. La alimentación de la mezcla diluida, debe de ser descontinuada antes de que la resina haya absorbido su capacidad de acrilamida y ácido acrílico, pero la alimentación puede ser continuada después de este punto, si se desea, y la porción del líquido efluente que contiene ácido sulfúrico junto con acrilamida y/o ácido acríli-

co, pueda ser recirculado a través del lecho del material de intercambio iónico. Después de descontinuar la alimentación de la solución que contiene ácido sulfúrico, el agua es alimentada a la columna para extraer e inundar el lecho de la resina, el ácido acrílico absorbido y la acrilamida. La solución de acrilamida y ácido acrílico que fluye del lecho, se colecta como producto, generalmente en fracciones. La alimentación de agua es continuada, de preferencia, hasta que solo fluye agua del lecho. La alimentación del agua es descontinuada luego y la alimentación de la solución acuosa de la acrilamida, el ácido acrílico y el ácido sulfúrico, es resumida para propósitos de separación de cantidades posteriores de acrilamida y de ácido acrílico del ácido sulfúrico.

El agua es inundada desde el lecho durante la alimentación inicial de la solución de acrilamida, el ácido acrílico y el ácido sulfúrico, al lecho de la resina de intercambio catiónico. Durante la continuación de tal alimentación, o durante las operaciones subsecuentes de lavado con agua, una solución acuosa de ácido sulfúrico o una sal de éste, la cual está libre, o casi libre de acrilamida o ácido acrílico, fluye desde el lecho y se colecta ventajosamente. Cuando el agente de intercambio catiónico está inicialmente en su forma ácida, se obtiene una solución de ácido sulfúrico diluido de buena pureza. Esta solución puede ser reconcentrada, o ser usada para formar sales, e.g., sulfato de amonio. Cuando el agente de intercambio catiónico está inicialmente en su forma de sal, la solución de sulfato que fluye desde el lecho comprende una sal de ácido sulfúrico, e.g., bisulfato de amonio, o una mezcla de tal sal con ácido sulfúrico. Si la alimentación de la solución de acrilamida, ácido acrílico y ácido sulfúrico, se continúa después de este punto en el cual el lecho está saturado con la acrilamida y/o el ácido acrílico absorbidos, la composición del licor efluente cambia otra vez para aproximarse a aquél material de la alimentación. Este licor efluente, si se obtiene, se colecta como una fracción separada y se alimenta otra vez al lecho del material de intercambio iónico en un ciclo subsecuente de las operaciones ya mencionadas.

Después de la discontinuidad de la alimentación de la solución de acrilamida, ácido acrílico y ácido sulfúrico al lecho y en lugar de alimentar agua al lecho, la cantidad que queda del ácido sulfúrico (como tal o como su sal) se inunda primero desde el lecho, después de lo cual, la composición del licor efluente cambia bastante y fluye desde el lecho una solución de acrilamida y/o ácido acrílico, que está libre, o casi libre, de ácido sulfúrico o sulfatos. Esta solución se colecta, generalmente, en fracciones sucesivas, que son de concentraciones que aumentan o disminuyen. Las fracciones de soluciones de acrilamida más concentradas, pueden -

ser evaporadas para obtener la acrilamida sólida como producto residual, o pueden ser usadas directamente, e.g., en emulsiones, suspensiones, o soluciones de proceso de polimerización para la producción de polímeros y copolímeros de acrilamida. Las fracciones del efluente más diluidas de la solución que contiene acrilamida, pueden ser alimentadas otra vez, en un ciclo subsecuente del proceso, a un lecho de resina de intercambio catiónico para absorber y coleccionar de ahí la acrilamida y el ácido acrílico.

Por la operación cuidadosa del proceso descrito, es posible separar la acrilamida y el ácido acrílico del ácido sulfúrico y obtenerlos en una forma prácticamente libre de ácido sulfúrico. Sin embargo, si no se observa mucho cuidado, las fracciones consecutivas del efluente del ácido sulfúrico acuoso y de la solución acuosa de acrilamida-ácido acrílico, tiende a traslaparse, o se entremezclan, a una cantidad extensiva, con el resultado de que la solución efluente de acrilamida y ácido acrílico contiene una muy pequeña cantidad, e.g., trazas de ácido sulfúrico. También están presentes amonio y iones amonio en menor cantidad. Se desea que todo el ácido sulfúrico sea removido en ejemplos en los cuales la solución acrilamida-ácido acrílico esté para ser almacenada o calentada, e.g., para concentrar la misma, ya que tiende a causar una destrucción gradual de la acrilamida.

El ácido acrílico y pequeñas cantidades de ácido sulfúrico presentes en la solución de acrilamida así obtenida, deben de ser removidos por contacto de la solución con una forma básica de un agente de intercambio aniónico en cantidad suficiente para reaccionar con los ácidos, o por contacto de la solución con una sal, otra que el sulfato o acrilato, de tal agente. Se conoce una gran variedad de agentes convenientes de intercambio aniónico, tales como productos resinosos de condensación de fenol, de formaldehído, de polietilén-poliámidas y productos de reacción de aminas tales como trimetilamina o dimetiletanolamina con un copolímero de estireno clorometilado, ar-etilvinilbenceno y divinilbenceno, etc. Cuando se desea una solución de ácido sulfúrico libre de acrilamida y ácido acrílico, como un producto, puede ser usado un acrilato del agente de intercambio aniónico para el tratamiento, en cuyo caso la menor cantidad de ácido sulfúrico en la solución que contiene la acrilamida, reacciona con y es químicamente absorbido por el agente y desplaza los radicales acrilato del agente para incrementar la concentración de ácido acrílico en la solución.

Después de ser liberada de cualquier cantidad, por pequeña que sea, de ácido sulfúrico que permanezca en cualquiera de los modos ya mencionados, la solución que contiene acrilamida retiene una pequeña cantidad de amonio e iones amonio. Tales impurezas pueden ser removidas conven-

cionalmente pasando la solución a través de un lecho de agente de intercambio catiónico en su forma ácida.

Si se desea, se pueden invertir en orden los tratamientos ya mencionados para remover las menores cantidades de impurezas por reacción química con los agentes de intercambio aniónico y catiónico, o pueden ser omitidos cualquiera de tales tratamientos. Ya que estos tratamientos químicos envuelven la remoción de cualesquier cantidades menores de impurezas de la solución acuosa de acrilamida-ácido acrílico la cual se ha dejado prácticamente libre de ácido sulfúrico en la etapa precedente y principal de purificación del proceso, pueden ser usados pequeños lechos de agentes de intercambio iónico para remover las impurezas del gran volumen de la solución antes de que se haga necesaria la reactividad de los agentes. Cuando se es necesario, los agentes de intercambio iónico pueden ser regenerados de un modo usual, e.g., tratando el agente de intercambio aniónico con una solución acuosa de un álcali o una sal que contenga aniones del tipo deseado en el agente regenerado y tratando el agente de intercambio catiónico gastado, con una solución acuosa de un ácido, tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Las resinas de intercambio iónico regeneradas, se lavan con agua antes de ser reemplazadas en el proceso.

El proceso, así descrito, puede modificarse -- por empleos simultáneos de dos o más lechos de resinas de intercambio catiónico, con la alimentación de la solución acuosa de acrilamida, ácido acrílico y ácido sulfúrico, a un lecho, mientras se inunda el licor tratado y absorbida la acrilamida del otro lecho. El proceso se lleva a cabo de manera continua por el empleo de los lechos en paralelo uno con el otro y usándolos alternativamente para el tratamiento de la solución acuosa de acrilamida, ácido acrílico y ácido sulfúrico.

## PROCESO # 6

Método para la preparación de acrilamida.<sup>(11)</sup>

Un método para la preparación de amidas orgánicas insaturadas comprende la hidratación del correspondiente nitrilo con ácido sulfúrico concentrado. El producto resultante es el sulfato de amida, que debe de ser tratado posteriormente para aislar la amida libre. En el caso de amidas insolubles en agua, la aislación es muy fácil, acompañada por la adición de la mezcla de reacción a un exceso de agua y/o hielo. La acrilamida, sin embargo, es excesivamente soluble en agua, cerca de 200 gramos por 100 gramos de agua a 30°C y, según esto, no se puede aislar de esta manera.

Se han sugerido varios procesos para la aislación de la acrilamida soluble en agua, del sulfato de acrilamida. Uno de estos procedimientos comprende el tratamiento del sulfato de acrilamida acuoso con cal y la remoción del ácido sulfúrico como sulfato de calcio insoluble. Después de la separación, la solución acuosa de acrilamida se concentra y enfría para cristalizar la acrilamida, la cual se separa -- luego, por métodos convencionales. Este proceso está sujeto a varias desventajas. Por ejemplo, por la naturaleza física de la pasta de sulfato de calcio, la mayor parte de la acrilamida disuelta es retenida por este último cuando se separa de la solución. De acuerdo con esto, la concentración inicial de la amida en solución, debe ser bastante diluida y deben hacerse repetidos lavados de la pasta para recobrar la amida retenida. La última y más seria desventaja, es que se debe de tener mucho cuidado y tiempo en la evaporación subsecuente de la solución de la acrilamida acuosa para aislar la acrilamida sólida. Una desventaja posterior del proceso de cal queda -- en el factor de que el subproducto, sulfato de calcio, tiene un poco o nada de valor.

Otra proposición para aislar la acrilamida comprende la disolución del sulfato de acrilamida en un solvente orgánico tal como alcohol isopropílico, en el cual el sulfato de amonio es insoluble. Se separa el sulfato de amonio formando en la adición de amonio, dejando a la acrilamida disuelta en el medio orgánico. Esta solución es concentrada y enfriada para aislar la acrilamida sólida. Aún este proceso -- tiene ciertas desventajas del proceso de cal descrito. Por ejemplo, la neutralización con amonio es lenta e incompleta. De acuerdo con esto, se requiere un exceso de amonio cuyo resultado son reacciones laterales con la amida. También se pueden formar subproductos adicionales, por la reacción del ácido sulfúrico con el alcohol. Una desventaja posterior es



de que el proceso requiere necesariamente un solvente orgánico no acuoso, con el consecuente alto costo así como toxicidad, flamabilidad y problemas de recuperación.

Se necesita proveer un proceso tal que esté libre de las desventajas y objeciones citadas anteriormente. Tal proceso debe de ser conducido en un medio acuoso. Debe de permitir el tratamiento de soluciones de sulfato de acrilamida altamente concentradas. En suma, la neutralización debe de ser rápida y substancialmente completa y debe de obtenerse con una cantidad de agente neutralizador no mayor que aquélla estequiométricamente requerida. Aún más, tal proceso debe de requerir evaporación del solvente. Por último, el agente neutralizador debe de ser un producto químico fácilmente obtenible con un alto grado de pureza y capaz de recuperarse como un producto valioso.

Es muy conocido que la solubilidad del sulfato de amonio en agua aumenta considerablemente al aumentar la temperatura, e.g., a 0°C es de 71 g./100 g. de agua, mientras que a 50°C es de 84 g/100 g. de agua. La solubilidad de la acrilamida en agua, aumenta también con el aumento de la temperatura, siendo las correspondientes solubilidades: 41 y 426 g. de acrilamida/100 g. de agua a 0°C y a 50°C respectivamente. De acuerdo con el proceso no se ha descrito que contrario a su comportamiento en agua, la solubilidad del sulfato de amonio en soluciones saturadas o casi saturadas de acrilamida, disminuyen marcadamente con el aumento de la temperatura, en donde la solubilidad de la acrilamida en soluciones de sulfato de amonio, saturadas o casi saturadas, aumenta con el aumento de la temperatura. Más aún, la solubilidad del sulfato de amonio en tales soluciones de acrilamida es disminuída marcadamente. Así, a 30°C son solo 4 g./100 g. de solución saturada con acrilamida. De acuerdo con esto, es posible enfriar una solución acuosa inicialmente saturada o casi saturada con respecto a la acrilamida y al sulfato de amonio y de ahí la cristalización selectiva de la acrilamida.

En general, el proceso comprende la reacción del sulfato de acrilamida con amonio en agua, bajo tales condiciones de que el sulfato de amonio se saque como un sólido cristalino mientras que la acrilamida quede disuelta en una simple fase acuosa. El sulfato de amonio sólido se puede separar luego, la solución residual enfriada para cristalizar la acrilamida y esta última separada y secada.

Aunque el proceso se ha descrito de una manera sencilla, hay ciertos factores que deben de ser considerados y limitaciones que deben de ser observadas para la recuperación óptima y la pureza de la acrilamida.

El sulfato de acrilamida tratado, de acuerdo -



con el proceso, puede ser de cualquier forma y puede haber sido derivado de cualquier otro proceso. Puede ser, en cristales de sulfato de acrilamida substancialmente puros. Más parecido, sin embargo, puede ser en la forma obtenida de un proceso en particular para prepararlo, tal como el producto de reacción viscoso obtenido por la reacción de hidratación del acrilonitrilo con ácido sulfúrico y agua. Este proceso puede, y forma usualmente, una parte integral de un proceso completo para formar la amida libre preparando primero el sulfato de amida libre.

El sulfato de acrilamida, en cualquiera de sus formas, es agregado al agua en la cual es altamente soluble. De preferencia, también se hace la adición simultánea de amonio como agente neutralizador. Mientras que no es necesaria la adición simultánea de reactivos al medio acuoso, es altamente deseable, ya que de esta manera la concentración de iones hidrógeno puede ser controlada simplemente dentro de los límites para obtener resultados óptimos. El amonio debe -- ser introducido en cualquiera de sus formas. Sin embargo, es una ventaja el que sea introducido como gas y/o líquido anhídrido. La introducción del amonio debe de ser llevada a cabo, de preferencia con agitación para proveer la máxima dispersión a través del medio. La agitación debe de ser, desde -- luego, por cualquiera de las formas convencionales.

Para una óptima aislación y recuperación de la acrilamida libre, la concentración de los iones hidrógeno de la mezcla de reacción del sulfato de acrilamida con amonio, -- debe de ser controlada dentro de ciertos límites durante la -- reacción. Se ha visto que empiezan a formarse algunos sub-- productos de la acrilamida a un pH menor que 2 y a un pH mayor que 7, en las soluciones de acrilamida acuosa. A pesar de que tales formaciones no son muy grandes, en pH's entre 2 y 7; se empiezan a pronunciar rápidamente más allá de este -- rango. Debe mantenerse la concentración de iones hidrógeno del medio de reacción entre un pH de 2 y otro de 7. De preferencia debe de estar entre 3.5 y 6.5. Por la adición simultánea del sulfato de acrilamida y amonio descrito, el pH puede ser mantenido dentro de los límites deseables.

Ya que la solubilidad del sulfato de amonio, -- en solución de acrilamida acuosa substancialmente saturada, -- aumenta con la disminución de la temperatura, la cristalización selectiva de la acrilamida, del sulfato de amonio, puede ocurrir teóricamente bajo un gran rango de temperaturas. De preferencia, la separación del sulfato de amonio debe de llevarse a cabo dentro del rango de temperaturas de entre 20° y 60°C. Operándose así, es posible obtener una separación -- más bien delineada, ya que, como se ha dicho, la solubilidad del sulfato de amonio en solución saturada de acrilamida es -- excesivamente pequeña dentro de este rango de temperaturas.

Esto tiene la ventaja de que el licor madre adherido a los -- cristales de acrilamida formados por enfriamiento de la solución, después de la separación del sulfato de amonio, está -- tan cercanamente libre de sulfato de amonio como para utilizar la acrilamida directamente en muchas aplicaciones sin estar sujeta a una purificación posterior.

Mientras que la separación del sulfato de amonio puede ser practicada con la solución de acrilamida inicialmente saturada a temperaturas mayores de 60°C, el rango de descenso de la solubilidad del sulfato de amonio es tan pequeño como para hacer substancialmente despreciable cualquier ventaja ganada en la operación a estas temperaturas. Similarmente, el proceso puede ser operado con soluciones de acrilamida inicialmente saturadas, a temperaturas menores de 20°C. Sin embargo, a estas temperaturas, la solubilidad del sulfato de amonio en solución de acrilamida saturada es relativamente alto, mientras que la acrilamida en solución saturada de sulfato de amonio, es baja. Más aún, el rango de descenso de la solubilidad de la acrilamida con el decremento de temperatura, es pequeño. En operación a bajas temperaturas, res-- tringe indebidamente la concentración inicial de acrilamida y da como resultado una pequeña recuperación de cristales de -- acrilamida, los cuáles, se habrán adherido al licor madre, alto en sulfato de amonio.

La separación física del sulfato de amonio de la solución acuosa de acrilamida se puede llevar a cabo de -- cualquier manera convencional, tal como filtración, centrifugación y otras. Los sólidos así obtenidos, se lavan con --- agua o con solución de sulfato de amonio acuoso para recuperar cualquier acrilamida. Una ventaja de este proceso está en el factor de que el sulfato de amonio comparado, por ejemplo, con el sulfato de calcio, no es de tal naturaleza física como para llevarse durante su separación, la mayor parte de -- la solución acuosa de acrilamida. El licor acuoso de lavado obtenido, puede ser recirculado dejando un subproducto valioso de sulfato de amonio.

Después de la separación de los cristales de -- sulfato de amonio a cualquier temperatura y por cualquier método, la solución residual debe de ser enfriada para precipitar la acrilamida. El enfriamiento se puede llevar hasta -- los límites deseados, estando limitado solamente por el factor de que debe de ser mantenida la fase acuosa líquida. --- Cuando se tratan las soluciones de acrilamida inicialmente saturadas, a temperaturas dentro de los rangos de preferencia -- entre 20° y 60°C, el enfriamiento no debe de hacerse bajo los 15° a 20°C, sin embargo, puede hacerse fácilmente tan bajo como 0°C o menos, aunque el pequeño aumento en la recuperación de la acrilamida obtenida de acuerdo con esto, no puede ser --

garantizada. Tanto como la solubilidad del sulfato de amonio aumenta conforme la temperatura disminuye, no habrá precipitaciones posteriores de sulfato de amonio. La acrilamida resultante precipitada por enfriamiento, en cristales, es substancialmente acrilamida pura. Los cristales pueden ser separados por métodos convencionales y secados. Una ventaja del presente proceso es de que la acrilamida puede ser cristalizada de su solución acuosa por enfriamiento, sin concentrarla inicialmente por medio de un costoso proceso de evaporación.

Un adelanto más debe de ser notado con respecto a la separación del sulfato de amonio. A cualquier temperatura a la que se lleve a cabo, se desea que la solución esté ligeramente menor que saturada con respecto a la acrilamida. Operándose de este modo, se evita la cristalización prematura de la acrilamida.

El proceso se ha descrito hasta este punto, como la recuperación de la acrilamida como sólido. Ya que ésta es la forma usual en la que se recupera el producto, puede ser y la mayoría de las veces, recuperada como una solución concentrada de acrilamida acuosa. Tal solución se puede obtener enfriando y diluyendo con agua la solución acuosa de acrilamida que queda después de la separación del sulfato de amonio. La dilución se lleva a cabo generalmente, para dar un producto acuoso que contenga una concentración de acrilamida del 10%-30%. Esta solución puede ser empleada, luego, sin purificación posterior como la deseada, por ejemplo, en la preparación de polímeros.

Mientras que el proceso se puede llevar de manera batch, se practica con mayor ventaja de manera continua. Cuando se opera así, el sulfato de amonio es recuperado de la pasta inicial substancialmente saturado de acrilamida acuosa, de cualquier manera convencional, tal como filtración o centrifugación. La solución residual es recirculada sola con los lavados. Los cristales obtenidos así, son de acrilamida substancialmente pura. La obtención total, cuando se opera de manera continua, es del 90% al 95%.

## PROCESO # 7

Producción de acrilamida.<sup>(12)</sup>

Un método para la preparación de amidas no saturadas comprende la reacción del correspondiente nitrilo con ácido sulfúrico concentrado y agua. La mezcla de reacción resultante que contiene el sulfato de amida, se trata luego para aislar la amida libre. En el caso de amidas insolubles en agua, la aislación se hace fácilmente, añadiendo la mezcla de reacción a un exceso de agua y/o hielo. La acrilamida, sin embargo, es excesivamente soluble en agua, cerca de 200 g. por 100 g. de agua a 30°C y por lo tanto, no se puede aislar de esta manera.

Se han sugerido varios procedimientos para aislar la acrilamida soluble en agua, del sulfato de acrilamida. Después de la separación, la solución acuosa de acrilamida se concentra y se enfría para cristalizar la acrilamida, la cual se separa por métodos convencionales. Este proceso está sujeto a ciertas desventajas, por ejemplo, el paso de concentración no es solamente consumo de tiempo, pero crea un problema de polimerización. En suma, por la naturaleza física de la pasta del sulfato de calcio, mucha acrilamida disuelta es retenida por este último durante la separación. Una desventaja más es el factor de que el subproducto sulfato de calcio, es de poco o nada de valor.

Otra proposición para aislar la acrilamida comprende la neutralización del sulfato de acrilamida con amonio en un solvente orgánico no acuoso en el cual el sulfato de amonio sea insoluble. Después de la separación del sulfato de amonio, la solución es concentrada y enfriada para aislar la acrilamida sólida. Este procedimiento tiene también sus desventajas. Por ejemplo, la neutralización es lenta e incompleta. Además, se pueden formar subproductos por la reacción del ácido sulfúrico con el solvente. El proceso requiere necesariamente de un solvente orgánico no acuoso, con el alto costo acompañante, así como toxicidad, flamabilidad y problemas de recuperación.

Se ha propuesto aislar la acrilamida tratando el sulfato de acrilamida con amonio y agua para remover el ácido sulfúrico como sulfato de amonio. De acuerdo con esta proposición, el sulfato de acrilamida y el amonio reaccionan en agua bajo ciertas condiciones para dar una solución substancialmente saturada de acrilamida a temperaturas entre 20° y 60°C y de preferencia entre 40° y 50°C. Se separa el sulfato de amonio precipitado y se enfría la solución residual para cristalizar la acrilamida. La acrilamida cristalizada

se separa, se lava y se seca. Es necesario, en este procedimiento, asegurarse que el contenido de agua durante la neutralización sea tal como para producir una solución saturada o casi saturada de acrilamida a la temperatura a la cual se precipita el sulfato de amonio. Este tiene el inconveniente, particularmente cuando el proceso se opera de una manera continua, que la consistencia de la pasta resultante de sulfato de amonio pueda ser tal como para hacer difícil manipulaciones con ella, por bombeo, filtrado y operaciones similares.

En general, el proceso puede ser expuesto muy simplemente. Una porción predeterminada de licor rico en acrilamida, obtenido después de la separación del sulfato de amonio, se recircula a la etapa de neutralización. De esta manera, la consistencia de la pasta resultante de sulfato de amonio puede ser fácilmente controlada dentro de los límites deseados mientras que, al mismo tiempo, se mantiene una solución saturada, o casi saturada, de acrilamida a la temperatura de separación del sulfato de amonio.

El proceso se discutirá de acuerdo al diagrama adjunto, de flujo, que muestra las secuencias de las etapas de operación, comprendiendo el mejoramiento en la aislación continua de acrilamida, del sulfato de acrilamida por neutralización con amonio y agua (fig. VI).

La etapa inicial de este proceso, como se indica en el diagrama, es la reacción del acrilonitrilo con ácido sulfúrico concentrado y agua para producir una solución de sulfato de acrilamida. La mezcla de reacción resultante es agregada a un licor acuoso que contiene acrilamida y sulfato de amonio para dar una solución substancialmente saturada con acrilamida a una temperatura de separación seleccionada. Esto se indica en el diagrama como la etapa de neutralización. Se hace también la adición simultánea de amonio como agente neutralizador. Mientras que la adición de amonio necesita no ser simultánea, si se desea, ya que de esta manera puede ser controlada la concentración de iones hidrógeno dentro del rango óptimo. El amonio se puede introducir en cualquiera de sus formas; es mejor que sea introducido como gas y/o líquido anhidro. La adición del amonio debe de ser acompañada de preferencia, con agitación de cualquier manera convencional, para dar una máxima dispersión.

Se ha visto que la concentración de iones hidrógeno durante la neutralización, debe de ser controlada entre el equivalente de un pH de 2 a un pH de 7. A menores o mayores valores de pH, ocurre la formación de subproductos, así como la polimerización, en la solución acuosa de acrilamida. Preferiblemente la concentración de iones hidrógeno debe de ser mantenida entre un pH de 3.5 y 6.5. Por adición -

simultánea del sulfato de acrilamida y amonio, como se describió antes, el pH debe de ser mantenido sin esfuerzo, dentro de los límites deseados.

Como la solubilidad del sulfato de amonio en una solución de acrilamida acuosa substancialmente saturada, aumenta con la disminución de la temperatura, la cristalización selectiva de la acrilamida del sulfato de amonio, puede ocurrir, teóricamente, sobre un amplio rango de temperaturas. Es preferible separar el sulfato de amonio a una temperatura entre 20° y 60°C y de preferencia a una temperatura entre 40° y 50°C. Dentro de estos límites, la solubilidad del sulfato de amonio es bastante baja en una solución saturada de acrilamida. Como se indica en el diagrama, el sulfato de amonio es separado luego, por filtración. Los sólidos así obtenidos, son lavados con agua o en solución acuosa de sulfato de amonio y secados; y el agua de lavado se recircula al neutralizador como medio de reacción.

El licor residual rico en acrilamida, como se muestra en el diagrama, se divide en dos flujos. Uno se trata para cristalizar la acrilamida. Esto se completa sometiendo al licor a enfriamiento. El enfriamiento puede ser conducido a un grado deseado, estando solamente limitado por el factor de que sea mantenida la fase líquida acuosa. Soluciones de acrilamida saturadas inicialmente a temperaturas -- dentro del rango descrito de 20° a 60°C, no serán enfriadas -- abajo de 15° a 20°C. Se puede enfriar a 0°C pero no se garantiza el pequeño aumento por recuperación de acrilamida -- cristalina, por los requerimientos de enfriamiento adicional. Como la solubilidad del sulfato de amonio en un licor saturado de acrilamida acuosa, aumenta conforme disminuye la temperatura, no habrá precipitación de ningún sulfato de amonio -- que haya permanecido en la solución. Los cristales de acrilamida resultantes pueden ser separados por medios convencionales, lavados y secados. El licor madre obtenido por esta separación, puede ser recirculado también al neutralizador como medio de reacción para la neutralización del sulfato de acrilamida adicional y/o al cristalizador de acrilamida para controlar la densidad de la pulpa en ese punto.

