

35  
Zej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**"EFECTO DE LA RELACION COBRE/VANADIO (Cu/V) EN  
LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR PARA LA  
HIDRATACION DE ACRILONITRILLO"**

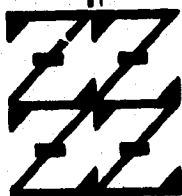
**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**

**INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A**

**ANA MARGARITA RODRIGUEZ PORTILLO**



**LO MURKANO EJE  
DE NUESTRA REPLICACION**

**MEXICO, D. F.**

**1996**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES \*ZARAGOZA\*

JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA

OF/IQ/JU/082/050/95

ANA MARGARITA RODRIGUEZ PORTILLO  
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, les comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE:    ING. ALEJANDRO ROGEL RAMIREZ  
VOCAL:           DR. JORGE ALCAREZ CIENFUEGOS  
SECRETARIO:    ING. RAUL RAMON MORA HERNANDEZ  
SUPLENTE:       ING. ANDRES AQUINO CANCHOLA  
SUPLENTE:       ING. JOSE ANTONIO ZAMORA PLATA

A T E N T A M E N T E  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 26 de octubre de 1995

  
ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS  
JEFE DE LA CARRERA

Irm

## **DEDICATORIAS.**

**A mi madre la Sra. María de la Luz Portillo del Valle, por ser el único pilar que nunca ha flaqueado su actitud por mi bienestar. Por su amor, apoyo, comprensión, y tiempo dedicado en la construcción de mi vida.**

**A mi abuelita, la Sra. Margarita del Valle Bautista, por su dedicación, empeño, y esfuerzo en ser una segunda madre en la orientación de mi vida.**

**A mi hermanita Selene y a su esposo José Alberto, por todo su cariño, consejos y atenciones que me han dado.**

**A Rafa, por el gran sentimiento que encierran sus actos de cariño, confianza, esmero y respeto.**

## **AGRADECIMIENTOS .**

**Al Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos, por toda la ayuda, orientación y tiempo dedicado al desarrollo de mi tesis.**

**A los Ing. Q. Luis Miguel y a la Profa. Rafaela, por sus consejos y experiencias transmitidas.**

**Al Ing. Q. José Benjamín Rangel Granados, por su gentileza y disponibilidad en el desarrollo de éste trabajo.**

**A la Familia Granados Jiménez, por su sincera amistad y ejemplo de unión.**

**A todos mis amigos y compañeros, con los que he compartido grandes momentos: Carmelita, Trinidad, Paty, Verónica, Miriam, Nallell, Manlio, Ariadna, Rosa Nidia, Javier, Tomás, Everardo, Olivia, Carlos y Raúl.**

## **RESUMEN.**

**En éste trabajo de investigación, se establece la relación atómica Cu/V óptima, en la preparación de un catalizador másico para la producción de acrilamida, a partir de acrilonitrilo.**

**Se realizaron pruebas de actividad, selectividad y estabilidad del catalizador, a las condiciones de operación más favorables. Se emplea la técnica de cromatografía de gases, para el análisis cuantitativo de reactivos y productos.**

## **INDICE GENERAL.**

### **INTRODUCCION.**

### **CAPITULO I: Generalidades.**

<b>1.1 Antecedentes históricos.</b>	<b>1 ...</b>
<b>1.2 Propiedades de la acrilamida.</b>	
<b>1.2.1 Propiedades físicas.</b>	<b>4 ...</b>
<b>1.2.2 Propiedades químicas.</b>	<b>6 ...</b>
<b>1.2.3 Procesos industriales para su obtencion.</b>	<b>9 ...</b>
<b>1.2.4 Aplicaciones.</b>	<b>12 ...</b>
<b>1.2.5 Toxicología y seguridad industrial.</b>	<b>18 ...</b>
<b>1.2.6 Almacenamiento.</b>	<b>22 ...</b>

### **CAPITULO II: Experimentación.**

<b>2.1 Descripción del equipo y material utilizado.</b>	
<b>2.1.1 Reactivos.</b>	<b>25 ...</b>



2.1.2 Material.	26 ...
2.1.3 Descripción del equipo.	27 ...
2.2 Parámetros de experimentación.	30 ...
2.3 Procedimiento experimental.	
2.3.1 Montaje del equipo.	31 ...
2.3.2 Secuencia de operación.	35 ...
2.3.3 Método de análisis.	36 ...
2.3.4 Manejo de resultados.	36 ...

### **CAPITULO III: Análisis de resultados.**

3.1 Condiciones observadas durante la reacción química.	41 ...
3.2 Efecto de la concentración de cobre y vanadio, en la conversión del acrilonitrilo.	43 ...
3.3 Efecto de la concentración de cobre y vanadio, en la producción de acrilamida.	46 ...
3.4 Selectividad hacia la producción de acrilamida.	49 ...
3.5 Mecanismo de reacción.	49 ...

### **CAPITULO IV: Aspectos económicos** 55 ...

**CAPITULO V: Conclusiones.**

**64 ...**

**APENDICES.**

**67...**

**BIBLIOGRAFIA.**

**83 ...**

## **INTRODUCCION**

## INTRODUCCION

La acrilamida, es un compuesto químico que presenta una amplia variedad de usos comerciales, ya que es un monómero funcional para la polimerización. Su principal aplicación a nivel mundial, es la preparación de floculantes y agentes para el reforzamiento de papel, aunque en nuestro país el empleo del mismo, tiende a ganar gran aceptación al mejorar los procesos de producción en los sectores textil, de construcción, cosmético, y otros más.

La literatura cita como primer proceso de producción comercial de acrilamida, la reacción de hidratación del acrilonitrilo exclusivamente con ácido sulfúrico concentrado. El sulfato de acrilamida formado, se hace reaccionar posteriormente con amoniaco, para dar acrilamida y grandes cantidades de sulfato de amonio contaminado con ácido sulfúrico, cuya purificación, tratamiento o desalajo, representa un elevado costo, además de causar un grave problema de contaminación ambiental.

A partir de la década de los setentas, la ruta catalítica heterogénea para la síntesis de acrilamida, representa una nueva alternativa con ventajas significativas sobre el proceso homogéneo convencional, al emplear un catalizador a base de cobre. Aunque dicha reacción es adecuadamente promovida por cobre Raney o cobre soportado y óxidos metálicos, la eficiencia de éste hacia la producción de acrilamida es baja, con un tiempo de uso limitado. Es por esto que el desarrollo y creación de nuevos catalizadores que superen éstas limitaciones, han sido realizados en los últimos años, como es el trabajo realizado en la U.N.A.M. en 1993, en donde se obtuvieron resultados, que dieron la pauta para efectuar ahora el cambio de un proceso intermitente a uno continuo, en la producción de acrilamida. De aquí que la presente investigación, forma parte de una serie de estudios necesarios para alcanzar dicha actividad, por lo que se tratan de cumplir los siguientes propósitos:

- Encontrar la relación atómica que presente los mejores resultados en cuanto a productividad y selectividad a acrilamida.

- Establecer el rango de operación bajo el cual se deba manejar la reacción de hidratación del acrilonitrilo.

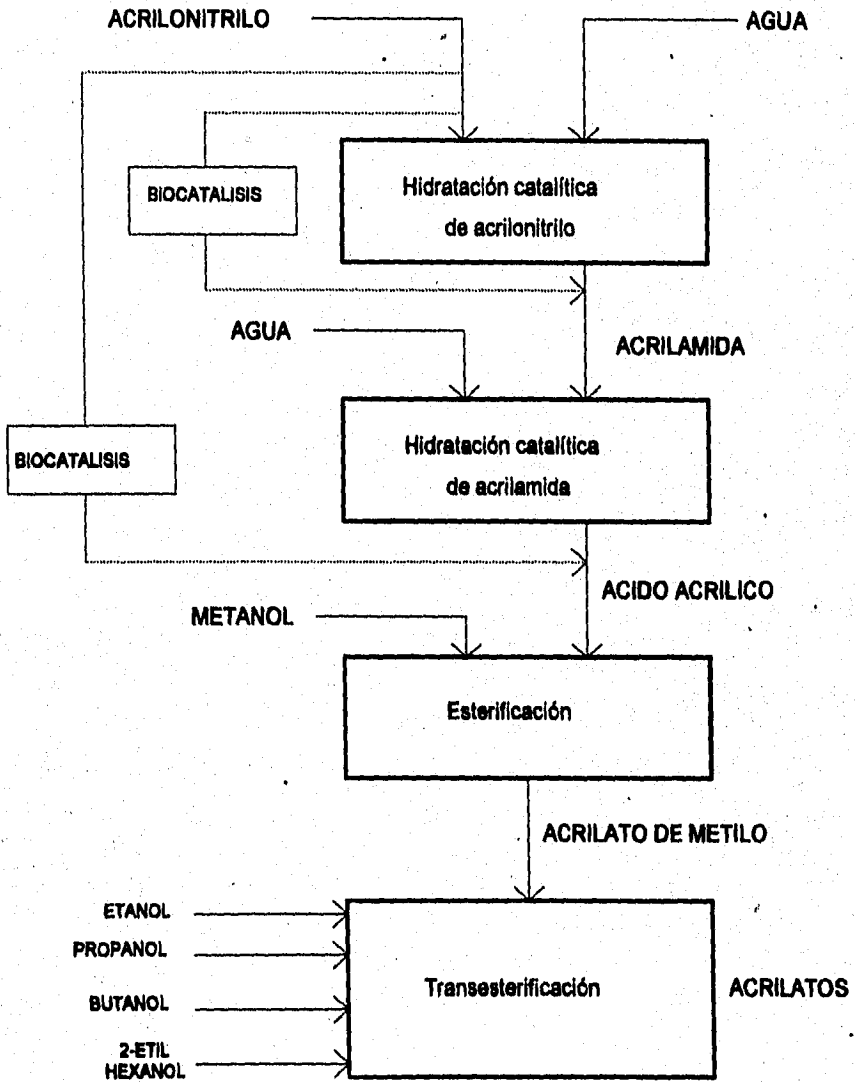
con el empleo de un catalizador másico a base de cobre y vanadio, que presenta ventajas en cuanto a estabilidad, actividad, y selectividad, comparado con otros catalizadores reportados. Se propone para ello una secuencia de operaciones, en las cuales a partir de la reacción de hidratación de acrilonitrilo vía catálisis heterogénea, se obtiene una solución de acrilamida hasta con un 50 % en peso.

Mediante un análisis macroscópico, se determina la razón atómica Cobre/Vanadio: 1/1, como la mejor relación que presenta la más alta actividad del catalizador, bajo las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura de reacción: 115°C.
- Tiempo de reacción: 90 minutos.
- 16 % en peso de catalizador (base húmeda) en base a la carga total.
- Conversión del acrilonitrilo: 95 %.
- Selectividad: 100 %.

Finalmente, el interés por la producción de acrilamida en éste trabajo, es debido a que éste forma parte de un proyecto general llamado acrilatos, el cual esta constituido por los miembros con mayor demanda en la rama de derivados de ácidos acrílicos en la Industria Química Mexicana, según se muestra en el siguiente esquema:

# PROYECTO ACRILATOS



**CAPITULO I:**

**GENERALIDADES**

## **1.1 ANTECEDENTES HISTORICOS.**

En México como en otros países, las regulaciones anticontaminantes de corrientes acuosas generadas por la industria, son asentadas por instituciones como la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, y la Comisión Nacional del Agua, siendo estas cada vez más específicas. Esto ha obligado, a buscar nuevas técnicas para el tratamiento de aguas residuales, en los últimos años.

Una solución a estos problemas, es el empleo de acrilamida en la fabricación de floculantes. La alta solubilidad que presenta dicho monómero en el agua, y que tiende a impartir a sus derivados, ha permitido que su aplicación inicial, (separación y clarificación de fases sólidas-líquidas) se haya extendido principalmente, en la fabricación comercial de polímeros y copolímeros, que permiten mejorar determinadas operaciones, en diferentes procesos industriales.

A partir de 1954, la compañía "American Cyanamid", produce por primera vez acrilamida (método convencional) en escala comercial, con un proceso homogéneo, obteniendo una sal de acrilamida, que posteriormente por adición de amoníaco, es neutralizada en acrilamida y sulfato de amonio. A través de pasos más complejos, éstos productos son separados, y finalmente acrilamida en forma pura es obtenida. Lo anteriormente citado, propició el desarrollo de diversas técnicas, que permiten eliminar pasos complejos en la purificación del producto; un ejemplo de esto, lo constituye la "Columna de exclusión iónica", propuesta por la compañía "Dow Chemical".

La búsqueda hacia nuevos proyectos, permitieran remplazar éste proceso por uno más sencillo, económico y no contaminante (1960), se vió poco favorecida por factores tales como, una escasa demanda del producto en el mercado, negociaciones de patentes estancadas, poco interés en los problemas de contaminación ambiental, y desinterés en la salud del personal empleado en el proceso.



**Así en:**

1962: Se descubre una resina sulfónica de intercambio iónica ácida.

1964: Se obtiene:

- Cobre preparado por reducción de una sal de cobre con zinc (Ej. Cobre Urushibara o Ullmann).
- Sales de níquel reducidas con zinc.
- Níquel Raney.

1966: Se produce un catalizador Cromo-Cobre.

**para la conversión de acrilonitrilo a acrilamida.**

**A partir de 1970, el deseo por encontrar una nueva ruta, en la hidratación de nitrilos a amidas, tiene por objetivo, no sólo resolver los problemas de regulación y ajuste de contaminantes, en diferentes procesos industriales, sino el desarrollo de un proceso cerrado para la producción de acrilamida, con un costo menor que el proceso convencional. Estos objetivos fueron llevados a la práctica, cuando dos empresas:**

1. "Dow Chemical" (1969). Después de varios meses de probar experimentalmente a los metales de transición, y compuestos de tierras raras como catalizadores, señalan a los materiales que contienen cobre, como los mejores compuestos para ésta reacción.

2. "Químicos Mitsui Toatsu" (1970). Matsuda, al experimentar con cobre metálico como catalizador en la hidrodimerización del acrilonitrilo, detecta pequeñas cantidades de una sustancia desconocida, cuyo análisis reveló ser acrilamida.

**ponen en operación, plantas industriales para la producción comercial de acrilamida, mediante el empleo de un catalizador a**

base de "Cobre-Cromo" , y "Cu" metálico respectivamente, reportando valores de conversión altos para acrilonitrilo a acrilamida.

A partir de ésto, se han realizado varios experimentos que prueban la actividad de dichos catalizadores, y estos han demostrado una rápida desactivación, a medida que se acumula el tiempo de uso. Es por ésta razón, que varias patentes emitidas por las principales compañías productoras de acrilamida a nivel mundial, proponen catalizadores a base de "Cobre" en combinación con otro elemento, que permita resolver éste problema.

Una propuesta reciente (1994), fué elaborada en nuestro país, al emplear un catalizador a base de "Cobre-Vanadio", que además de dar una solución a éste problema, permite el manejo de un proceso cerrado y económico, para la producción de acrilamida. Sin embargo, para la producción continua de éste monómero, es necesario realizar antes una mejora, en la relación atómica "Cobre-Vanadio" de dicho catalizador másico, con el fin de proponer un catalizador soportado, susceptible de emplearse en un proceso continuo. Esto se trata de alcanzar con la presente investigación, a través del cumplimiento de los siguientes objetivos:

- Determinar la relación atómica "Cobre-Vanadio" óptima, en la preparación del catalizador másico, que permita eventualmente realizar el cambio de un proceso de lotes, a uno continuo.

- Especificar las condiciones (presión, temperatura, cantidad de catalizador, etc.) de operación más favorables, bajo las cuales se pueda obtener la máxima conversión del reactivo, y selectividad hacia el la actividad y selectividad de dicho catalizador, así como en su estabilidad.

Finalmente, la compañía industrial "Nitto Chemical" en 1985, introduce un nuevo método. Este se caracteriza por presentar un catalizador (enzima "Nitril hidratasa") altamente selectivo y activo, para la producción de acrilamida con una alta calidad. No obstante, en la actualidad, la obtención de éste monómero por dicho método es más caro que el método catalítico, y por ello

## GENERALIDADES

4

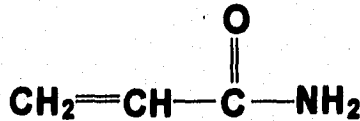
únicamente existe una planta con ésta tecnología (Japón) en el mundo.

## **1.2 PROPIEDADES DE LA ACRILAMIDA.**

Como criterio de pureza, y considerando el mínimo número de constantes que permiten identificarla con certeza, la acrilamida posee determinadas propiedades, mediante las cuales puede identificarse:

### **1.2.1 PROPIEDADES FISICAS.**

Intimamente ligadas a la constitución química, éstas representan una contribución importante para el establecimiento de la estructura molecular de la acrilamida (2-propenamida, 2-propenonitrilo, vinilclanida, cianoeteno):



ESTRUCTURA QUIMICA DE LA ACRILAMIDA

**APARIENCIA:** Sólido cristalino, blanco.

**PESO MOLECULAR:** 71.08 g/g-mol.

**PUNTO DE FUSION:** 84.5 °C ± 0.3.

**PRESION DE VAPOR:**

Sólida:

**GENERALIDADES**

5

<b><u>PRESION (mm. de Hg)</u></b>	<b><u>TEMPERATURA(°C)</u></b>
0.007	25
0.033	40
0.070	50

**Líquida:**

<b><u>PRESION (mm. de Hg)</u></b>	<b><u>TEMPERATURA(°C)</u></b>
2.0	87
5.0	103
10	116.5
25	136

**DENSIDAD: 1.122 g/ml.**

**CALOR DE POLIMERIZACION: - 19.8 Kcal/mol.**

**PROPIEDADES OPTICAS: INDICE DE REFRACCION:**

**Nx: 1.460 (calculado).**

**Ny: 1.550 ± 0.003.**

**Nz: 1.581 ± 0.003.**

**SOLUBILIDAD:**

<b><u>SOLVENTE (30°C)</u></b>	<b><u>GRAMOS/100 ml</u></b>
- Heptano	0.0068

## GENERALIDADES

6

- Tetracloruro de carbono	0.038
- Benceno	0.346
- Acetato de etilo	12.6
- Acetona	63.1
- Etanol	86.2
- Agua	215.5

## ESTABILIDAD TERMICA:

- Acrilamida sólida evaluada a 50 °C, después de 3 semanas de almacenamiento: Ligeramente amarillamiento y no hay formación de polímero.