El restante flujo de licor rico en acrilamida y aquél que constituye el objeto de este proceso, se recirculan al neutralizador sin ser enfriados, o al menos a una temperatura a la cual toda la acrilamida permanece en solución. La cantidad de licor rico en acrilamida recirculado, está regido por la densidad deseada del licor neutralizado. Densidades -- del licor neutralizado tan altas como 50% de sólidos por peso, pueden ser manejados convenientemente por bombas y equipo relacionados. Sin embargo, se desea que la densidad sea del -- 15 al 35 % de sólidos. De acuerdo con esto, tomando en consi

deración las corrientes de recirculación del licor madre y -- del agua de lavado, la cantidad del licor rico en acrilamida recirculado, tiene que ser fácilmente determinado para dar la densidad deseada en el neutralizador y dar una solución de acrilamida substancialmente saturada a la temperatura de separación seleccionada. La temperatura del licor recirculado rico en acrilamida tiene que ser aquella temperatura seleccionada de separación del sulfato de amonio. Bajo estas condiciones, mientras la densidad de la pasta de sulfato de amonio resultante pueda ser disminuída a la deseada, la concentración de acrilamida disuelta de la solución neutralizada no será alterada a ningún grado apreciable.

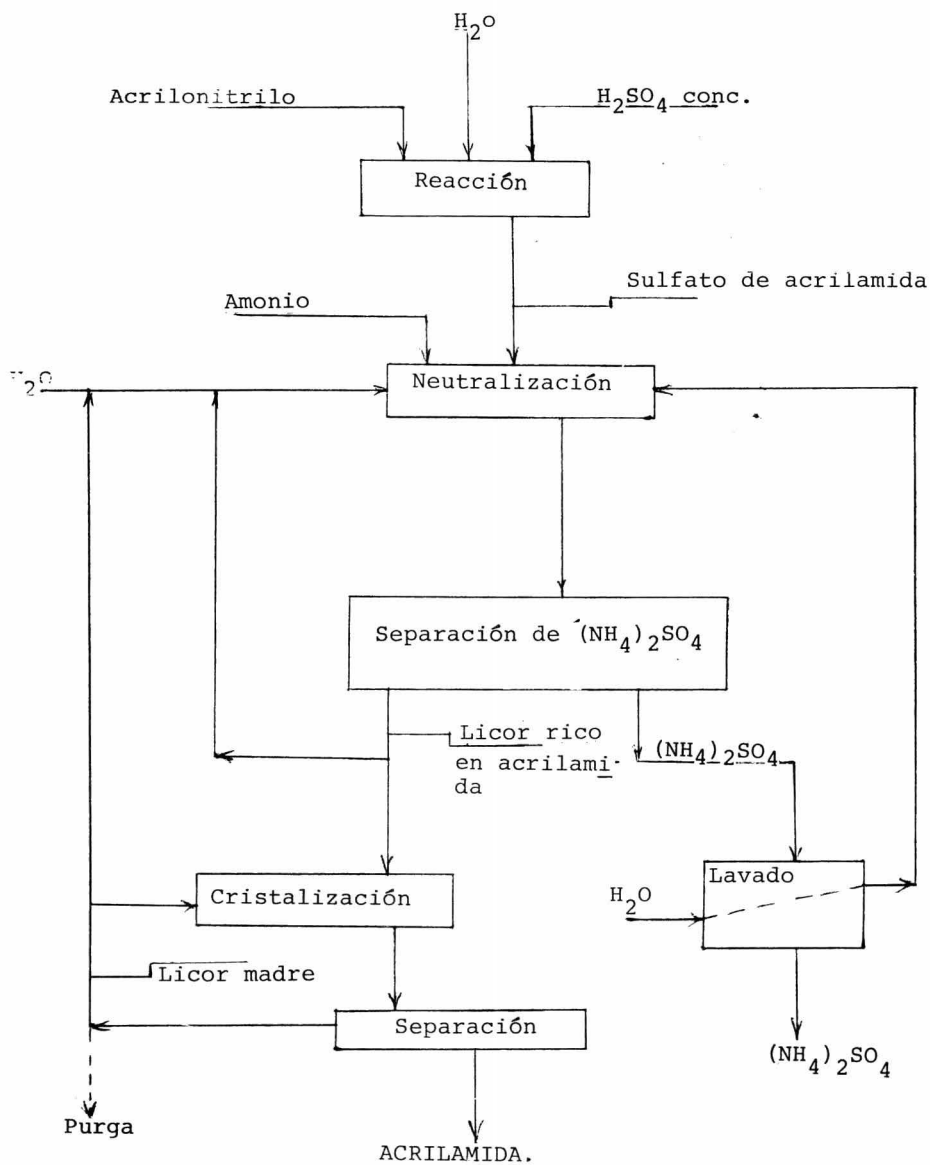


Fig. VI

FACULTAD de QUIMICA.

TESIS PROFESIONAL.

Diagrama de flujo para la producción de acrilamida.

Arturo Vargas Washington 1975.



## PROCESO # 8

Producción de acrilamida.<sup>(13)</sup>

Este proceso trata de la separación de una amida orgánica no saturada, de una mezcla de reacción que contiene sulfato de amida.

Un método para la preparación de tales amidas - comprende la reacción del correspondiente nitrilo con agua y ácido sulfúrico concentrado. La mezcla de reacción, que comprende al sulfato de amida, se trata para separar la amida libre. En el caso de las amidas no solubles en agua, esto se realiza fácilmente por la adición de la mezcla de reacción a un exceso de agua y/o hielo. Sin embargo, para esas amidas, tales como acrilamida, la cual es excesivamente soluble en agua, su separación no se puede llevar a cabo de esta manera.

Un método para la separación de amidas solubles en agua, de una mezcla de reacción que contenga el sulfato de amida, es tratar el sulfato de amida en solución con cal. El ácido sulfúrico es removido como sulfato de calcio insoluble, dejando en solución amidas libres. Después de separar el sulfato de calcio por filtración, o por métodos equivalentes, la solución acuosa es concentrada y enfriada para cristalizar la amida, la cual puede ser separada por métodos convencionales.

En la neutralización del sulfato de acrilamida por este método, es esencial que sea controlada la concentración de iones hidrógeno dentro de pequeños límites. Esto es necesario para minimizar reacciones laterales e hidrólisis, - las cuales ocurren bajo condiciones de excesiva acidez o alcalinidad en la pasta neutralizadora. De acuerdo con esto, la concentración de iones hidrógeno debe de ser controlada y mantenida entre el equivalente de un pH de 6 a 9 y de preferencia de 7 a 8. Esto se hace mejor por la adición simultánea de una pasta acuosa de cal y la solución de sulfato de acrilamida, al agua. Por ajustes propios de los rangos de adición de estos dos materiales, el pH puede ser mantenido fácilmente dentro de los límites deseados.

Una de las desventajas de la neutralización con cal, es el factor de que la cal comercial contiene de 1% a 2 % de magnesio como óxido de magnesio. Durante el proceso de neutralización, dentro de los rangos de concentraciones de iones hidrógeno descritos antes, este óxido de magnesio es convertido en sulfato de magnesio. Este último es muy soluble en la solución resultante de acrilamida acuosa y, de ---

acuerdo con esto, no es removido durante la subsecuente separación del sulfato de calcio.

La presencia de sulfato de magnesio en el licor residual, causa dificultades de proceso durante las subsecuentes operaciones para recuperar la acrilamida cristalina pura. Por ejemplo, el licor residual de acrilamida obtenido después de la separación del sulfato de calcio, es sujeto a evaporación flash para concentrar el licor a un 65% de acrilamida. Una porción de la solución concentrada se sujeta a cristalización, mientras la restante se recircula a la operación flash. Como resultado, hay un constante aumento de sulfato de magnesio soluble en el licor concentrado y una aparición eventual en la cristalización de una segunda fase sólida, la cual se ha determinado para ser una sal doble de sulfato de magnesio-acrilamida.

Esta dificultad puede impedirse usando como un agente neutralizante, una preparación especial de una cal baja en magnesio. No es una solución satisfactoriamente práctica ni económica al problema, sin embargo, en vista de la amplia disponibilidad de cal comercial teniendo un contenido de 2 % de magnesio, el problema puede ser resuelto y también la presencia de la doble sal, eliminada por cristalización de -- las concentraciones a las cuales la acrilamida sola puede ser aislada. Esto, sin embargo, no es práctico porque el rango de concentración al cual la acrilamida, libre de la doble --- sal, pueda ser aislada, es relativamente limitado. Aún más, no elimina el sulfato de magnesio el cual continúa formándose en el sistema.

Ha quedado, por lo tanto, una demanda continua por un expediente por el cual el procedimiento de neutralización con cal en soluciones de sulfatos de amida insolubles, -- tales como acrilamida, sin las desventajas encontradas por la presencia de pequeñas cantidades de magnesio en el agente neutralizador. Este es el objetivo primordial del proceso. -- Hay un objetivo posterior para eliminar las dificultades, has -- ta ahora acompañantes en el proceso de neutralización, mien -- tras que al mismo tiempo se usa como agente de neutralización la cal, con presencia de magnesio, disponible comercialmente. :

Estos objetivos se han realizado de acuerdo con el presente proceso, en una forma simple. En general, el -- progreso de este proceso, comprende el alza del pH de la pasta neutralizada, o casi completamente neutralizada, antes de la separación del sulfato de calcio, por lo cual el sulfato -- de magnesio precipita como hidróxido de magnesio. La pasta -- resultante se sujeta a filtración para remover los iones de -- calcio y magnesio dejando un licor acuoso de acrilamida subs -- tancialmente libre de calcio y magnesio.

Aunque se ha establecido muy simplemente, hay varios factores que deben de ser observados concernientes al procedimiento. Por ejemplo, debe de ser controlado cuidadosamente el grado al cual la alcalinidad es aumentada. La cantidad excesiva de alcalinidad aumenta las posibilidades de reacciones en cadena y de hidrólisis. De acuerdo con esto, la concentración de iones hidrógeno debe de ser ajustada a un pH no mayor que aquél equivalente a 12 y de preferencia de 10 a 12. Debe de ser también considerado el tiempo durante el cual se mantiene el aumento de alcalinidad. Cuanto más se mantiene el aumento de alcalinidad, mayor es la posibilidad de reacciones laterales e hidrólisis. En general, la precipitación de magnesio puede ser realizada en un periodo relativamente corto de tiempo (15 a 30 min.) comparado con el periodo de tiempo extenso requerido en la etapa de neutralización. Ya que puede ser llevado a cabo en un periodo relativamente corto, la precipitación del contenido de magnesio puede realizarse como una etapa separada antes de que sea completada la etapa de neutralización. Alternativamente, puede hacerse durante la última parte de la etapa de neutralización. Esto es preferible, ya que el sulfato de calcio precipitado durante la neutralización sirve como una ayuda de filtrado en la separación del hidróxido de magnesio que es difícil de filtrar.

El ajuste de iones hidrógeno para remover el contenido de magnesio como hidróxido de magnesio, puede ser realizado por la adición de cualquiera de una gran variedad de bases: por ejemplo, los óxidos e hidróxidos de metales alcalinos. Cal es el material deseado por su rápida disponibilidad y su uso como agente neutralizante. La pequeña cantidad de magnesio de la cal, se precipita como hidróxido bajo ajustadas de pH. Después de la separación de los precipitados de calcio y magnesio, se ajusta la concentración de iones hidrógeno del licor de acrilamida residual, por la adición sulfúrico o de cualquier otro, a un pH de 7 a 8, para la recuperación del contenido de acrilamida.

## PROCESO # 9

Mejoramientos en la preparación de acrilamida.<sup>(14)</sup>

Un método para preparar la acrilamida comprende la reacción del acrilonitrilo con ácido sulfúrico y agua para formar el sulfato de acrilamida. La hidratación se lleva a cabo, generalmente, en presencia de cualquiera de los varios inhibidores de polimerización conocidos de los cuales el sulfato ferroso es el más efectivo.

Se usa generalmente en cantidades del 0.1% por peso en mezclas de reacción. Después de completada la reacción de hidratación, la acrilamida monomérica se aísla del -- sulfato de acrilamida resultante.

Se ha propuesto la recuperación de la acrilamida, del sulfato de acrilamida, por la neutralización del último en agua, usando un material alcalino tal como amonio, un metal alcalino, o un hidróxido de metal alcalino-térreo, o un carbonato. Cuando se emplea sulfato ferroso como un inhibidor de polimerización en el procedimiento de hidratación, se encuentran dificultades serias cuando se neutraliza en agua, al bajar el contenido de fierro en el medio de neutralización. Como resultado, el aumento de fierro ocurre en los licores de proceso mientras aparecen de un color café oscuro. La cristalización de la acrilamida formada de esta manera, da un producto con una apariencia de muy oxidado. Tal decoloración hace que la acrilamida no sea útil en la fabricación de muchos productos. En suma, el contenido de fierro causante de esta coloración, afecta desfavorablemente la polimerización y copolimerización de la acrilamida, dando polímeros y copolímeros irreproducibles y, en general, productos de bajo peso molecular que podrían ser obtenidos en ausencia de fierro.

Se han sugerido varios métodos físicos y químicos para la reducción del contenido de fierro de tales licores acuosos de acrilamida con presencia de fierro y/o la acrilamida cristalina producida ahí. Sin embargo, ninguna de estas, ni cualquier combinación, ha sido una solución satisfactoria al problema. Por ejemplo, la solución más común a este tipo de problema, i.e., recristalización, es cara así como incompleta en la separación de fierro. Ha quedado la necesidad de un método disponible para bajar el contenido de fierro de tales licores de acrilamida.

Un método que cumpla estas necesidades, de ser práctico, debe de reunir ciertos requisitos. Debe de ser --

capaz de producir un producto de acrilamida suficientemente - bajo en contenido de fierro como para evitar interferencia en la subsecuente polimerización, así como para hacerlo disponible para todos sus usos finales intentados. La realización de ésto, sin embargo, debe de ser obtenida, sin la introducción al producto de acrilamida, de otras impurezas objetables y sin el manejo extensivo adicional de los licores de reacción.

Estos objetos se han reunido en una simple, pero efectiva forma. Se ha visto que el fierro puede ser precipitado de tales licores acuosos de acrilamida con presencia de fierro, por la adición, al sulfato de acrilamida del cual se deriva, de un material caracterizado en que contiene un anión de un ácido inorgánico de fósforo y un catión que contiene, por lo menos, un número seleccionado del grupo que contiene: H,  $\text{NH}_4$ , los metales alcalinos y los metales alcalino-térreos. Como ilustración de los materiales empleados como agentes precipitantes, pueden ser mencionados, por ejemplo, - el ácido hipofosforoso, ácido fosforoso, ácido ortofosfórico, ortofosfato dihidrógeno de amonio, ortofosfato monocálcico, - metafosfato sódico, pirofosfato de sodio, tripolifosfato de sodio, etc.

El mecanismo por el cual se completa la precipitación del contenido de fierro del licor de acrilamida, se obtiene por la simple adición de un agente precipitante de los ya descritos. No se desea limitar este proceso por ninguna teoría de operación. Mientras se sabe, por ejemplo, que los fosfatos pueden formar sales insolubles con fierro, esto no parece ser el mecanismo de la instante acción precipitante, - ya que el fierro parece estar presente en forma coloidal y no como fierro iónico. Más aún, otros materiales capaces de formar sales insolubles con fierro dan poca precipitación, si hay, de un licor de acrilamida con presencia de fierro. Se conoce también que algunos materiales pueden precipitar los coloides, ya que se debe a su múltiple carga. Sin embargo, otros iones polivalentes, tales como el poliacrilato y el sulfato, el último presente en grandes cantidades, en un medio acuoso de neutralización cualquiera, no son efectivos en remover el contenido de fierro. Más aún, la precipitación de fierro se obtiene satisfactoriamente usando agentes precipitantes monovalentes, e.g., ácido hipofosforoso.

La precipitación del contenido de fierro puede ser efectuada sobre un gran rango de concentraciones de iones hidrógeno. Se ha encontrado que para efectuar la óptima precipitación del fierro, el pH no debe de estar más abajo que 2. Al otro lado de la escala parece que no hay restricciones en el pH excepto aquéllas impuestas por el procedimiento de neutralización particular. Así, por ejemplo, si el agente de -

neutralización es amonio, el pH debe de ser mantenido bajo 7, mientras que usando cal, puede ser tan alto como 10 y, en algunos casos, tan alto como 12.

Ya que la alcalinidad no afecta adversamente la remoción de fierro, este proceso se puede practicar fácilmente como parte de un procedimiento de neutralización sin fijarse en que agente se emplea en la neutralización. Cuando se opera un proceso de neutralización por paquetes, el agente precipitante puede ser agregado antes o durante la neutralización, o después de completada la neutralización. De preferencia, se agrega antes o durante la neutralización, ya que se ha visto que la presencia, en el licor, del producto de reacción del agente precipitante y el fierro, muestra un efecto de inhibición no usual en la polimerización de la acrilamida. Como consecuencia, se gana, con respecto a la polimerización, una mayor seguridad en el proceso de neutralización. Cuando la neutralización se efectúa de manera continua, se obtienen los mismos resultados y ventajas, por la adición periódica del agente precipitante al neutralizador.

La cantidad de agente precipitante necesitado para dar un producto de acrilamida final aceptable para sus varios propósitos intentados, no se define fácilmente. Mucho depende en el agente precipitante empleado. Se ha visto que la adición del agente precipitante en cantidades tales como para proveer un rango molar con contenido de fierro de 0.5:1-5:1, es adecuado para reducir el contenido de fierro a un nivel aceptable para los propósitos de polimerización, i.e., 10 ppm. La cantidad requerida para cualquier caso en particular, es solo una forma de simple experimentación y se puede determinar fácilmente. De acuerdo con esto, es preferible emplear el agente precipitante, como práctica general, en un rango molecular al contenido de fierro mayor que 1:1 para asegurar obtener el efecto deseado. Es una ventaja más, que el uso de un agente precipitante en una cantidad mayor que la requerida actualmente, no es objetable. Se ha encontrado en muchos ejemplos que el exceso de agente precipitante es substancialmente insoluble en una solución concentrada de acrilamida y debe de ser separado con el sulfato precipitado y los contenidos de fierro. Se ha visto que cualquier agente precipitante que permanezca en el producto final de acrilamida, tiene un efecto insignificante en la polimerización.

La adición del agente precipitante se practica, de preferencia, con agitación, para asegurar la dispersión a través de toda la masa de reacción. La precipitación se lleva a cabo en un rango de temperaturas, pero se ha visto que ese rango aumenta con el incremento de temperaturas. Es preferible practicar este proceso a temperaturas mayores de 20°C y de preferencia entre 40° y 60°C. Dentro de este último rango

de temperaturas, se ha visto que la precipitación de fierro - es completa en la extensión deseada, en menos de 15 minutos - y, en muchos casos, en menos de 1 minuto.

Al completarse la precipitación de fierro, el - precipitado, con presencia de fierro, se puede separar por mé todos convencionales, como por filtración. Cuando la precipitación del fierro se lleva a cabo aparte del procedimiento de neutralización, es necesario añadir una pequeña cantidad - de una ayuda de filtración. En presencia de un sulfato de: amonio, o metal alcalino, o metal alcalino-térreo, como el ob tenido de la neutralización, no se le necesita agregar ninguna ayuda de filtrado. Una ventaja adicional es que el sulfato precipitado es considerablemente más claro que el obtenido -- por neutralización en ausencia de un agente precipitante. -- Cuando el sulfato es valioso, como el sulfato de amonio, este mejoramiento en apariencia, aumenta su mercado.

## PROCESO # 10

Mejoramientos en la recuperación de acrilamida de una solución acuosa.<sup>(15)</sup>

Se conocen varios métodos para la producción de acrilamida. Se obtiene usualmente, en solución acuosa. Para remover el agua de tales soluciones, debe de ser evaporada bajo presiones reducidas. Después de exceder cierta concentración, precipita la acrilamida y luego se calienta por un tiempo en forma sólida. Ya que la acrilamida tienede a polimerizarse, aumentan, por lo tanto, las pérdidas por polimeriza---ción prematura, en el rendimiento.

El proceso donde la acrilamida se obtiene anhidra en solución con isopropanol, el solvente debe de ser evaporado también, para recuperar la acrilamida pura. Aquí, -- otra vez, ocurren pérdidas por polimerización prematura.

La acrilamida puede ser obtenida de sus soluciones acuosas en una forma pura y cristalina, por destilación -- del agua de la solución acuosa de la acrilamida como azeótropo, después de la adición de un exceso de un solvente orgánico que forma, con el agua, una mezcla que hierve azeotrópicamente y en la cual la acrilamida, en el punto de ebullición -- de la mezcla con ebullición azeotrópica, tiene mejor solubilidad que a bajas temperaturas, enfriando la solución de acrilamida en el exceso de solvente orgánico y separando la acrilamida que se ha cristalizado.

Este proceso tiene una ventaja considerable, ya que la acrilamida nunca es calentada en estado sólido, porque está disuelta primero en agua y luego, conforme se remueve el agua, en un solvente de exceso que actúa como vehículo, del -- cual cristaliza luego, al enfriarse. No es necesaria la adición de estabilizadores que molesten la posterior polimeriza---ción.

La mezcla azeotrópica de ebullición debe hervir, de preferencia, bajo el punto de fusión de la acrilamida ---- (85°C), entre 30° y 50°C, siendo conveniente trabajar a pre---sión reducida.

Los solventes disponibles son aquellos que forman, con el agua, una mezcla azeotrópica de ebullición con -- las proporciones mayores de agua y que tenga una ligera solubilidad en ésta. El solvente debe de tener una buena solubilidad para acrilamida a la temperatura de ebullición de la -- mezcla azeotrópica de ebullición, cuya solubilidad decrece --



considerablemente a menores temperaturas. Estos solventes - son: por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de amilo, o benceno, cloroformo, dicloroetano, alcohol amlico, etc.

El diagrama adjunto sirve para ilustrar mejor - el proceso. (fig. VII).

La solución acuosa de acrilamida se introduce - en un recipiente de deshidratación A de un depósito B. Del e vaporador C, el cual está cargado con un vehículo del depósi- to D, el vehículo es evaporado hacia el recipiente de deshidra- tación A. La mezcla azeotrópica de ebullición de vehículo y agua, se pasa a través de una columna E y de un enfriador - F, a un aparato de separación G en donde se lleva a cabo la - separación del vehículo del agua. El vehículo se recupera en el recipiente H, mientras que el agua puede salir a través de un grifo J. Cuando se trabaja a presión reducida, se conec- ta a M una bomba de vacío.

Tan pronto como el agua ha sido removida del re- cipiente de deshidratación A, la solución de acrilamida en el vehículo sale a través de un grifo K y se enfría, se cristali- za luego y se separa. El licor madre puede ser abastecido - al recipiente de deshidratación, otra vez, a través del depósi- to L. El proceso se puede llevar a cabo de manera continua o no continua.

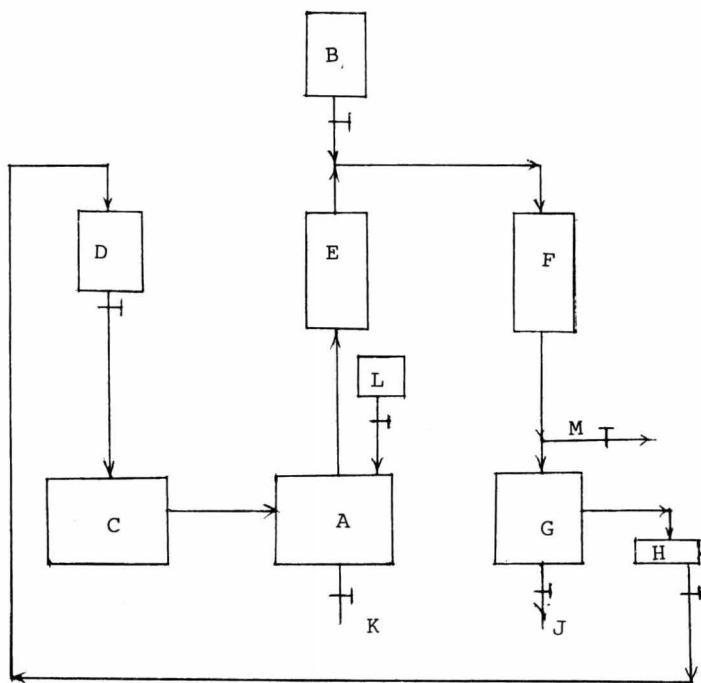


Fig. VII

FACULTAD de QUIMICA.

TESIS PROFESIONAL.

Diagrama de flujo para la recuperación de acrilamida.

Arturo Vargas Washington

1975.

## PROCESO # 11

Métodos para extraer acrilamida de sus medios de reacción.<sup>(16)</sup>

El método consiste en la hidratación del acrilonitrilo por acción de una cantidad suficiente de ácido sulfúrico, generalmente con una concentración del 75% al 90% y los resultados, en una mezcla de reacción que contiene la mayor parte del acrilonitrilo como acrilamida y el ácido sulfúrico en exceso.

La extracción de la acrilamida de tal mezcla, envuelve problemas difíciles y se han dado muchas respuestas para solucionarlos.

Efectivamente, no es posible, como en el caso de otras amida alifáticas poco solubles o insolubles en agua, separar la acrilamida del ácido sulfúrico por mera dilución con agua; por su alta solubilidad en agua, (cerca de 140 g. de acrilamida por 100 g. de agua) a 20°C.

No obstante, se ha propuesto neutralizar la mezcla de reacción con cal, filtrar el sulfato de calcio insoluble y concentrar el licor madre para separar la acrilamida formada, por cristalización. La principal dificultad de este método consiste en el factor de remover la acrilamida absorbida de la pasta de sulfato de calcio, la pasta debe de ser bien lavada, lo que da soluciones que están muy diluidas y aumentan el costo de concentración y el riesgo de polimerización durante la concentración.

Se ha sugerido también, llevar a cabo la neutralización en un solvente, por ejemplo isopropanol, con amonio gaseoso o cualquier otra base, dando un sulfato insoluble en el solvente. Luego, solo se filtra y se concentra el licor madre de acrilamida. Este proceso coincide, con alguna extensión, con las mismas desventajas de otros anteriores. Además, la neutralización en un medio no acuoso, es siempre larga y difícil; requiere generalmente, un exceso de base, la cual, particularmente en el caso de amonio, lleva a la formación de subproductos adicionales con acrilamida.

Otra variante propuesta, consiste en disolver la mezcla de acrilamida y ácido sulfúrico en agua y llevar esta solución para hacer contacto con una resina de intercambio iónico. La acrilamida es retenida, de preferencia y puede ser recuperada por lavado con agua de la resina. Pero la inmovilización de grandes cantidades de estas caras resinas es-

peciales y los gastos de manejo de las soluciones superdiluídas obtenidas, tiende a hacer muy oneroso este proceso.