- Acrilamida sólida evaluada a 80 °C, después de 24 horas: Poca o no formación de polímero.

- Acrilamida disuelta con aumento de calor: Polimerización vigorosa.

## PRESENTACION:

La acrilamida está disponible en el mercado, en dos presentaciones principalmente:

- Sólida: - Tabletas de 95 y 99 % de pureza.

- Cristales.

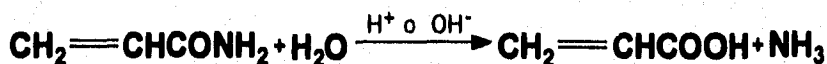
- Soluciones acuosas al 30 y 50 % peso.

### 1.2.2 PROPIEDADES QUIMICAS.

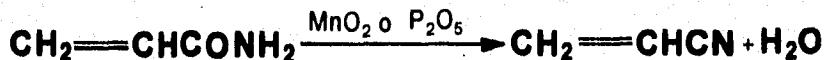
La acrilamida es una amida  $\alpha$ - $\beta$  insaturada, elaborada por la hidratación del acrilonitrilo. Posee dos centros reactivos:

1. Un grupo amida, que experimenta reacciones características de una amida alifática, como son:

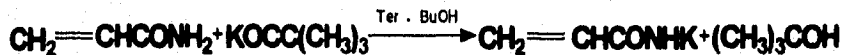
A. **HIDROLIS.** Tanto ácidos como bases, convierten la acrilamida en ácido acrílico.



B. **DESHIDRATACION.** La deshidratación de la acrilamida, por tratamiento con dióxido de manganeso fundido a 500 °C o pentóxido de fósforo, produce acrilonitrilo.

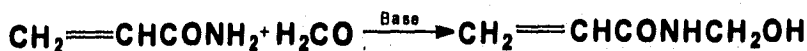


C. **ESTERES.** La acrilamida forma una sal de sulfato con ácido sulfúrico, y una sal de potasio, por reacción con ter-butóxido de potasio, en un alcohol terbutílico a temperatura ambiente. El sulfato de acrilamida, reacciona con alcoholes para producir ésteres:



D. **ALDEHIDOS.** Dependiendo de las condiciones empleadas, puede ser obtenida una gran variedad de productos, por la reacción de acrilamida con aldehidos.

Bajo condiciones básicas, formaldehído y acrilamida rápidamente forman N-metiloacrilamida.



Sobre acidificación, la N-metiloacrilamida reaccionará para producir N,N'-metilenbisacrilamida.

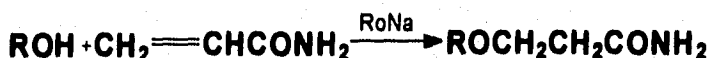


La N-metiloacrilamida, catalizada por ácido p-toluensulfónico en un solvente como acetato de etilo o dioxano, da N,N'-oxidimetilenbisacrilamida.



2. Un grupo vinil, con su doble enlace activo, da reacciones de adición de la clase Michael. Estas reacciones son reversibles, y por lo general, la especie atacante que presenta el carácter nucleofílico más fuerte, es la reacción que más rápido procede.

A. Los compuestos hidroxilo, se adicionan rápidamente a la acrilamida en presencia de una base. La reacción con agua, es complicada para la hidrólisis rápida del grupo amida; sin embargo, alcoholes y fenoles producirán los éteres correspondientes.



B. Las reacciones más importantes de la acrilamida, son aquellas que producen polímeros de adición de vinil.

La acrilamida experimenta una rápida polimerización de vinil, dando una gran variedad de copolímeros y homopolímeros, de peso molecular controlable, y de características determinadas.

El monómero es rápidamente polimerizado, en presencia de

radicales libres. Entre los iniciadores más comúnmente utilizados, se encuentran compuestos azo, sistemas fotoquímicos, radiación, peróxicos, pares redox, etc.

El peso molecular del polímero, puede ser controlado por uso de agentes de transferencia de cadena, como son los alcoholes de peso molecular muy bajo solubles en agua o tioles; sin embargo, cantidades muy grandes de iniciadores y temperaturas altas, producen pesos moleculares bajos para el polímero. La polimerización de la acrilamida, es frecuentemente conducida, en una atmósfera inerte de nitrógeno o dióxido de carbono, y en un pH en el rango de 3 a 8.

La acrilamida puede ser polimerizada, por un mecanismo de transferencia de hidrógeno, catalizada por una base inerte, en solventes básicos. El producto es poli( $\beta$ -alanina) o nylon 3.



Copolímeros con acrilamida son preparados fácilmente, aunque los pesos moleculares de éstos son más bajos, que cuando se utiliza poli(acrilamida), en condiciones similares de preparación.

La acrilamida copolimeriza rápidamente, por un mecanismo de radicales libres con otros acrilatos, metacrilatos y estirenos, pero la copolimerización con haluros de vinil y monómeros acrílicos  $\beta$ -sustituidos, es muy baja.

### 1.2.3 PROCESOS INDUSTRIALES PARA SU OBTENCION.

En la industria química, el reciente desarrollo de nuevos procesos, ha dado como solución la manufactura de diversos compuestos, que tratan de minimizar al máximo problemas de contaminación. Un ejemplo de esto lo constituye la acrilamida, cuyos procesos de síntesis son divididos en dos categorías:



1) Aquellos que utilizan acrilonitrilo como material de iniciación (en escala industrial).

2) Aquellos que utilizan otros materiales de iniciación (etapa de laboratorio).

Historicamente, éstos últimos fueron utilizados primero, sin embargo, las modificaciones que se han realizado, en los procesos que utilizan acrilonitrilo, han sido más importantes a nivel comercial, desde 1893 hasta nuestros días.

A principios de 1950, cuando los investigadores descubrieron que poli(acrilamidas), de peso molecular alto eran excelentes floculantes, el proceso más conveniente era:

**PROCESO DE ACIDO SULFURICO.** Una mezcla de acrilonitrilo y agua, es calentada en presencia de ácido sulfúrico concentrado, ocasionando la hidratación del acrilonitrilo, y la producción de sulfato de acrilamida.



Una vez llegado a éste punto, existe una gran divergencia en seleccionar el método más adecuado, que elimine el sulfato, evite reacciones laterales, y recupere el monómero sólido (acrilamida) de la mezcla de reacción, entre los cuales se citan los siguientes:

1. Proceso con cal.
2. Proceso con amoníaco.
3. Proceso con carbonato.
4. Proceso con resina de intercambio iónico.
5. Proceso con un solvente orgánico.
6. Proceso de sublimación o destilación a vacío del grupo amida.

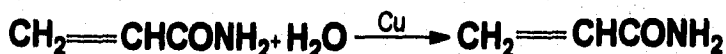
Como se puede observar, a través de éste proceso y el método de separación más adecuado, se puede obtener acrilamida sólida o en solución, pero se producen corrientes de desperdicio y sulfatos indeseados, que en 1960, surge una nueva idea en la hidrólisis de nitrilos (Ver tabla 1.1):

<i>PROCESO :</i>	<i>ACIDO SULFURICO</i>	<i>HIDRATACION CATALITICA</i>	<i>BIOSINTETICA</i>
<i>A Ñ O :</i>	1 9 5 4	1 9 6 0	1 9 8 5
<i>RANGO DE TEM- PERATURA (°C) :</i>	90 - 100 0 155 - 175	7 0 - 1 2 0	2 - 4
<i>TIEMPO (MIN.) :</i>	REACCION : 6 0                      5 - 8	REACCION : 6 0	DE CULTIVO : 2 8 8
<i>REACTIVOS :</i>	AGUA + ACIDO SULFURICO CONCENTRADO + ACRILONI- TRILO (CANTIDADES EQUIMO- LARES).	AGUA + ACRILONITRILLO (DEL 7 AL 40% EN PESO)	SOLUCIONES ACUOSAS DE ACRILONITRILLO.
<i>CATALISIS :</i>	HOMOGENEA	HETEROGENEA	ENZIMATICA
<i>INHIBIDORES DE POLIMERIZACION :</i>	TRAZAS	NÓ UTILIZA	_____
<i>SUBPRODUCTOS :</i>	GRAN CANTIDAD	MINIMOS	MUY POCO
<i>OBTENCION DE ACRILAMIDA PURA :</i>	PASOS COMPLEJOS	PASOS SIMPLES	_____
<i>ACTIVIDAD CATALI- TICA :</i>	B A J A	A L T A	A L T A
<i>SELECTIVIDAD :</i>	B A J A	MUY CERCANA AL 100%	MUY CERCANA AL 100%
<i>EDO. FISICO DE OBTENCION DE LA ACRILAMIDA :</i>	S O L I D A	SOLNS. AL 30 Y 50% PESO	SOLUCION AL 12% PESO

TABLA 1.1 COMPARACION DE LOS PRINCIPALES PROCESOS INDUSTRIALES DE OBTENCION DE ACRILAMIDA.

**PROCESO DE HIDRATACION CATALITICA.** Este proceso se ha caracterizado por la existencia de cientos de patentes, que tienen como propósito fundamental, el descubrir, modificar, o mejorar, la hidratación catalítica de nitrilos. No obstante, dos compañías pioneras, "Dow Chemical y Químicos Mitsui Toatsu" en 1971 y 1972 respectivamente, llevan a cabo por primera vez, la producción industrial de éste monómero, empleando dos técnicas diferentes en el manejo del catalizador (1. Catalizador soportado, 2. Catalizador suspendido en la mezcla reactiva), pero utilizando el mismo elemento activo, en la preparación del mismo (Cobre).

De manera general, una solución formada por acrilonitrilo y agua (relación molar de reactivos en la alimentación, depende de la técnica empleada), es activada por la presencia de un catalizador basado en "Cobre", y un calentamiento constante, a una temperatura determinada, durante un intervalo de tiempo, para producir acrilamida con una conversión y selectividad alta.



Después, el catalizador es filtrado, y el acrilonitrilo que no reaccionó, es removido por evaporación, dando una solución acuosa de acrilamida (puede obtenerse acrilamida sólida, por evaporación y cristalización de la solución).

Posteriormente, la Compañía Industrial Química Nitto, introdujo una **RUTA BIOSINTETICA** de acrilonitrilo a acrilamida, a través del paso de una solución acuosa de acrilonitrilo, en una columna de células inmovilizadas de una cepa microbial apropiada, obteniéndose una solución de acrilamida, que después de filtrar, es concentrada a una solución manejable en el mercado.

#### 1.2.4 APLICACIONES.

La acrilamida como intermediario químico, como monómero, polímero o copolímero, presenta múltiples aplicaciones. Algunas de las mismas se encuentran en la Tabla 1.2.

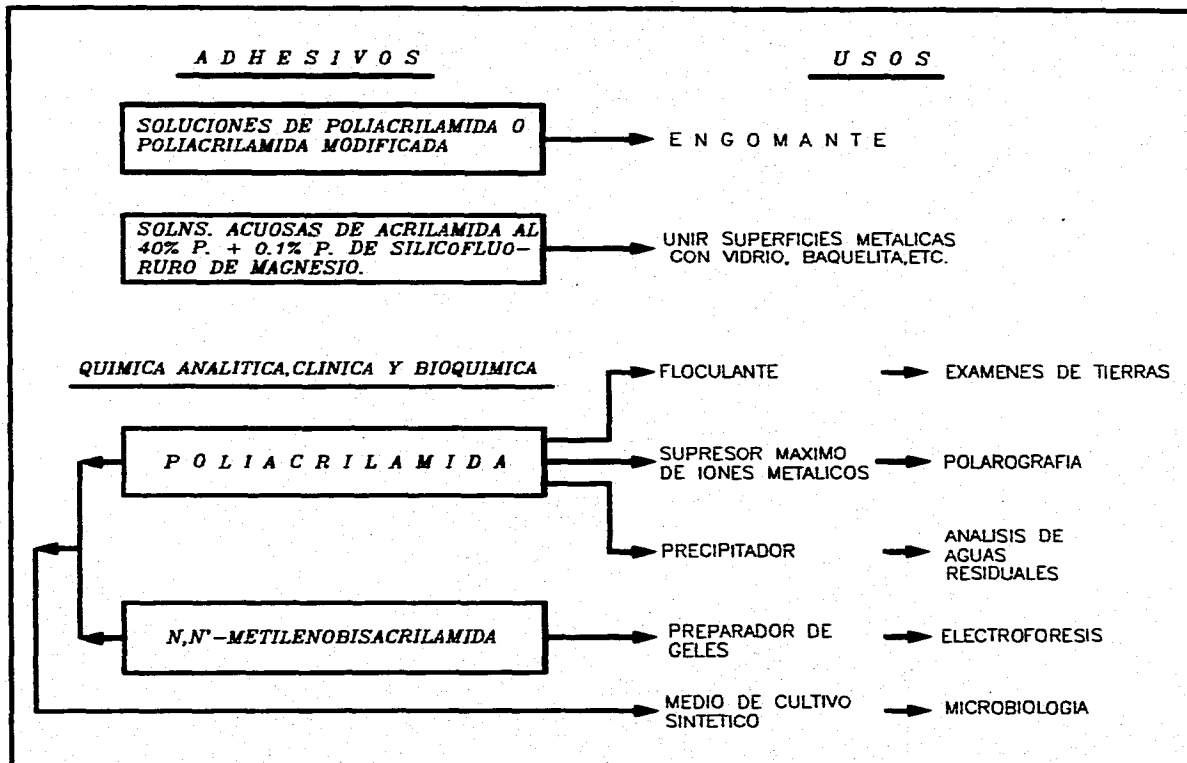
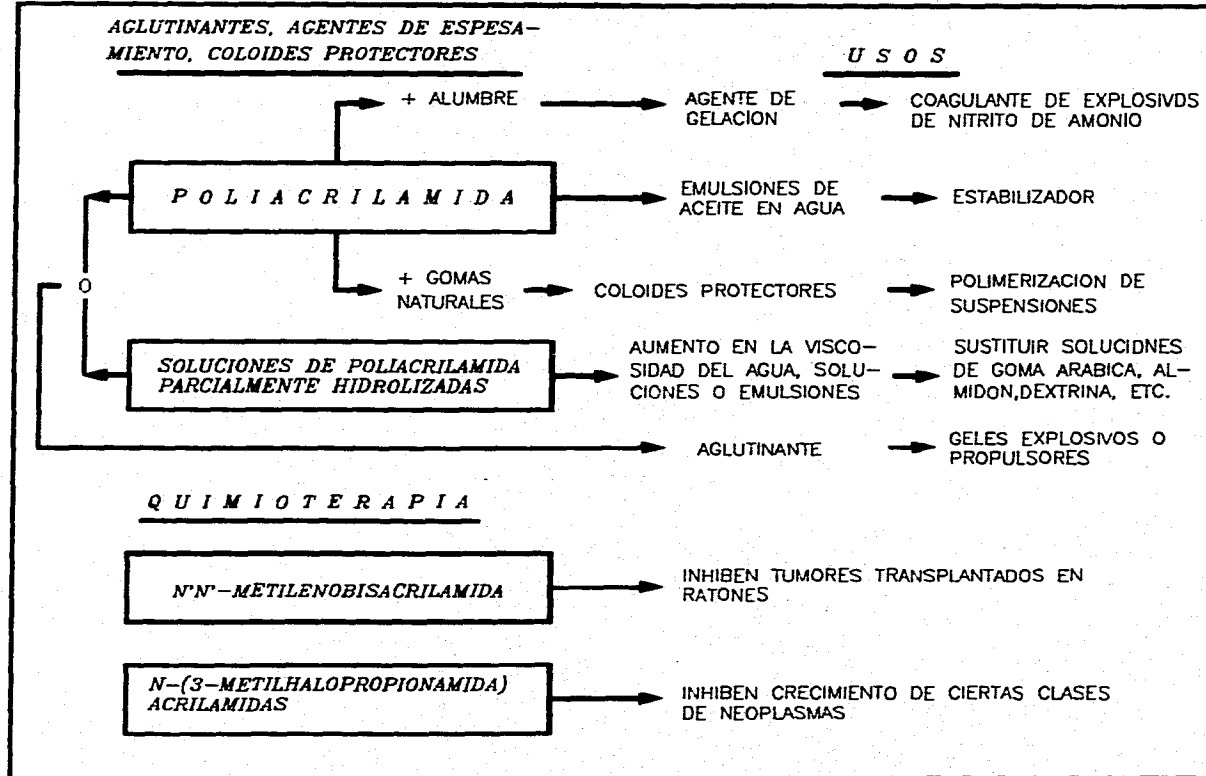
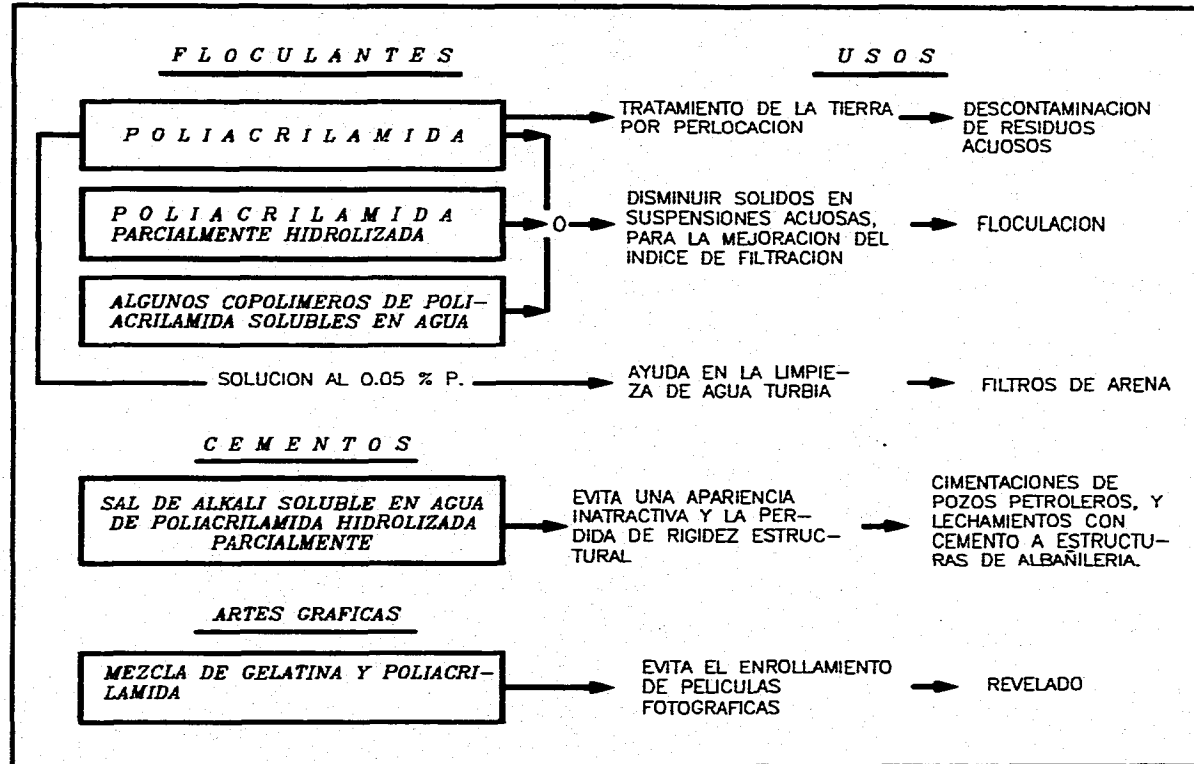