Por último, se ha propuesto neutralizar el ácido sulfúrico en exceso con amonio, para que la mezcla obtenida de acrilamida-amonio, sulfato-agua, esté en un área heterogénea - del diagrama ternario de solubilidad. Bajo estas condiciones escogidas, fáciles de operar, el sulfato de amonio se separa casi completamente en el estado cristalizado y, después de la separación, es posible obtener acrilamida cristalizada, pobre en sulfato de amonio, por enfriamiento del licor madre. Este proceso parece muy sencillo, pero la obtención de resultados satisfactorios depende de la observación de las delicadas y es trictas condiciones de operación.

Es necesario mantener un pH cercano a 7 para evitar reacciones secundarias de hidrólisis o adición en la doble ligadura. Esto es lo más difícil de lograr ya que los agentes reactivos están altamente concentrados (amonio anhidro, so sa acuosa a más del 50% de concentración, etc.) y el medio de reacción formado, es una delgada capa de cristales. En la -- práctica, una cantidad substancial de licor madre saturado en acrilamida debe de ser recirculado como para hacer a la pasta más fluída, facilitar la neutralización y disipar el calor des prendido de dicha neutralización, pero se aumentan los riesgos de polimerización incidental durante la producción.

El presente proceso evita la mayor parte de estas desventajas. Conciérne a un método de extracción de acrilamida de las soluciones resultantes de la hidrólisis de acrilonitrilo en un medio de ácido sulfúrico, que comprende la neu tralización de la solución ácida de esta hidrólisis en orden - de obtener una solución homogénea, acuosa, libre de sales precipitadas ; luego tratar dicha solución de manera continua o - no continua con un solvente orgánico de acrilamida, el cual -- sea tan poco soluble como posible, en agua y en soluciones --- acuosas de álcali o sulfatos de amonio.

El dibujo (fig. VIII) es el diagrama de flujo -- que ilustra un modo de practicar este método.

Se ha descubierto que la acrilamida, a pesar de su alta solubilidad en agua, es poco soluble en solventes orgánicos usuales. Puede ser disuelta en ciertos solventes cuando la solución de acrilamida acuosa es rica en sales minerales, sulfatos por ejemplo. Al contrario, cuando no contiene sales, la acrilamida permanece casi siempre en la fase acuosa. Así, cuando 65 g. de metilisobutilcetona son agitados, por --- ejemplo, a 25°C, con 100 g. de una solución acuosa que contiene 13 g. de acrilamida y 35 g. de sulfato de amonio, se extraen 9.7 g. de acrilamida, eso es el 75% de la cantidad inicial.

Al contrario, cuando 100 g. de una solución acuosa que contiene 29 g. de acrilamida, pero no sulfato de amonio, se agitan con 70 g. de metilisobutilcetona, el solvente extrae solamente 4.7 g. de acrilamida, eso es el 16.2 % de la cantidad inicial.

Por otro lado, se ha observado que la solubilidad de la acrilamida en algunos solventes orgánicos, aumenta considerablemente cuando el solvente está saturado con agua. La solubilidad de la acrilamida a 20°C es de 26 g. en 100 g. de metiletilcetona anhidra y de 75 g. en 100 g. de metiletilcetona-agua azeótropo (88.7% por peso de metiletilcetona y 11.3 % de agua). De esta manera, la solubilidad de la acrilamida cambia de 6.3% por peso en una metilisobutilcetona anhidra al 15% en una metilisobutilcetona saturada con agua.

Es preferible escoger como solventes de extracción, aquéllos en los cuales el agua es poco soluble como para beneficiar por la solubilidad incrementada de la acrilamida resultante de la saturación del agua del solvente. Como una indicación, el agua absorbida por el solvente escogido es tará comprendida entre 0.5 y 20 g. de agua por 100 g. de solución, cuando el solvente y el agua están en contacto y cuando están saturados mutuamente.

Más aún, el solvente debe de ser tan poco soluble como posible, en agua y en las soluciones salinas para evitar las pérdidas del solvente por disolución en la fase acuosa y una costosa recuperación, por destilación, de estas soluciones.

Aunque es posible causar la saturación del solvente con agua antes de usarlo en el proceso, esto no es absolutamente necesario, ya que el solvente se satura con agua por sí mismo, cuando está en contacto con la solución acuosa de acrilamida y también extrae dicha acrilamida.

Los solventes que llenan las condiciones mencionadas, pertenecen a las más variadas clases: alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, etc. Los solventes que presentan las mejores características y que tienen la ventaja de ser solventes usuales y baratos, son n-butanol, acetato de etilo, metiletilcetona y metilisobutilcetona. En este grupo, se prefiere la metilisobutilcetona, la cual es muy poco soluble en agua, que a los otros solventes y casi insoluble en soluciones acuosas de álcali o sulfatos de amonio.

La neutralización del ácido sulfúrico libre, contenido en la mezcla resultante de la hidrólisis del ácido sulfúrico y del acrilonitrilo, se puede llevar a cabo con cualquier reactivo neutralizador, resultante en el sulfato

que es soluble en agua. Así es posible usar amonio, sosa cáustica, carbonato de sodio, potasa cáustica, o carbonato de potasio. La neutralización se lleva a cabo de preferencia por la adición simultánea de ambos reactivos en el tanque que contiene la solución neutral, para mantener el pH entre 3 y 8. Sin embargo, esta forma de operación no es imperativa. Es muy posible añadir un reactivo a la solución acuosa del otro.

La neutralización se puede efectuar a cualquier temperatura pero de preferencia no sobre los 60°C. Es muy posible operar a bajas temperaturas, por ejemplo a 0°C, para prevenir reacciones secundarias; basta tener cuidado de que la dilución sea suficiente para evitar la formación de cristales.

La concentración de reactivos se determina para que, una vez completada la neutralización, la solución obtenida permanezca homogénea. Es una ventaja, pero no indispensable, que la concentración de la acrilamida en la solución sea un máximo.

El tratamiento de extracción del solvente puede ser llevado a cabo de diversas maneras. Puede ser en forma no continua por la extracción de la acrilamida de su solución acuosa neutral homogénea por cargas sucesivas de nuevo solvente, o de manera continua a flujo a contra-corriente en un tipo conocido de columna de extracción líquido-líquido, o en una serie de dispositivos de mezclado.

La temperatura a la cual la extracción se lleva a cabo no es de importancia principal. Generalmente, la extracción se llevará a cabo a temperaturas cercanas a la temperatura de neutralización, eso es, a 0°-60°C, por ejemplo. Se ha observado que el aumento de temperatura causa un ligero cambio en el coeficiente de separación a expensas de la fase orgánica sin afectar materialmente al proceso. Es una ventaja operar a temperaturas sobre la temperatura ambiente, a 50°-60°C por ejemplo, cuando la acrilamida obtenida se desea en forma cristalizada. En este caso, es suficientemente efectivo, después de la extracción, enfriar la solución caliente de acrilamida en el solvente, a temperatura suficientemente baja para cristalizar una porción de la acrilamida. El licor madre, libre de cristales pero saturado de acrilamida a la temperatura de cristalización, puede ser concentrado por destilación para precipitar una cantidad suplementaria de acrilamida, o puede ser simplemente recirculado para la etapa de extracción. Es también posible concentrar inmediatamente la solución de acrilamida que viene del receptáculo de extracción para obtener un primer gran depósito de cristales.

El uso más general de la acrilamida consiste en

polimerizarla en solución.

Este proceso permite el uso directo de la solución de acrilamida en el solvente extractor si la polimerización debe de ser hecha en un medio no acuoso; esta es una ventaja importante en el proceso.

Pero es también posible la polimerización en solución acuosa. Tal solución debe de ser obtenida por la redi solución de los cristales de acrilamida obtenidos de las soluciones sobre saturadas orgánicas descritas, pero es más fácil, especialmente cuando se opera de manera continua, usar otra ventaja importante del proceso. De hecho, es suficiente lavar la solución de acrilamida en el solvente orgánico con --- agua pura. Por su gran solubilidad en agua, la acrilamida --- se vuelve a convertir en solución acuosa. La cantidad de --- agua que debe de ser utilizada depende esencialmente en la concentración deseada de acrilamida; deberá ser determinada para obtener una solución que contenga del 10% al 20 %de acrilamida por peso, por ejemplo. Esta solución, que está prácticamente libre de sales minerales, puede ser usada sin ningún otro tratamiento para la polimerización.

Se hace referencia a un diagrama que ilustra un método de extracción continua. (fig. VIII).

Una solución acuosa, homogénea, neutral de --- acrilamida y un sulfato de álcali resultante de una neutralización completa por un material alcalino de --- reacción obtenido al hacer reaccionar acrilonitrilo y ácido --- sulfúrico concentrado, se introduce a través de un tubo 1 a la parte superior de la columna de extracción 2 y se deja --- fluir hacia abajo. Simultáneamente, el solvente de extracción se introduce a través de un tubo 3 hacia la parte inferior de la columna 2 y fluye hacia arriba. A través de un tubo 4, se saca del fondo de la columna una solución acuosa de sulfato --- alcalino, libre de acrilamida. La solución de acrilamida --- disuelta en el solvente se saca de la parte superior de la columna a través de un tubo 5, cuya solución debe de ser tratada de varios modos, como sigue:

a) Se saca del tubo 5 a través del tubo 6 y se usa directamente para la polimerización de la acrilamida.

b) Se concentra incidentalmente en un evaporador 7 y luego se enfría en un enfriador 8 para cristalizar la acrilamida, la cual es sacada como se indica, por la referencia 9, por el licor madre, el cual es recirculado luego por el tubo 10 y el tubo 3, a la columna de extracción 2.

c) Se introduce, a través del tubo 11, a la par

te inferior de una segunda columna de extracción 12, en la --- cual se alimenta pura agua por la parte superior, a través del tubo 13. El agua disuelve la acrilamida y la solución acuosa de acrilamida se saca del fondo de la columna a través del tubo 14. La acrilamida, mientras está en esta solución, puede ser polimerizada directamente. El solvente, del cual la acrilamida ha sido removida por el agua introducida a través del -- tubo 13, se saca de la parte superior de la columna 12 y se -- alimenta a través del tubo 15 al tubo 16 y al 3, el cual vierte a la columna 2.

En suma, las ventajas de este proceso son:

La neutralización de la acidez libre en el medio formado por la hidrólisis ácido-sulfúrica del acrilonitrilo, - según las condiciones indicadas, da una solución homogénea. - De acuerdo con esto, no hay molestia por una pasta de cristales finos de álcali o sulfatos de amonio.

Esta necesaria neutralización, es completada fácilmente, debido a la dilución de los reactivos y a la claridad de las soluciones. Así se evitan los riesgos de reacciones secundarias al producto deseado. El calor emitido es disipado fácilmente.

La acrilamida obtenida es muy pura, aún cuando - se cristaliza, o cuando está en solución con un solvente, o -- con agua.

En consecuencia, el monómero se puede polimerizar bajo condiciones usualmente baratas.



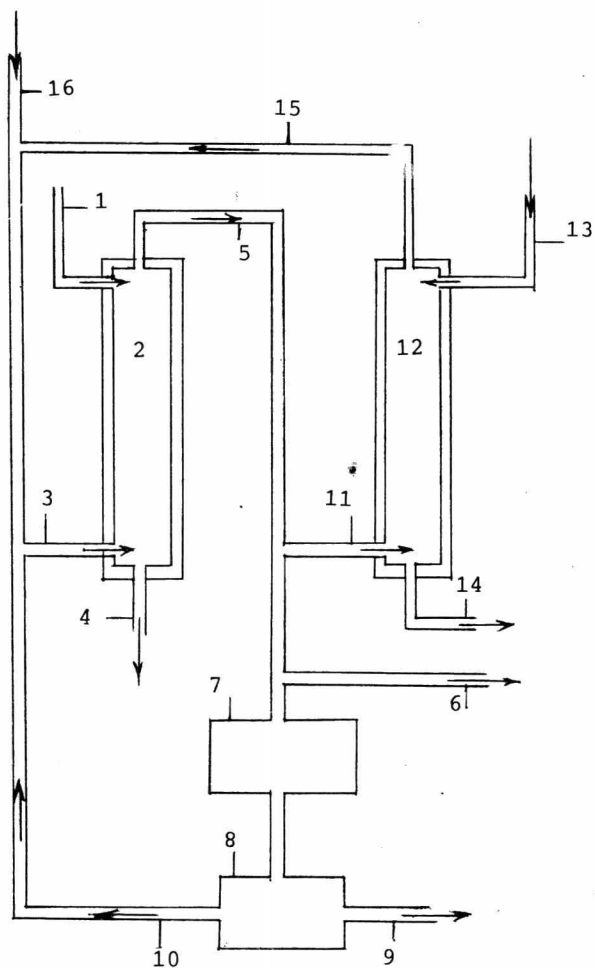


Fig. VIII

FACULTAD de QUIMICA .

TESIS PROFESIONAL.

Diagrama de flujo para extracción  
de acrilamida.

Arturo Vargas Washington

1975

## PROCESO # 12

Proceso para la preparación continua de una amida de ácido acrílico.<sup>(17)</sup>

Se sabe que la amida monomérica de ácido acrílico se puede producir tratando acrilonitrilo con ácido sulfúrico y agua, neutralizando la mezcla y aislando la amida monomérica formada. La hidrólisis del nitrilo a la amida se ha realizado de una manera tradicional, sacando el producto de reacción del recipiente de reacción mientras se alimenta, de manera continua, una mezcla fría de acrilonitrilo, ácido sulfúrico y agua, a la mezcla de reacción calentada prácticamente al mismo rango. En este proceso conocido, se evitan las temperaturas sobre los 120°C ya que si no, puede ocurrir una polimerización de la amida del ácido acrílico.

Es un objetivo de este proceso, el producir de manera continua una amida de ácido acrílico por la hidrólisis de acrilonitrilo, mientras se evita la polimerización de la amida monomérica.

La hidrólisis continua de acrilonitrilo para la amida de ácido acrílico, con la ayuda de ácido sulfúrico y agua, se puede mejorar ventajosamente a temperaturas sobre los 150°C usando periodos cortos de reacción correspondientes, por la introducción continua de reactivos a una parte extrema de la parte calentada y removiendo los productos de reacción del otro extremo calentado. De esta forma, el acrilonitrilo es hidrolizado a la amida con muy buenos resultados, sin que ocurra ninguna polimerización. Este factor es sorprendente, ya que se espera que al incrementar la temperatura de la reacción de hidrólisis, aumentaría considerablemente el rango de polimerización observado a menores temperaturas. Se ha esperado una reacción de polimerización explosiva, especialmente porque la hidrólisis del nitrilo a la amida es fuertemente exotérmica.

El diagrama muestra gráficamente la relación del tiempo de reacción, al rendimiento de la amida de ácido acrílico a varias temperaturas.

Para la ejecución del proceso, los materiales iniciales, acrilonitrilo, ácido sulfúrico y agua, se usan en un radio molar de 1:1:1. Sin embargo, la cantidad de ácido sulfúrico que se usa para cada mol de acrilonitrilo se puede reducir a 0.5 mol. La cantidad de agua se puede elevar de 1 a 2 moles por cada mol de acrilonitrilo. En otras palabras, se pueden emplear, por cada mol de acrilonitrilo, radios de 1 a 2 moles de agua y de 0.5 a 1 mol de ácido sulfúrico.

Se le pueden agregar a la mezcla de reacción, - conocidos inhibidores tales como fierro, cobre y sus compuestos, o sulfuro, o inhibidores orgánicos. Sin embargo, se ha visto que este proceso se puede ejecutar también en ausencia de un inhibidor sin que ocurra una polimerización de la amida del ácido acrílico. Este factor no se ha previsto y es de - una gran importancia en tratamientos posteriores de las soluciones acuosas de la amida monomérica de ácido acrílico producida de acuerdo con el presente proceso.

Períodos substancialmente cortos de reacción de los procesos previos, son suficientes para la ejecución del - proceso. Como se indica en las curvas del diagrama, el rendimiento óptimo de la amida del ácido acrílico, se alcanza -- después del período de reacción de 5 a 8 min., cuando la temperatura se mantiene en el reactor a 150°C. Bajo estas condiciones, aún a una temperatura de reacción de 200°C o más, - prácticamente no ocurre polimerización. A temperaturas sobre los 200°C el período de residencia puede ser muy reducido. Sin embargo, no es ventajoso aumentar la temperatura hasta -- los 250°C. Es más ventajoso no exceder el período de calentamiento sobre el período requerido para lograr un óptimo rendimiento, esto es de 15 a 20 min.

La reacción se puede llevar a cabo en cualquier tipo de reactor a través del cual los reactivos puedan ser pasados de manera continua, mientras se mantiene la temperatura deseada. Para resultados óptimos, es preferible un tubo no corrosivo que pase a través de la zona en la cual el calor -- pueda ser regulado termostáticamente. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, la temperatura de los reactivos tiende a exceder la temperatura mantenida en el reactor. Para prevenir que la reacción siga pasando a través de la zona calentada, es preferible enfriar los productos de reacción, - tan rápidamente como sea posible, a temperatura ambiente. - Esto se puede hacer fácilmente en un reactor tubular, pasando el tubo de la zona calentada a la zona enfriada antes de sacar los productos del tubo. Se debe mantener una presión suficiente en el reactor para mantener a los reactivos en estado líquido, sin embargo, se puede usar una temperatura normal.

La mezcla de reacción se trata de acuerdo con métodos conocidos, neutralizando primero el ácido sulfúrico con una base. Se prefieren los hidróxidos o los carbonatos de los metales alcalino-térreos, especialmente de calcio, para este propósito, ya que se forman unas sales de metales -- alcalino-térreos difícilmente solubles, las cuales son fácilmente separadas de la solución. Sin embargo, la neutralización del ácido sulfúrico se puede completar con la ayuda de amonio, carbonato de amonio, sosa y otros parecidos, en un --

solvente orgánico en el cual es insoluble la sal del ácido sulfúrico formada. De esta manera se obtiene una solución de una amida de ácido acrílico monomérica en agua o en el solvente orgánico particular. Estas soluciones se pueden polimerizar directamente por la adición de un catalizador tal como peróxido. La amida puede ser también aislada por destilación del solvente bajo condiciones suaves, por ejemplo, al vacío, o por secado por esparcido. La amida obtenida de esta manera, está libre de componentes poliméricos y está suficientemente pura para un tratamiento posterior.

84.5% de ácido sulfúrico, en el cual ha sido disuelto 0.68% por peso de sulfato de cobre pentahidrato y se alimentó acrilonitrilo de grado comercial en una tovera de mezclado, con la ayuda de dos bombas, en un rango de peso de --- 11.6:5.3. Esto es equivalente a un rango de reactivos de 1:1:1. Después de pasar a través de la tovera, la mezcla se pasa a un tubo de reacción de vidrio con un diámetro de 0.5 cm. Se calentó a lo largo de este tubo de 840 cm. de longitud a una temperatura de 175°C y se mantuvo a esa temperatura con la ayuda de un termostato. Al final de la zona calentada, la mezcla calentada alcanzó una temperatura de 200°C. La salida fue de 3,300 g. de mezcla por hora. Esto corresponde a un tiempo de residencia de 4 minutos 21 segundos en la zona de reacción calentada. Después de la zona de reacción se pasó a través de otro tubo y se llevó a temperatura ambiente.

Para la determinación del rendimiento, se sacaron 2000 g. de la mezcla de reacción fría y se pusieron en --- 5,500 cc. de isopropanol. No se formó ninguna turbiedad de ninguna especie. Se introdujo amonio gaseoso hacia la solución enfriada, acompañado por agitación, hasta que reaccionó débilmente alcalino. Luego, el sulfato de amonio que se cristalizó, se filtró y se lavó con isopropanol. Las soluciones de isopropanol se combinaron y el alcohol se destiló al vacío por medio de un aspirador. Se obtuvieron 775 gramos de una amida de ácido acrílico monomérica cristalina (93% teóricamente), como residuo, la cual formó una solución clara con metanol.

Se efectuaron pruebas posteriores en condiciones similares, pero con períodos de residencia de 2 minutos 6 seg. y 7 minutos 12 segundos. Los rendimientos obtenidos de estas pruebas se ven en la curva I de la figura IX.

Como comparación se hicieron pruebas adicionales bajo idénticas condiciones con un tubo mantenido con la ayuda de un termostato, a 115°C (temperatura de reacción de la mezcla al final de la zona calentada fue de 180° a 185°C) y 110°C (temperatura de reacción de la mezcla al final de la zona calentada fue de 150° a 170°C), respectivamente. Los rendimientos

obtenidos se muestran también en la figura como las curvas 2 y 3, respectivamente, en relación con el período de residencia en la zona calentada.

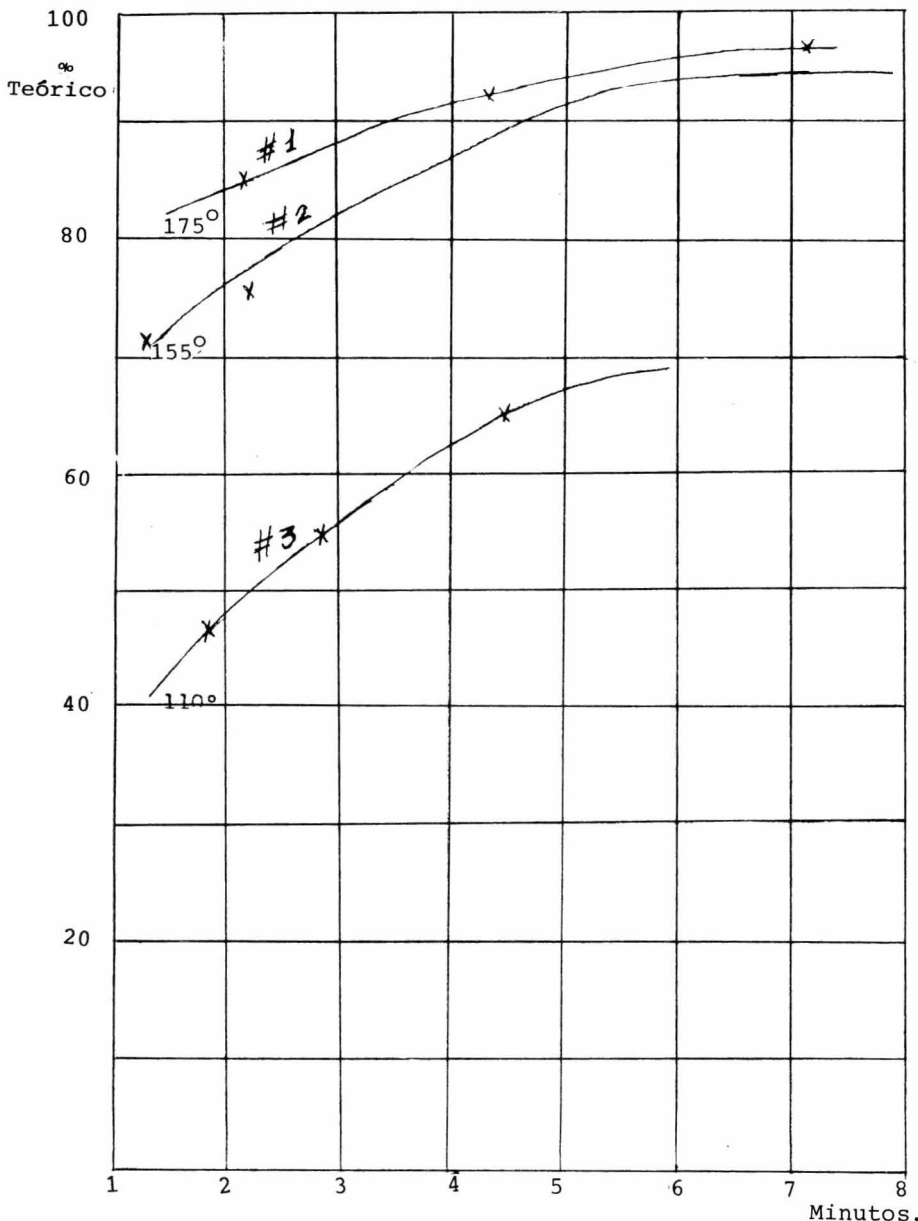


Fig. IX

FACULTAD de QUIMICA.  
TESIS PROFESIONAL.  
Gráfica de rendimiento de acril-  
amida monomérica vs. tiempo de --  
reacción. 1975.

## PROCESO # 13.

Preparación de acrilamida.<sup>(18)</sup>

De acuerdo con el presente proceso, se ha descubierto que la acrilamida puede ser preparada en excelente producción, reaccionando acrilonitrilo con agua en contacto con una resina de intercambio de cationes, tipo ácido sulfónico - en la forma ácida. Entre las ventajas de este proceso, la resina puede ser separada de los productos de reacción y está por lo tanto, disponible para re-usarla. La reacción de la acrilamida con agua, en contacto con la resina de intercambio catiónico, se lleva a cabo de manera continua con la elución, a contra-corriente del producto acrilamida de la resina, seguido por la recirculación de dicha resina en el proceso. Se pueden ajustar las proporciones de agua al acrilonitrilo, en la reacción, para producir una mezcla de acrilamida y ácido acrílico si se desea.

Llevando a cabo el proceso, el acrilonitrilo, el agua y la resina en su forma ácida, de intercambio catiónico del tipo ácido sulfónico, se mezclan juntas y se calientan a la temperatura de reacción, por un período de tiempo para convertir el acrilonitrilo a acrilamida. Alternativamente, el acrilonitrilo y la resina se calientan a la temperatura de reacción con algunas proporciones más altas de agua y por tiempos más altos, para producir una mezcla de acrilamida y ácido acrílico. El orden de adición de los reactivos, no es crítico. Sin embargo, es conveniente introducir el agua en el sistema de reacción en la forma de humedad constante en las superficies y en los intersticios de la resina de intercambio catiónico. Al completarse la reacción, el producto de acrilamida o de la mezcla de acrilamida-ácido acrílico se separan de la resina colándola en agua, o algún otro solvente adecuado. En tales operaciones, es de desearse incorporar un inhibidor de polimerización de la acrilamida durante la preparación y la recuperación.

La reacción es operable para producir algo del producto deseado de acrilamida, con variaciones relativamente grandes en proporciones con los reactivos. Sin embargo, son críticas las proporciones de los reactivos y de las condiciones de reacción, para la obtención de producciones prácticas. Así, para obtener buenos rendimientos de acrilamida, es preferible emplear en la reacción de 1.1 a 1.4 moles de agua por mol de acrilonitrilo. Mayores proporciones de agua al acrilonitrilo, favorecen la formación de proporciones, en aumento de ácido acrílico en el producto final. Similarmente, es deseable emplear un exceso de la resina de intercambio catiónico.

co y proporciones de por lo menos 2 a 3 equivalentes de dicha resina, por mol de acrilonitrilo, para la producción de acrilamida. En esta conexión, un gramo equivalente de resina de intercambio catiónico se define como aquella cantidad de tal resina que contiene 81 gramos de grupos disponibles de ácido sulfónico.