TABLA 1.2 APLICACIONES

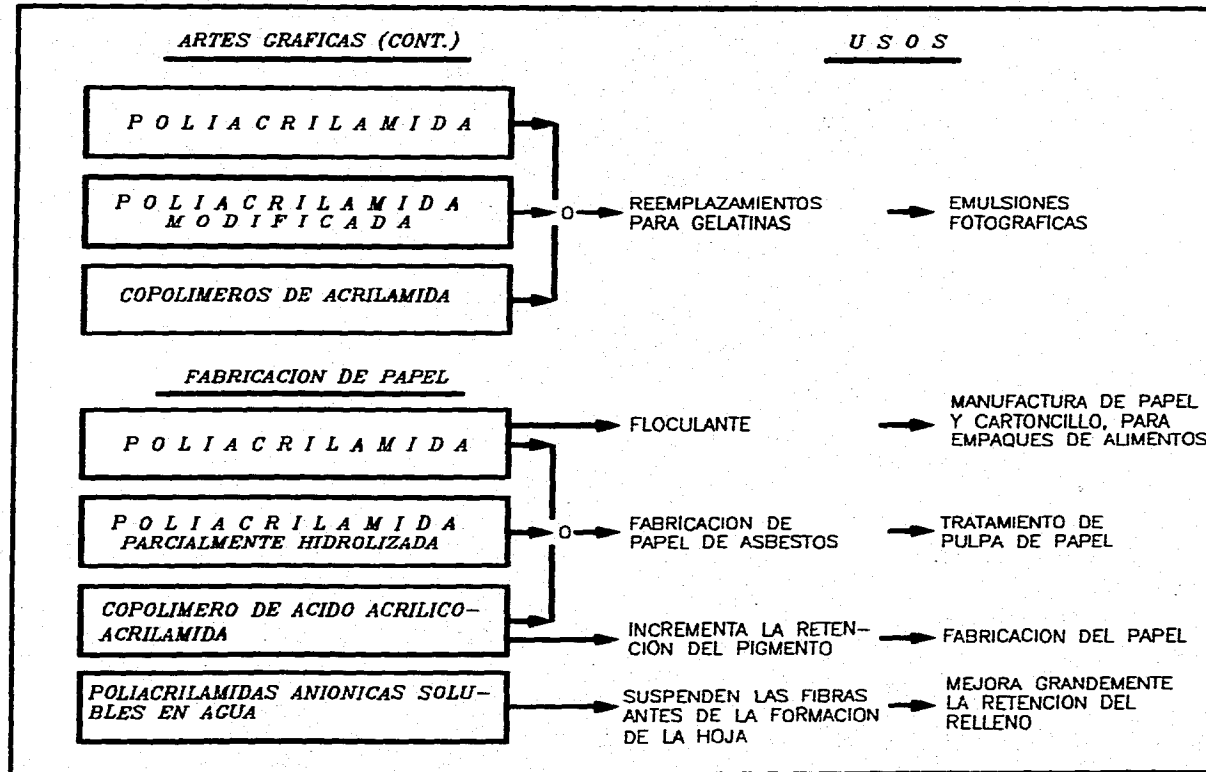
CONTINUACION



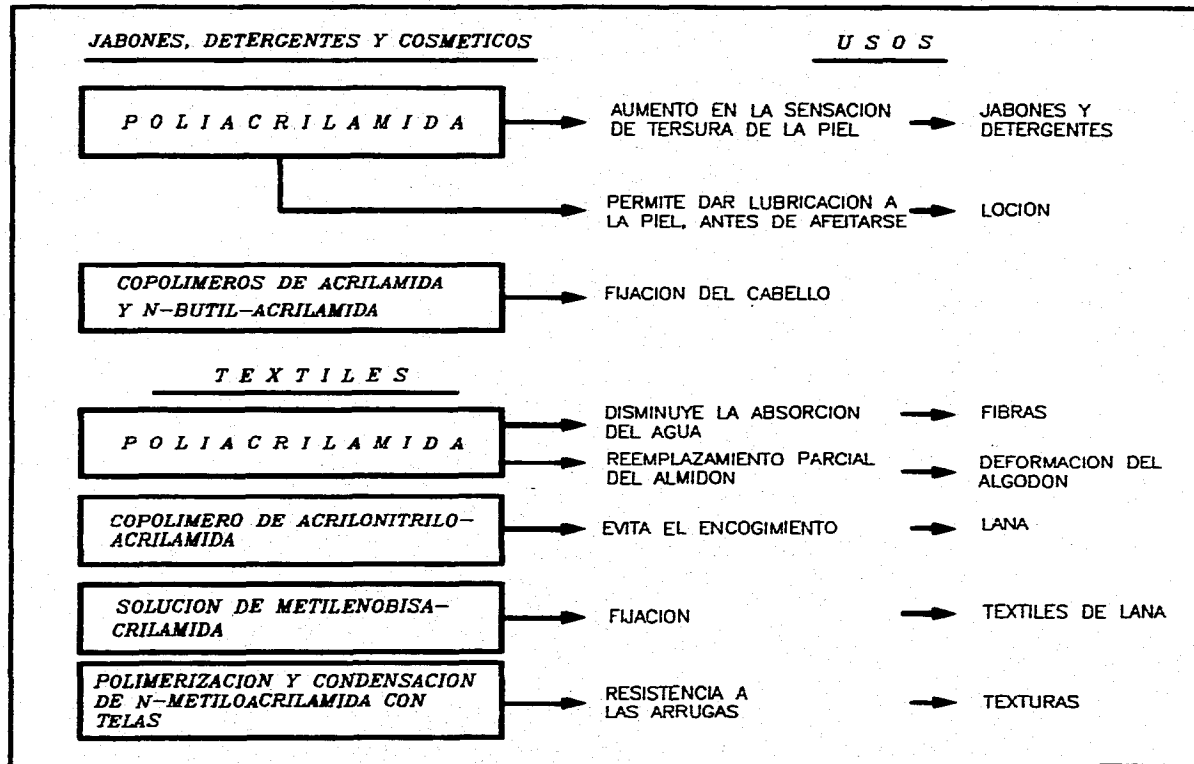
CONTINUACION



CONTINUACION



CONTINUACION





### **1.2.5 TOXICOLOGIA Y SEGURIDAD INDUSTRIAL.**

La toxicidad de la acrilamida en los humanos y en los animales, ha sido estudiada extensivamente. En dichos estudios, se ha reconocido que dicho monómero, así como sus principales derivados, son moderadamente tóxicos en dosis individuales; sin embargo, una exposición aguda (principalmente con acrilamida y N-metiloacrilamida) puede causar los siguientes problemas:

- Daño al sistema nervioso periférico. Caracterizado por entumecimiento, parestesia, mialgia, debilitamiento de las manos y de las piernas, desorden en el lenguaje, incontinencia urinaria.

- Daño al sistema nervioso central. Los efectos resultantes son trastorno en el paso, temor y somnolencia.

Aunque la acrilamida es tóxica por ingestión, inhalación de vapor, polvo o aerosol, y por absorción de la piel, los contactos dérmicos repetidos, han sido la ruta principal de intoxicación, (por su acumulación) en casos de exposición humana, por lo que el precepto fundamental en el manejo de la acrilamida, es evitar el contacto humano.

Como la acrilamida seca, presenta peligro por contacto dérmico, y la inhalación de vapor y polvo, los problemas más significativos, ocurren durante el llenado de bolsas y tambos. En contraposición, soluciones acuosas de dicho monómero, presentan mayor ventaja en su manejo, (comparada con la forma sólida) pero pueden ser derramadas sobre alguna parte del cuerpo, o en el área de trabajo (extremadamente resbaladiza); es por ello, que la gente que trabaja con la misma, es frecuentemente advertida a tomar determinadas precauciones, como las citadas en la Tabla 1.3.

La Tabla 1.4 esboza de manera general, la identificación y orientación que realiza personal capacitado, en la detección de un problema de intoxicación por acrilamida, en el personal de trabajo.

Por las razones anteriormente citadas, soluciones acuosas al 30 y 50 % peso de acrilamida son las formas preferidas, en donde el

	<b>CARACTERISTICAS:</b>	<b>OBLIGACIONES:</b>	<b>EVITAR:</b>
• <b>ROPA DE TRABAJO</b>	CON ENVOLTURA PARA LA CABEZA Y MANGAS	LIMPIA	UTILIZAR EN CASA
• <b>GUANTES</b>	DE HULE	LAVARLOS CUIDADOSAMENTE EN DIRECCION DEL AGUA, ANTES DE REMOVERLOS	UTILIZARLOS SI ESTAN CONTAMINADOS EN EL INTERIOR
• <b>ZAPATOS</b>	DE GOMA	LIMPIOS	UTILIZARLOS FUERA DEL AREA DE TRABAJO
• <b>PROTECCION PARA LOS OJOS</b>	LENTEs	LIMPIOS	UTILIZARLOS FUERA DEL AREA DE TRABAJO
• <b>RESPIRADORES</b>	PARA VAPORES ORGANICOS, CON UN PREFILTRO	CAMBIAR EL CARTUCHO DEL FILTRO, ANTES DE UTILIZARLO	EMPLEAR ALGUNO, QUE NO ESTE APROBADO POR LA "NIOsh"
• <b>MANOS</b>	-----	LAVARLAS CUIDADOSAMENTE ANTES DE COMER, BEBER O FUMAR	NO UTILIZAR PROTECCION
• <b>BAÑO</b>	-----	AL FINALIZAR EL TRABAJO DIARIO	REALIZARLO FUERA DEL AREA DE TRABAJO
• <b>ALIMENTOS</b>	COMIDA, DULCES, BEBIDA, TABACO	CONSUMIRLOS FUERA DEL AREA DE TRABAJO	LLEVARLOS Y ALMACENARLOS EN EL AREA DE TRABAJO
• <b>DERRAMES DE ACRILAMIDA</b>	SOLIDOS O LIQUIDOS	TENER PRECAUCION	- TARDARSE EN LA REMOCION DE LOS MISMOS - AUMENTAR EL AREA DEL LIQUIDO O SOLIDO ESPARCIDO

TABLA 1.3 REGLAS DE SEGURIDAD EN EL MANEJO INDUSTRIAL DE ACRILAMIDA SOLIDA Y EN SOLUCION.

## CONTINUACION

	<i>CARACTERISTICAS:</i>	<i>OBLIGACIONES:</i>	<i>EVITAR:</i>
* <i>DESCON - TAMINACION DEL AREA DE TRABAJO</i>	POR TRATAMIENTOS QUIMICOS	UNA VEZ POR SEMANA	TRABAJAR EN UN AREA SU- CIA O CONTAMINADA CON A- CRILAMIDA
* <i>CONTENE- DORES VA- CIOS</i>	-----	GUARDARLOS EN LUGARES PROTEGIDOS, PARA POS- TERIORMENTE DESTRUIR- LOS POR INCINERACION O EN TIERRAS REHABILITA- DAS	REUTILIZARLOS

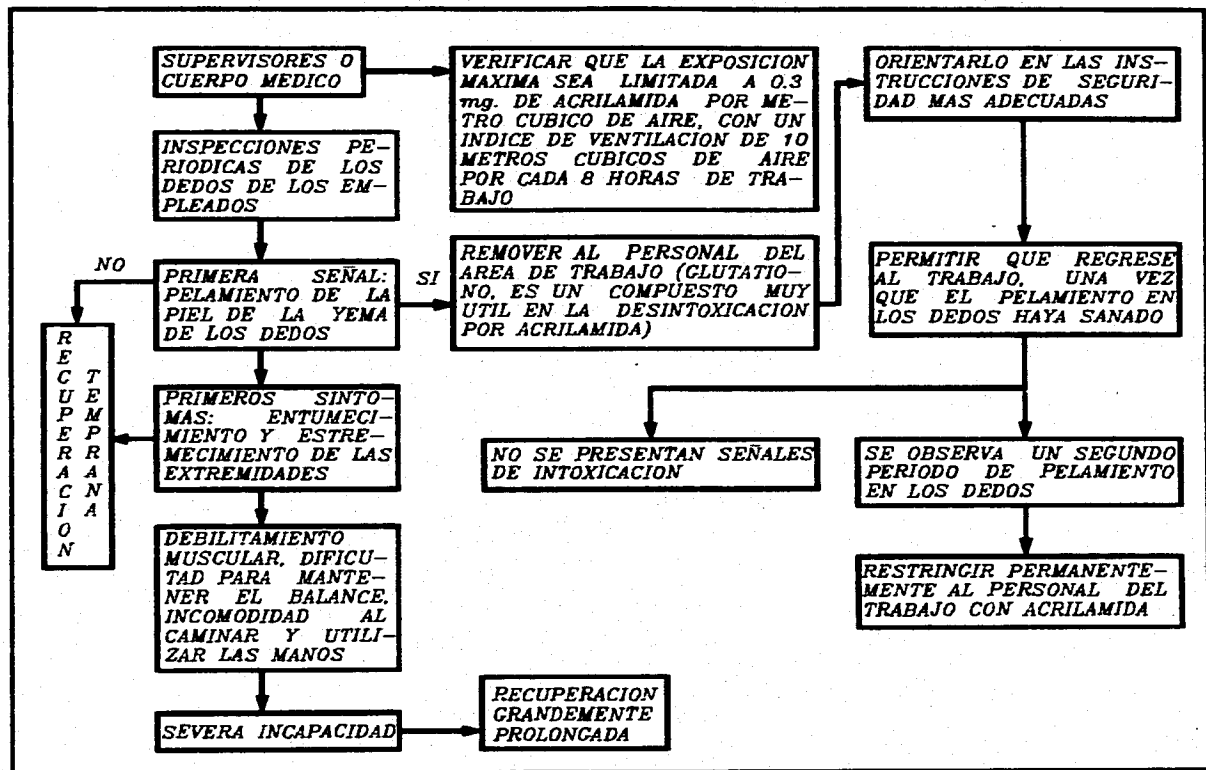


TABLA 1.4 CUADRO TOXICOLOGICO DE LA ACRILAMIDA.

potencial de contacto, es reducido a operaciones de mantenimiento y reparación, conexión y desconexión en una planta de proceso (y si hubiese un mínimo contacto, guantes de hule y lentes son la misma protección del personal).

Haciendo referencia, a los problemas de contaminación en la actualidad, la acrilamida es rápidamente degradada por microorganismos; debido a esto, y a la alta solubilidad que presenta dicho compuesto en el agua, bioconcentraciones de acrilamida son poco probables.

Para eliminar grandes cantidades de acrilamida, (en solución) se debe tener la precaución de convertirlas, por polimerización iniciada redox, o por adición de agentes de quelación y exceso de sulfito de sodio; a su vez, pequeñas cantidades pueden ser destruidas por paso, a través de una planta de tratamiento de coacclas; mientras que desperdicios sólidos, deberán ser enterrados o incinerados.

### **1.2.6 ALMACENAMIENTO.**

La acrilamida, es un compuesto químico, que requiere de una serie de instrucciones durante su manipulación, y almacenamiento. Algunas medidas de éste tipo son enunciadas en la Tabla 1.5.

No obstante las ventajas que presenta la acrilamida en solución, es esencial que todo personal, esté consciente que ésta, es la forma más reactiva comparada con la sólida; por ello, soluciones de acrilamida almacenadas en carros tanques, tanques de almacenamiento, etc., requieren de un equipo especial, de un tratamiento y manejo adecuado, así como un monitoreo constante, para evitar una polimerización accidental.

	<i>ACRILAMIDA SOLIDA</i>	<i>ACRILAMIDA EN SOLUCION:</i>
<i>AREA DE ALMACENAMIENTO:</i>	LIMPIA Y SECA	LIMPIA Y SECA
<i>TEMPERATURA DE ALMACENAMIENTO (°C):</i>	10-25	15.5-38
<i>TEMPERATURA DE ALMACENAMIENTO MAXIMA (°C):</i>	50	49
<i>INHIBIDOR:</i>	-----	25-30 p.p.m. DE ION CU-PRICO Y OXIGENO
<i>TIEMPO DE ALMACENAMIENTO PERMITIDO:</i>	-----	MENOR A 3 MESES
<i>EMPAQUETAMIENTO:</i>	BOLSAS O TAMBORES REVESTIDOS DE POLIETILENO	<ul style="list-style-type: none"> <li>- CILINDROS DE ACERO CON INSERCIONES DE POLIETILENO, PARA 19 O 208 L.</li> <li>- CAMIONES TANQUE DE ACERO INOXIDABLE, CARRO TANQUE REVESTIDO</li> <li>- MUESTRAS DE VARIOS TAMAÑOS, SON GUARDADAS EN CRISTAL, CON DOBLE EMBALAJE</li> </ul>
<i>POLIMERIZACION:</i>	VIOLENTA, CON AGENTES DE OXIDACION	RAPIDA, CON AGENTES DE OXIDACION Y REDUCCION

TABLA 1.5 ADVERTENCIAS PARA MANTENER LA ESTABILIDAD DE LA ACRILAMIDA, EN FORMA SOLIDA Y EN SOLUCION.