Cuando se opera de acuerdo a este proceso, el -- acrilonitrilo, el agua y la resina de intercambio catiónico, -- se mezclan juntas y se calientan a temperaturas de desde 60° a 120°C por un período de tiempo determinado para completar la -- reacción. En tales operaciones, se prefiere llevar a cabo la reacción a, desde 90° a 110°C, en un recipiente cerrado bajo -- presión autógena. El rango de reacción depende de la tempera -- tura y se requieren tiempos de reacción más largos a las tempe -- raturas de la porción más baja de los rangos operables. Cuan -- do se opera en el rango preferido de desde 90° a 110°C bajo -- presión autógena, la reacción se completa con 2 a 4 horas de -- calentamiento.

El acrilonitrilo, el agua y la resina ácido-sul -- fónica, se mezclan juntos y se conducen mecánicamente como una parte móvil, hacia una zona calentada a la temperatura de reac -- ción. El aparato está arreglado como para mantener los reac -- tivos en contacto con la resina a las temperaturas de reacción y bajo presión autógena, por un período de por lo menos, dos -- horas y la masa de reacción se descarga, entonces, de la zona de reacción a través de un molde conveniente o válvula de re -- ducción, hacia una cámara al vacío equipada con un condensador para la recuperación del acrilonitrilo volatilizado no reaccio -- nado. De la cámara al vacío, la resina, con el producto espé -- rado, es conducida a, y a través de, una columna en donde la -- resina se lava a contra-corriente con agua para producir un ex -- tracto acuoso que consiste en una solución acuosa de acrilami -- da o de productos de acrilamida y ácido acrílico. Dicha solu -- ción se puede emplear directamente para la producción de polí -- meros y copolímeros de acrilamida y copolímeros de acrilamida y ácido acrílico, respectivamente. Alternativamente, la solu -- ción puede ser concentrada o evaporada por procesos convencio -- nales, si se desea, para producir un producto de acrilamida se -- co, o una mezcla de acrilamida seca y ácido acrílico. La re -- sina resultante de la columna de extracción a contra-corriente, se seca y se recircula al inicio del proceso. Cualquier acri -- lonitrilo recuperado de la cámara de vacío debe de ser recircu -- lado similarmente.

Se puede emplear cualquier resina de intercambio iónico del tipo ácido sulfónico, habiendo probado su insolubi -- lidad en agua y su estabilidad a la temperatura de reacción. Las resinas convenientes incluyen las resinas de enlace cruza -- do obtenidas por la condensación del ácido fenolmetilén-sulfó --



nico con aldehidos, carbón sulfonado, polímeros de enlace cruzado y copolímeros de ácido vinilsulfónico, poliestirenos sulfonados de enlace cruzado y otros semejantes. La resina se emplea en su forma ácida.

## PROCESO # 14.

Preparación de acrilamida. <sup>(19)</sup>

Con el énfasis de expansión comercial en la producción y explotación de polímeros sintéticos para uso en muchas áreas tecnológicas, se ha desarrollado un interés creciente en la producción de acrilamida.

Es muy conocido que la acrilamida se prepara por la hidratación de acrilonitrilo con ácido sulfúrico concentrado. El producto resultante es el sulfato de acrilamida, el cual se trata posteriormente para aislar la amida libre. Los varios procesos propuestos para este propósito, generalmente envuelven neutralización del sulfato de acrilamida en soluciones acuosas, con un material alcalino tal como amonio, o un metal alcalino o un hidróxido de un metal alcalino, carbonato o algo parecido. En estos métodos, sin embargo, hay una producción concomitante de sales neutras como subproductos que son de poco o nada de valor comercial. Las ventajas de un proceso en donde tal neutralización pueda ser eliminada y que provea de re-uso continuo de ácido sulfúrico, es fácilmente aparente.

De acuerdo con el presente proceso, tales desventajas descritas arriba, son obvias, por reaccionar primero el acrilonitrilo, agua y ácido sulfúrico para obtener el sulfato de acrilamida, empleando dicho sulfato como catalizador en la hidratación de acrilonitrilo, separando la acrilamida formada de la mezcla de reacción de hidratación, extrayéndola con un solvente adecuado, reusando el catalizador de sulfato de acrilamida para hidratar más acrilonitrilo y recuperando la acrilamida de la solución solvente.

El catalizador de sulfato de acrilamida es fácilmente preparado por la hidratación de acrilonitrilo con ácido sulfúrico monohidratado. Se emplean proporciones aproximadamente equimoleculares de ácido sulfúrico monohidratado y nitrilo.

Sin embargo, el ácido sulfúrico monohidratado puede ser usado ligeramente arriba de las proporciones moleculares iguales con relación al nitrilo, si se desea. Así, por cada mol de nitrilo, se puede usar una cantidad ligeramente mayor a una mol de ácido sulfúrico, tal como entre 1 y 2 y de preferencia, entre 1.1 y 1.5 moles. Así, puede ser usada una cantidad ligeramente arriba de 1 mol de agua y de preferencia de 1.1 a 1.5 moles de agua por mol de acrilonitrilo.

La reacción inicial de hidratación se lleva a cabo a temperatura adecuada y con el tiempo suficiente para efectuar una conversión substancialmente completa, al sulfato de amida. La primera etapa se lleva a cabo a temperatura de 40° a 100°C y de preferencia de 80° a 95°C. El tiempo requerido para la reacción, varía con la temperatura. A mayor temperatura, se requiere menor tiempo de reacción y a menor temperatura se requiere mayor tiempo de reacción. Generalmente, sobre el rango de temperaturas, son satisfactorios los tiempos de reacción de 0.5 de hora a 5 hrs. Cuando se opera a un rango de temperaturas preferido, un tiempo de reacción de 1 a 2 horas, provee una completa hidratación.

Es deseable el uso de un inhibidor de polimerización durante la formación del sulfato de acrilamida. Los inhibidores disponibles que pueden ser usados incluyen compuestos orgánicos tales como hidroquinona, fenotiazina, quinona, hidroxianisol butilado, monosulfito de tetrametilurano y otros semejantes. También hay unos materiales inorgánicos útiles para la prevención de polimerización en el sistema, tales como cobre, sulfato de cobre, azufre, nitritos de metales alcalinos, tales como nitrito de sodio o potasio y otros semejantes, los cuales son fácilmente compatibles con la mezcla de reacción.

El producto resultante de la hidratación inicial, es una solución acuosa, o dispersión del sulfato de amida, el cual es disponible para usos tales como catalizador para la reacción de hidratación de acrilonitrilo para dar acrilamida. El acrilonitrilo se añade a una cantidad de sulfato de acrilamida en un reactor conveniente y se le agrega agua en pequeños incrementos, mientras que la mezcla es agitada y mantenida a una temperatura adecuada sobre un período de reacción conveniente. En esta etapa, se controlan cuidadosamente las porciones moleculares de los reactivos. Para rendimientos óptimos, para cada mol de sulfato de acrilamida empleado se le agregan, aproximadamente 0.4 moles de nitrilo y 0.25 moles de agua. Las proporciones molares de acrilonitrilo al agua, al sulfato de acrilamida, en el rango de 0.25:0.15:1 a 1:1:1, pueden ser usados, pero los rendimientos son más bajos con algunos de estos rangos de reactivos, por la formación de ácido acrílico.

La formación de ácido acrílico como subproducto, se minimiza cuando se usan menores proporciones de acrilonitrilo y agua y cuando la concentración de agua se mantiene a un nivel bajo, añadiéndose en pequeños incrementos durante el período de reacción. Sin embargo, no es evitada la adición simultánea del catalizador de sulfato de acrilamida y los reactivos.

La reacción de hidratación catalizada por el sulfato de acrilamida se lleva a cabo a temperaturas de 75° a 100°C y de preferencia de 90° a 100°C. Como en la primera etapa, se requieren tiempos de reacción más cortos al punto final superior del rango de temperaturas y más largos en el punto menor. Generalmente dan resultados satisfactorios, en los tiempos de reacción de 1 a 4 horas. A las temperaturas de preferencia se puede efectuar la hidratación substancialmente completa, de 2 a 2.5 horas.

La acrilamida se recupera de la mezcla del catalizador de sulfato de acrilamida, por extracción con un solvente, usando un compuesto orgánico el cual es un solvente, de la amida pero no del sulfato de amida y luego enfriando la solución a una temperatura suficientemente baja para cristalizar la amida, o por destilación del solvente bajo condiciones moderadas, por ejemplo, al vacío, o secado por esparcido. Algunos solventes convenientes incluyen nitrilos tales como: acetonitrilo, acrilonitrilo y parecidos; hidrocarburos saturados tales como: n-hexano, n-octano, n-decano y parecidos, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y otros; hidrocarburos clorados tales como: diclorometano, cloroformo, tricloroetano, percloroetileno y otros.

El tratamiento de extracción del solvente se puede llevar a cabo por cualquier método convencional. Se puede efectuar de manera discontinua, por extracción de la amida de la mezcla de reacción, por cargas sucesivas del solvente fresco; o continuamente por flujo a contra-corriente en un tipo conocido de columna de extracción líquido-líquido, o en una serie de mezcladores y asentadores.

La temperatura a la que se lleva a cabo la extracción, varía con el solvente empleado. Generalmente la operación se lleva a cabo lo más cercano a la temperatura ambiente para que el impedimento de la amida a polimerizarse, sea práctico. También al aliviar, pierde lo conveniente a la polimerización; se puede emplear un inhibidor de polimerización en la etapa de extracción del solvente.

## PROCESO # 15

Mejoramientos relativos a la producción de acrilamida.<sup>(20)</sup>

Se conoce cómo producir acrilamida por hidrólisis de acrilonitrilo. La hidrólisis se efectúa usando ácido sulfúrico acuoso, por lo que la acrilamida resultante es obtenida en forma de sulfato. La neutralización del sulfato resultante debe de llevarse a cabo bajo condiciones cuidadosamente controladas para minimizar o prevenir reacciones posteriores de la acrilamida.

La neutralización se lleva a cabo con cualquier material alcalino, pero de preferencia, el agente de neutralización es amonio. Por ejemplo, el gas de amonio puede ser pasado entre la mezcla de reacción, hasta que el punto neutral se alcance y después la acrilamida pueda ser recuperada por la extracción del solvente, por ejemplo, usando un alcohol tal como metanol o isopropanol. El solvente usado debe de estar presente durante la etapa de neutralización para que, después de la neutralización, sea removido el sulfato de amonio insoluble, por filtración y la acrilamida recuperada del filtrado.

Este proceso tiende a ser ineficiente, en su forma más simple, ya que el sulfato de amonio obtenido por filtración, está generalmente contaminado con la acrilamida. La amida puede ser recuperada por lavado del precipitado y la recirculación de los licores de lavado, pero esto introduce solvente extra, que debe de ser separado de la acrilamida.

Se ha encontrado que la neutralización del sulfato de acrilamida, usando amonio gaseoso, puede llevarse a cabo con ventaja, haciendo la neutralización a una temperatura elevada en el rango de 50°-100°C, de preferencia entre 65° y 85°C, en presencia de agua o de metanol como solvente de la acrilamida, haciendo la neutralización bajo reflujo para que sea removido algo del solvente presente, durante la etapa de neutralización.

El sulfato de amonio precipitado es removido a una temperatura elevada dejando la acrilamida en solución, de la cual se recupera, por ejemplo, enfriando y filtrando los cristales formados.

Es un mejoramiento el que la separación de algunos de los solventes específicos, se logre por la ebullición del exceso durante la etapa de neutralización, cuyo procedimiento tiene la ventaja adicional de dispersar el calor en la

etapa de neutralización.

El agua y el metanol tienen un poder solvente suficientemente alto para la acrilamida a elevadas temperaturas, para permitir la remoción del sulfato de amonio precipitado a tales temperaturas elevadas; pero tiene un poder solvente suficientemente reducido a temperaturas normales, para permitir la remoción de la acrilamida cristalizada a temperaturas normales o casi normales. Se han obtenido muy buenos resultados empleando agua y metanol a temperaturas en un rango de 70° a 80°C.

La neutralización se lleva a cabo en condiciones de reflujo y partes del solvente son removidas durante la operación de reflujo. Cuando se usa metanol, el reflujo se puede llevar a cabo a presión atmosférica normal ya que las temperaturas de reflujo serán normales en el rango de 70° a 80°C. Sin embargo, cuando se usa agua como solvente, es necesario -- llevar a cabo la etapa de neutralización a presiones sub-atmosféricas seleccionadas para que el reflujo se efectúe a la temperatura deseada; presiones de 200 a 250 mm. de mercurio, aseguran temperaturas de reflujo de 70° a 80°C. La cantidad de solvente removido durante la neutralización debe de ser alrededor del 20% al 80% de la cantidad presente al iniciar la neutralización; la cantidad actual removida en cualquier ejemplo en particular, depende, en una larga extensión, en el calor latente de vaporización del solvente usado y el calor de reacción de neutralización.

Se es capaz, por este método, filtrar el volumen de sulfato de amonio a una temperatura elevada, por ejemplo, a 50°C y el volumen de la acrilamida a una temperatura menor, -- por ejemplo, a 20°C.

El filtrado de la segunda filtración (20°C) se puede combinar con los lavados del primer período (diseñado para lavar la acrilamida) para uso en el siguiente paquete, así se provee de un proceso cíclico eficiente. Aún más, llevando a cabo la neutralización a temperaturas más altas, se puede -- usar un equipo de neutralización muy simple, ya que el calor de reacción se dispersa al ebullición del exceso del solvente. -- También, por la remoción de algo del solvente de reflujo en este período, se puede usar más solvente para lavar el sulfato de amonio crudo de la corrida previa, la cual permite una mayor eficiencia en la remoción del contenido de acrilamida.



## PROCESO # 16

## Proceso para la preparación de acrilamida y metacrilamida.(21)

Se relaciona a un proceso para la preparación - de acrilamida y metacrilamida que contiene muy poco o nada de ácido acrílico correspondiente.

El método industrial primario para la produc-- ción de amidas acrílicas y metacrílicas comprende la hidrolizac-- ón de los correspondientes nitrilos en un medio ácido de acuerdo con la reacción:



En los mayores casos, el ácido utilizado es áci-- do sulfúrico y la reacción 1 es seguida por una hidrólisis de la amida obtenida, al correspondiente ácido, de acuerdo con - la reacción:



El método usado más frecuente para hidrolizar - los nitrilos acrílicos o metacrílicos correspondientes, com-- prende la reacción de una mol de agua, con una mol de acrilonitrilo o metacrilonitrilo en presencia de una mol de ácido - sulfúrico. El agua se introduce frecuentemente con el ácido como 84.5% por peso de ácido sulfúrico. La reacción se lleva a cabo alrededor de los 100°C y dura de 1 a 2 horas y al fi-- nal de la reacción aparece la amida en la forma de su sal sul-- fúrica. Luego, por análisis, se observa que en los mayores casos favorables, cerca del 6% por peso del agua utilizada -- por la hidrólisis, reaccionó de acuerdo con la reacción 11., con la producción de ácido acrílico y metacrílico.

La separación de la amida del ácido sulfúrico, constituye la siguiente etapa de la producción convencional - de la amida. Se lleva a cabo de la manera usual, por la neu-- tralización del medio con una base de una fuerza media en a-- gua o en un solvente apropiado, sin exceder un pH de 7 para - evitar reacciones parásitas que están en detrimento de la ami-- da. La amida liberada queda en solución en agua o en el sol-- vente orgánico. Luego, por cualquier procedimiento conoci-- do, la solución de la amida del sulfato resultante de la neu-- tralización, se separa y en la separación se toma en cuenta - la solubilidad del sulfato en el medio, de acuerdo con el --- reactivo neutralizante utilizado. Finalmente, la amida se -

obtiene por la evaporación del agua o del solvente, concentración y eventual cristalización. Sin embargo, la solución -- prima de la hidrólisis inicial contiene siempre una cierta cantidad de ácido orgánico, algo del cual elude la neutralización y queda en cantidades importantes en el producto final.

Por varias razones, y particularmente por la obtención de una amida pura utilizable en reacciones o aplicaciones en donde la presencia del ácido no se quiere, es deseable sintetizar una amida libre de un ácido orgánico para prevenir el desarrollo de la reacción 11, tan pronto como la etapa de reacción de la hidrólisis del nitrilo.

Se efectúa la hidrólisis de los nitrilos acrílico y metacrílico bajo tales condiciones, que la amida obtenida de la reacción de hidrólisis contiene, o no, pequeñas cantidades del menos del 1% del correspondiente ácido.

El proceso comprende el llevar a cabo la hidrólisis del nitrilo en presencia de ácido sulfúrico, con 0.5 a 1.5 moles de ácido sulfúrico y 1.05 a 15 moles de nitrilo por una mol de agua; la introducción continua o discontinua de -- reactivos, siendo tales que haya, a todo tiempo, un exceso de nitrilo relativo al agua.

Es preferible usar una mol de ácido sulfúrico y de 1.5 a 2 moles de nitrilo por mol de agua.

Las condiciones de temperatura y tiempo de reacción quedan los usados comunmente, e.g., la operación se lleva a cabo entre los 80° y los 120°C y dura de una a tres horas.

La neutralización, extracción, cristalización y concentración de la amida se llevan a cabo después, de acuerdo con métodos usuales.

De acuerdo con esto, es posible reducir considerablemente, o de evitar totalmente, la formación de ácidos orgánicos, los cuales acompañan usualmente a las amidas acrílicas y metacrílicas. Tan pronto como la primera etapa de la -- producción de la amida, eso es, durante la hidrólisis ácido--sulfúrica del nitrilo, se obtiene una solución de amida substancialmente libre de ácidos acrílico y metacrílico. Esta -- es una ventaja importante en comparación de métodos anteriores.

En numerosos procesos para la polimerización y copolimerización de la acrilamida, es necesario controlar cuidadosamente las condiciones para que el contenido de ácido orgánico en el medio, sea muy bajo, o nulo si es posible.



Las amidas acrílica y metacrílica libres de ácido acrílico y metacrílico, permiten la obtención de polímeros y copolímeros de calidades exactamente controladas y son adaptadas particularmente para metilolación.

## PROCESO # 17

Procesos para la preparación de acrilamida. <sup>(22)</sup>

El proceso usual para la preparación de acrilamida, comprende la neutralización de la solución de acrilamida cruda por varios agentes alcalinos, o alcalino-térreos tales como cal, carbonato de calcio, carbonato de sodio, amonio, etc. De acuerdo con las condiciones de operación, el sulfato es precipitado más o menos completo, o el sulfato alcalino queda en la solución. La acrilamida se separa de la solución por varios solventes o resinas especiales.

En particular, se ha propuesto el uso de solventes orgánicos insolubles, o ligeramente solubles en agua, por ejemplo metiletilcetona, metilisobutilcetona; alcoholes tal como butanol, algunos ésteres, hidrocarburos tales como benceno, etc. La acrilamida extraída por los solventes queda en una fase orgánica, mientras que la sal inorgánica pasa a una fase acuosa.

La solución orgánica se concentra por evaporación y se somete a cristalización y después, los cristales de acrilamida son tratados para eliminar trazas de solvente.

Este método de operación tiene algunas desventajas: En particular, el uso de un solvente extraño introducido en el curso de las operaciones, requiere de su completa eliminación para prevenir la contaminación del producto final por una impureza suplementaria. El solvente utilizado debe de ser recuperado, generalmente, por evaporación durante la concentración de la solución orgánica de la amida. También el solvente que acompaña a los cristales durante la cristalización de la amida, debe de ser recuperado por la recirculación del licor madre de cristalización durante la extracción o la concentración. Tales recuperaciones son acompañadas de impurezas, las que siempre están contenidas en los solventes y las que se concentran más, después de cada ciclo de extracción. Debe de hacerse una purificación del solvente después de cada ciclo, el cual envuelve pérdidas y gastos. Finalmente la valorización de la fase acuosa que contiene sulfato de amonio y trazas de acrilonitrilo y acrilamida, se hace difícil por la presencia de importantes trazas del solvente.

El proceso hace obvias estas desventajas. Comprende la neutralización de la solución de acrilamida cruda - obtenida por la hidrólisis del acrilonitrilo con ácido sulfúrico, bajo condiciones usuales; la extracción de la acrilamida contenida en la solución acuosa, por acrilonitrilo y la remoción de todo, o parte del acrilonitrilo, por destilación --

para obtener una solución concentrada de acrilamida en agua - pura o en agua que aún contenga acrilonitrilo, o una solución de acrilamida anhidra en acrilonitrilo de la cual los cristales de acrilamida son precipitados eventualmente, por ejemplo, por enfriamiento.

Entre los agentes neutralizantes, se prefieren a aquellos que producen sulfatos solubles en el medio neutralizado y que dirigen a soluciones homogéneas, o a soluciones ligeramente cargadas con sulfatos precipitados y, en particular, con amonio gaseosos o acuoso. Sin embargo, es posible llevar a cabo el proceso con cualquier otro agente. El medio neutralizado tiene un pH entre 3 y 8 y preferiblemente de 7.

La solución de acrilamida cruda puede ser neutralizada favorablemente con amonio, bajo 60°C y, de preferencia, bajo 40°C a un pH de 7.

Bajo estas condiciones, las reacciones secundarias de polimerización, o la adición de amonio en acrilamida, permanecen muy limitadas, o prácticamente nulas.

La separación de la acrilamida de la solución - acuosa obtenida, se puede llevar a cabo de varias formas: de manera discontinua por exhaustión a través de tratamientos sucesivos con nuevas cargas de acrilonitrilo; o de manera continua, a contra-corriente en una clásica columna de extracción líquido-líquido; o en una serie de decantadores de mezcla.

El acrilonitrilo se introduce, normalmente, con soluciones neutralizadas homogéneas, en la parte inferior de la columna de extracción, pero pueden estar presentes cantidades importantes de acrilonitrilo en la amida sulfúrica cruda sometida a la neutralización.

La temperatura de extracción debe de estar bajo 60°C.

El uso de acrilonitrilo como agente de extracción de la acrilamida de su medio agua/sulfato, es aceptable, ya que los varios componentes de la mezcla tienen un efecto - sinérgico para la formación de una fase acuosa sustancialmente libre de sulfato.

El acrilonitrilo solo, disuelve poca acrilamida y la solución de acrilonitrilo-acrilamida contiene cerca del 11.8% por peso de acrilamida a 20°C y 20% por peso a 29°C. - Más aún, si no hay una sal presente, la acrilamida es extremadamente soluble en agua; por ejemplo, la solución saturada -- contiene 60% en peso de acrilamida a 20°C. El acrilonitrilo

solo disuelve poca agua; así, a 20°C, el acrilonitrilo saturado en agua contiene 3.1% de agua. Sin embargo, en presencia de acrilamida, el acrilonitrilo disuelve mucho más agua y la solubilidad de la acrilamida en acrilonitrilo aumenta substancialmente; por ejemplo, a 20°C el acrilonitrilo, que contiene 0.96%-2.54%-18% de agua, puede disolver, respectivamente, 14%-21%-43% por peso de acrilamida.

De la misma manera, agua pura que disuelve acrilonitrilo de una forma no despreciable, (la solución saturada a 20°C contiene 7.35% de acrilonitrilo) disuelve una bastante menor cantidad cuando contiene un sulfato alcalino, por ejemplo, a 20°C una solución acuosa de sulfato de amonio, al 40% -- por peso y saturada en acrilonitrilo, contiene solo 0.45% de acrilonitrilo.

Finalmente, si por ejemplo a 25°C se tratan 100 g. de una solución acuosa que contiene 15.5 g. de acrilamida y 28 g. de sulfato de amonio, con 51.5 g. de acrilonitrilo, se extraen 11.25 g. de acrilamida, eso es, 72.6% de la cantidad inicial. La fase orgánica formada contiene solo trazas de sulfato, e. i., 0.07%.

Por la extracción de la acrilamida contenida en la solución neutralizada por amonio con acrilonitrilo, se obtiene, por un lado, una fase acuosa que contiene sulfato de amonio, trazas de acrilamida, acrilonitrilo y eventualmente ácido acrílico y/o acrilato de amonio. Esta fase acuosa se trata para recuperar los elementos valiosos contenidos ahí y en especial, el sulfato de amonio. Por otro lado, se obtiene una fase orgánica que contiene una cierta cantidad de agua, una pequeña cantidad de sulfato de amonio, trazas eventuales de ácido acrílico y/o acrilato de amonio, la mayor parte del acrilonitrilo utilizado y la mayor parte de la acrilamida. La fase orgánica se sujeta a destilación, de preferencia bajo vacío para eliminar y recuperar el acrilonitrilo como un azeótropo agua-acrilonitrilo que contiene cerca del 12% de agua. Este azeótropo se trata para separar el acrilonitrilo que, finalmente es recirculado a la etapa de extracción.

El fondo de destilación puede estar formado por una solución acuosa libre de acrilonitrilo, que contiene 10 a 50% de acrilamida por peso y en algunos casos hasta el 60% por peso. Esta solución puede ser utilizada tal como está, para una directa polimerización. En una modificación, se extiende la evaporación más allá del punto eutéctico, para obtener la acrilamida como cristales altamente puros, los cuales son separados por cualquier medio conocido. En esta modificación, se enfría hasta 0°C y de preferencia hasta -5°C. Los licores madres de cristalización, que contiene acrilamida y una pequeña cantidad de sulfato de amonio y eventualmente ácido acrílico -

y/o acrilato de amonio, pueden ser recirculados hacia la extracción o usados para la preparación de acrilatos.

Si se desea, es posible, durante la destilación, regular la eliminación de acrilonitrilo para que el fondo de destilación sea una solución acuosa concentrada de acrilamida y que aún contenga acrilonitrilo, o es una solución anhidra o casi anhidra de acrilamida en acrilonitrilo. La solución -- concentrada de acrilamida en acrilonitrilo puede ser tratada para una polimerización directa, o utilizada para dar cristales de acrilamida, tal como, enfriando bajo el punto de saturación.

El acrilonitrilo se usa en cantidades de 300 g. a 3,500 g. por 100 g. de acrilamida que se extrae y, de preferencia, en cantidades de 600 g. a 800 g. por 100 g. de acrilamida.

Se utiliza un solvente de extracción tal como - alcohol, éster, cetona, para el acrilonitrilo. Debido al - azeótropo agua-acrilonitrilo, es posible obtener por concentración, una solución acuosa de acrilamida que pueda ser comercial como tal, o pueda ser sometida a cristalización. Los cristales de acrilamida obtenidos contienen un solvente no extraño, así, se evita la eliminación de un solvente residual.

El proceso se puede llevar a cabo en una forma discontinua, pero se lleva a cabo perfectamente de manera continua.

## PROCESO # 13

Proceso para la separación de acrilamida del sulfato de acrilamida.<sup>(23)</sup>

El sulfato de acrilamida inhibido en fierro se procesa para producir soluciones de acrilamida libres de fierro.

Un método grandemente practicado para la preparación de acrilamida, envuelve la hidrólisis de un nitrilo -- precursor a la amida deseada, con ácido sulfúrico. El sulfato resultante es neutralizado con un material alcalino y la acrilamida separada del producto de reacción de neutralización, por cristalización o por técnicas de extracción del solvente.

Entre los reactivos neutralizantes que se emplean para la separación de la acrilamida, del sulfato de acrilamida, son cal, amonio y los varios hidróxidos de metales alcalinos, bicarbonatos y carbonatos.

Se reconoce la diferencia de solubilidad de sulfatos de metales alcalinos y acrilamida, en mutuas soluciones acuosas a mayores temperaturas. En el proceso descrito, el sulfato de acrilamida producido por la hidrólisis de acrilonitrilo con ácido sulfúrico, se neutraliza con un hidróxido de metal alcalino o carbonato. El sulfato de metal alcalino producido, es efectivamente precipitado a temperaturas sobre 15°C y separado de la mezcla de reacción para producir una solución acuosa del monómero de acrilamida deseado. La solución monomérica es enfriada para recuperar los cristales de acrilamida. Se demuestra que la solubilidad de sulfatos de metales alcalinos, decrece conforme aumenta la temperatura y trabajando a temperaturas muy altas, hay menor posibilidad de contaminación del monómero, conforme cristaliza. El método anterior da subproductos como el resultado de sujetar al sistema a mayores temperaturas.

Es un objetivo el proveer un proceso mejorado para la separación de la acrilamida, del sulfato de acrilamida. En especial, el separar eficiente y simultáneamente, agua y subproductos sales, durante la neutralización del sulfato de acrilamida. Es un objetivo más, el proveer un proceso de neutralización eficiente y a bajas temperaturas para el sulfato de acrilamida, que produce un monómero con menor subproductos determinantes, e.g., de cadenas cruzadas, más comunes en procesos a mayores temperaturas. Es un objetivo particular el proveer un proceso mejorado para la separación de

la acrilamida del sulfato de acrilamida inhibido con fierro di suelto. Se harán aparentes algunos beneficios posteriores, -- conforme se describa más ampliamente.

Uno de los sulfatos de metal alcalino, e.g., se encontró que el sulfato de sodio, como se produce por la neutralización del sulfato de acrilamida con un compuesto de sodio básico, formaba un decahidrato en la presencia de acrilamida, a temperaturas menores a 32°C. Conforme se disminuía la temperatura del sistema bajo los 32°C, se encontró que la solubilidad del decahidrato disminuía marcadamente a muy bajos niveles. Por ejemplo, a temperaturas de 6°C, la solubilidad -- del decahidrato es menor que el 1.1% por peso de una solución acuosa de acrilamida del 25.4 % por peso.

Se desarrolló un proceso para la separación de - la acrilamida, del sulfato de acrilamida, utilizando estas propiedades del sulfato de sodio. De acuerdo con el proceso, el sulfato de acrilamida se neutraliza con el compuesto de sodio básico y el decahidrato de sulfato de sodio resultante, se precipita de la mezcla de reacción a una temperatura menor de --- 32°C. Operando así, los subproductos sales de neutralización y el agua, se remueven en una sencilla etapa del proceso.

Es esencial, para una operación exitosa, que la precipitación del sulfato de sodio ocurra a temperaturas de - solución menores de 32°C.

De otro modo, se forma una forma anhidra de sulfato de sodio que, cuando la solución es reducida a temperaturas menores, subsecuentemente no se convertirá al decahidrato. De acuerdo con esto, se debe de tomar cuidado mientras se neutraliza el sulfato de acrilamida para mantener la temperatura del sistema de reacción bajo 32°C.

Es una curiosa propiedad del sulfato de sodio, - que precipita como sal anhidra, a temperatura superior a 32°C, pero a temperaturas menores a 32°C, a cuyo nivel se forma el - decahidrato, el sulfato de sodio forma fácilmente una solución saturada. Es posible que a menor solubilidad del decahidrato - en solución de acrilamida, no sea observada la precipitación - del decahidrato de sulfato de sodio, a menos que no se tomen - precauciones para asegurarla. A pesar de que esta conclusión - es verdadera para soluciones sobre 32°C, no se aplica al decahidrato de sulfato de sodio. Como se indicó, este material decrece en solubilidad con el decremento de temperaturas bajo - 32°C.

Puede completarse la precipitación del decahidrato de sodio, por cualquier método convencional conocido, para iniciar la cristalización del soluto en una solución sobresaturada. Se logran mejores resultados sembrando la solución con -

una pequeña cantidad de cristales del decahidrato de sulfato de sodio, por lo que la solución está sobresaturada. En la práctica del proceso a gran escala, una cantidad suficiente de semillas del decahidrato quedarán en el equipo al iniciar la cristalización deseada del decahidrato de sulfato de sodio en corridas sucesivas. De preferencia, una siembra auxiliar de la solución hidratada, será practicada para incrementar el rango de remoción de sólidos de la solución.

Compuestos básicos de sodio útiles en el proceso, incluyen hidróxido de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, acetato de sodio, fosfato de sodio y borato de sodio. Como se usa aquí, el término básico quiere decir básico relativo al sulfato de acrilamida. La cantidad empleada será químicamente estequiométrica a la cantidad del sulfato de acrilamida por ser neutralizado. En tanto que el sulfato de sodio decahidratado puede ser formado del monómero en soluciones alcalinas o ácidas, manteniendo las temperaturas propias, no hay necesidad de un control cuidadoso de la concentración de iones hidrógeno. El producto neutralizado puede estar en un rango entre un pH de 1, hasta tanto como un pH de 12. Estará entendido que, conforme el pH se acerca a cualquiera de los mencionados extremos, puede ocurrir alguna hidrólisis de acrilamida para producir una mezcla de ácido acrílico y monómeros de acrilamida. Sin embargo, si la acrilamida va a ser copolimerizada con ácido acrílico, tal hidrólisis no será una desventaja.

Es una incorporación del proceso, especialmente aplicado a los sulfatos de acrilamida, estabilizados con hierro disuelto, la cantidad de compuestos básicos de sodio añadido al sulfato de acrilamida, es controlado para que no exceda a un pH de 3 en el producto de neutralización. Así, la mayor parte del sulfato de acrilamida será neutralizado para producir acrilamida y decahidrato de sulfato de sodio. Solo una pequeña cantidad de ácido quedará para mantener el nivel de pH deseado. Bajo estas condiciones, el hierro quedará soluble en la solución acuosa del monómero, evitando la contaminación del sulfato de sodio precipitado, con hidróxido férrico insoluble y problemas de filtración, los cuales acompañan a las separaciones sólido-líquido que envuelven a este material muy difícilmente filtrado. Después de la separación de los sólidos del decahidrato de sulfato de sodio, el hierro es separado de la solución de acrilamida por medio de agentes capaces de extraer el hierro de su solución ácido-acuosa. A pesar de ser altamente efectivo como inhibidor de polimerización, el hierro disuelto es muy problemático en una polimerización subsecuente del monómero. El monómero está listo, luego, para la polimerización, o recuperación de la solución acuosa por recristalización o por técnicas de extracción del solvente.

Varias resinas conocidas de intercambio catióni-



co, son aceptables para la separación del fierro de la solución ácida y otras resinas disfrazadoras para especies de --- fierro iónico. Resinas específicas de intercambio iónico y disfrazadoras, incluyen resinas de intercambio iónico de ácido débil, tales como polímeros de cadena cruzada de ácido acrílico y derivados del ácido iminodiacético de cloruro de polivinil benceno.

Es posible practicar el proceso de manera continua, en operaciones a gran escala, eso es, las etapas de neutralización, separación y precipitación deberán de ser acompañadas de forma extensa, en una corriente continua de reactivos. Alternativamente, y más convenientemente para los parámetros de reacción involucrados, el proceso se practica como batch. Por esta técnica, el sulfato de acrilamida fundido, que puede ser obtenido por cualquiera de las muy variadas técnicas de hidrólisis para acrilonitrilo con ácido sulfúrico, está diluido con agua. La cantidad de agua usada puede variar dentro de largos límites. Como mínimo, la cantidad de agua debe de ser suficiente como para facilitar la mezcla del sulfato de acrilamida con el reactivo neutralizante, en un sistema homogéneo. Esto requerirá la adición de, por lo menos, 10% en peso de agua a la mezcla de reacción. Tal agua puede ser agregada como tal o como un componente de un ingrediente de reacción. El uso de mayores cantidades de agua estará limitado solo por el deseo de la última concentración del monómero de acrilamida. Utilizando cantidades mínimas de agua, las concentraciones últimas del monómero pueden ser obtenidas con tanto como el **40%** por peso de acrilamida. La adición de agua sobre el mínimo requerido en cualquier paso del proceso, reduce la concentración última del monómero. De preferencia, el compuesto básico de sodio se agrega como una solución acuosa, que contiene suficiente agua, tal que con el agua de neutralización, la mezcla de reacción pueda ser fácilmente agitada y enfriada.

La reacción de neutralización se lleva a cabo, de preferencia, a temperaturas bajo 32°C, pero es esencial -- que la precipitación del sulfato de sodio ocurra a temperaturas menores que 32°C. En otras palabras, es posible que la neutralización parcial del sulfato de acrilamida pueda ocurrir a temperaturas mayores, pero no ocurre una precipitación significativa a temperaturas sobre 32°C. Sobre esta temperatura, el precipitado es anhidro y así no funciona para remover cualquier agua de la solución. Como se indica, remociones máximas del decahidrato de sulfato de sodio serán logradas enfriando la masa de reacción neutralizada a temperaturas menores que e.g., 20°C, de preferencia a 5°C.

La precipitación cristalina del decahidrato de sulfato de sodio puede ser separada físicamente de la solu---

ción de acrilamida acuosa, por técnicas convencionales de separación sólido-líquido. Por ejemplo, el monómero puede ser fácilmente separado de los sólidos por filtración, centrifugación o por simple decantación. El monómero residual puede ser lavado de sólidos hidratados, por uso de una solución saturada de sulfato de sodio en agua. El agua de lavado puede ser recirculada como agua de conjunto para el sistema de reacción de neutralización, para dar la concentración deseada del monómero, o usada en la preparación de una solución de trabajo del compuesto de sodio básico.

Quando se practica la incorporación preferida, el sulfato de acrilamida parcialmente neutralizado a un pH menor de 3, hace contacto con un agente para la separación de especies solubles de fierro de la solución ácido-acuosa. Las resinas de intercambio iónico de ácidos débiles, son preferidas para el propósito.

## PROCESO # 19

Método para la producción de cristales de acrilamida.<sup>(24)</sup>

El método convencional para la preparación de los cristales de acrilamida comprende la hidratación del acrilonitrilo, usando ácido sulfúrico como catalizador para producir el sulfato de acrilamida, sujetando a neutralización a este sulfato de acrilamida resultante, empleando amonio o álcali para formar la acrilamida libre y filtrando la mayor porción de sulfato de amonio, o sulfato de álcali resultante de dicha neutralización, de una manera conveniente para obtener una solución de acrilamida, de la cual la acrilamida sólida se prepara en forma de cristales para ser secados para usos prácticos.

Los cristales de acrilamida así preparados, están normalmente en forma de pequeñas hojuelas o en un material masivo que consiste en pequeñas hojuelas solapadas unas a otras. El método convencional tiene las siguientes desventajas:

Primero: Se ha experimentado una dificultad en la remoción de tal sulfato como sulfato de amonio o sulfato de álcali e impurezas orgánicas del licor madre, con el resultado de que el material masivo que consiste en cristales de acrilamida, retiene una cantidad apreciable de licor madre entre las hojuelas individuales, las que no pueden ser removidas completamente aún por medio de un separador centrífugo poderoso. En consecuencia, los cristales de acrilamida, cuando se emplean para aplicaciones prácticas, contienen una cantidad substancial de impurezas.

Segundo: Los cristales delgados o el material masivo que consiste en tales cristales solapados unos a otros, son desmoronadizos y desmenusables y cuando se sujetan a filtración o secado, seguido de la etapa de cristalización, los cristales están expuestos a romperse en pequeños pedazos con lo cual, se hace la concreción de los cristales bajo transporación o almacenaje a un bulto sólido.

Ya que los cristales de acrilamida pertenecen a un tipo de cristales monoclinicos de asimetría pobre y poseen una buena afinidad con el agua, que sirve como solvente en la cristalización de la acrilamida, los cristales de acrilamida disponibles en el pasado, han sido limitados a aquellas pequeñas piezas o a una aglomeración, sin tomar en cuenta ningún conjunto de condiciones de cristalización. Los cristales de acrilamida producidos por el método convencional

han sido sujetos a tratamientos antes de su empleo, que comprende la purificación de los cristales a través del medio de recristalización usando un solvente, lavando y secando. Aparentemente, tales tratamientos traen un reducido rendimiento de acrilamida, mientras que el requerimiento de solvente, necesita varias instalaciones para abastecimiento, recuperación y purificación; dando, como consecuencia, unos costos de producción de los cristales de acrilamida, mayores.

Esperando mitigar tales desventajas por un mejoramiento de la clase de cristales de acrilamida, se ha propuesto emplear una pequeña cantidad de surfactante en la preparación de una solución de acrilamida acuosa, para de ahí formar los cristales de acrilamida, de forma de prisma, a través del medio de cristalización.

De hecho, los cristales que tienen una forma prismática, son filtrados más fácilmente del licor madre, mientras se mojan en menor grado en el mismo, por lo que se obtienen unos cristales de acrilamida con menor contenido de impurezas.

Esto ha sido solo una solución parcial de los problemas y el problema de la concentración ha quedado sin resolverse aún con la forma prismática, los cristales de acrilamida tienden aún a romperse en pequeñas partículas en un diámetro menor, en el curso de la separación centrífuga y en el secado, en donde la siguiente etapa de cristalización, crece la concreción de los cristales, a menos que el cristal tome una forma muy delgada.

De acuerdo con esto, se provee un método para la producción de cristales de acrilamida, los cuales sean difíciles de concretar durante almacenaje o transportación.

Estos y otros objetivos, se acompañan por la cristalización de la acrilamida de un medio acuoso, que contiene por lo menor, una clase de surfactante seleccionado del grupo que consiste de una sal del ácido glicólico de celulosa y una polioxietilen alquil amina y una polioxietilen alquil amida.

Se ha descubierto que para evitar tal concreción, se necesita satisfacer, para los cristales de acrilamida, los tres requerimientos mencionados como sigue, en adición a la posesión de una forma estereoscópica o cúbica:

- 1.- El radio de longitud al diámetro medio es más de 1 y menor de 3 mm.
- 2.- El diámetro medio es más de 0.4 mm., de preferencia más de 1 mm.
- 3.- El índice de concreción de los cristales es menor de 5.

El índice de concreción al que se refiere esta especificación, establece un criterio de susceptibilidad para ser concentrado, el cual se determina por un método explicado posteriormente.

El término 'longitud' quiere decir; las medidas de longitud del cristal de punta a punta, y el término 'diámetro medio' quiere decir, la medida del diámetro de un cristal en su sección de cruce, suponiéndolo como círculo. Por --- ejemplo, diámetro medio de 1 mm. significa que el área seccional de cruce es equivalente a aquella de un círculo que tiene un diámetro de 1 mm.

El método para determinar el índice de concreción comprende:

Los cristales de acrilamida fueron esparcidos a 5 mm. de profundidad sobre un fondo plano de un secador vacío a 40°C, durante una hora, por lo que los cristales de acrilamida contenían de 1% a 2% de agua; se colocaron 200 gramos de cristales de acrilamida en un recipiente cilíndrico con 75 mm de diámetro y 100 mm. de altura y dicho recipiente fue colocado en un desecador convencional empleando ácido sulfúrico como agente de secado; la fundición por compresión, de los cristales de acrilamida resultantes, se llevó a cabo a 30°C aplicando un peso de 5 kg. por 20 horas; y el molde cilíndrico -- fue quemado en su superficie superior, teniendo un diámetro de 75 mm. con un mínimo peso de compresión usado para romper el molde, para obtener, así, el índice de concreción, que es equivalente al valor absoluto de dicho peso, en términos de - kg.

Se provee de un proceso para la producción de - cristales de acrilamida que satisface a los tres requerimientos mencionados.

Aún en el caso de que la mayor porción de cristales tenga los tres requerimientos, los cristales tienden, -- normalmente, a concretarse para formar un bulto sólido, si -- los cristales pasan a través de una película de 100 mayas de Tyler, dan más del 5 %.

Así, se desea dar a los cristales una forma uni-forme, este requerimiento se llena también con el método.

No se han impuesto limitaciones particulares a la solución de acrilamida acuosa usada para la operación de - cristalización, la cual se lleva a cabo en presencia de un -- surfactante. La solución de acrilamida acuosa, la cual se - prepara por el proceso que comprende la hidratación del acrilonitrilo con el uso de ácido sulfúrico como catalizador, neu-

tralizando el hidrato resultante con amonio o álcali para formar un sulfato y remover la mayor porción del sulfato del licor madre, se puede usar directamente por éste método sin ser afectado por el sulfato o por los subproductos de reacción, - como por ejemplo, nitrilotripropionamida y ácido acrílico contenidos en la solución acuosa. Este método se aplica a la purificación de la acrilamida a través del medio de recristalización en agua.

Este método se puede llevar a cabo de varias formas. En un proceso batch, se agrega una cantidad de surfactante a una solución acuosa de acrilamida para disolución y la acrilamida se cristaliza de la solución, mientras que en el proceso continuo, se agrega una cantidad de surfactante al licor de reacción a cualquiera de las etapas precedentes a la etapa de cristalización, tal cantidad, para dar una concentración deseada de surfactante, se alcanza cuando se efectúa la cristalización. En el último caso, cuando el licor madre circula a través del sistema de reacción, no se necesita una alimentación fresca de surfactante, excepto para la compensación de una pérdida ocurrida en la circulación del licor madre.

Tomando en cuenta los surfactantes empleados en el método, cualquier clase de surfactante seleccionado del grupo que consiste de la sal del ácido celuloso glicólico y la amina del alquil polioxietileno y la amida del alquil polioxietileno, se pueden usar individualmente para dar cristales de acrilamida con propiedades mejoradas que satisfagan los requerimientos mencionados. Debe de ser notado, sin embargo, que la efectividad de los surfactantes individuales no es necesariamente la misma, pero varía con el tipo. Por ejemplo, la sal del ácido celuloso-glicólico tiene generalmente una fuerte tendencia a aumentar la delgadez de los cristales.

Se ha descubierto que cinco tipos de surfactantes, eso es, el éster de alquil polioxietileno sorbitano, el éster de alquil polioxietileno, el éter de alquil polioxietileno, el éter polipropilenglicol polietilenglicólico y el polipropilenglicólico, son tipos de surfactantes que poseen una fuerte tendencia a aumentar el largo de los cristales de acrilamida y el empleo en la cristalización de la acrilamida, de la sal del ácido celuloso glicólico junto con, por lo menos, uno de dichos tipos de surfactantes, da unos cristales de acrilamida de buena calidad.

Se puede producir un efecto adecuado por el empleo de cualquier tipo de dichos surfactantes en una cantidad que corresponda a concentraciones de desde 5 a 1,000 ppm. de preferencia de 10 a 500 ppm. en relación a la solución de acrilamida acuosa. Dicha concentración aplicada a cada uno

de dos o más tipos de surfactantes empleados en combinación, si tal es el caso.

Se puede modificar la forma de los cristales de acrilamida, alternando una proporción mutua de dos o más tipos de surfactantes usados en combinación.

Se emplea de preferencia, para llevar a cabo este proceso, un agente antiespumoso tal como aceite de silicón, ya que el surfactante es apto de espumar una solución.

Este método es aplicable a la operación de cristalización la cual se lleva a cabo de varias formas. El empleo de surfactantes no impone ninguna limitación particular en la condiciones de cristalización tales como temperatura y concentración de la acrilamida, comparados con anteriores. Mientras se fijan las condiciones de cristalización se emplean, tomando en cuenta el método para cristalización, la estructura y escala del aparato empleado para la cristalización y demás, a temperatura normalmente en un rango de 0° a 50°C y la concentración de la acrilamida en un rango de 30 a 400 gramos por 100 g. de agua.

El método provee cristales de acrilamida -- con caras limpias, que son de un tamaño algo mayores y aproximadamente cúbicos, estas características da ventajas comerciales como sigue:

Primero: Como los cristales son difíciles de romper cuando se sujetan a impactos en las subsecuentes etapas de cristalización, la concreción de los cristales durante el almacenaje y la transportación, se reduce en gran extensión.

Segundo: La remoción del licor madre de los cristales es muy fácil, para facilitar la filtración y el secado y para reducir el contenido de licor madre, con el resultado de que los cristales se libran de impurezas mientras se mejora la calidad.

CAPITULO III

FACTORES LIMITANTES.



## PROCESO # 1

La primera etapa del proceso se lleva a cabo tratando el nitrilo con ácido sulfúrico diluido o concentrado seguido por la adición de agua. La mezcla de reacción se mantiene entre 20°C y 150°C.

La primera etapa se puede operar continuamente añadiendo una mezcla fría de acrilonitrilo, agua y ácido sulfúrico, a una mezcla de reacción caliente, al mismo tiempo y rango al cual se separa la mezcla de reacción.

En la otra etapa de neutralización se usan amonio, carbonato de amonio, metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalino-térreos y carbonatos.

La acrilamida se recupera por extracción usando acetona, éter, metanol o isopropanol, como solventes.

Se introduce un agente inhibidor para evitar la polimerización de la acrilamida, como por ejemplo, hierro, cobre o acero inoxidable.

## PROCESO # 2

Se separa la acrilamida a partir de hidracrilamida con eliminación de agua. La hidracrilamida se prepara por la reacción de la lactona del ácido hidracrílico con amonio. El producto de reacción, después de quitarle el exceso de agua, destila a 165°- 175°C a 4 mm. de Hg para recuperar la hidracrilamida.

Para convertir amidas beta hidroximonocarboxílicas a nitrilos insaturados alfa-beta, se pasan vapores de la amida sobre un catalizador calentado, como óxido de aluminio, óxido de torio, óxido de zirconio, óxido de titanio, sílica-gel, etc. La hidracrilamida se convierte en acrilonitrilo pasando la amida vaporizada sobre alúmina a 400°C.

Se obtiene poca acrilamida (5%-10%) cuando se calienta a presión reducida a no más de 190°C y bajo el punto de ebullición de la hidracrilamida a la presión usada. La acrilamida se obtiene por destilación y condensación. En la dehidratación de la hidracrilamida a acrilamida, se usan catalizadores alcalinos ó ácidos, por ejemplo, óxido de calcio, óxido de bario, hidróxido de bario, hidróxido de calcio, óxido de magnesio, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, fosfato ácido de amonio, etc. La producción de acrilamida es poca.

Usando carbonato de sodio anhidro como catalizador, da buen rendimiento de acrilamida, bajo presión reducida a no más de 190°C y menos del punto de ebullición de la hidracrilamida a tal presión. Puede usarse un carbonato o bicarbonato de sodio con una o más moles de agua de cristalización, pero el agua de cristalización debe removerse, por calentamiento, antes de la adición de la hidracrilamida.

La cantidad de cristalizador empleada es del 2 al 5 % del peso de la hidracrilamida.

## PROCESO # 3

El acrilonitrilo se hidroliza a acrilamida. La reacción comprende la hidrólisis y la hidrogenación del -- acrilonitrilo a hidrocloreuro de beta-cloro propionamida, si-- multáneamente, el compuesto en turno se trata con una solu--- ción alcalina para dar acrilamida.

No se requiere de la aislación del interme- diario beta-cloruro propionamida, o su hidrocloreuro; se apli- ca la segunda etapa de la reacción directamente a la mezcla - resultante.

Para aislar la acrilamida, debe ajustarse - el pH de la mezlca final entre 8 y 11; alrededor de 10, agre- gando un inhibidor de polimerización.

## PROCESO # 4

La metacrilamida se produce tratando cianhidrina de acetona con ácido sulfúrico entre 90° y 140°C. Para separar la metacrilamida se puede hacer diluyendo la masa de reacción en agua, neutralizando con hidróxido o carbonato de metal alcalino. La mezcla se filtra para remover el sulfato insoluble y la solución acuosa se evapora para obtener metacrilamida. En otro modo, el producto de reacción de cianhidrina de acetona-ácido sulfúrico se calienta a menos de 90°C para obtener el monoéster ácido sulfúrico saturado del alfa-hidroxi-alfa-metil propionamida que se trata para dar una sal de amonio del éster saturado del ácido monosulfúrico, éste se calienta para dar metacrilamida y bisulfato de amonio.

La acrilamida y metacrilamida se producen calentando la mezcla de una cianhidrina de aldehído o de cetona con ácido sulfúrico concentrado, o alcalino, o su mezcla, a una temperatura adecuada para dar sulfato de amida no saturado. Este producto se neutraliza con amonio anhidro en un solvente inmiscible en agua, no solvente del sulfato de amonio. El sulfato de amonio se filtra y se recupera la amida por extracción, lavado o limpiado. El sulfato de amonio se separa del hidrocarburo presente por solución en agua. El hidrocarburo se remueve por decantación.

La acrilamida se prepara tratando la cianhidrina de acetaldehído con ácido sulfúrico concentrado en condiciones similares para dar la sal del ácido monosulfúrico de acrilamida.

La neutralización se hace con amonio gaseoso; se introduce al sulfato de amida insaturado hasta que no se absorba más amonio. Esto se lleva a cabo en un solvente orgánico en donde sea insoluble el sulfato de amonio; y cuando se ha completado la neutralización, éste último se remueve por filtración o centrifugación. El solvente orgánico puede ser: Benceno, xileno, xilol, tolueno, hidrocarburos más volátiles del petróleo, gasolina y nafta solvente.

La amida insaturada se separa de la solución por extracción con un agente extractor acuoso. Antes de la extracción, se debe asegurar que la solución sea neutra. La neutralidad se asegura evaporando el amonio libre; una vez conseguido esto, la amida se extrae con agua o con agua que contenga un agente condicionador tal como formaldehído, o acetaldehído.