**CAPITULO II:**

**EXPERIMENTACION**

## **2.1 DESCRIPCION DEL EQUIPO Y MATERIAL UTILIZADO.**

### **2.1.1 REACTIVOS.**

**A 25 °C y 0.77110 atmósferas.**

#### **\* SOLIDOS:**

**- Acrilamida ( $C_3H_5NO$ ).**

**Marca: Merck-Schuchardt.**

**- Clorhidrato de hidroxilamina ( $NH_2OH \cdot HCl$ ).**

**Marca: J. T. Baker.**

**- Metavanadato de amonio ( $NH_4VO_3$ ).**

**Marca: J. T. Baker.**

**- Sulfato cúprico ( $CuSO_4$ ).**

**Marca: Laboratorios Laitz.**

**- Tartrato de sodio y potasio ( $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4 H_2O$ ).**

**Marca: Mallinckrodt.**

**- Hidróxido de sodio ( $NaOH$ ).**

**Marca: Mallinckrodt.**

#### **\* LIQUIDOS:**



- Acrilonitrilo ( $C_3H_3N$ ).

Marca: Merck-Schuchardt.

- Agua desionizada.

### **2.1.2 MATERIAL.**

#### **\* VIDRIO:**

- Probeta 10 ml.

- Probeta 5 ml.

- Vasos de precipitado 50 ml.

- Vasos de precipitado 100 ml.

- Vidrio de reloj.

- Tubos de ensaye.

- Matraz de 3 bocas de 1 L.

- Microinyector de 10 microlitros (Hamilton).

- Matraz Erlen Meyer 250 ml.

- Frascos con tapa (los necesarios).

#### **\* DIVERSOS:**

- Mangueras.

- Mortero.

- Jeringas de plástico.
- Séptums.
- Tapones.
- Espátula.
- Papel filtro no. 2, 4, 5 (Whatman).
- Balanza analítica (Ohaus).
- Báscula (Sartorius).

### **2.1.3 DESCRIPCION DEL EQUIPO.**

#### **A) Equipo de reacción.**

- Elevador mecánico (Labcraft).
- Mantilla de calentamiento (Parr, 115 volts. máx., 400 watts).
- Reactor (Parr Instrument Company, 300 ml., modelo 4561, acero inoxidable) con accesorios:
  - Propela.
  - Manómetro (Matheson).
  - Agitador mecánico con sello magnético.
  - Termopar.
  - Válvulas (alimentación, descarga, toma de muestra).

- Vasija de plástico con hielo.

- Panel de control (Parr, 115 volts., 15 amps.; programar temperatura, control de temperatura, rapidéz de agitación, etc.).

**Servicios auxiliares:**

- Electricidad.

- Hielo.

- Agua de enfriamiento.

- Nitrógeno (Linde, Grado UAP, 99.99 %).

**B) Análisis de muestras.**

- Rotámetros para  $H_2$  (g),  $O_2$  (g), (Porter Instrument Company).

- Reguladores de presión para  $H_2$  (g),  $O_2$  (g),  $N_2$  (g), (Linde).

- Cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama (Gow-Mac Instrument Co., modelo 750 P).

- Columna: 5 % de SE-30 sobre Chromosorb, W-HP, 80-100; longitud 1.8 m, diámetro de 1/8 de pulgada, acero inoxidable.

- Puerto de inyección.

- Flujo de nitrógeno: 35 lb/plg<sup>2</sup>.

- Temperatura del horno: 150 °C.

- Temperatura de la columna: 170 °C.
- Temperatura del inyector: 170 °C.
- Integrador (Hewlett Packard, modelo HP 3394).
- Cromatograma.
- Regulador eléctrico (Tripp Lite, modelo LC-120).

**Servicios auxiliares:**

- Electricidad.
- Hidrógeno (Linde, Grado UAP, 99.99 %).
- Oxígeno (Linde, Grado seco).
- Nitrógeno (Linde, Grado UAP, 99.99 %).
- Agua destilada.

***C) Preparacion del catalizador.***

- Parrilla de calentamiento con agitación (Barnstead/Therolyne, modelo 1000).
- Agitador magnético.
- Vasija de metal.
- Termopar.
- Indicador de temperatura.
- Soporte universal.

- Pinzas de 3 dedos.
- Nuez.

**Servicios auxiliares:**

- Electricidad.
- Hidrógeno (Linde, Grado UAP, 99.999%).
- Oxígeno (Linde, Grado seco).
- Nitrógeno (Linde, Grado UAP, 99.99 %).
- Agua desionizada.
- Hielo.
- Sal.

## **2.2 PARAMETROS DE EXPERIMENTACION.**

La preparación del catalizador Cobre/Vanadio, se realizó con una técnica de precipitación, en donde el sulfato de cobre y el metavanadato de amonio como compuestos deseados, coprecipitaron al adicionar clorhidrato de hidroxilamina, bajo condiciones de operación limitadas, y un procedimiento de preparación específico que se detalla en el inciso "a", del punto "2.3.2 SECUENCIA DE OPERACION".

Manteniendo constante a los demás reactivos involucrados en la preparación del catalizador, la sal de cobre y el metavanadato de amonio, fueron modificados a partir de una relación atómica base Cobre/Vanadio: 1/1, como se observa a continuación:

CATALIZADOR Cu / V NOMINAL	1 / 0	1 / 1	1.5 / 1	2 / 1	4 / 1
ATOMOS DE COBRE:	$3.3469 \times 10^{23}$	$3.3469 \times 10^{23}$	$5.0207 \times 10^{23}$	$6.6945 \times 10^{23}$	$1.3389 \times 10^{24}$
ATOMOS DE VANADIO:	-----	$2.8265 \times 10^{23}$	$2.8285 \times 10^{23}$	$2.8265 \times 10^{23}$	$2.8265 \times 10^{23}$

CATALIZADOR Cu / V NOMINAL	6 / 1	1 / 1.5	1 / 2	1 / 4	1 / 6
ATOMOS DE COBRE:	$2.0083 \times 10^{24}$	$3.3469 \times 10^{23}$	$3.3469 \times 10^{23}$	$3.3469 \times 10^{23}$	$3.3469 \times 10^{23}$
ATOMOS DE VANADIO:	$2.8265 \times 10^{23}$	$4.2395 \times 10^{23}$	$5.6531 \times 10^{23}$	$1.1308 \times 10^{24}$	$1.6958 \times 10^{24}$

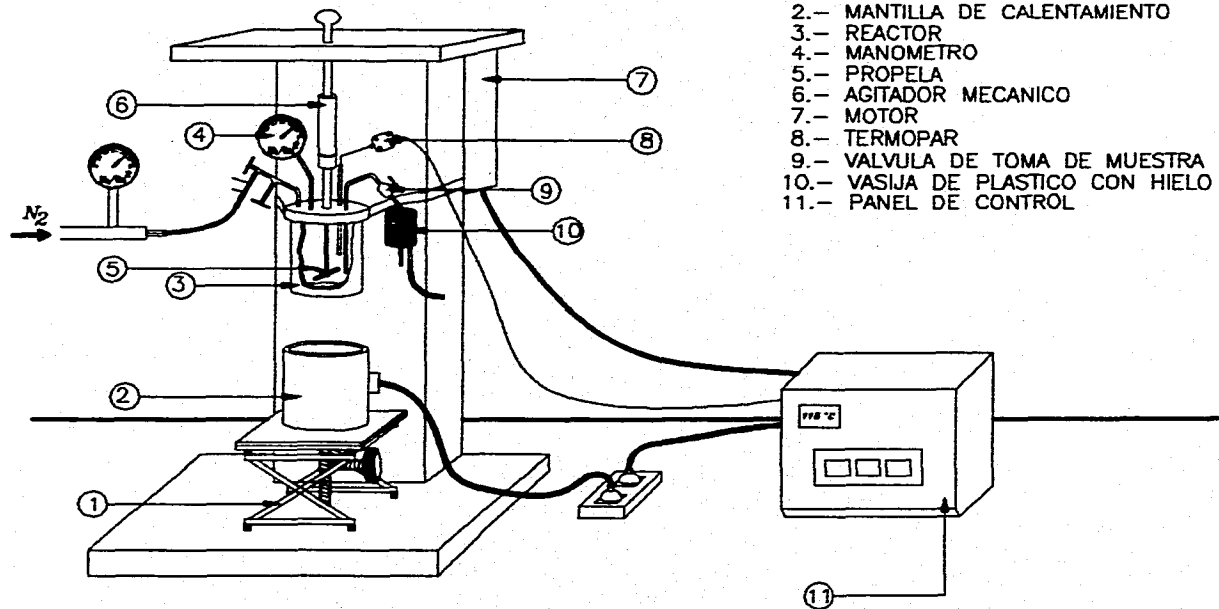
De lo anterior, se observa que 9 catalizadores másicos, y sólidos fueron preparados bajo un procedimiento similar, que permite controlar factores específicos en cada uno de ellos, como son el área superficial, el tamaño del poro, el tamaño de la partícula, etc.

Algunas de estas propiedades físicas, como el área superficial de  $2.5 \text{ m}^2$  (método BET), diámetro de la partícula de 50-60 micras (dispersión de luz), fueron determinadas para este catalizador (Ver apéndice 2).

## 2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

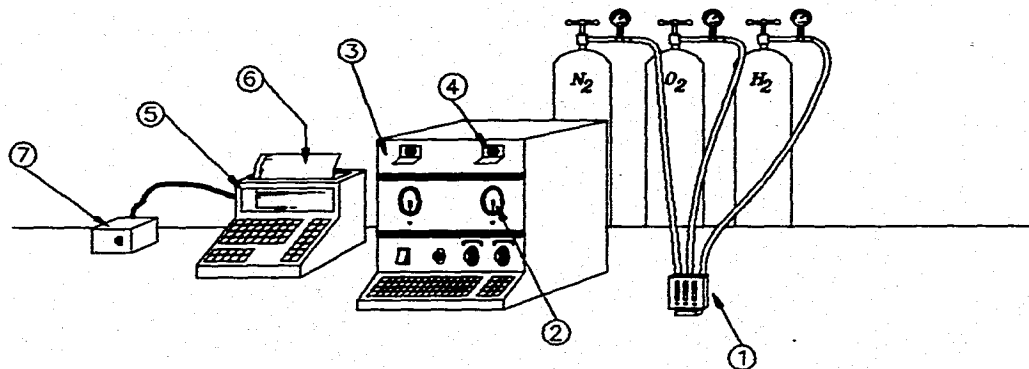
### 2.3.1 MONTAJE DEL EQUIPO.

**FIG. 2.1. EQUIPO DE REACCION**



**FIG.2.2 ANALISIS DE MUESTRAS**

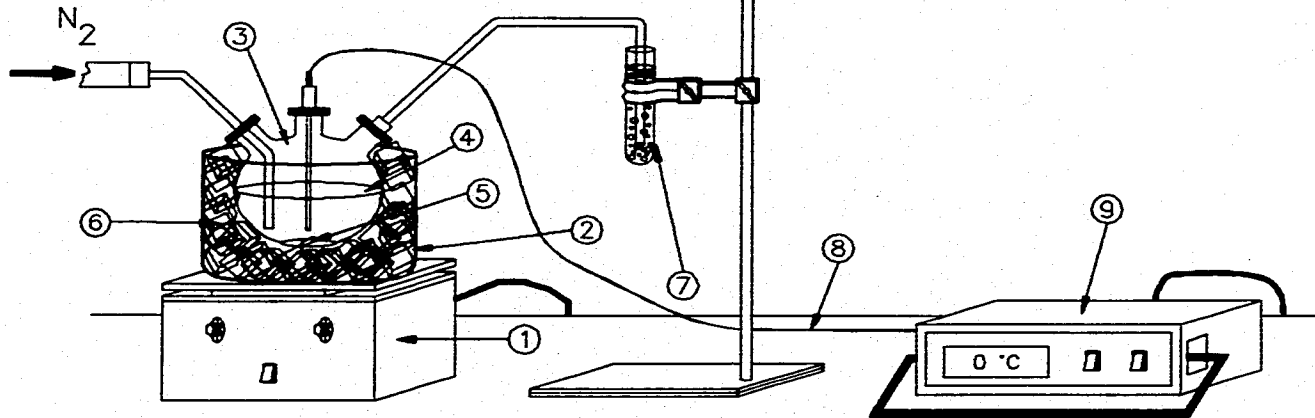
- 1.- ROTAMETROS
- 2.- REGULADORES DE PRESION
- 3.- CROMATOGRAFO DE GASES
- 4.- PUERTO DE INYECCION
- 5.- INTEGRADOR
- 6.- CROMATOGRAMA
- 7.- REGULADOR ELECTRICO





**FIG. 2.3 PREPARACION DEL CATALIZADOR**

- 1.- PARRILLA DE CALENTAMIENTO CON AGITACION
- 2.- VASIJA
- 3.- MATRAZ DE TRES BOCAS
- 4.- CATALIZADOR
- 5.- AGITADOR MAGNETICO
- 6.- HIELO
- 7.- AGUA
- 8.- TERMOPAR
- 9.- INDICADOR DE TEMPERATURA



### **2.3.2 SECUENCIA DE OPERACION.**

#### **A) PREPARACION DEL CATALIZADOR.**

Se vierte en un matr az de 3 bocas, agua desionizada como primer reactivo. Despu es, ésta es agitada y deareada, junto con los reactivos que se sigan adicionando, en todo el intervalo de tiempo, que involucre, la preparación del catalizador.

Tartrato de sodio y potasio, metavanadato de amonio, sulfato c prico e hidroxilamina, son adicionados y mezclados bajo éste orden (debe esperarse a que cada compuesto, se disuelva por completo antes de adicionar el siguiente). Para disminuir el tiempo que toma lugar éste último paso, se puede optar por realizar la adición de estos reactivos a temperatura ambiente o con ligero calentamiento.

Finalmente, el precipitado obtenido es filtrado, y lavado posteriormente, teniendo la precaución de que no entre en contacto con el aire.

Una vez que el agua de desecho es clara, el sólido retenido en el filtro (catalizador), es empleado de forma inmediata, en el procedimiento experimental.

#### **B) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**

100 g. de una solución al 7 % peso de acrilonitrilo en agua, seguido de 7 g. de catalizador (base húmeda) preparado y 0.003 g. de fenotiaccina, son adicionados en el interior de un reactor. Despu es, éste se cierra, y se purga su volúmen interno con  $N_2$  (g), por 3 ocasiones. Finalmente, se retira el gas, y se procede a verificar que todas las válvulas se encuentren cerradas, para proceder a la agitación y calentamiento de la mezcla de reacción, hasta una temperatura de 115  C, repitiendo ésta operación cada 10 minutos, durante 5 veces, y posteriormente a cada 30 minutos, durante 2 ocasiones.

Una vez que la última muestra es obtenida, se deja enfriar el reactor para posteriormente desmontarlo, mientras que cada

muestra, conforme fué tomada, es introducida en un vaso de precipitado con agua a temperatura ambiente, para ser posteriormente analizada.

### 2.3.3 METODO DE ANALISIS.

Agua y acrilonitrilo como reactivos, así como acrilamida, etilencianohidrina y poli(acrilamida) como productos, en conjunto constituyen los compuestos químicos de interés, en la hidratación catalítica del acrilonitrilo. La identificación y cuantificación de cada uno de ellos, (a excepción de poli(acrilamida) y agua) es realizada a través de la "CROMATOGRAFIA DE GASES", que es una técnica que presenta fuertes ventajas al emplearla, como son, ahorro de tiempo, empleo de muestras pequeñas, alta sensibilidad, etc.. Esta aplicación, engloba varios elementos útiles en la determinación de cada muestra, como son:

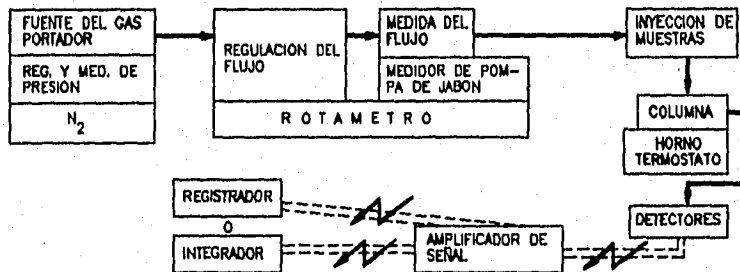


FIG. 2.4 PRINCIPALES ELEMENTOS DE UN CROMATOGRAFO DE GASES.

### 2.3.4 MANEJO DE RESULTADOS.

Cada muestra es analizada y transformada, en unidades de concentración, que permiten manejar los datos de una forma más fácil, en la explicación del fenómeno químico. Para ello se utilizan curvas patrón, que son representaciones gráficas, que a través de un parámetro experimental (Area), permiten determinar la cantidad

de sustancia de interés, presente en una solución (concentración) determinada. Dicho de otra manera, es una gráfica en la que se ve representada, la dependencia entre la variable independiente (área) y la variable dependiente (concentración), de un experimento realizado.

Para elaborar éstas curvas, se pueden seguir los siguientes pasos:

**1. Conocer y manejar una técnica de análisis cuantitativo.**

Por disponibilidad, se recurre al empleo de la cromatografía de gases.

**2. Identificar las sustancias de interés.**

Acrilonitrilo, acrilamida y agua.

**3. Establecer el rango de concentraciones, sobre el que es muy posible, puedan ser manejados los resultados.**

El rango de concentraciones que se maneja, es<sup>a</sup>:

MUESTRA No % P	1	2	3	4	5	6	7
ACRILONITRILO	0.3726	0.6233	0.8228	1.0745	2.0648	2.9965	4.0129
ACRILAMIDA	0.4047	0.6074	0.8948	1.0105	2.0028	4.0098	4.9577
A G U A	99.222	98.769	98.282	97.915	95.932	92.993	91.029

TABLA 2.1 RANGO DE CONCENTRACIONES MANEJADO EN LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DE ACRILAMIDA Y ACRILONITRILO (% P).

**4. Elaboración de las muestras.**

<sup>a</sup> El % peso, fué la unidad de concentración que se utilizó, debido a la facilidad adjunta, a ésta técnica, (a través de su peso) para el manejo de éstas sustancias.