## PROCESO # 5

Para la preparación de acrilamida se reacciona acrilonitrilo con ácido sulfúrico de 80% a 95% de concentración por peso, entre 20° y 150°C, luego se neutraliza con un álcali y se extrae con un solvente orgánico como éter, acetona, metanol, o isopropanol, en donde la mezcla neutralizada contiene un sulfato soluble como sulfato de calcio, se filtra y se evapora la solución.

Se requiere una cantidad considerable de álcali para neutralizar al ácido, así como una adición cuidadosa y gradual del álcali para evitar una reacción violenta o sobrecalentamiento durante la neutralización y el uso de un solvente orgánico para la extracción del producto y filtración para la remoción del sulfato insoluble y su evaporación. Una pequeña cantidad de ácido acrílico formada, se neutraliza y se remueve con el sulfato. Estos procedimientos no son muy comerciales por su costo e inconvenientes. El ácido acrílico formado es del 5% o menos del peso combinado del ácido acrílico y acrilamida.

Este proceso da un método en donde la acrilamida y el ácido sulfúrico se separan uno del otro por procesos que no requieren de neutralización del ácido sulfúrico, no consume mucho álcali u otro agente químico, no se emplea más que agua y no se extrae con un líquido orgánico.

Si la mezcla contiene, o se diluye con agua, permaneciendo a temperatura ambiente, la acrilamida se hidroliza para dar ácido acrílico, y amonio. La hidrólisis se puede acelerar hirviendo la mezcla bajo reflujo.

Algunas resinas de intercambio catiónico absorben la acrilamida y el ácido acrílico, dejando al ácido sulfúrico o al sulfato soluble en el líquido. La solución que queda después de la absorción de la acrilamida puede drenarse de la resina o, ésta puede removerse. La resina puede lavarse con agua para extraer la acrilamida y el ácido acrílico. En el lavado, el ácido acrílico se extrae antes que la acrilamida.

La solución de acrilamida obtenida contiene poco de ácido acrílico y amonio o iones amonio y ácido sulfúrico como bisulfato de amonio.

Se prefieren resinas con radicales sulfonados para la absorción de la acrilamida, como fenol-formaldehído sulfonada y copolímeros sulfonados de hidrocarburos aromáticos mono y polivinílicos. La resina de intercambio catiónico

nico se emplea en su forma ácida, ión hidrógeno, o puede estar en forma de sal de amonio, o metal alcalino. Cuando --- está en su forma de sal, se convierte a su forma ácida tratándola con la mezcla resultante de la reacción del acrilonitrilo con ácido sulfúrico acuoso.

Cuando la mezcla hace contacto con la resina debe de contener, en solución, ácido sulfúrico del 30 al 70% en concentración por peso. La mezcla de reacción cruda, substancialmente anhidra, puede alimentarse a un lecho - sumergido en agua, de una resina de intercambio catiónico; - el agua sirve para diluir la mezcla para permitir la rápida absorción de la acrilamida por la resina.

El rendimiento de acrilamida decrece por - la hidrólisis a ácido acrílico y por reacciones laterales, - si queda la mezcla en reposo por un día o más. Es preferible que se separe la acrilamida lo más rápido posible.

El acrilonitrilo y el ácido sulfúrico se - emplean equimolecularmente. La reacción se lleva a cabo - de 80° a 110°C de desde 30 minutos hasta un día o más; el -- tiempo óptimo depende de si se desea acrilamida o ácido acrílico, una pequeña cantidad de inhibidor de polimerización como polvo de cobre, se añade antes de la reacción. Deben de evitarse temperaturas mayores de 120°C.

Después de la reacción, la mezcla se diluye con agua para dar ácido sulfúrico acuoso de 30% a 70% en concentración por peso.

La mezcla diluída se alimenta a una columna con una resina de intercambio catiónico granular sumergida en agua. La absorción es gradual para permitir la absorción de la acrilamida por la resina y evitar turbulencias. La dirección del flujo debe de ser hacia arriba o hacia abajo.

La alimentación de la mezcla diluída debe discontinuarse antes de que la resina haya absorbido su capacidad de acrilamida, pero puede continuarse después de este punto. Después de discontinuar la alimentación de la solución con ácido sulfúrico, el agua se alimenta a la columna para extraer e inundar el lecho de la resina. El líquido -- efluente se colecta como producto, la alimentación de agua se continúa hasta que solo fluya agua del lecho.

Durante la continuación de la alimentación, o en el lavado con agua, fluye una solución desde el lecho, que se colecta, de ácido sulfúrico o una sal de éste.

Después de discontinuar la alimentación de la solución de acrilamida al lecho, la cantidad que queda de ácido sulfúrico se inunda desde el lecho y la composición -- del licor efluente cambia bastante y fluye una solución de - acrilamida libre de ácido sulfúrico.

Debe observarse mucho cuidado ya que las fracciones del efluente del ácido sulfúrico acuoso y de la - solución de acrilamida tienden a traslaparse o entremezclar-se.

El ácido acrílico y el poco sulfúrico presentes en la solución de acrilamida, deben de removerse por contacto de la solución con una forma básica de un agente de intercambio aniónico como productos resinosos de condensa--- ción de fenol, de formaldehído, de polietilen poliamidas y - productos de reacción de aminas tales como trimetilamina, di metiletanolamina, con un copolímero de estireno clorometila- do, ar-etilvinilbenceno y divinilbenceno.

Después de ser liberada la solución de áci do sulfúrico en cualquiera de sus formas, la solución que -- contiene acrilamida retiene una pequeña cantidad de amonio o iones amonio. Estas impurezas se remueven pasando la solu- ción a través de un lecho de resina de intercambio catiónico en su forma ácida.

Los agentes de intercambio iónico se pue--- den regenerar de un modo usual como tratando el agente de in- tercambio aniónico con una solución acuosa de un álcali o -- una sal que contenga aniones del tipo deseado en el agente - regenerado y tratando el agente de intercambio catiónico gas- tado, con una solución de ácido clorhídrico o ácido sulfúri- co. Las resinas de intercambio iónico regeneradas se lla- van con agua antes de ser re-empladas.

El proceso puede llevarse a cabo de manera continua empleando lechos en paralelo o usándolos alternati- vamente para el tratamiento de la solución acuosa de acrila- mida, ácido acrílico y ácido sulfúrico.

## PROCESO # 6

Para aislar la acrilamida soluble en agua, del sulfato de acrilamida, se trata a este último con cal obteniendo sulfato de calcio insoluble. Tiene varias desventajas; la mayor parte de la acrilamida disuelta es retenida por el sulfato de calcio cuando se separa de la solución, por lo que la concentración inicial de la amida en solución debe de ser bastante diluída y debe lavarse repetidas veces para recuperar la amida retenida.

Otro método comprende la disolución del sulfato de acrilamida en un solvente orgánico como alcohol isopropílico, con amonio como agente neutralizador. Se separa el sulfato de amonio. La solución se concentra y se enfría para aislar la acrilamida. La neutralización con amonio es lenta e incompleta, resultando reacciones laterales con la amida. Se forman subproductos adicionales por la reacción del ácido sulfúrico con el alcohol. El proceso requiere de un solvente orgánico no acuoso, con alto costo, toxicidad, inflamabilidad y problemas de recuperación.

La solubilidad del sulfato de amonio en agua aumenta al aumentar la temperatura, e.g., a 0°C es 71 g. por 100 g. de agua y a 50°C es de 84 g. por 100 g. de agua. La solubilidad de la acrilamida aumenta también con el aumento de temperatura, a 0°C es 41 g. por 100 g. de agua y a 50°C es de 426 g. por 100 g. de agua. La solubilidad del sulfato de amonio en soluciones saturadas de acrilamida, disminuye con el aumento de temperaturas, a 30°C son solo 4 g. por 100 g. de solución saturada de acrilamida.

El proceso comprende la reacción del sulfato de acrilamida con amonio en agua, bajo ciertas condiciones para obtener el sulfato de amonio como sólido cristalino y la acrilamida disuelta en fase acuosa.

El sulfato de acrilamida, en cualquiera de sus formas, en cristales substancialmente puros, o como producto de reacción viscoso, se agrega al agua. Se añade simultáneamente amonio, como gas y/o líquido anhidro, como agente neutralizador, con agitación. Es deseable la adición simultánea de reactivos al medio acuoso para controlar la concentración de iones hidrógeno. Debe de controlarse la concentración de iones hidrógeno en la mezcla de reacción dentro de ciertos límites. Se forman subproductos de acrilamida a un pH menor que 2 y mayor que 7. El pH debe de mantenerse entre 3.5 y 6.5.

La separación del sulfato de amonio debe --



llevarse a cabo entre 20° y 60°C, por filtración, centrifugación, et coetera.

El proceso puede operarse con solución de acrilamida inicialmente saturada a menos de 20°C, pero a estas temperaturas, la solubilidad del sulfato de amonio es relativamente alta, mientras que la acrilamida en solución saturada de sulfato de amonio, es baja. En operación a bajas temperaturas, se restringe la concentración inicial de acrilamida.

Después de la separación del sulfato de amonio, la solución residual se enfría para precipitar la acrilamida. En el enfriamiento debe mantenerse la fase acuosa líquida. Para separar el sulfato de amonio, la solución debe de estar menos que saturada con respecto a la acrilamida, para evitar su prematura cristalización.

Si la solución de acrilamida se trata entre 20° y 60°C, el enfriamiento debe hacerse entre 15° y 20°C. La acrilamida precipitada por enfriamiento, en cristales, es substancialmente pura; puede ser cristalizada sin concentrar inicialmente la solución.

La solución concentrada de acrilamida puede obtenerse enfriando y diluyendo con agua la solución que quede después de la separación del sulfato para dar un producto acuoso con una concentración de acrilamida del 10% al 30%.

Puede operarse de manera batch, pero es más ventajoso operarlo de manera continua para obtener un rendimiento del 90% al 95%.

## PROCESO # 7

Para aislar la acrilamida, se propone que después de la separación se concentre la solución y se enfríe para cristalizar la acrilamida. Este proceso tiene ciertas desventajas: el paso de concentración no es solo consumo de tiempo, pero crea un problema de polimerización. La acrilamida disuelta es retenida por el sulfato de calcio durante la separación.

El sulfato de acrilamida se neutraliza con amonio en un solvente orgánico en donde éste último sea insoluble. Después de la separación del sulfato de amonio, la solución se concentra y se enfría para aislar la acrilamida. Aquí, la neutralización es lenta e incompleta, hay formación de subproductos, el solvente debe de ser no acuoso, hay alto costo así como toxicidad, flamabilidad y problemas de recuperación.

Se propone aislar la acrilamida neutralizando con amonio y removiendo el sulfato de amonio. El sulfato de acrilamida y el amonio reaccionan en agua para dar una solución saturada de acrilamida a temperaturas entre 40° y 50°C. Se separa el sulfato de amonio, la solución se enfría y cristaliza la acrilamida. Es necesario asegurar que el contenido de agua en la neutralización sea tal como para producir una solución saturada de acrilamida a la temperatura a la cual precipita el sulfato de amonio.

Una porción de licor rico en acrilamida, después de la separación del sulfato de amonio, se recircula a la neutralización; así, la pasta resultante puede controlarse bajo ciertos límites y al mismo tiempo se mantiene una solución saturada de acrilamida a la temperatura de separación del sulfato de amonio.

La etapa inicial, es la reacción del acrilonitrilo con ácido sulfúrico concentrado y agua. La mezcla resultante se agrega a un licor acuoso con acrilamida y sulfato de amonio. Se agrega amonio como agente neutralizador como gas y/o líquido anhidro. Esta adición debe de acompañarse con agitación para dar una máxima dispersión.

La concentración de iones hidrógeno debe de controlarse a un pH entre 2 y 7. Fuera de estos límites hay formación de subproductos, así como de polimerización. Se prefiere un pH entre 3.5 y 6.5.

La solubilidad del sulfato de amonio en solución saturada de acrilamida acuosa, aumenta al disminuir

la temperatura. Es preferible separar el sulfato de amonio entre 40° y 50°C, por filtración. Los sólidos obtenidos se lavan con agua o con solución acuosa de sulfato de amonio y se secan; el agua de lavado se recircula al neutralizador como medio de reacción.

El licor residual de acrilamida se divide en 2 flujos. Uno se somete a enfriamiento, manteniendo la fase líquida, para cristalizar la acrilamida. Soluciones saturadas de acrilamida entre 20° y 60°C, no serán enfriadas - bajo 15° o 20°C. Se puede enfriar a 0°C pero no se garantiza el aumento en la recuperación de la acrilamida. No habrá, también, precipitación de sulfato de amonio que permanezca - en solución.

El otro flujo se recircula al neutralizador a una temperatura a la cual la acrilamida permanezca en solución. La cantidad de licor recirculado se rige por la densidad deseada de licor neutralizado. Se desea que la densidad sea del 15% al 35% de sólidos por peso. El licor madre y el agua de lavado recirculados, deben de ser determinados para dar la densidad deseada en el neutralizador. La temperatura del licor recirculado, rico en acrilamida, debe ser la temperatura seleccionada de separación del sulfato de amonio.

## PROCESO # 8

Para separar amidas solubles en agua, de una mezcla de reacción, se trata el sulfato de amida con cal. El ácido sulfúrico se remueve como sulfato de calcio, dejando una solución de amidas libres. La solución acuosa se -- concentra y enfría para cristalizar la amida.

En la neutralización del sulfato de acril amida, debe controlarse la concentración de iones hidrógeno dentro de pequeños límites. Esto es necesario para minimizar reacciones laterales e hidrólisis, que ocurren en exceso va acidez o alcalinidad en la pasta neutralizadora. Debe -- mantenerse un equivalente de pH entre 7 y 8. Esto se puede hacer añadiendo simultáneamente una pasta acuosa de cal junto con la solución de sulfato de acrilamida al agua.

Es una desventaja de la neutralización -- con cal, que la cal comercial contiene 1% al 2% de óxido de magnesio que se puede convertir en sulfato de magnesio, muy soluble en la solución resultante de acrilamida acuosa. La presencia de este sulfato causa dificultades de proceso en las operaciones siguientes para recuperar la acrilamida. El licor residual de acrilamida obtenido después de la separación del sulfato de calcio, se somete a evaporación flash para concentrar a 65% de acrilamida. Se cristaliza una parte y la otra se recircula por lo que hay un aumento de sulfato de magnesio y una aparición eventual de una segunda fase sólida que es una sal doble de sulfato de magnesio-acrilamida. Se puede evitar usando cal con bajo contenido de magnesio.

Se necesita alzar el pH de la pasta neutralizada antes de la separación del sulfato de calcio para precipitar hidróxido de magnesio. La pasta resultante se filtra para remover los iones de calcio y magnesio, dejando una solución de acrilamida substancialmente libre.

Debe de controlarse el grado al cual aumenta la alcalinidad ya que una cantidad excesiva aumenta la posibilidad de reacciones en cadena y de hidrólisis.

La concentración de iones hidrógeno se debe ajustar a un pH entre 10 y 12. Cuanto más se mantiene el aumento de alcalinidad, mayor es la posibilidad de reacciones laterales e hidrólisis. La precipitación del magnesio ocurre entre 15 y 30 minutos, se puede realizar como una etapa separada antes de completarse la neutralización, o durante la última parte de la neutralización, que es preferible, ya que el sulfato de calcio precipitado durante la neutralización, sirve como ayuda de filtrado en la separación del -

hidróxido de magnesio.

El ajuste de iones hidrógeno puede hacerse con cualquier base, por ejemplo, los óxidos e hidróxidos de metales alcalinos.

Después de la separación del calcio y del magnesio, se ajusta la concentración de iones hidrógeno por la adición de ácido sulfúrico, a un pH de 7 a 8 para la recuperación de la acrilamida.

## PROCESO # 9

La acrilamida se prepara reaccionando -- acrilonitrilo con ácido sulfúrico y agua. La hidratación se lleva a cabo en presencia de inhibidores de polimerización como el sulfato ferroso que se usa en 0.1% por peso de la mezcla de reacción.

Para recuperar el sulfato de acrilamida por su neutralización en agua, se usa amonio, un metal alcalino, un hidróxido de metal alcalino, o un carbonato. Se encuentran dificultades en el uso de sulfato ferroso como - inhibidor de polimerización. Ocurre un aumento de fierro en los licores de proceso, la cristalización de la acrilamida resulta con apariencia herrumbrada. El contenido de fierro afecta la polimerización y copolimerización.

Se necesita un método para producir ---- acrilamida baja en contenido de fierro para evitar interferencias en la polimerización.

El fierro puede precipitar por la adición, al licor de acrilamida, de un material que contenga - un anión de ácido inorgánico de fósforo y un catión seleccionado del grupo de H, NH<sub>4</sub>, álcalis y metales alcalinos. - Se pueden usar como agentes precipitantes: ácido hipofosforoso, ácido fosforoso, ácido ortofosfórico, dihidrógeno de amonio, ortofosfato monocalcico, metafosfato de sodio, pirofosfato de sodio, tripolifosfato de sodio, etc. Se sabe -- que los fosfatos forman sales insolubles con fierro, pero - aquí, el fierro aparece como colcide y no como fierro iónico. La precipitación del fierro se obtiene satisfactoriamente usando agentes monovalentes como el ácido hipofosforoso.

Para efectuar una óptima precipitación - del fierro, el pH debe de estar abajo de 2. Si el agente neutralizante es amonio, el pH debe de ser mantenido bajo 7 y si es cal, puede ser tan alto como 10 y hasta 12.

La alcalinidad no afecta la remoción del fierro.

Empleando un proceso batch de neutralización, el agente precipitante se puede añadir antes o durante la neutralización, o después de que se haya completado. Se agrega, de preferencia, antes o durante la neutralización ya que la presencia del agente precipitante y del fierro, en el producto de reacción, muestran un efecto de inhibición no usual en la polimerización de la acrilamida. -

Cuando la neutralización es continua, se obtienen los mismos resultados y ventajas, añadiendo periódicamente el agente precipitante.

La adición del agente precipitante en -- cantidad tal para dar un rango molar con contenido de fierro de 0.5: 1-5:1, es adecuada para reducir el contenido de fierro, e.g., 10 ppm. Se prefiere emplear el agente precipitante en un rango molar del contenido de fierro mayor de 1:1.

El agente precipitante se añade con agitación para asegurar su dispersión. La precipitación se - lleva a cabo a temperaturas entre 40°C y 60°C en donde la - precipitación de fierro se completa en menos de 15 min. y en algunos casos, en menos de 1 minuto.

El precipitado, con presencia de fierro, puede ser separado por filtración.

## PROCESO # 10

La acrilamida se obtiene usualmente, en solución acuosa. Se evapora, bajo presión reducida, para remover el agua de tal solución. Al exceder cierta concentración, precipita la acrilamida. Hay pérdidas por precipitación prematura en el rendimiento.

La acrilamida se puede obtener de una solución acuosa, pura y cristalina, destilando el agua de su solución acuosa, como un azeótropo, por la adición de un exceso de solvente orgánico que forma una mezcla de ebullición azeotrópica y en la cual, la acrilamida, en el punto de ebullición de la mezcla, tiene mejor solubilidad que a bajas temperaturas, se enfría la solución con el exceso de solvente orgánico y se separa la acrilamida cristalizada.

La acrilamida no se calienta en estado sólido porque primero está disuelta en agua y luego queda disuelta en el solvente, que actúa como vehículo, del cual cristaliza al enfriarse.

La mezcla azeotrópica debe de hervir bajo el punto de fusión de la acrilamida (85°C) entre 30° y 50°C, bajo presión reducida.

Los solventes deben de formar con el agua, una mezcla azeotrópica de ebullición con mayores proporciones de agua y ligeramente solubles en ésta; por ejemplo, acetatos de etilo, butilo, amilo, o benceno, cloroformo, dicloroetano, y alcohol amílico.



## PROCESO # 11

Se propone neutralizar la mezcla con cal, filtrar el sulfato de calcio insoluble y concentrar la solución. La pasta de sulfato de calcio debe de ser bien lavada dando soluciones muy diluidas y aumentando el costo de -- concentración.

Se sugiere también neutralizar en isopropanol, como solvente con amonio, dando un sulfato insoluble, luego, filtrar y concentrar la solución de acrilamida. La neutralización requiere de un exceso de base.

Otra variante consiste en disolver la mezcla de acrilamida y ácido sulfúrico en agua y llevarla a hacer contacto con una resina de intercambio iónico. La acrilamida es retenida y se recupera por lavado con agua.

Por último, se propone neutralizar el ácido sulfúrico en exceso con amonio para que la mezcla esté en un área heterogénea del diagrama ternario de solubilidad. El sulfato de amonio se separa en el estado cristalizado y después se puede obtener acrilamida cristalizada, por enfriamiento.

Es necesario mantener un pH cercano a 7 - para evitar reacciones secundarias de hidrólisis o adición a la doble ligadura. Una cantidad de licor madre debe recircularse para fluidizar la pasta, facilitar la neutralización y disipar el calor desprendido, pero aumenta los riesgos de polimerización.

Se trata de obtener una solución homogénea, acuosa, libre de sales precipitadas, tratándola de manera continua o no, con un solvente orgánico poco soluble en agua.

Cuando 65 g. de metilisobutilcetona se agitan a 26°C con 100 g. de una solución acuosa con 13 g. de acrilamida y 35 g. de sulfato de amonio, se extrae el 75% de la acrilamida inicial. Pero cuando 100 g. de una solución acuosa con 29 g. de acrilamida, pero no sulfato de amonio, se agita con 70 g. de metilisobutilcetona, se obtiene solo el 16.2% de la cantidad inicial.

La solubilidad de la acrilamida en unos solventes orgánicos aumenta cuando ésta está saturada con agua. La solubilidad de la acrilamida a 20°C es de 26 g. - en 100 g. de metilisobutilcetona anhidra; y de 75 g. en 100 g. de metiletilcetona-agua azeótropo, así, la solubilidad de

la acrilamida va del 6.3% en peso al 15%.

El agua absorbida por el solvente deberá estar entre 0.5 y 20 g. de agua por 100 g. de solución. El solvente debe de ser poco soluble en agua. Se pueden usar: alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, etc. pero los más económicos y usuales son: n-butanol, acetato de etilo, metiletilcetona, metilisobutilcetona.

La neutralización se puede hacer con cualquier reactivo neutralizador como amonio, sosa, carbonato de sodio, potasa, carbonato de potasio, para dar un sulfato soluble en agua. Se agregan simultáneamente los reactivos en la solución neutral para mantener un pH entre 3 y 8, a una temperatura no mayor de 60°C.

La concentración de reactivos se determina para que la solución permanezca homogénea.

El tratamiento de extracción puede ser en forma no continua, por la extracción de la acrilamida con cargas sucesivas de solvente nuevo, o de manera continua a contracorriente en una columna de extracción. La extracción se efectúa de 0° a 60°C. El aumento de temperatura causa un ligero cambio en el coeficiente de separación, sin afectar el proceso. Se opera a 50°-60°C cuando la acrilamida se desea cristalizada. Se enfría, después de la extracción, la solución de acrilamida en el solvente. El licor madre, libre de cristales pero saturado de acrilamida a la temperatura de --- cristalización, se concentra para obtener más acrilamida, o se recircula para la extracción.

Se puede polimerizar la acrilamida en solución acuosa, que se obtiene redisolviendo los cristales obtenidos, de manera continua. Basta con lavar la solución de acrilamida en el solvente orgánico con agua pura. La acrilamida se vuelve a convertir en solución acuosa. La cantidad de agua necesaria depende de la concentración deseada de acrilamida del 10% al 20% por peso.

## PROCESO # 12

La hidrólisis continua de acrilonitrilo a la amida de ácido acrílico con ácido sulfúrico y agua puede mejorarse a temperaturas sobre los 150°C usando períodos cortos de reacción, introduciendo de manera continua los reactivos a una parte extrema de la parte calentada y removiendo -- los productos por el otro extremo. Así, el acrilonitrilo se hidroliza a la amida con buenos rendimientos, sin polimerización. La hidrólisis del nitrilo a la amida es fuertemente - exotérmica.

El acrilonitrilo, el ácido sulfúrico y el agua, se usan en un rango molar de 1:1:1; pero la cantidad de ácido sulfúrico puede reducirse a 0.5 mol; el agua se puede - elevar de 1 a 2 moles por mol de acrilonitrilo. Se pueden - emplear, por mol de acrilonitrilo, rangos de 1 a 2 moles de - agua y de 0.5 a 1 mol de ácido sulfúrico.

Se le puede agregar a la mezcla fierro, - cobre y sus compuestos, o sulfuro, como inhibidores, así como inhibidores de polimerización orgánicos. Este proceso se pue- de llevar a cabo en ausencia de inhibidores. Para ejecutar el proceso se requiere de períodos cortos de reacción. El - rendimiento óptimo de la amida se alcanza después del período de reacción de 5 a 8 min. cuando la temperatura se mantiene en el reactor a 150°C. Bajo estas condiciones, aún a tempera- turas de 200°C, no ocurre polimerización. A más de 200°C, el período de residencia debe ser muy reducido, sin embargo - no es ventajoso usar temperaturas de 250°C. Es mejor no ex- ceder el período de calentamiento sobre el período requerido para lograr un óptimo rendimiento, esto es, de 15 a 20 min.

La reacción se puede llevar a cabo de ma- nera continua, manteniendo la temperatura deseada. Se pre-- fiere un tubo no corrosivo que pase a través de la zona donde el calor se pueda regular termostáticamente. La temperatura de los reactivos tiende a exceder la temperatura del reactor. Para prevenir la reacción siga pasando a través de la zona ca- lentada, deben de enfriarse los productos de reacción a tempe- ratura ambiente. Esto puede hacerse en un reactor tubular. Debe mantenerse una presión tal como para mantener los reacti- vos en estado líquido, sin embargo, se puede usar una tempera- tura normal.

La mezcla de reacción se neutraliza con - una base; hidróxidos o carbonatos de metales alcalino-térreos, especialmente calcio. La neutralización del ácido sulfúrico puede completarse con amonio, carbonato de amonio, o sosa, en un solvente orgánico, donde la sal del ácido sulfúrico sea

insoluble.

Se obtiene una solución de amida de ácido acrílico en agua o en un solvente orgánico. Esta solución - se puede polimerizar directamente añadiéndole un catalizador tal como peróxido. La amida también puede ser aislada por destilación del solvente, al vacío, o por secado por espreado; obteniendo una amida pura.

## PROCESO # 13

La acrilamida se prepara reaccionando acrilonitrilo con agua, en contacto con una resina de intercambio catiónico del tipo ácido sulfónico en su forma ácida. La reacción de la acrilamida con agua, en contacto con la resina, se lleva a cabo de manera continua, eluyendo, a contracorriente, acrilamida.

El acrilonitrilo, agua y la resina, se mezclan juntos y se calientan a la temperatura de reacción.