Una vez realizado el paso anterior, y teniendo un número de frascos (previamente etiquetados) equivalentes a la cantidad de muestras, se procede a adicionar, la cantidad establecida (Tabla 2.2) de cada sustancia en cada frasco. Finalmente se cierran, y se agitan, para evitar que se evapore algún componente.

**5. Determinación del área representativa de la cantidad de sustancia, para cada muestra.**

En éste paso, se toma una alícuota de  $0.1 \mu\text{l}$  (microinyector) de una muestra, y se procede a inyectarla a un cromatógrafo, preparado previamente a determinadas condiciones.

Después, un integrador presenta un cromatograma, además de datos relacionados con los compuestos involucrados en esa alícuota; de los cuales, el "Área" es de nuestro interés (caracterizada por un tiempo de retención para cada uno de los componentes en el experimento).

Este paso se realiza, hasta que un número determinado de resultados para dicha muestra, caiga dentro de un margen de error fijado con anterioridad.

**6. Obtención de la curva patrón.**

Conociendo para cada muestra:

**A. El % peso contenido en cada sustancia.**

**B. El área representativa para cada sustancia.**

se procede a graficar en el eje de las abscisas, el % peso, y en las ordenadas el área, como se muestra en la Fig. 2.5.

Como se puede observar, el tratamiento de cada muestra, determina una concentración en % peso, proporcional a la cantidad y composición de cada muestra inyectada. El tratamiento posterior que se da a éstos datos, es ejemplificada en el Apéndice 1, y el análisis de éstos se realiza en el siguiente capítulo.

<b>MUESTRA No</b>							
<b>PESO (g.)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<b>ACRILONITRILO</b>	0.0186	0.0311	0.0411	0.0537	0.1032	0.1498	0.2006
<b>ACRILAMIDA</b>	0.0202	0.0303	0.0447	0.0505	0.1001	0.2004	0.2478
<b>A G U A</b>	4.961	4.9384	4.914	4.895	4.796	4.649	4.551

TABLA 2.2 RANGO DE CONCENTRACIONES MANEJADO EN LAS CURVAS DE CALIBRACION DE ACRILAMIDA Y ACRILONITRILO (PESO).

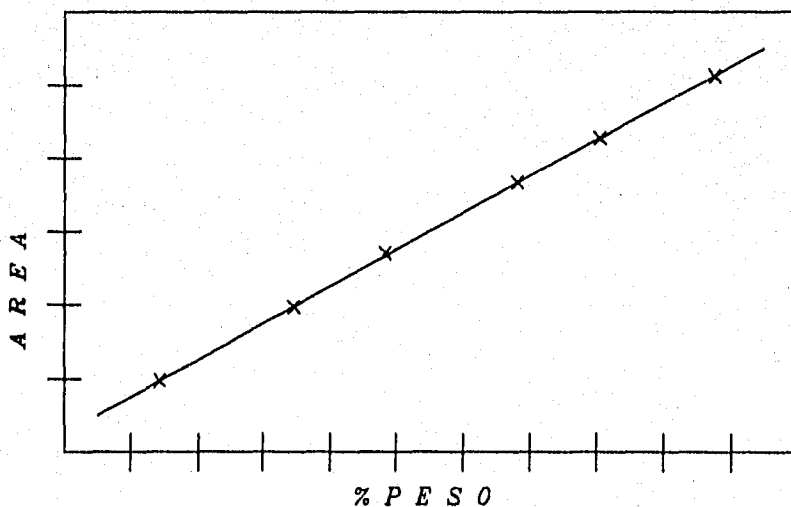


FIG. 2.5 REPRESENTACION GRAFICA DE UNA CURVA PATRON (TIPICA).

**CAPITULO III:**

**ANALISIS DE RESULTADOS**

### **3.1 CONDICIONES OBSERVADAS DURANTE LA REACCIÓN QUÍMICA.**

Cuando la carga del reactor, fué puesta a prueba con cada uno de los catalizadores, se estableció un tiempo de reacción límite de 110 minutos, para controlar la polimerización de la acrilamida, bajo una temperatura de reacción constante de 114 °C; generándose una presión en el interior del reactor de 0 lb/plg<sup>2</sup> al t=0, hasta 26 lb/plg<sup>2</sup> de los 10 a los 50 minutos, y a partir de éste dato, hasta finalizar el tiempo de reacción, éste valor disminuyó lentamente.

Todas las muestras, en donde se llevó a cabo una variación en la cantidad de cobre presente, tomaron un color verde oscuro, y el empleo de una técnica de separación, como la centrifugación, fue necesaria antes de efectuar el análisis de las mismas. Para aquellas muestras, en donde el vanadio fué incrementado, el color de las mismas fue entre verde oscuro con una tonalidad amarillenta, y su análisis fue realizado directamente, sin el empleo de alguna técnica de purificación.

Partiendo de la relación atómica Cu/V: 1/1, la Fig. 3.1 muestra que, conforme se reduce la cantidad de catalizador en la reacción química, se observa lo siguiente:

- La cantidad de acrilonitrilo que reacciona disminuye.
- La selectividad hacia la acrilamida, es muy alta hasta los 80 minutos para 3.9 y 3.5 g. de catalizador, ya que a partir de este tiempo, dicho factor empieza a disminuir; no obstante para 6.6 g. de catalizador, la selectividad hacia el producto anteriormente señalado, es muy alta, y ésta se mantiene constante hasta el final de la reacción.
- La producción de acrilamida, limitada por los factores mencionados, da el valor más alto de éste compuesto para 16 g. de catalizador, disminuyendo su valor en el siguiente orden: 3.9 y 3.5 g. de catalizador.



Cantidad:

☆ 2.5 g.: AN

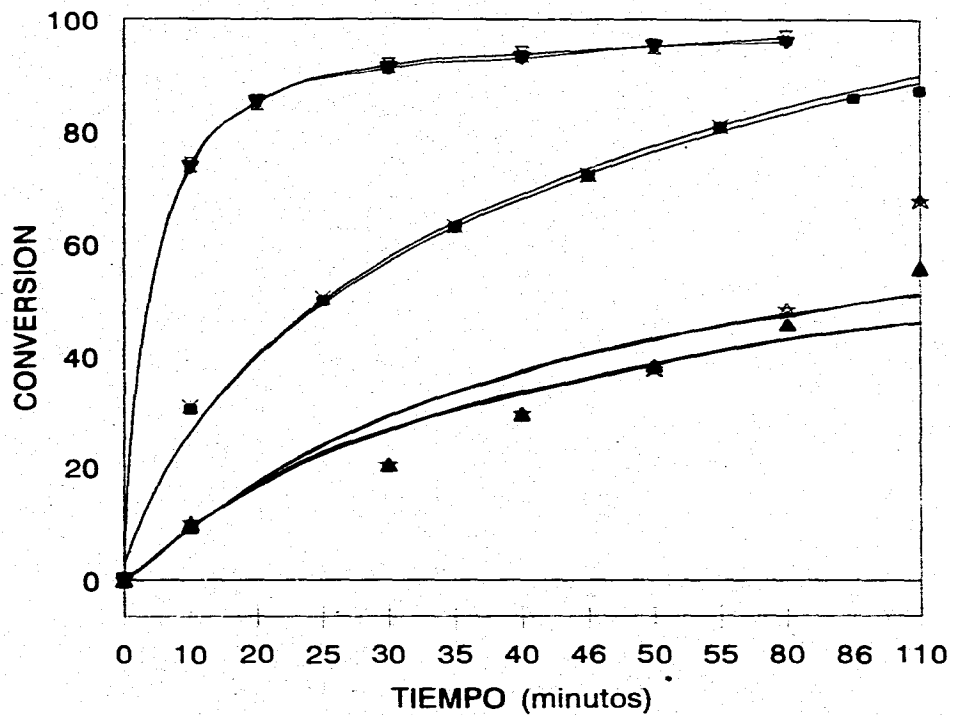
▲ 2.5 g.: AD

× 3.9 g.: AN

■ 3.9 g.: AD

⊘ 16 g.: AN

▼ 16 g.:AD



T= 25 °C, P= 0.7710 atmósferas

FIG. 3.1 VARIACION EN LA CANTIDAD DE CATALIZADOR Cu/V:1/1 EMPLEADO.

### 3.2 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE COBRE Y VANADIO EN LA CONVERSION DEL ACRILONITRILLO.

La carga inicial de Acrilonitrilo (como reactivo cuantificable durante la reacción), experimentó una disminución en su concentración inicial, cuando éste y el agua, fueron puestos en contacto con cada uno de los catalizadores de la Fig. 3.2, a las condiciones de reacción anteriormente señaladas. Todos estos catalizadores, se caracterizaron por poseer un número de átomos de vanadio constante, y una cantidad de átomos de cobre que varió al incrementarse el sulfato de cobre; lo cual propició cambios en las propiedades de cada uno de ellos, que fueron reflejadas por un aumento en el tiempo y la cantidad de agua utilizada en el lavado, en el cambio de la tonalidad del color café a verde oscuro y finalmente negro, y en el incremento del tamaño del poro del papel filtro, conforme la preparación de cada relación atómica fue aumentada en cobre.

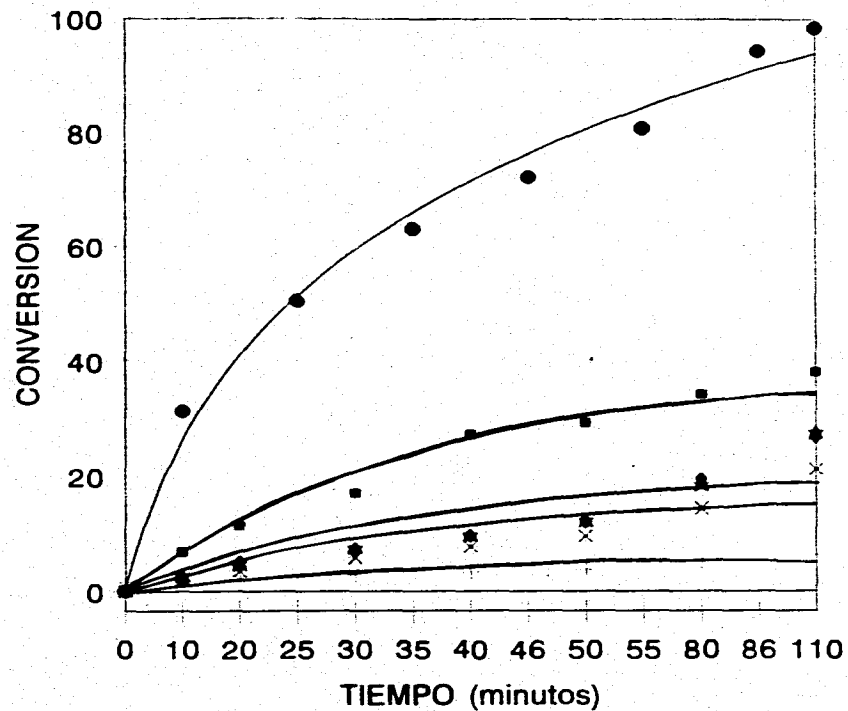
En la misma gráfica se observa, que la variación en la cantidad de cobre presente en cada relación atómica "Cu/V", no fue un aliciente para incrementar la conversión del acrilonitrilo, por lo que se puede considerar la existencia de dos rangos, uno de ellos caracterizado por las relaciones atómicas Cu/V: 1.5/1, 2/1, 4/1, 6/1, que presentaron baja conversión del acrilonitrilo, y otro rango en el cual la relación atómica Cu/V: 1/1, dió la más alta conversión de dicho reactivo. Esto da a entender que a un tiempo determinado, la cantidad de acrilonitrilo que se transformó, disminuyó conforme se aumentó la cantidad de cobre en la relación atómica.

Caso contrario sucede, cuando el incremento de metavanadato de amonio en la relación atómica Cu/V, produce catalizadores, en donde el tiempo y la cantidad de agua se minimizan para lavarlos, la tonalidad en el color café cambia de oscuro a lechoso y finalmente claro, y el tamaño del poro del papel filtro permanece constante para todos ellos.

El aumento de vanadio como se observa en la Fig. 3.3, causa una reacción funcional en el acrilonitrilo hasta la relación Cu/V: 1/2,

RELACION ATOMICA:

- Cu/V:1/0
- Cu/V:1/1
- Cu/V:1.5/1
- ⊗ Cu/V:2/1
- × Cu/V:4/1
- ◆ Cu/V:6/1



T= 25 °C, P= 0.7710 atmósferas

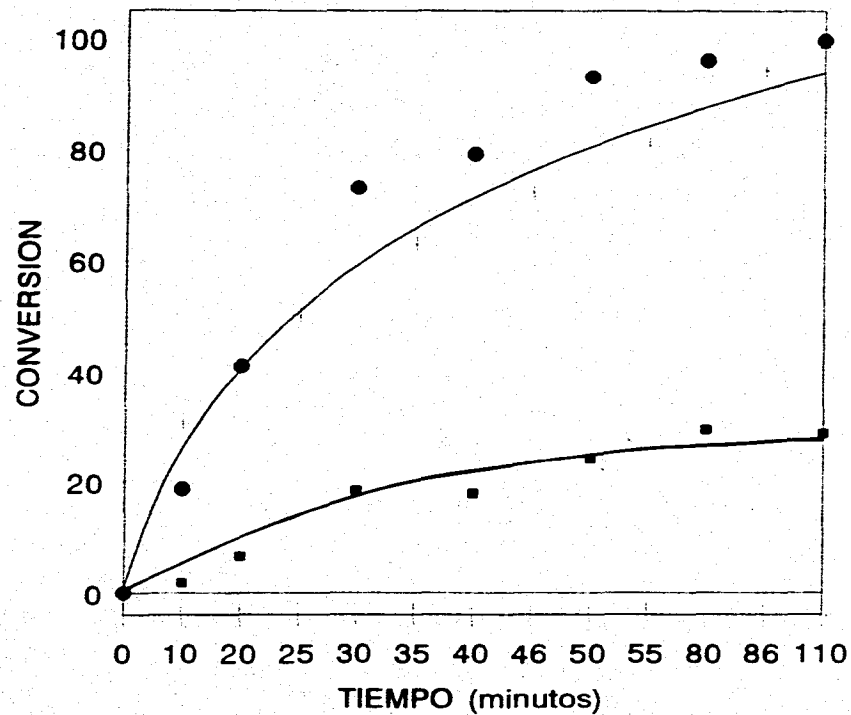
FIG. 3.2 CONVERSION DEL ACRILONITRILO: AUMENTO DE COBRE.

RELACION ATOMICA:

— Cu/V:1/1

● Cu/V:1/1.5

■ Cu/V:1/2



T= 25 °C, P= 0.7710 atmósferas

FIG. 3.3 CONVERSION DEL ACRILONITRILO: AUMENTO DE VANADIO.

fijando con ello un límite, en el cual las relaciones atómicas Cu/V: 1/4, 1/6 presentan la misma cantidad inicial de acrilonitrilo, durante todo el intervalo de reacción. En ésta misma figura, se muestran dos zonas fuertemente limitadas, en donde la más alta conversión, se obtiene para las relaciones atómicas Cu/V: 1/1, 1/1.5, mientras que en la segunda zona la conversión del acrilonitrilo es tan baja, (como se observa en la relación Cu/V: 1/2) que ésta ya no se lleva a cabo, conforme se aumenta la cantidad de vanadio, para las relaciones Cu/V: 1/4, 1/6. Es de especial interés observar, que aunque las relaciones atómicas Cu/V: 1/1, 1/1.5 dan la más alta conversión del acrilonitrilo, a un mismo tiempo existe mayor cantidad de acrilonitrilo convertido, para la relación Cu/V: 1/1.5.

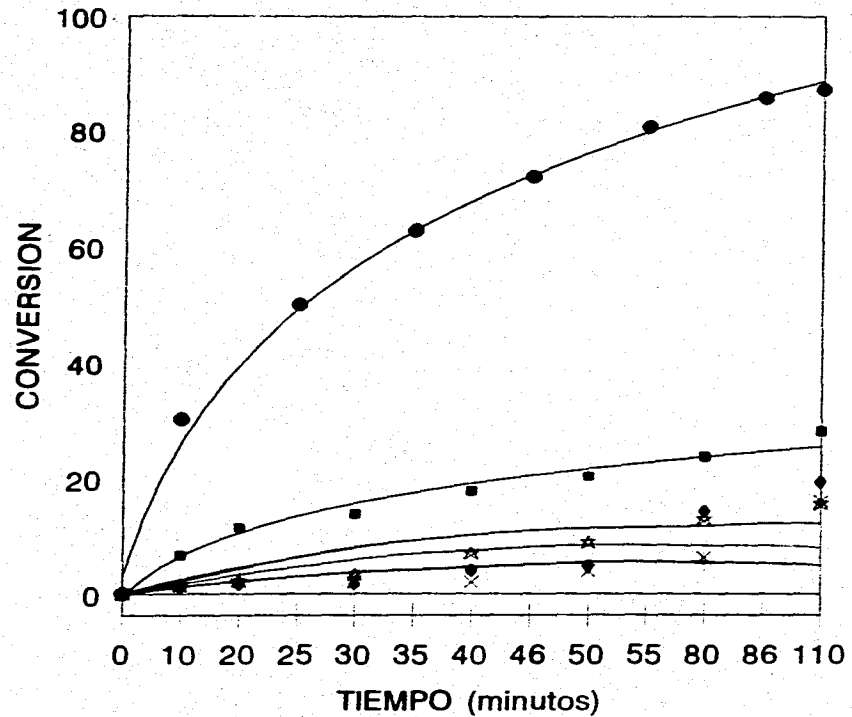
### **3.3 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE COBRE Y VANADIO EN LA PRODUCCION DE ACRILAMIDA.**

La Fig. 3.4 muestra que, en todas las relaciones atómicas implicadas con cobre, se obtuvo siempre acrilamida como producto característico. La cantidad de éste, al finalizar el periodo de reacción a un tiempo específico varió, ya que solamente con la relación atómica Cu/V: 1/1, se obtuvo la más alta producción de este compuesto, mientras que las relaciones Cu/V: 1.5/1, 2/1, y 6/1 dieron una producción baja de acrilamida (formándose a partir de éstas, un rango en el cual la producción de acrilamida es más o menos constante).

Por otra parte, se puede observar en la Fig. 3.5, que solamente en las relaciones atómicas Cu/V: 1/1, 1/1.5 y 1/2 se formó acrilamida; sin embargo ésta no se detectó al emplear la relación Cu/V: 1/4, 1/6, debido a que no se llevó a cabo ninguna reacción química. Esto hace notar que con las relaciones atómicas Cu/V: 1/1, 1/1.5 y 1/2, se obtiene poca cantidad de acrilamida, y ésta tiende a disminuir, conforme se incrementa la relación atómica del vanadio (hasta un grado tal, que no se efectúa ninguna transformación en la carga inicial, para las relaciones Cu/V: 1/4, y 1/6).

RELACION ATOMICA:

- Cu/V:1/0
- Cu/V:1/1
- Cu/V:1.5/1
- ☆ Cu/V:2/1
- × Cu/V:4/1
- Cu/V:6/1



T= 25 °C, P= 0.7710 atmósferas

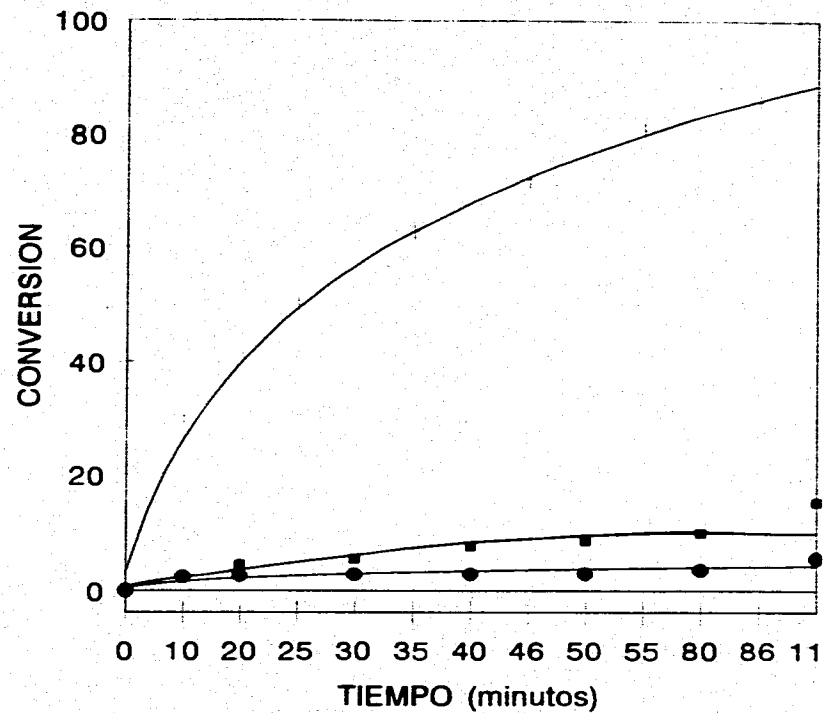
FIG. 3.4 PRODUCCION DE ACRILAMIDA: AUMENTO DE COBRE.

RELACION ATOMICA:

— Cu/V:1/1

● Cu/V:1/1.5

■ Cu/V:1/2



T= 25 °C, P= 0.7710 atmósferas

FIG. 3.5 PRODUCCION DE ACRILAMIDA: AUMENTO DE VANADIO.

### **3.4 SELECTIVIDAD HACIA LA PRODUCCION DE ACRILAMIDA.**

Seleccionando los datos de las relaciones atómicas, que dan la más alta transformación del acrilonitrilo, éstos son presentados respectivamente, junto con la cantidad de producto obtenido en la Fig. 3.6. En ésta figura, se observa que las curvas del acrilonitrilo y de la acrilamida se separan en dos intervalos de tiempo. El primero de ellos desde el comienzo de la reacción, y el segundo, después de un periodo de reacción.

Cuando las curvas anteriormente mencionadas, se encuentran separadas desde el inicio de la reacción, la fabricación de productos, en específico etilencianohidrina, es adyacente a la acrilamida, a partir de la carga inicial; mientras que la poli(acrilamida) como producto, ocasiona la separación de las curvas después de los 55 minutos (esto es, debido a que la acrilamida polimeriza, conforme el tiempo de reacción se incrementa, bajo las mismas condiciones de operación).

Finalmente, en la Fig. 3.7, se muestra la relación atómica Cu/V: 1/1 que dió la más alta transformación del acrilonitrilo, la más alta producción de acrilamida, así como la más directa reacción hacia la acrilamida. Esta relación dió un catalizador, en el que fue necesario emplear, un periodo de tiempo en su preparación relativamente corto, un papel wattman no. 5 durante su limpieza, y aproximadamente 800 ml. de agua durante su lavado.



RELACION ATOMICA:

+ Cu/V:1/1:AN

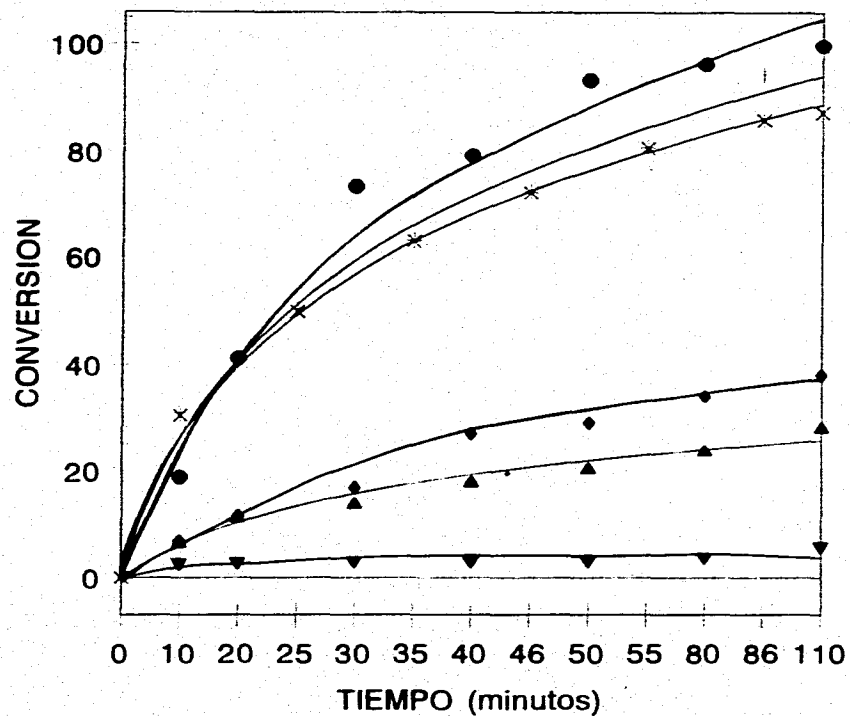
\* Cu/V:1/1:AD

◆ Cu/V:1.5/1:AN

▲ Cu/V:1.5/1:AD

● Cu/V:1/1.5:AN

▼ Cu/V:1/1.5:AD



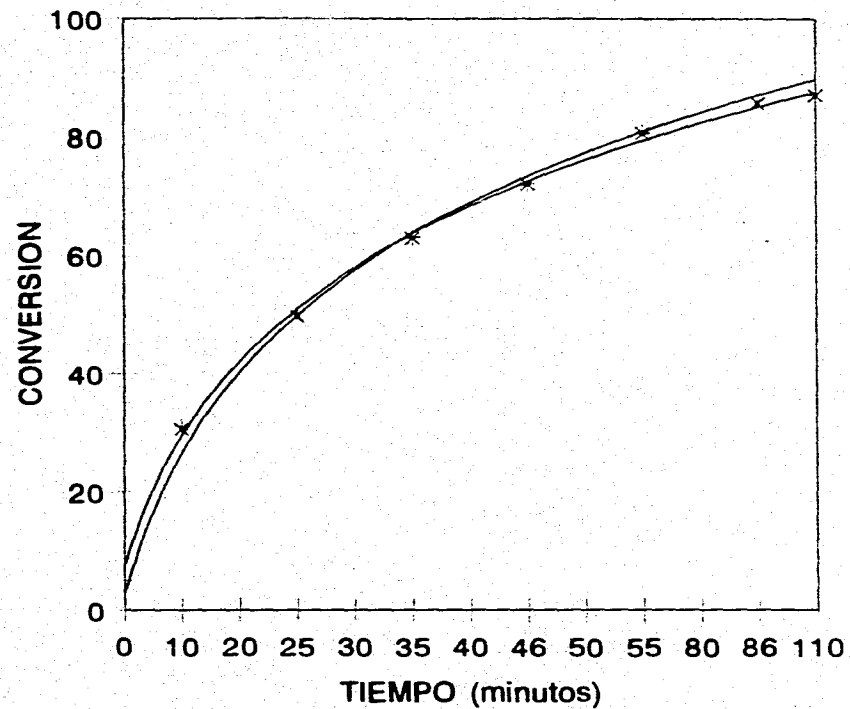
T= 25 °C, P= 0.7710 atmósferas

FIG. 3.6 ALTA TRANSFORMACION DEL ACRILONITRILLO.

RELACION ATOMICA:

+ Cu/V:1/1:AN

\* Cu/V:1/1:AD

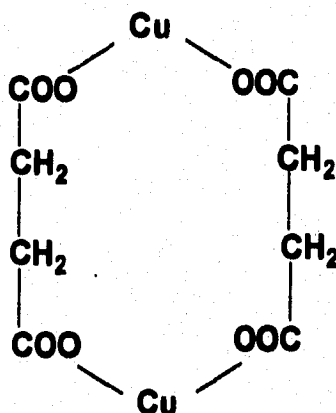


T= 25 °C, P= 0.7710 atmósferas

FIG. 3.7 ALTA PRODUCCION DE ACRILAMIDA.

### 3.5 MECANISMO DE REACCION.

Considerando la secuencia de fabricación del catalizador antes de adicionar hidroxilamina, la composición de éste, puede ser considerada como la siguiente estructura:



en solución acuosa, conteniendo además al ion ortovanadato hidratado  $((VO_2(OH)_4)^{3-} \cdot H_2O)$ .

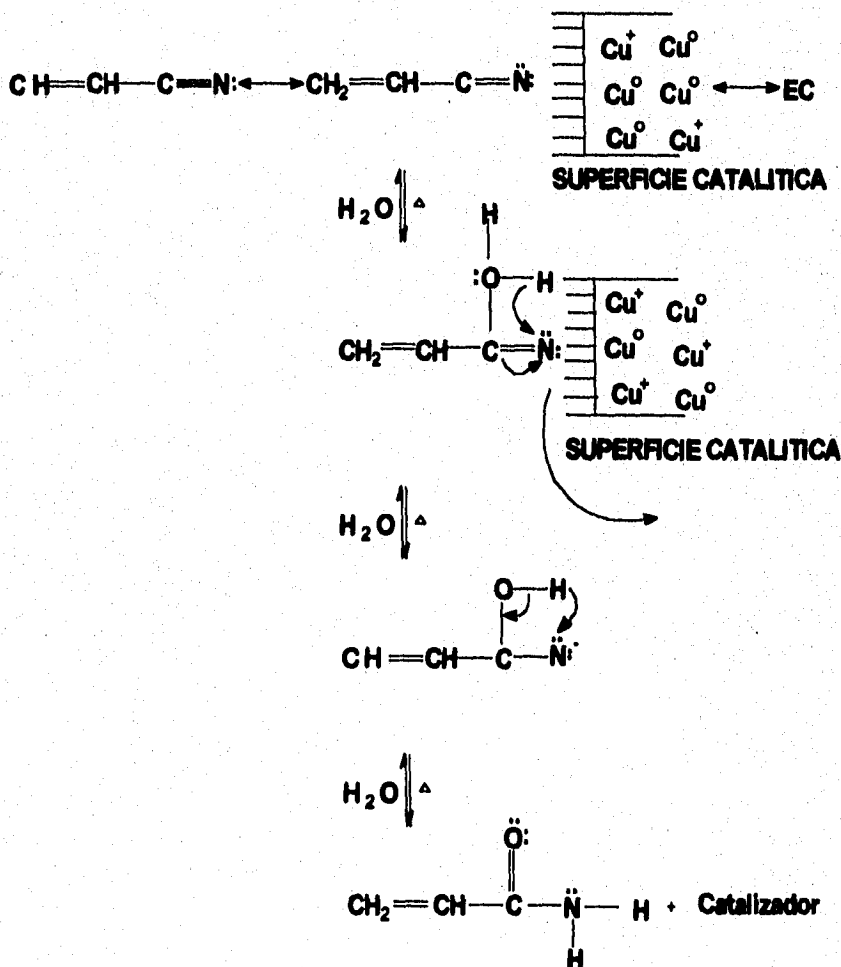
De aquí, la adición subsecuente de clorhidrato de hidroxilamina, cumple con 2 objetivos:

1) La reducción de dichos iones a  $Cu^+$ ,  $V^{4+}$  y  $V^{2+}$ .

2) Separar a los iones metálicos  $Cu^+$  enlazados al tartrato, por precipitación, con lo cual queda un precipitado, a base de  $Cu^+$ ,  $(V(H_2O)_6)^{2+}$  y  $(VO(H_2O)_5)^{2+}$ . El ion  $(VO(H_2O)_5)^{2+}$ , reduce nuevamente al  $Cu^+$  hasta  $Cu^0$ , por lo que la masa resultante, es un sólido

constituido de  $\text{Cu}^0$ , así como pequeñas cantidades de  $\text{Cu}^+$  y del ion  $(\text{VO}(\text{H}_2\text{O}))^{2+}$ , que puede ser desalojado durante el lavado del catalizador.

Un mecanismo tentativo de la actividad del catalizador Cu/V se propone como sigue:



**CAPITULO IV:**  
**ASPECTOS ECONOMICOS**

## **4.1 ASPECTOS ECONOMICOS.**

A partir de cloruro de acrilóilo y amoniaco como reactivos, en 1893 Moureu obtiene por primera vez acrilamida, y por deshidratación de ésta acrilonitrilo. El acrilonitrilo es un compuesto muy versátil, y fue prácticamente desconocido hasta poco antes de la Segunda Guerra Mundial. La producción de este compuesto en los Estados Unidos empezó en 1940, y tenía como objetivo principal, el satisfacer la demanda de productos en la guerra.

Posteriormente al extenderse el uso del acrilonitrilo, varios procesos industriales en especial fibras acrílicas, demandaron su disponibilidad comercial, por lo que en 1950, se instala la primera planta para la producción del mismo, con una capacidad inicial de 35 millones de libras favoreciendo de ésta manera, la disponibilidad comercial del acrilonitrilo. Este hecho permitió identificar, las ventajas obtenidas, al emplear polímeros de acrilamida en la industria del papel, azúcar, minería, tratamiento de aguas residuales, etc. A partir de ésta fecha, en 1954 la compañía "American Cyanamid", realizó la producción comercial de acrilamida por primera vez, utilizando el proceso de ácido sulfúrico.

La acrilamida es producida en Estados Unidos, Europa (Reino Unido, Francia, Holanda), Japón, Medio Oriente y América Latina.

Hasta 1976, la forma sólida de éste monómero, provenía de plantas que empleaban el proceso de ácido sulfúrico, y la forma líquida, de plantas con ruta catalítica; sin embargo, un exceso en la producción de acrilamida a nivel mundial, permitió que varios productores optaran, por la nueva ruta catalítica para la producción de soluciones acuosas (50 % peso), y de manera opcional la forma sólida, (para usos específicos) de la acrilamida.

La capacidad total de acrilamida en 1991 (toneladas métricas):

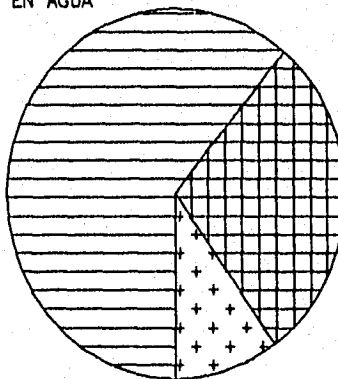
<b>PRINCIPALES PRODUCTORES EN:</b>	<b>PRODUCCION EN 1990 (Toneladas métricas)</b>
<b>ESTADOS UNIDOS:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dow Chemical U.S.A (líquida)</li> <li>- Compañía American Cyanamid (sólida y líquida)</li> <li>- Compañía Química Nalco (líquida)</li> </ul>	40816
<b>EUROPA:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Compañía American Cyanamid (sólida)</li> <li>- Dow Chemical Europea (líquida)</li> <li>- Colalides Allied (líquida)</li> </ul>	La producción oficial no está disponible
<b>JAPON:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Compañía Industrial Química Mitsui (líquida)</li> <li>- Químicos Mitsui Toatsu (líquida)</li> <li>- Compañía Química Sumitomo (sólida)</li> <li>- Compañía Industrial Química Nitto (sólida)</li> </ul>	60000
<b>MEDIO ORIENTE:</b>  <p>U.R.S.S. : Probablemente, la producción se efectúa utilizando el método de ácido sulfúrico.</p>	<div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 40px; margin-left: 10px;"></div> <p>→ Muy pequeña, comparada con los anteriores</p>
<b>AMERICA LATINA:</b>  <b>Brasil:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Adesol Productos Químicos (líquida)</li> <li>- Nalco Productos Químicos (líquida)</li> </ul> <b>México:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Nalcamex S.A. (líquida)</li> </ul>	<p>Mayor a 24700</p> <p>(1190)</p>

**TABLA 4.1 PRINCIPALES PRODUCTORES DE ACRILAMIDA A NIVEL MUNDIAL, EN 1990.**

	<u>1 9 8 3</u>	<u>1 9 9 1</u>
ESTADOS UNIDOS:	34,000	72,108
EUROPA:	16,000	MAYOR A 71,000
JAPON:	44,000	95,000
<b>T O T A L :</b>	<b>94,000</b>	<b>APROX. 238,108</b>

**aumentó aproximadamente en 2.5 veces más desde 1983, cuando los principales usos a nivel mundial eran:**

A.- MANUFACTURA DE POLIMEROS SOLUBLES EN AGUA



B.- PRODUCCION DE RESINAS TERMICAS, ACRILAMIDAS N-SUSTITUIDAS, MONOMEROS DE MEZCLADO PARA INYECCIONES EN TIERRA

C.- INTERMEDIARIO QUIMICO

FIG. 4.1 PRINCIPALES USOS DE LA ACRILAMIDA A NIVEL MUNDIAL EN 1991.