El orden de adición de los reactivos, no es crítico. Es conveniente introducir el agua en el sistema de reacción en forma de humedad constante en las superficies y en los intersticios de la resina.

Para obtener buenos rendimientos de acrilamida, se usa una relación en la reacción de 1.1 a 1.4 moles de agua por mol de acrilonitrilo. Mayores proporciones favorecen el aumento de ácido acrílico. Se emplea un exceso de la resina en proporciones de 2 a 3 equivalentes por mol de acrilonitrilo. Un gramo equivalente de resina es aquella cantidad de resina que contiene 81 g. de grupos disponibles de ácido sulfónico.

El acrilonitrilo, el agua y la resina de intercambio catiónico, se mezclan juntas y se calientan de 60° a 120°C hasta completar la reacción. Es preferible una temperatura de 90° a 110°C en recipiente cerrado bajo presión autógena, completándose la reacción de 2 a 4 horas de calentamiento.

La masa de reacción se descarga, de la zona de reacción, a través de un molde conveniente o válvula de reducción, hacia una cámara al vacío con un condensador para la recuperación del acrilonitrilo volatilizado no reaccionado. La resina se lava a contracorriente con agua, en una columna para producir un extracto acuoso de solución acuosa de acrilamida. La solución puede ser concentrada o evaporada para obtener acrilamida seca.

La resina se emplea en su forma ácida.

## PROCESO # 14

La acrilamida se prepara por la hidratación de acrilonitrilo y ácido sulfúrico concentrado. Se neutraliza con un material alcalino tal como amonio, metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, o carbonato.

El catalizador de sulfato de acrilamida se prepara hidratando el acrilonitrilo con ácido sulfúrico monohidratado empleando porciones aproximadamente equimoleculares.

Para cada mol de nitrilo, se puede usar una cantidad ligeramente mayor a 1 mol de ácido sulfúrico, entre 1.1 y 1.5 moles; así como también se puede usar agua de 1.1 a 1.5 moles por mol de nitrilo.

La reacción de hidratación se lleva a cabo a temperatura adecuada con tiempo suficiente para convertirse a sulfato de amida. La primera etapa se lleva a cabo, de preferencia, de 80° a 90°C. El tiempo varía con la temperatura. A mayor temperatura menor tiempo. Sobre un rango de temperaturas se usan tiempos de reacción de 0.5 horas a 5 horas. Con una adecuada temperatura, el tiempo de reacción de 1 a 2 horas da una hidratación completa.

Los inhibidores de polimerización incluyen compuestos orgánicos tales como hidroquinona, fenotiazina, quinona, hidroxianisol butilado, monosulfito de tetrametilurano y otros; compuestos inorgánicos tales como cobre, sulfato de cobre, azufre, nitritos de metales alcalinos, e.g., nitrito de sodio o potasio.

El sulfato de amida se usa como catalizador en la reacción de hidratación de acrilonitrilo a acrilamida. Deben de controlarse las porciones moleculares de los reactivos. Para rendimientos óptimos, para cada mol de sulfato de acrilamida, se le agregan 0.4 moles de nitrilo y 0.25 moles de agua.

La formación de ácido acrílico como subproducto, se minimiza cuando se usan menores proporciones de acrilonitrilo y agua y cuando la concentración de agua es baja, añadiéndose poco a poco durante la reacción.

Se evita la adición simultánea del catalizador y los reactivos.

La reacción de hidratación catalizada se lleva a temperaturas de entre 90° y 100°C. Se puede efectuar la hidratación de 2 a 2.5 horas.

La acrilamida se recupera por extracción usando un compuesto orgánico solvente de la amida, pero no -- del sulfato de amida; y luego, enfriando la solución para catalizar la amida; o por destilación del solvente, al vacío, o secado por eschado.

Se pueden usar solventes del tipo acetonitrilo, acrilonitrilo, n-hexano, n-octano, n-decano, benceno, tolueno, xileno, diclorometano, cloroformo, tricloroetileno, percloroetileno y otros semejantes.

La extracción del solvente se puede hacer de manera no continua por extracción de la amida por cargas -- sucesivas de solvente fresco, o de manera continua a contra-- corriente en una columna de extracción líquido/líquido, o en una serie de mezcladores o asentadores.

La temperatura de extracción varía de a-- cuerdo al solvente, se lleva lo más cercano a la temperatura ambiente para impedir la polimerización de la amida. Se puede emplear un inhibidor en la etapa de extracción del solvente.

## PROCESO # 15

La neutralización se lleva a cabo con un material alcalino, por ejemplo, amonio, en gas, que se pasa entre la mezcla de reacción hasta obtener el punto neutro y después de esto, la acrilamida se recupera por la extracción del solvente usando un alcohol, como metanol o isopropanol. El solvente usado debe de estar presente en la neutralización para que después sea removido el sulfato de amonio insoluble, -- por filtración y se recupere la acrilamida.

El sulfato de amonio obtenido por filtración está contaminado con acrilamida. La amida se puede recuperar lavando el precipitado y recirculando los licores de lavado, pero se necesita solvente extra que debe de ser separado de la acrilamida.

La neutralización del sulfato de acrilamida con amonio gaseoso se lleva a cabo a una temperatura entre 65° y 85°C en presencia de agua o de metanol como solvente de la acrilamida, bajo reflujo, para remover algo del solvente -- durante la neutralización.

El sulfato de amonio precipitado, se remueve a temperatura elevada, dejando la acrilamida en solución.

La separación de algunos de los solventes específicos, se logra por la ebullición del exceso en la neutralización.

El agua y el metanol tienen un poder solvente suficientemente alto para acrilamida a temperaturas elevadas para remover el sulfato de amonio precipitado, pero es -- muy reducido a temperaturas normales para remover la acrilamida cristalizada. Se obtienen muy buenos resultados usando -- agua y metanol a temperaturas entre 70° y 80°C.

La neutralización se lleva a cabo bajo reflujo. Cuando se usa metanol, se puede llevar a cabo a presión atmosférica normal, con temperaturas entre 70° y 80°C. -- Cuando se usa agua, se neutraliza a presiones sub-atmosféricas seleccionadas para que el reflujo se efectúe a la temperatura deseada. Presiones de 200 a 250 mm. de Hg, aseguran temperaturas de 70° a 80°C. La cantidad de solvente removido está entre el 20% y el 80% de la cantidad presente al iniciar la neutralización. La cantidad removida depende en el calor latente de vaporización del solvente usado y del calor de reacción de neutralización.

Se puede filtrar el volumen de sulfato de



amonio, a temperatura elevada, a 50°C y la acrilamida, a temperatura menor, a 20°C.

El filtrado de la segunda filtración se -- combina con los lavados del primer período para proveer un proceso cíclico conveniente.

## PROCESO # 16

Comprende la hidrolización del nitrilo en un medio ácido. Se reacciona una mol de agua con una mol de acrilonitrilo y una mol de ácido sulfúrico. El agua se introduce con el ácido como el 84.5% por peso de ácido sulfúrico. La reacción se lleva a cabo alrededor de los 100°C y tarda de 1 a 2 horas.

La siguiente etapa es la separación de la amida del ácido sulfúrico, neutralizando el medio con una base de fuerza media en agua o en un solvente apropiado, a un pH no mayor que 7. La amida libre queda en solución en agua o en solvente. La amida se obtiene por la evaporación del agua o del solvente; concentración y cristalización.

Es necesario obtener la amida libre del ácido orgánico, de manera que en la reacción de hidrólisis se tengan cantidades del menos del 1% del correspondiente ácido.

El proceso comprende la hidrolización del nitrilo en presencia de ácido sulfúrico, con 0.5 a 1.5 moles de ácido sulfúrico y 1.05 a 15 moles de nitrilo por mol de agua.

Es preferible usar una mol de ácido sulfúrico y de 1.5 a 2 moles de nitrilo por mol de agua.

La operación se lleva a cabo entre 80° y 120°C, durante una a tres horas.

## PROCESO # 17

El proceso usual comprende la neutralización de la solución de la acrilamida cruda por agentes alcalinos o alcalino-térreos como cal, carbonato de calcio, carbonato de sodio, amonio etc. Según las condiciones de operación, el sulfato precipita más o menos completo, o queda en solución. La acrilamida se separa por varios solventes o resinas especiales.

Se usan solventes orgánicos insolubles, o ligeramente solubles en agua, como metiletacetona, metilisobutilcetona, butanol, algunos ésteres, benceno, etc. La acrilamida extraída queda en una fase orgánica y la sal inorgánica pasa a una fase acuosa. La solución orgánica se concentra por evaporación y se cristaliza.

Este método tiene algunas desventajas: Un solvente extraño introducido en el curso de la operación necesita eliminarse para no contaminar al producto. El solvente debe de ser recuperado, por evaporación, durante la concentración de la solución orgánica, así como también debe de ser recuperado el solvente durante la cristalización por la recirculación del licor madre de cristalización durante la extracción o concentración. Se debe hacer una purificación del solvente después de cada ciclo, con las consecuentes pérdidas y gastos.

El proceso comprende la neutralización de la solución de acrilamida obtenida por hidrólisis de acrilonitrilo y ácido sulfúrico, la extracción de la misma contenida en la solución acuosa y la remoción del acrilonitrilo por destilación. Los cristales de acrilamida se precipitan, por ejemplo, por enfriamiento.

Se prefieren agentes neutralizantes solubles en el medio neutralizado para dar soluciones homogéneas o ligeramente cargadas con sulfatos y/o amonio gaseoso o acuoso. El medio neutralizado tiene un pH de 7, para evitar reacciones secundarias.

La separación puede ser discontinua por exhaustión con nuevas cargas de acrilonitrilo o continua en una columna de extracción a contra-corriente o en decantadores de mezcla. La temperatura de extracción debe de estar bajo 60°C.

Se usa acrilonitrilo como agente de extracción. El acrilonitrilo que contiene 0.96%-2.54%-18% de agua, disuelve 14%-21%-43% por peso de acrilamida respectivamente. A 20°C una solución acuosa de sulfato de amonio al -

40% por peso y saturada de acrilonitrilo, contiene solo 0.45% del último.

Si a 25°C se tratan 100 g. de solución --- acuosa conteniendo 15.5 g. de acrilamida y 28 g. de sulfato -- de amonio, con 51.5 g. de acrilonitrilo, se extraen 11.25 g. de acrilamida; el 72.6% de la cantidad inicial.

Extrayendo acrilamida con acrilonitrilo -- de una solución neutralizada con amonio, se obtiene una fase acuosa con sulfato de amonio, trazas de acrilamida, acrilonitrilo y algo de ácido acrílico y/o acrilato de amonio. Por otro lado, se obtiene una fase orgánica con algo de agua, algo de sulfato de amonio, algo de ácido acrílico y/o acrilato de amonio, el acrilonitrilo utilizado y la mayor parte de acrilamida. La fase orgánica se destila al vacío para recuperar el acrilonitrilo como azeótropo agua/acrilonitrilo, con -- cerca del 12% de agua.

El fondo de destilación se forma con una - solución acuosa con 10% a 50% por peso de acrilamida y a veces hasta el 60% por peso. Esta solución se puede usar para una - polimerización directa.

La evaporación se extiende más allá del -- punto eutéctico para obtener cristales de acrilamida puros. - Se enfría hasta 0°C y, de preferencia hasta -5°C.

El acrilonitrilo se usa, de preferencia de 600 a 800 g. por 100 g. de acrilamida extraída.

Se usan: alcohol, éster o cetona, como --- solventes de extracción para el acrilonitrilo.

El proceso se puede llevar a cabo de manera no continua, pero se lleva a cabo perfectamente de manera - continua.

## PROCESO # 18

Los reactivos neutralizantes empleados en la separación de la acrilamida, del sulfato de acrilamida, son cal, amonio, hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos y bicarbonatos.

Se hace notar la diferencia de solubilidades de sulfatos de metales alcalinos y acrilamida, en solución acuosa, a mayores temperaturas. El sulfato de acrilamida, obtenido de la hidrólisis del acrilonitrilo con ácido sulfúrico, se neutraliza con hidróxido de metal alcalino o carbonato. El sulfato de metal alcalino se precipita sobre los 15°C y se separa de la mezcla para dar soluciones acuosas de acrilamida monomérica. La solución monomérica se enfría y se recuperan los cristales de acrilamida. La solubilidad de los sulfatos de metales alcalinos decrece conforme aumenta la temperatura y a temperaturas altas, disminuye la contaminación del monómero.

Al neutralizar el sulfato de acrilamida con sodio básico, se forma un decahidrato de sulfato de sodio, en presencia de acrilamida, a temperaturas menores de 32°C, al disminuir la temperatura, la solubilidad del decahidrato disminuyó marcadamente a muy bajos niveles. A 6°C, la solubilidad del decahidrato es menor que el 1.1% por peso en una solución acuosa de acrilamida del 25.4% por peso.

En el proceso, el sulfato de acrilamida se neutraliza con el compuesto de sodio básico y el decahidrato resultante, se precipita de la mezcla a una temperatura menor de 32°C. Es esencial que la precipitación del sulfato de sodio sea a estas temperaturas, ya que puede tomar una forma anhídrida de sulfato de sodio y, cuando se baja la temperatura, subsecuentemente, no se convertirá al decahidrato. Debe mantenerse la temperatura del sistema de reacción bajo los 32°C.

Se completa la precipitación del decahidrato por cualquier método convencional, para iniciar la concentración de soluto en solución sobresaturada.

Los compuestos básicos de sodio útiles en el proceso, incluyen: hidróxido de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, acetato de sodio, fosfato de sodio y borato de sodio. La cantidad empleada será químicamente estequiométrica a la cantidad de sulfato de acrilamida para ser neutralizado. El sulfato de sodio decahidratado se puede formar del monómero en solución alcalina o ácida, con temperaturas propias. No es necesario el control de iones hidrógeno. El producto neutralizado puede estar entre un pH de 1 hasta un pH de 12. Conforme el pH se acerca a los extremos, puede ocurrir alguna hidrólisis de acrilamida para producir ácido -

acrílico y acrilamida; cosa que no es muy ventajosa si se va a copolimerizar.

Para sulfatos de acrilamida estabilizados con fierro disuelto, la cantidad de compuesto básico de sodio no debe exceder a un pH de 3 en el producto de neutralización. Solo queda una pequeña cantidad de ácido para mantener el nivel del pH. El fierro queda soluble en la solución acuosa del monómero evitando la contaminación del sulfato de sodio precipitado. Después de la separación de los sólidos del decahidrato, el fierro se separa de la solución de acrilamida por agentes capaces de extraerlo. El fierro, a pesar de ser efectivo como inhibidor, es muy problemático en una polimerización.

Se conocen varias resinas de intercambio catiónico para la separación del fierro de la solución ácida, y otras disfracadoras para especies de fierro iónico. Resinas específicas de intercambio iónico y disfracadoras, incluyen resinas de ácido débil como polímeros de cadena cruzada de ácido acrílico y derivados del ácido iminodiacético de cloruro de polivinilbenceno.

Se practica el proceso en base continua y, más convenientemente para los parámetros de reacción, se practica como batch. El sulfato de acrilamida fundido, diluido con agua, se puede obtener por cualquier técnica de hidrólisis. La cantidad de agua usada debe de ser suficiente para facilitar la mezcla del sulfato de acrilamida con el reactivo neutralizante. Se añade, por lo menos 10 % de agua a la mezcla de reacción. El uso de mayores cantidades de agua, está limitado, según se desee la última concentración de acrilamida. Usando cantidades mínimas de agua, las últimas concentraciones del monómero se pueden obtener con tanto como el 40% por peso de acrilamida. La adición de agua, sobre el mínimo requerido, reduce la concentración del monómero. El compuesto básico de sodio se agrega como solución acuosa, junto con el agua de neutralización para hacer la mezcla de reacción fácilmente manejable.

La neutralización se lleva a cabo bajo los 32°C, o menos, para precipitar el sulfato de sodio. La máxima remoción del sulfato de sodio decahidratado, se logra a temperaturas menores de 20°C, pero de preferencia a 5°C.

La precipitación cristalina de decahidrato puede separarse de la solución por técnicas convencionales, filtración, centrifugación, o decantación. El monómero residual puede lavarse de sólidos hidratados, usando una solución saturada de sulfato de sodio en agua. El agua de lavado puede recircularse como agua de conjunto para la neutralización,

para dar la concentración deseada del monómero.

## PROCESO # 19

El método convencional para preparar cristales de acrilamida comprende la hidratación de acrilonitrilo con ácido sulfúrico como catalizador para dar sulfato de acrilamida, neutralizando éste con amonio o álcali para dar acrilamida libre, filtrando luego el sulfato resultante. Se obtienen subproductos de reacción como por ejemplo, nitrilo de tripropionamida y ácido acrílico, en la solución acuosa. La acrilamida acuosa se prepara en forma de cristales.

Los cristales preparados están en pequeñas hojuelas o en un material masivo de pequeñas hojuelas solapadas unas a otras.

## Desventaja del método convencional:

1o. Es difícil remover el sulfato de amonio o de álcali e impurezas inorgánicas del licor madre, ya que los cristales de acrilamida resultantes retienen una cantidad apreciable de licor madre. Por lo tanto, no se pueden emplear los cristales de acrilamida directamente, por contener impurezas.

2o. Los cristales o el material masivo de cristales, están expuestos a romperse en pequeños pedazos.

Los cristales de acrilamida pertenecen al tipo de cristales monoclinicos de asimetría pobre y mucha afinidad por el agua. Los cristales producidos por el método convencional se sujetan a tratamientos adicionales antes de emplearse; su purificación a través del medio de recristalización usando un solvente, lavado y secado. Estos tratamientos traen un pobre rendimiento de acrilamida y el solvente necesita de varias instalaciones para abastecimiento, recuperación y purificación, con un costo mayor en la producción de cristales; como consecuencia.

Para atenuar estas desventajas, se emplea una pequeña cantidad de surfactante en la separación de la solución de acrilamida acuosa, para cristalizar la acrilamida, en forma de prisma. Los cristales de esta forma se filtran más fácilmente y se mojan menos en el licor madre. Esto da, como consecuencia, cristales con menos impurezas. Pero los cristales tienden a romperse en la separación centrífuga y en el secado, por lo que en la cristalización aumenta la concreción de los cristales, a menos que el cristal sea de forma delgada.

La cristalización de la acrilamida, de un -



medio acuoso, se acompaña de un surfactante del grupo de una sal del ácido celuloso-glicólico, una polioxietilen alquil amina y una polioxietilen alquil amida.

Para evitar la concreción se necesita que:

1o. El radio de longitud, al diámetro medio, sea mayor que 1 y menor que 3.

2o. El diámetro medio sea mayor de 0.4 mm., de preferencia mayor de 1 mm.

3o. El índice de concreción sea menor que 5.

La longitud es la medida del cristal de punta a punta y el diámetro medio, es el diámetro del cristal en su sección de cruce.

Para determinar el índice de concreción, los cristales de acrilamida con 1% a 2% de agua, se esprearon a 5 mm. de profundidad, en un secador vacío, a 40°C durante una hora. Se colocaron 200 g. de cristales en un cilindro de 75 mm. de diámetro y 100 mm. de altura. Se empleó ácido sulfúrico como agente de secado. La fundición de los cristales, por compresión, fue a 30°C con un peso de 5 kg. por 20 horas. Se usó un mínimo peso de compresión para romper el molde, para obtener el índice de concreción, que equivale al valor absoluto de tal peso, en kg.

En un proceso batch, se agrega un surfactante a una solución acuosa de acrilamida para disolución y cristalización. En un proceso continuo, se agrega un surfactante al licor de reacción en cualquier etapa antes de la cristalización. No se necesita una alimentación fresca de surfactante, excepto para compensar pérdidas.

Se selecciona un surfactante del grupo de la sal del ácido celuloso-glicólico y la amina o la amida del alquil polioxietileno, para dar cristales de acrilamida mejorados. La efectividad de los surfactantes varía con el tipo. Por ejemplo, la sal del ácido celuloso-glicólico tiende a aumentar la delgadez de los cristales.

Surfactantes que tienden a aumentar el largo de los cristales de acrilamida son: éster de alquil polioxietilensorbitano, éster de alquil polioxietileno, éter de alquil polioxietileno, éter de polipropilenglicol-polietilenglicol y el éter polipropilenglicólico. Uno de estos tipos de surfactantes, junto con la sal del ácido celuloso-glicólico, dan cristales de acrilamida de buena calidad.

Se usa una cantidad de surfactante con una concentración de 10 a 500 ppm. en relación a la solución de acrilamida acuosa.

Se modifica la forma de los cristales alterando una proporción mutua de 2 ó más surfactantes usados en combinación.

Ya que el surfactante tiende a espumar la solución, se emplea un agente antiespumoso. (aceite de silicón).

El empleo de surfactantes no impone limitación alguna en las condiciones de cristalización, como temperatura y concentración de la acrilamida.

Para la cristalización se emplea una temperatura de 0°C a 50°C y la concentración de la acrilamida de 30 a 400 g. por 100 g. de agua.

El método da cristales de acrilamida cúbicos, algo mayores y de caras limpias.

Se reduce la concreción de los cristales ya que son difíciles de romper.

Los cristales se libran de impurezas mejorando la calidad.

CAPITULO IV.

USOS Y TENDENCIAS.

La acrilamida,  $\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$ , es un valioso intermediario químico y sus polímeros y copolímeros son muy útiles en una gran variedad de aplicaciones.

La utilidad de la acrilamida reside, principalmente, en su habilidad para ser convertida en polímeros útiles. La poliacrilamida es un floculante muy efectivo para sólidos muy finamente divididos, en suspensiones acuosas. La demanda de este producto como floculante y endurecedor, aumenta a un rango de algo más del 10% anual.

Se puede usar también, en sistemas ácidos, neutrales o alcalinos, aún en presencia de altas concentraciones de electrolitos. Se le ha encontrado una gran aplicación en el tratamiento de minerales, partículas minerales o metálicas, desperdicios industriales, en aguas negras y en precipitados químicos y de contaminantes en aguas industriales. La poliacrilamida se alimenta, principalmente, como soluciones muy diluidas, las cuales causan una aglomeración rápida y una sedimentación. Se ha visto que las poliacrilamidas de extremadamente alto peso molecular, (20,000,000 aprox.), son unos floculantes muy efectivos.

Se ha encontrado un aumento en las aplicaciones de las mezclas de acrilamida con pequeñas proporciones de N,N'-metilenbisacrilamida, como lechadas químicas. Se puede obtener comercialmente bajo el nombre o marca de "AM-9".

Se inyectan soluciones acuosas, a formaciones de tierra, junto con un catalizador redox. En un período predeterminado, que puede ser controlado, los monómeros polimerizan dando una gel rígida, la cual previene el paso del agua a través de la masa y tapan las partículas de tierra juntas. "AM-9" se ha usado para sellar el paso de agua a cisternas de aceite, perforaciones, basamentos o sótanos, túneles, tiros de minas, compuertas y presas. Para uso normal, el catalizador está compuesto de 3-dimetilaminopropionitrilo y per sulfato de amonio. El tiempo de la gel se controla, primero, por la concentración del catalizador.

Se han usado los copolímeros de acrilamida y acilonitrilo, como aditivos para improvisar la fuerza seca del papel. El aumento se obtiene con un pequeño cambio en la porosidad. Es una propiedad útil en la fabricación de papeles para imprenta y en recubrimiento del papel. Los polímeros se agregan en cantidades correspondientes a 0.25% - 0.75% del peso de la fibra seca. Para óptimos resultados, el pH debe de estar entre 4 y 5 y debe de estar presente aluminio.

Los copolímeros de acrilamida y ácido acrí-

lico sirven para controlar las pérdidas de cementos de cisternas de aceite, en operaciones de cemento e hidráulicas. La poliacrilamida de muy alto peso molecular es muy útil como agente adelgazador para agua, usada en un método secundario de recuperación de aceite llamado inundación de agua.

El agua adelgazada se usa para llevar aceite, a través de la formación, a la cisterna de producción. Interpolímeros de acrilamida y de otros monómeros tales como acetato de vinilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, estireno, etc., forman la base para un grupo de revestimientos de superficie comercialmente importantes.

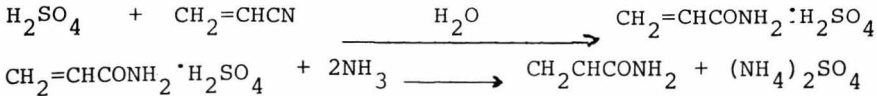
No ha tenido mucha relevancia el uso de -- acrilamida en aplicaciones otras que las que implican polímeros. Una reciente comunicación describe una serie de agentes antitumores en donde hay derivados de acrilamida: n-((3-propionamido) metil) acrilamida,  $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ , fue particularmente efectiva.

También se le ha encontrado uso en mejoramiento y recubrimiento de textiles, como endurecedor en pinturas acrílicas, en agentes adelgazadores.

Se le ha encontrado utilidad, por ejemplo, en los campos de adhesivos, agentes emulsificantes, dispersores, fibras sintéticas, plasticidad, substitutos de piel, -- así como en hule, cuero y en artes fotográficas.

CALCULO DE COSTOS DE UNA PLANTA PARA LA --  
 PRODUCCION DE ACRILAMIDA BASADOS EN EL PROCESO DE OBTENCION  
 DE ACRILAMIDA MARCADO (##) EN EL CAPITULO DE DESCRIPCION DE  
 LOS PROCESOS PAG. # 19.

El proceso se lleva a cabo según la reac--  
 ción:



en una planta que produce 9,600 ton./año; o sean 26.66 ton./  
 día, a una capacidad de 1.111 ton./hora.

Materia prima utilizada en este proceso: -  
 ácido sulfúrico, acrilonitrilo, agua y amonio gaseoso.

1a. etapa del proceso:

Etapa de hidrólisis.

Se producen 1.111 ton./hora de acrilamida  
 en un proceso continuo, para obtener un volumen de 1.5 m<sup>3</sup>/ho  
 ra. Se introducen en esta primera etapa del proceso acrilo  
 nitrilo, ácido sulfúrico y agua, por lo que se requiere de  
 un reactor de 3 m<sup>3</sup> de volumen.

Se prefiere un reactor, con agitación, con  
 un volumen de 3m<sup>3</sup> y espesor de 1/2 pulgada, de acero vidriado  
 ya que la reacción es fuertemente exotérmica y debe de --  
 permitir a los reactivos permanecer un determinado tiempo de  
 residencia.

El costo de un reactor de este tipo es de:

$$:\$ 500,000.00) \quad (31)$$

2a. etapa del proceso:

Etapa de neutralización.