**Sin embargo, el consumo de éste monómero, depende principalmente de las necesidades de a cubrir en cada zona:**

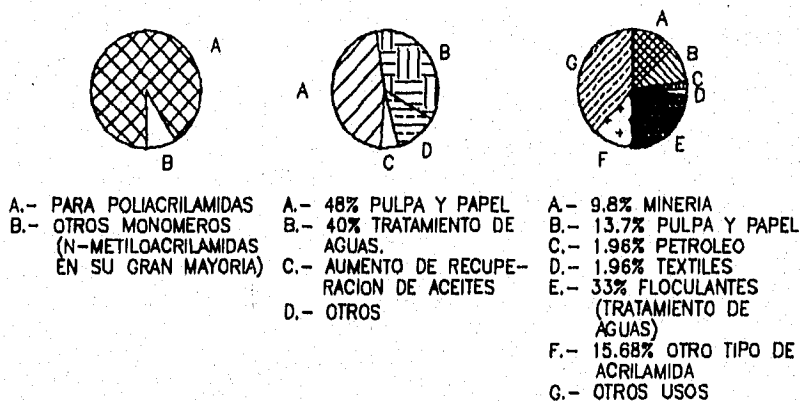


FIG. 4.2 APLICACIONES DE LA ACRILAMIDA EN 1991 DE LOS PRINCIPALES CONSUMIDORES.

**En cuanto a importaciones y exportaciones, en 1990:**

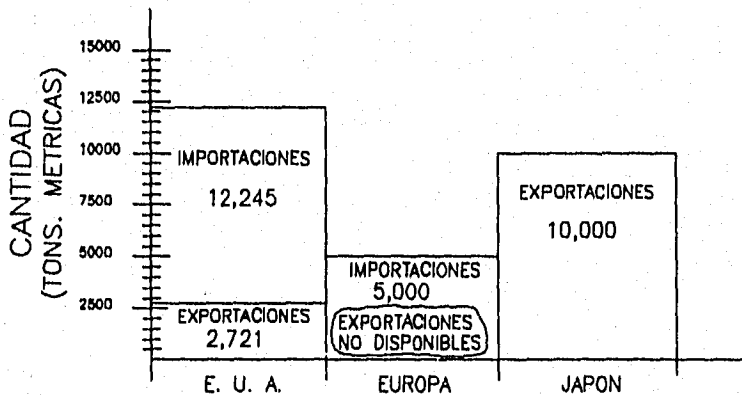


FIG. 4.3 DATOS DE IMP.-EXP. DE 1990 DE LOS PRINCIPALES CONSUMIDORES DE ACRILAMIDA.

El precio actual de la acrilamida, en el mercado abierto de los Estados Unidos es de:

Sólida: U.S. \$ 0.82 por libra.

Solución al 50 % peso: U.S. \$ 0.80 por libra

### MEXICO.

Como el reactivo principal en la producción de acrilamida, es el acrilonitrilo la primera producción de éste fue en:

LOCALIZACION :	COSOLECAQUE, VER.	MORELOS, VER.	TULA, HGO.	SAN MARTIN TEXMELUCAN, PUE.
PLANTA :	ACRILONITRILLO	ACRILONITRILLO	ACRILONITRILLO	ACRILONITRILLO
PRODUCTO :	ACRILONITRILLO	ACRILONITRILLO	ACRILONITRILLO	ACRILONITRILLO
CAPACIDAD NOMINAL: (TON/AÑO)	24,000	50,000	50,000	50,000
AÑO DE OPERACION:	1971	1991	1979	1989

TABLA 4.2 PLANTAS PETROQUIMICAS EN OPERACION. FUENTE :  
"MEMORIAS LABORALES", PEMEX, 1992.

De la tabla anterior, se puede observar, que la capacidad instalada para la producción de acrilonitrilo, tiende a incrementarse, con lo cual las compañías interesadas en procesos que utilizan acrilonitrilo, se ven favorecidos.

Uno de los procesos que utilizan como reactivo al acrilonitrilo, es la manufactura de la acrilamida, que en nuestro país es fabricada por Nalcomex<sup>b</sup>, sin embargo, la demanda de este monómero, no es cubierta de manera completa por esta

<sup>b</sup> "Nalcomex, S. A. De C. V. reportó que a partir de Marzo de 1995, ya no produce acrilamida.

empresa, varios distribuidores de las principales compañías en la producción de acrilamida, se encuentran en México, como son:

**\* Acrilamida en polvo:**

- Charlotte Chemical, Técnicos Argostal.

**\* Acrilamidas:**

- Charlotte Chemical.

- Cyanamid de México.

- Dow Química Mexicana.

- Helm de México.

- Dale Química.

- Química Blantex.

La capacidad instalada para la producción de acrilamida, permaneció constante desde 1989 a 1992. En 1993, este valor fue incrementado en 1.2 veces, con respecto al anterior.

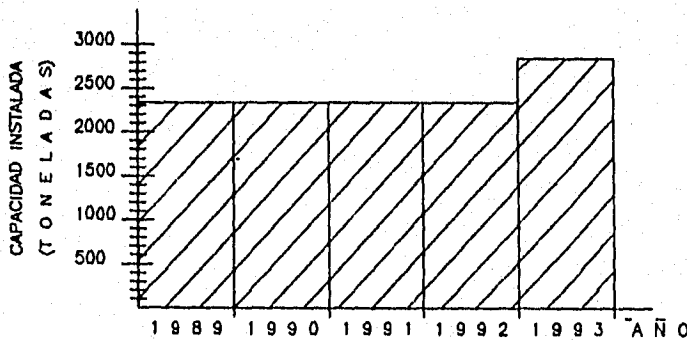


FIG. 4.4 CAPACIDAD INSTALADA PARA LA PROD. DE ACRILAMIDA EN MEXICO.

Con datos reportados por la Secretaría de Minas e Industria Paraestatal, de 1989 a 1990, la producción de acrilamida aumentó en 441 toneladas, sin embargo al disminuir la demanda por éste monómero, la producción de 1991 a 1993 se reduce hasta 717 toneladas, alcanzando un valor semejante a la producción de 1989, con 730 toneladas.

Las exportaciones<sup>c</sup> en éste producto, no son realizadas por nuestro país, mientras que las importaciones permanecen a un nivel constante, durante el periodo comprendido.

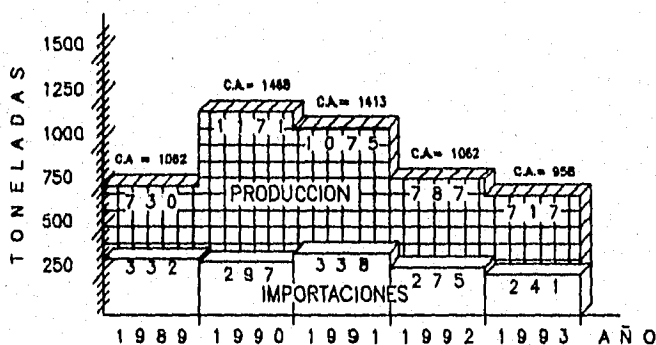


FIG. 4.5 CONSUMO APARENTE DE ACRILAMIDA EN MEXICO POR "SEMIP".

En México, las empresas del sector de resinas, han reportado a la poli(acrilamida) como la resina de mayor demanda, por lo que su capacidad instalada se ha incrementado en los últimos años, no obstante, por causas del mercado, las empresas tienden a reorientar su producción en cada resina, año tras año.

<sup>c</sup> Por el acuerdo comercial del Tratado de Libre Comercio, el arancel para la acrilamida se reducirá en forma equilibrada, durante cinco años, a partir del 1° de enero de 1994, para que el 1° de enero de 1998, éste completamente liberado. "CANACINTRA".

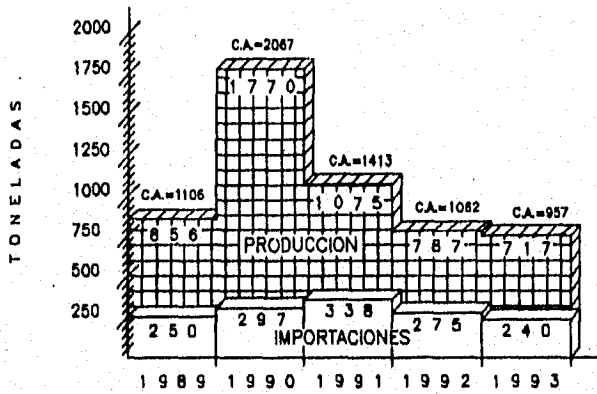


FIG. 4.6 CONSUMO APARENTE DE ACRILAMIDA EN MEXICO POR "CANA-CINTRA",

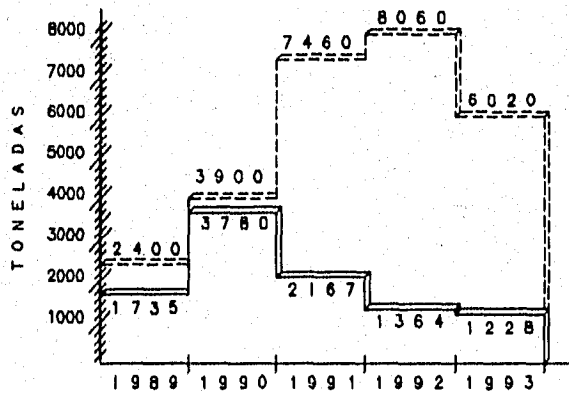


FIG. 4.7 CAPACIDAD INSTALADA (---) Y PRODUCCION (—) DE POLIACRILAMIDA EN MEXICO POR "SEMIP".

**CAPITULO V:**  
**CONCLUSIONES**

## **CONCLUSIONES**

**El catalizador Cu/V, representa una nueva alternativa para la fabricación de acrilamida; presentando ventajas con respecto a catalizadores convencionales, como las siguientes:**

- **Tiempo corto para su preparación.**
- **Manipulación sencilla de las materias primas, así como del propio catalizador.**
- **Materias primas de fabricación nacional.**
- **Costo competitivo.**
- **Su actividad, determinó las siguientes condiciones de operación más favorables:**
  - \* **Temperatura de 115 °C.**
  - \* **Tiempo de reacción de 90 minutos.**
  - \* **300 p.p.m. de fenotiacina, como inhibidor de polimerización.**
  - \* **Emplear 16 % p de catalizador (humedad 50 %), en base a la carga total.**
  - \* **Relación molar inicial AN/H<sub>2</sub>O: 40/60 % p.**
- **Se propone un mecanismo de reacción, en el que participan átomos de vanadio, (metavanadato de amonio) favoreciendo las condiciones de preparación del catalizador, así como, átomos de cobre, induciendo la hidratación selectiva del grupo nitrilo.**
- **La estabilidad del catalizador, se ve favorecida por:**
  - \* **Humectación.**

**\* Trabajo en atmósfera inerte.**

**\* Prolongado periodo de uso ( 42.5 hrs. efectivas).**

**dando a partir de esto, soluciones al 53 % p de acrilamida.**



## **APENDICES**

## **APENDICE 1. CURVAS DE CALIBRACION.**

El conjunto de muestras, recogidas durante la reacción de hidratación de acrilonitrilo para cada catalizador, fueron analizadas, como anteriormente se mencionó, con el empleo de un cromatógrafo de gases; el cual, aportaba para cada una de ellas, un área representativa de la cantidad de acrilonitrilo y acrilamida presente, como se observa en el siguiente ejemplo:

Para  $t = 10$  minutos

$$\text{Area}_{\text{acrilonitrilo}} = 7\,229\,495.1 \quad \text{Area}_{\text{acrilamida}} = 133\,569$$

De aquí, éstos datos fueron transformados con el empleo de las curvas de calibración, en % p:

Para:

$A_{AN} = 7\,229\,495.1$ , se considera a la curva de calibración para alta concentración de acrilonitrilo:

$$x = (y - 483\,030.78) / 579\,140.39, \text{ por lo que } x = \%p_{AN} = 2.56$$

Para:

$A_{AD} = 133\,569$ , se tiene a la curva de calibración para baja concentración de acrilamida:

$$x = (y + 180\,066.77) / 1\,392\,194.1, \text{ por lo que } x = \%p_{AD} = 1.38$$

Los cuales con la aplicación de la siguientes fórmulas, se determinaba el número de moles/g. de catalizador, para cada compuesto a un tiempo específico:

$$\text{moles de acrilonitrilo/g. de catalizador} = (((P_{AN}/100)/\text{g. de cat. base seca}) \times (\text{carga del reactor}/(P.M._{AN} \times \text{g. de cat. base seca})))$$

$$\text{moles de acrilamida/g. de catalizador} = (((P_{AD}/100)/\text{g. de cat. base seca}) \times (\text{carga del reactor}/(P.M._{AD} \times \text{g. de cat. base seca})))$$