La reacción en esta segunda etapa del pro-  
 ceso, requiere de un neutralizador de 1 m. de diámetro por -  
 6 m. de largo por 3/16" de espesor de acero inoxidable 316 L.  
 (30)

El volumen de la placa del neutralizador -  
 es de: 0.09072 m<sup>3</sup>, o sean, 90.72 litros.

La densidad del acero inoxidable 316 L es de 0.29 lb. por pulgada cúbica (30), o sea 501.12 lb/ft<sup>3</sup>, -- que da 8.027 kg/l.

Obteniendo de 90.72 litros, la masa de acero requerida, da una masa de 728.21 kg.

El precio del acero inoxidable del tipo -- 316 L es de \$ 40.00/kg. (32), por lo que resulta:

Un neutralizador con un costo de:

\$ 29,130.00

Este neutralizador requiere de dos tapas: Cálculo para las tapas:  $\pi r^2$  da un área de 3.15 m<sup>2</sup>, por --- 3/16" de espesor, da un volumen de 0.01512 m<sup>3</sup>, es decir, --- 15.12 l. Para obtener la masa requerida por la tapa, se -- multiplica por la densidad del acero 8.027 kg/l. que da una masa de 121.36 kg. de acero. Se requieren dos tapas por lo que se tiene una masa de 242.72 kg. de acero, multiplicados por el precio del acero de \$ 40.00/kg. da un costo de las -- dos tapas del neutralizador de:

\$ 9,700.00

3a. etapa del proceso.

Etapa de separación.

La reacción, en la etapa de separación del sulfato de amonio, de la acrilamida, requiere de dos separadores de 3.5 m. de largo por 3/16" de espesor y 3.5 m. de -- diámetro, de acero inoxidable tipo 316 L.

$\pi d$  da 10.9956 por 3.5 m. da un área de - 38.4846 m<sup>2</sup>, esto por el espesor 0.0048 m. da un volumen de - 0.1847 m<sup>3</sup>, o sean, 184.7 litros para cada separador, como - se necesitan dos, resultan 369.45 litros; más una tapa por - separador,  $\pi d = 10.9956$  por el espesor de la placa de 3/16", - da un volumen de 0.053 m<sup>3</sup>, por tapa, por las dos tapas, re-- sulta un volumen de 0.106 m<sup>3</sup>, o sean 106 litros de las ta-- pas. Sumando los 106 litros de acero de las tapas más los 369.45 litros de los separadores, tenemos un total de ---- 475.45 litros de acero totales, multiplicados por la densi-- dad del acero de 8.027 kg/l. da 3813 kg. de acero, por el -- precio del acero \$ 40.00/kg., da 152,500 pesos por los dos - separadores, cada uno con su tapa.

Costo de un separador con tapa:

\$ 76,250.00

A este precio se le agregan \$ 7,600.00 de mano de obra por construcción del equipo, por lo que da un -- costo total de:

\$ 83,850.00 por separa--  
dor.

4a. etapa del proceso.

Etapa de cristalización.

El proceso, en esta cuarta etapa, requiere de un cristalizador, cuyo costo es igual 1 de un neutraliza-- dor.

Costo de un cristalizador:

+ las tapas	\$ 29,130.00
=	\$ 38,830.00

5a. etapa del proceso.

Etapa de secado de producto acrilamida y - subproducto sulfato de amonio.

En esta etapa del proceso, se necesitan -- dos secadores con un costo cada uno de :

\$ 500,000.00 (31)

COSTO DEL EQUIPO.

1 reactor	\$ 500,000.00
1 neutralizador	38,830.00
2 separadores	167,700.00
1 cristalizador	38,830.00
2 secadores	1000,000.00
	<hr/>
TOTAL DE EQUIPO.	\$1745,360.00

TERRENO.

Costo de un terreno donde se desea insta-- lar la planta .

Se desea un terreno de 30 m. de frente por unos 100 m. de fondo, con un costo aproximado de : (39)

\$ 300,000.00

que sumados al costo del equipo da un total de:





---

\$ 5.520,000.00

Depreciación en 10 años.

La depreciación de la unidad por año,

\$ 552,000.00

Mano de obra directa:

4 operadores a \$ 6,000.00 por operador por mes  
= \$ 24,000.00; al año,

\$ 288,000.00

4 ayudantes a \$ 1,700.00 por ayudante por mes  
= \$ 6,800.00 por mes; al año,

\$ 81,600.00

Total de mano de obra directa:

\$ 370,000.00

Mano de obra indirecta:

(40)

Departamento administrativo:

Gerente  
Director de personal  
Director de seguridad  
Secretaria

\$ 588,000.00

Departamento de contaduría:

Contador  
Ayudante de contador  
Secretaria

\$ 228,000.00

Departamento de mantenimiento:

Superintendente  
4 dependientes

\$ 156,000.00

Departamento de ingeniería:

2 Ingenieros  
Secretaria

\$ 228,000.00

Laboratorio:

Químico

\$ 72,000.00

TOTAL DE MANO DE OBRA INDIRECTA: (por año)

\$ 1.280,000.00

Mantenimiento: 5% del costo del equipo:

\$ 102,300.00

Servicios: (corriente eléctrica, agua, vapor, etc.) 5% del costo del equipo:

\$ 102,300.00

MATERIA PRIMA:

Acido sulfúrico:	\$	0.80/kg.	(31)
Acrilonitrilo:	\$	6.10/kg.	(34)
Amonio:	\$	2.00/kg.	(33)

La reacción requiere de una parte de ácido sulfúrico, una parte de acrilonitrilo y dos partes de amonio, para obtener una parte de producto acrilamida.

Total de materia prima por kilogramo de producto,

\$ 10.90

Si la reacción se lleva a cabo con una eficiencia del 90%, se tiene un costo de materia prima de:

\$ 12.00/kg.

La planta produce 9,600 toneladas de acrilamida por año, por lo que resulta un costo total de materia prima de:

\$ 115.200,000.00

COSTO DE PRODUCCION: (por año)

Costos fijos

Depreciación: \$ 552,000.00

Mano de obra directa: \$ 370,000.00

Mano de obra indirecta: \$ 1.280,000.00

Costos variables

Materia prima: \$115.200,000.00

Mantenimiento: \$ 102,300.00

Servicios: \$ 102,300.00

TOTAL DE COSTOS: \$ 117.606,000.00

Se producen 9,600 toneladas por año, con un -  
costo por tonelada de:

\$ 12,250.00

COSTO DE ACRILAMIDA PRODUCIDA:

\$ 12.25/kg.

ACTIVO FIJO:	\$ 5.520,000.00
CAPITAL DE TRABAJO:	
50% del activo fijo	\$ 2.760,000.00
INVERSIÓN TOTAL:	<u>\$ 8.280,000-00</u>

Nota: Los costos aquí consignados no toman en cuenta el proceso inflacionario que sufre el país. Corresponden a precios de la primera mitad de 1974.

COSTOS DE PRODUCCION DE ACRILAMIDA  
EN LOS ESTADOS UNIDOS DE NORTEAMERICA.

(27)

AÑO	Centavos U.S./libra	
	Precio alto	Precio bajo
1960	58	58
1961	58	52
1962	58	52
1963	52	49
1964	49	49
1965	49	49
1966	49	49
1967	49	49
1968	49	49
1969	49	49
1970	49	49
1971	49	34-1/2
1972	34-1/2	34
1973	34-1/2	34
1974	34-1/2	34

## COSTO DE PRODUCCION DE ACRILAMIDA EN LOS ESTADOS UNIDOS.

Valor alto año.	\$ U.S.Cy./lb.	\$U.S.Cy/kg.	\$ mex/kg.
1960	0.58	1.277	15.9625
1961	0.58	1.277	15.9625
1962	0.58	1.277	15.9625
1963	0.52	1.1453	14.3169
1964	0.49	1.0792	13.4909
1965	0.49	1.0792	13.4909
1966	0.49	1.0792	13.4909
1967	0.49	1.0792	13.4909
1968	0.49	1.0792	13.4909
1969	0.49	1.0792	13.4909
1970	0.49	1.0792	13.4909
1971	0.49	1.0792	13.4909
1972	0.34-1/2	0.75989	9.4987
1973	0.34-1/2	0.75989	9.4987
1974	0.34-1/2	0.75989	9.4987

## Valor bajo.-

1960	0.58	1.277	15.9625
1961	0.52	1.1453	14.3169
1962	0.52	1.1453	14.3169
1963	0.49	1.0792	13.4909
1964	0.49	1.0792	13.4909
1965	0.49	1.0792	13.4909

## Valor bajo.-

año	\$U.S.Cy/lb.	\$U.S.Cy/kg.	\$Mex./kg.
1966	0.49	1.0792	13.4909
1967	0.49	1.0792	13.4909
1968	0.49	1.0792	13.4909
1969	0.49	1.0792	13.4909
1970	0.49	1.0792	13.4909
1971	0.34-1/2	0.75989	9.4987
1972	0.34	0.7488	9.3610
1973	0.34	0.7488	9.3610
1974	0.34	0.7488	9.3610

## COSTO DE ACRILAMIDA PRODUCIDA POR KILOGRAMO. PRODUCCION.

\$Mex.	\$U.S.Cy.	Ton/año.
117.60	9.40	1,000
39.20	3.13	3,000
23.52	1.88	5,000
16.80	1.34	7,000
15.68	1.25	7,500
14.70	1.17	8,000
13.84	1.10	8,500
13.06	1.04	9,000
12.38	0.99	9,500
12.25	0.98	9,600
11.76	0.94	10,000

Estos costos se ejemplifican en las siguientes gráficas.

Láminas Números: X, XI, XII.



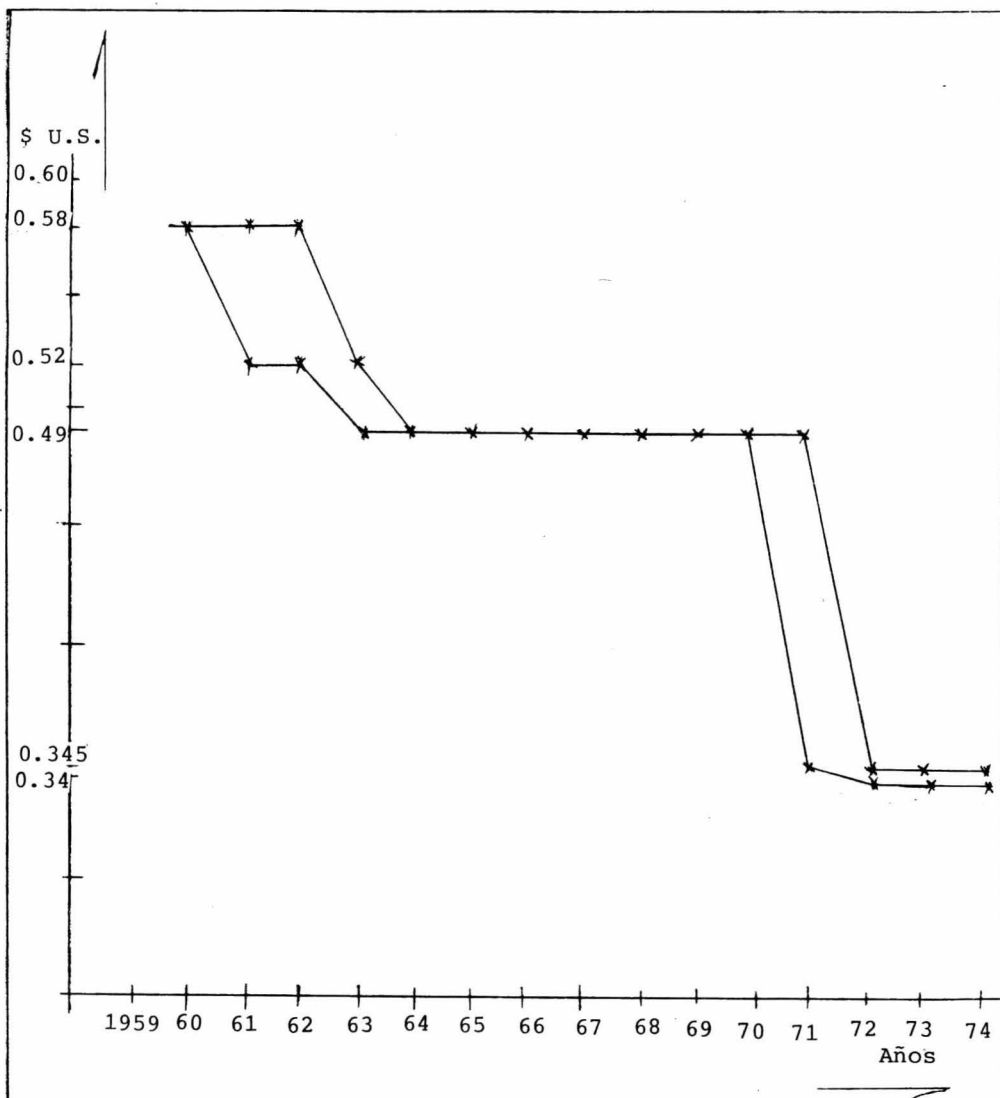


Fig. X

FACULTAD de QUIMICA.

TESIS PROFESIONAL.

Gráfica de costo de acrilamida --  
vs. tiempo

Arturo Vargas Washington

1975.

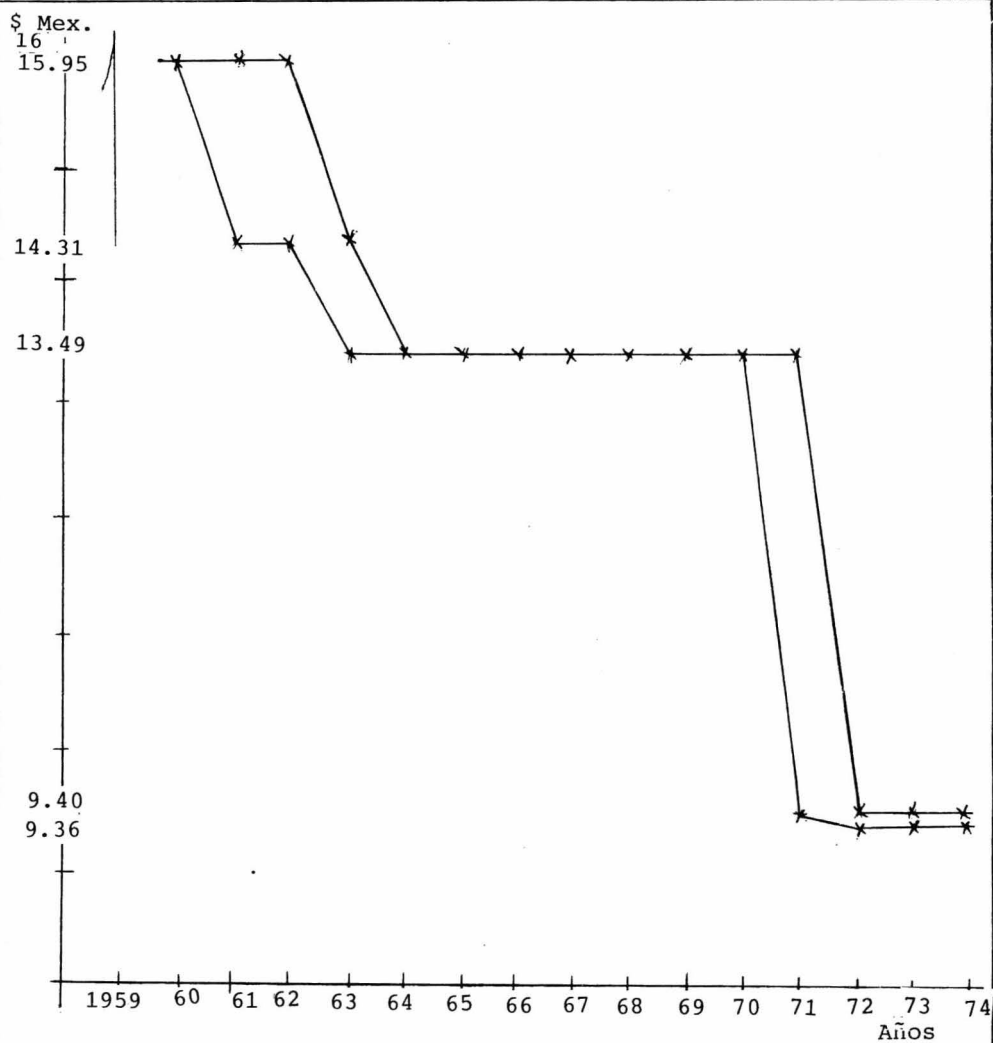


Fig. XI

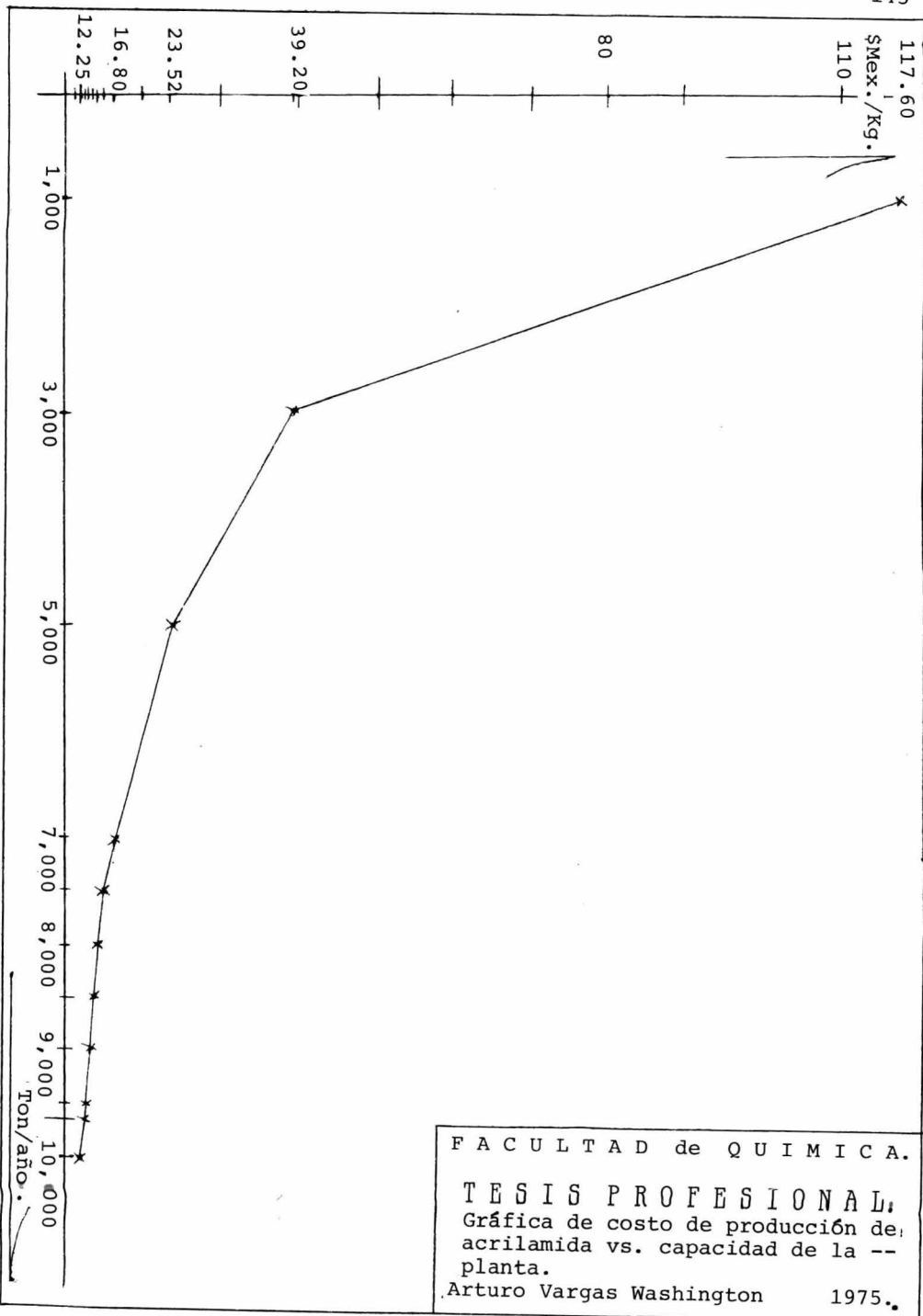
FACULTAD de QUIMICA .

TESIS PROFESIONAL.

Gráfica de costo de acrilamida --  
vs. tiempo.

Arturo Vargas Washington

1975.



FACULTAD de QUIMICA.

TESIS PROFESIONAL,  
Gráfica de costo de producción de:  
acrilamida vs. capacidad de la --  
planta.

Arturo Vargas Washington

1975.

CAPITULO V

C O N C L U S I O N E S .

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

1.- Se hizo un repaso general a los métodos de obtención de acrilamida.

La cantidad de datos que se pudieron obtener de la literatura común no fueron suficientes para dar una idea clara de la producción comercial de acrilamida, por lo que se tuvo que recurrir a patentes.

2.- La acrilamida es un producto petroquímico derivado del acrilonitrilo. La hidrólisis del acrilonitrilo a acrilamida se ha realizado hasta ahora, de una manera tradicional, alimentando una mezcla fría de acrilonitrilo, ácido sulfúrico y agua a un reactor y neutralizando este producto de reacción con amonio anhidro.

La parte más importante de este proceso radica en la sección de neutralización primordialmente, ya que afecta el rendimiento de acrilamida y la operación de la sección de purificación. Debe de mantenerse un pH entre 3.5 y 6.5.

Se deben de evitar temperaturas sobre los 120°C ya que podría causarse la polimerización de la acrilamida.

3.- La acrilamida es muy soluble en agua y aumenta su solubilidad al aumentar la temperatura, no así el sulfato de amonio que disminuye su solubilidad al aumentar la temperatura.

La cristalización de la acrilamida puede llevarse a cabo a 32°C o menos, dando unos cristales suaves y frágiles. Se usa una proporción mutua de 2 o más tipos de surfactantes, en combinación, para modificar la forma de los cristales de acrilamida.

Se usa un agente antiespumoso, en el mejoramiento de los cristales, tal como aceite de silicón, ya que el surfactante puede espumar la solución. El uso de surfactantes no impone limitación alguna en las condiciones de cristalización como temperatura y concentración de la acrilamida.

4.- La acrilamida se usa como un intermediario químico y sus polímeros y copolímeros tienen una gran variedad de aplicaciones; como floculantes, aditivos, en industrias del cuero, papel, adhesivos, en fibras sintéticas, etcétera. Interpolímeros de acrilamida forman la base para un grupo de revestimientos de superficie.

5.- Se escogió el proceso de obtención de 9,600

toneladas por año, por ser el más viable para su estudio.

De este estudio del costo de producción de ---- acrilamida se puede concluir que, el precio de este monómero por Kg., resulta más barato que el precio al cual se vende, pero es más elevado que el precio de producción del mismo en los Estados Unidos.

7.- Se tendría que vender el producto mexicano - al mismo precio que el importado, para que la planta estudiada en esta tesis, resulte con una buena rentabilidad.

8.- En México la acrilamida se vende a \$2,000.00 dólares la tonelada, o sea a \$ 25.00 el kg. (35)

9.- Se recomienda hacer un estudio de mercado en Centro y Sud América, para ampliar mercados y poder vender - toda la producción, ya que nuestro consumo, como se vió en la introducción de este trabajo, es mucho muy inferior al calculado.

CAPITULO VI.

B I B L I O G R A F I A .

- 1.- KIRK OTHMER ENCYCLOPEDIA pp. 274-283
- 2.- JAPAN CHEMICAL QUARTERLY pp. 54-56  
Vol. IV - No. 111 Julio 1968
- 3.- JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY pp.671-676  
Vol. 7 Diciembre 1957
- 4.- HYDROCARBON PROCESSING p. 116  
Nov. 1971
- 5.- CHEMICAL ENGINEERING pp. 68 - 69  
Noviembre 26, 1973
- 6.- G.B. PATENT No. 631,592  
Noviembre 7, 1949
- 7.- U.S. PATENT No. 2,508,279  
Mayo 16, 1950
- 8.- U.S. PATENT No. 2,535,245  
Diciembre 26, 1950
- 9.- U.S. PATENT No. 2,690,454  
Septiembre 28, 1954
- 10.- U.S.PATENT No. 2,734,915  
Febrero 14, 1956
- 11.- U.S.PATENT No. 2,753,375  
Julio 3, 1956
- 12.- U.S.PATENT No. 2,711,490  
Noviembre 20, 1956
- 13.- U.S.PATENT No. 2,806,881  
Septiembre, 1957
- 14.- G.B.PATENT No. 789,503  
Enero 22, 1958
- 15.- U.S. PATENT No. 2,840,611  
Junio 24, 1958
- 16.- G.B.PATENT No. 805,029  
Noviembre 26, 1958
- 17.- U.S. PATENT No. 3,008,990  
Noviembre 14, 1961
- 18.- U.S.PATENT No. 3,023,242



Febrero 27, 1962

- 19.- U.S. PATENT No. 3,041,375  
Junio 26, 1962
- 20.- U.S. PATENT No. 3,257,454  
Junio 21, 1966
- 21.- G.B. PATENT No. 1,088,021  
Octubre 18, 1967
- 22.- U.S. PATENT No. 3,474,141  
Octubre 21, 1969
- 23.- U.S. PATENT No. 3,474,142  
Octubre 21, 1969
- 24.- U.S. PATENT No. 3,527,803  
Septiembre 8, 1970
- 25.- U.S. PATENT No. 3,666,809  
Mayo 30, 1972
- 26.- U.S. Production & Sales of Miscellaneous  
Chemicals. 1972.  
U.S. Tariff Comission  
Abril, 1974. p. 17
- 27.- Oil, Paint & Drug Reporter  
Llamado ahora, Chemical Marketing  
Reporter.  
1960 - 1974
- 28.- Mercado de Valores. Nacional Financiera, S.A.  
Año 34, No. 16  
22 de abril, 1974
- 29.- Anuario General de Importaciones.  
Secretaría de Industria y Comercio.  
1968 - 1974
- 30.- Chemical Engineers' Handbook  
4th. Edition . J. Perry pp. 1-24, 23-8  
23-36, 26-19
- 31.- Industrias Resistol, S.A.
- 32.- Campos Hermanos, S.A.
- 33.- Provequim., S.A.

- 34.- Petróleos Mexicanos
- 35.- Mitsubishi de México, S.A.
- 36.- Instituto Mexicano de Comercio Exterior.
- 37.- Namex, S.A.
- 38.- Cost Engineering in the Process Industries.  
Chilton, Cecil H.  
1960
- 39.- Ingenieros y Contratistas, S.A.
- 40.- Chemical Engineering  
Marzo 24, 1969 pp. 114 - 142
- 41.- Chemical Engineering  
Diciembre 14, 1970 pp. 168 - 172