**moles de acrilonitrilo/g. de cat. base seca= 0.1254**

**moles de acrilamida/g. de cat. base seca= 0.0017858**

**que permitió finalmente, obtener datos de  $X_{AN}$  y por consiguiente de  $X_{AD}$ :**

**al  $t=0$ ,**

**moles de acrilonitrilo/g. de cat. ase seca= 0.1287**

**$X_{AN}$ = 2.56**

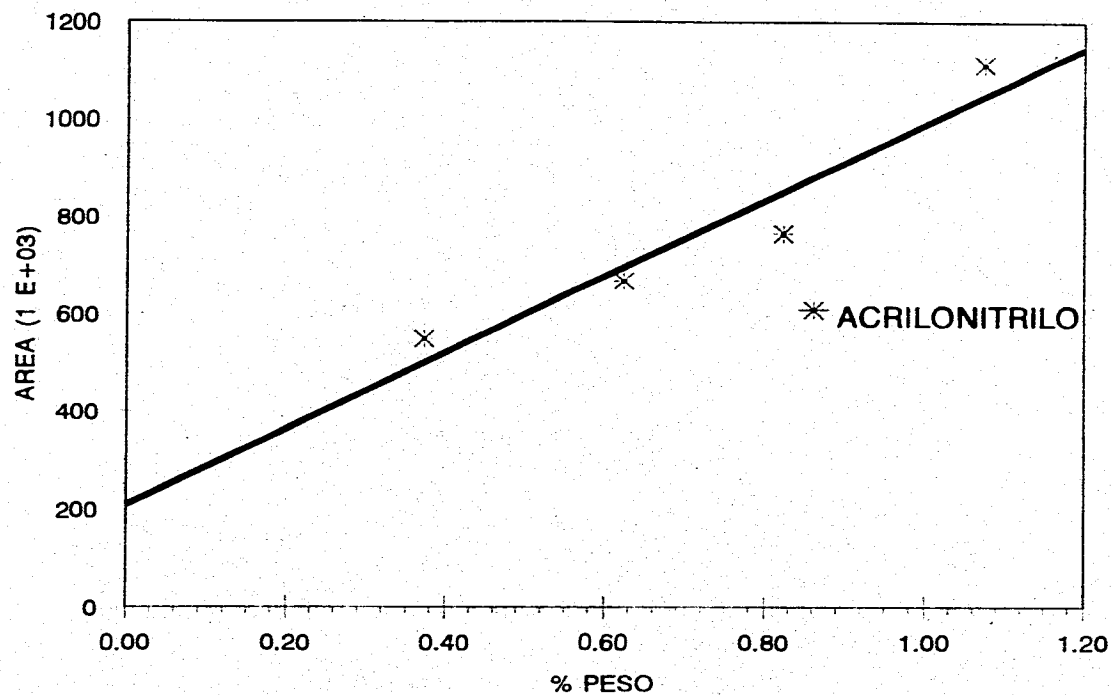
**$X_{AD}$ = 1.38**

**Selectividad= 53.90**

# CURVAS DE CALIBRACION

BAJA CONCENTRACION

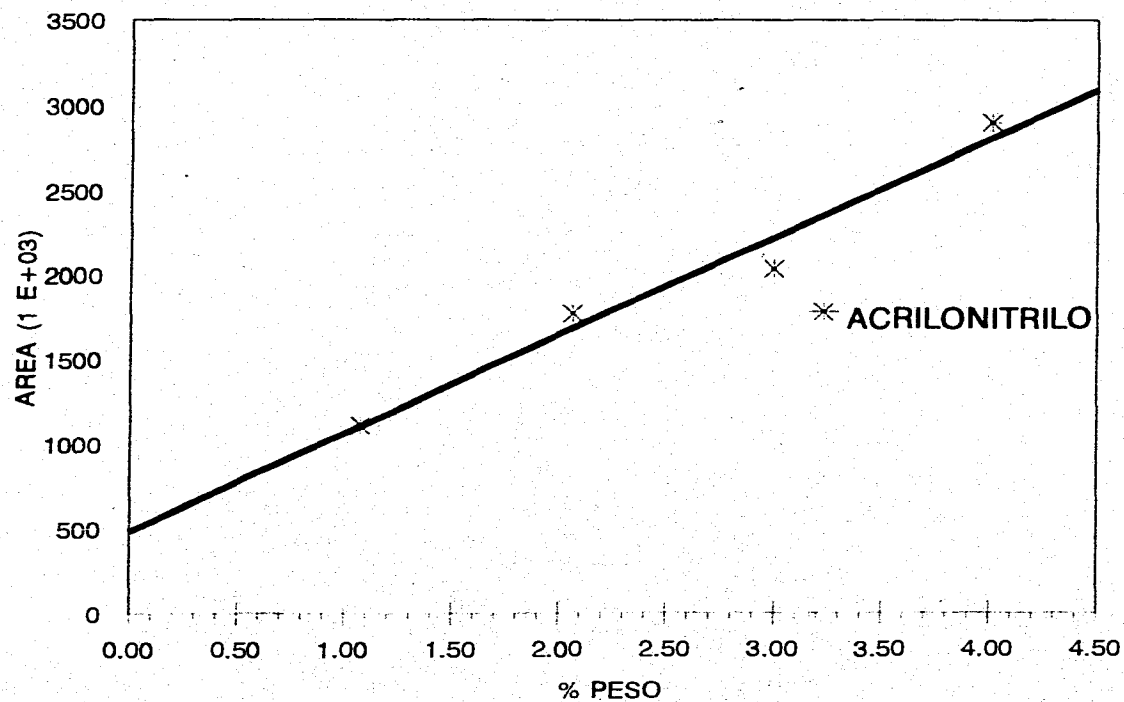
T= 25 °C, P= 0.7710 atmósferas



# CURVAS DE CALIBRACION

ALTA CONCENTRACION

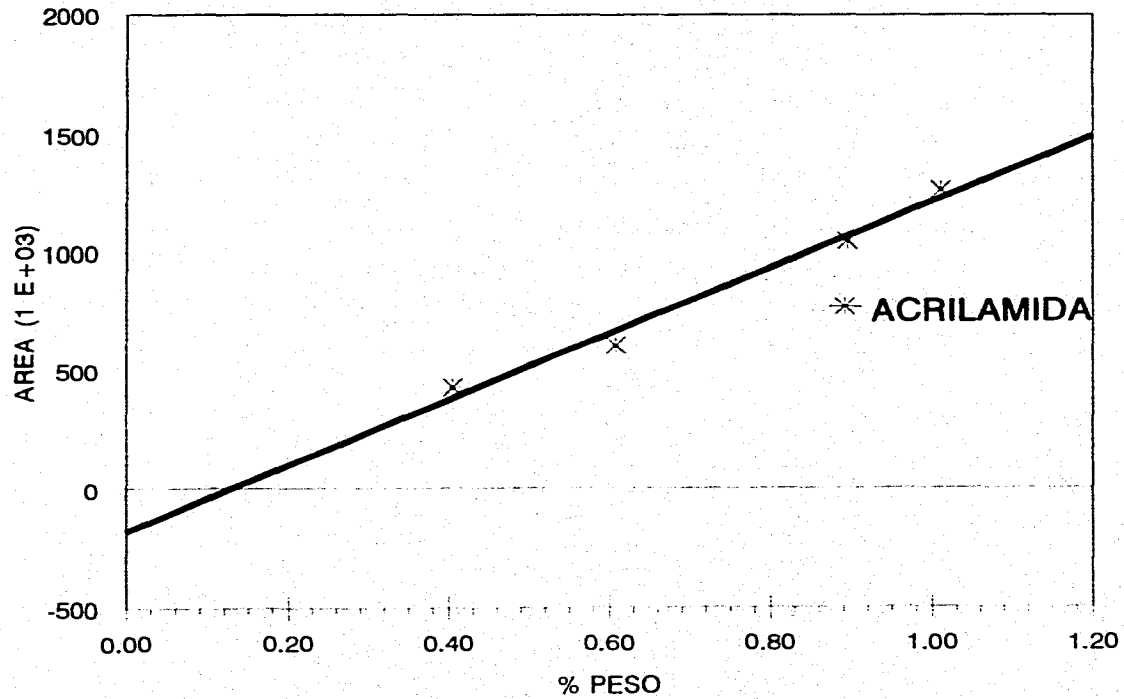
T= 25 °C, P= 0.7710 atmósferas



# CURVAS DE CALIBRACION

BAJA CONCENTRACION

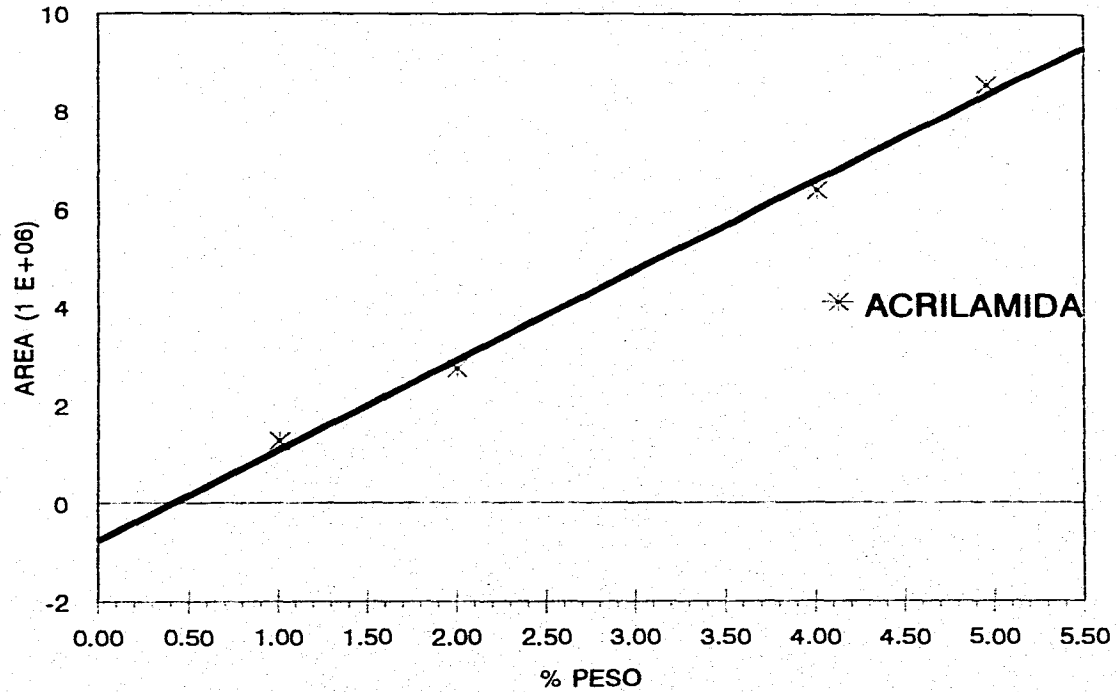
T= 25 °C, P= 0.7710 atmósferas



# CURVAS DE CALIBRACION

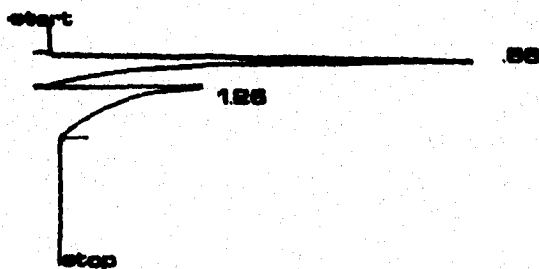
ALTA CONCENTRACION

T= 25 °C, P= 0.7710 atmósferas



## APENDICE 2.

### a) Cromatograma del acrilonitrilo y de la acrilamida.



$t_{\text{retención (an)}} = 0.86$

$t_{\text{retención (ad)}} = 1.26$

### b) Cuantificación de Cobre y Vanadio en el catalizador (p.p.m.).

### c) Determinación del Area Superficial por el método BET y la isoterma de Langmuir de una muestra de 0.1080 g. y 0.1034 g. de un catalizador Cu/V.

### d) Espectro Infrarrojo de una muestra del catalizador Cu/V.

### e) Análisis termogravimétrico.





UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA  
QUIMICA METALURGICA.  
FACULTAD DE QUIMICA.  
U.N.A.M.

ORDEN INTERNA DE SERVICIO  
ANÁLISIS QUÍMICOS

O.I.S. No. \_\_\_\_\_

Solicitud de Servicio No. \_\_\_\_\_ Fecha de Recepción. 7 NOV-95  
 Solicitante. DR. Jorge Alcaraz GENTURÓS (Dpto. ING. QUÍMICA POSGRADO)  
Tel 6229364. Fecha Requerida. \_\_\_\_\_  
 Descripción del Material. CATALIZADOR INVENTO EN HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O  
 Norma: \_\_\_\_\_  
 Descripción del Ensayo: Cuantificar Cu y V

Instrucciones de Pruebas:  
 Normal:  Urgente:  Caracterización:  Métodos Internos:   
 Según Norma:  Otros:  (Especificar): \_\_\_\_\_

Elemento.							
% Especificación.							
Identificación.		Cu (ppm)		V (ppm)			
BLANCO (muestra)		0.03		0.01			
Muestra 1 Cu/V		2.37		0.65			
Muestra 2 Cu/V (caliente)		12.14		3.04			
Muestra 3 Cu/V 10 ppm		5.73		0.44			
Muestra 4 Cu/V 10 ppm (caliente)		10.82		1.02			

Observaciones: \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

Realizó: CIRO NARANJO Fecha de Entrega. 23 NOV 95  
 C.P. Dr. GENISIA Hora. 0900 hrs

**AREA SUPERFICIAL: Cat. Cu/V.**

Página 1

Gemini 2360 Vt.03  
ID del Instrumento:

ID de la Muestra: 502                      Fecha: 23/08/94 Hora: 13:30  
Peso de la Muestra: 0.1080 g              Presion Saturacion: 599.94 mmHg  
Correccion de Espacio Libre No Aplicada      Tiempo de Evacuacion: 1.0 min  
Modo de Analisis: Equilibrio              Tiempo de Equilibrio: 5 seg.

Informe Area Superficial BET Multipunto

Area Superficial:                      2.3767 m<sup>2</sup>/g  
Pendiente:                              1.842875  
Interseccion Y:                        -0.011223  
C:                                        -163.203003  
Vm:                                       0.545955  
Coeficiente Correlacion: 9.9720e-001

Informe Area Superficial Langmuir

Area Superficial:                      3.0958 m<sup>2</sup>/g  
Pendiente:                              1.406166  
Interseccion Y:                        0.003825  
C:                                        366.623077  
Vm:                                       0.711154  
Coeficiente Correlacion: 9.9909e-001

Reg. Analisis

Presion Relativa	Presion (mmHg)	Vol. Adsorbido (cm <sup>3</sup> /g STP)	Area Superficial Punto
0.0102	6.10	0.550	*
0.0826	49.58	0.693	*
0.1553	93.20	0.698	*
0.2280	136.79	0.703	*
0.3005	180.30	0.692	*

Gemini 2360 V1.03  
 ID del Instrumento:

ID de la Muestra: 501                      Fecha: 22/08/94 Hora:  
 Peso de la Muestra: 0.1080 g              Presion Saturacion: 599.94 mmHg  
 Correccion de Espacio Libre No Aplicada    Tiempo de Evacuacion: 1.0 min  
 Modo de Analisis: Equilibrio              Tiempo de Equilibrio: 5 seg.

Informe Area Superficial BET Multipunto

Area Superficial: 2.4645 m<sup>2</sup>/g  
 Pendiente: 1.779871  
 Interseccion Y: -0.013516  
 C: -130.888629  
 Vm: 0.566137  
 Coeficiente Correlacion: 9.9610e-001

Informe Area Superficial Langmuir

Area Superficial: 3.2018 m<sup>2</sup>/g  
 Pendiente: 1.359631  
 Interseccion Y: 0.001189  
 C: 1143.428345  
 Vm: 0.735494  
 Coeficiente Correlacion: 9.9986e-001

Reg. Analysis

Presion Relativa	Presion (mmHg)	Vol. Adsorbido (cm <sup>3</sup> /g STP)	Area Superficial Punto
0.0102	6.11	0.606	*
0.0826	49.57	0.738	*
0.1552	93.11	0.738	*
0.2278	136.65	0.728	*
0.3002	180.12	0.687	

Gemini 2360 V1.03

ID del Instrumento:

ID de la Muestra: 500                      Fecha: 22/08/94 Hora: 14:45  
 Peso de la Muestra: 0.1034 g              Presion Saturacion: 599.94 mmHg  
 Correccion de Espacio Libre No Aplicada    Tiempo de Evacuacion: 1.0 min  
 Modo de Analisis: Equilibrio              Tiempo de Equilibrio: 5 seg.

Informe Area Superficial BET Multipunto

Area Superficial: 2.0790 m<sup>2</sup>/g  
 Pendiente: 2.103105  
 Interseccion Y: -0.009189  
 C: -227.876923  
 Vm: 0.477574  
 Coeficiente Correlacion: 9.9902e-001

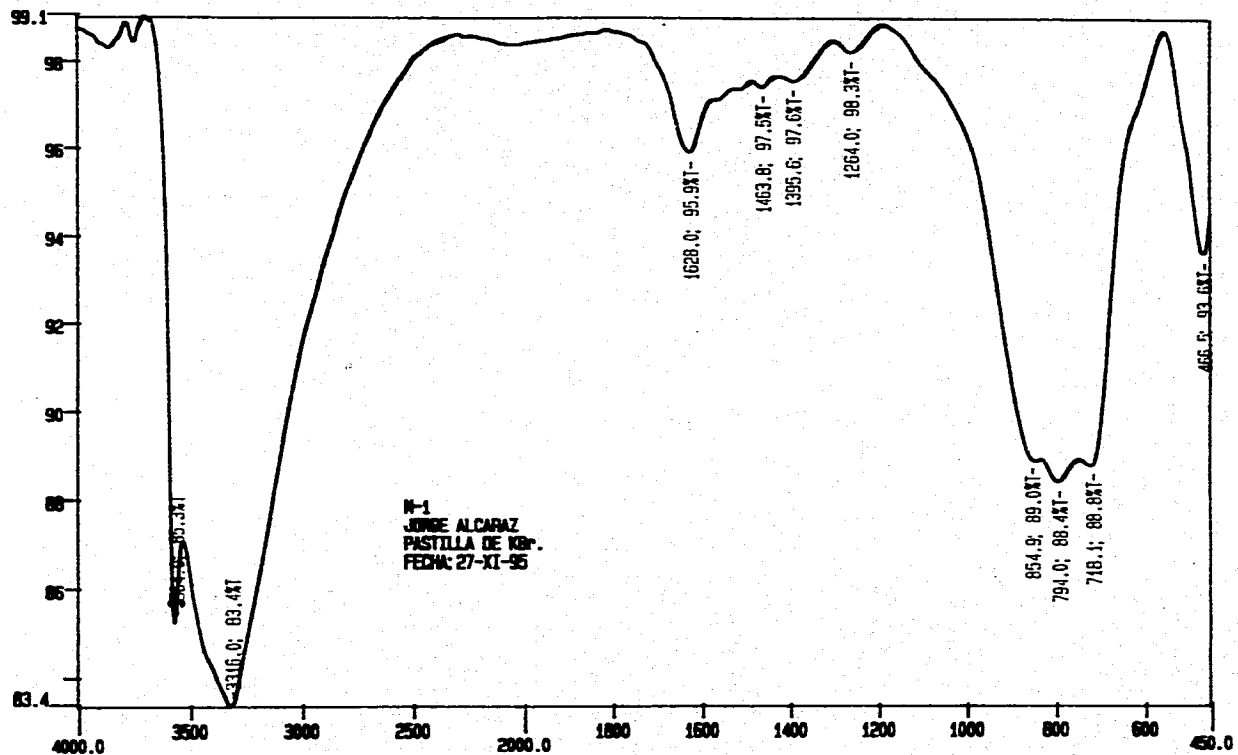
Informe Area Superficial Langmuir

Area Superficial: 2.7097 m<sup>2</sup>/g  
 Pendiente: 1.606550  
 Interseccion Y: 0.007354  
 C: 218.465317  
 Vm: 0.622452  
 Coeficiente Correlacion: 9.9863e-001

Reg. Analisis

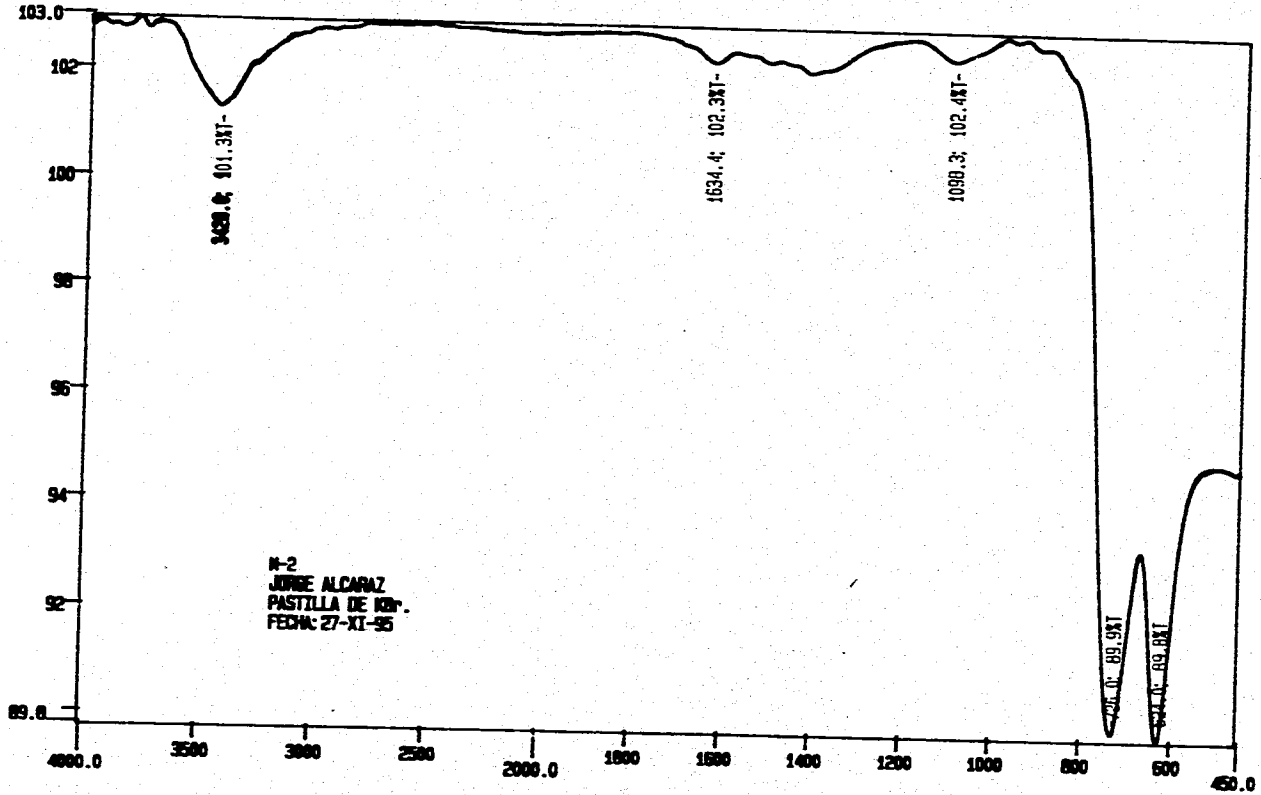
Presion Relativa	Presion (mmHg)	Vol. Adsorbido (cm <sup>3</sup> /g STP)	Area Superficial Punto
0.0102	6.10	0.505	*
0.0826	49.56	0.590	*
0.1553	93.19	0.580	*
0.2279	136.76	0.622	*
0.3004	180.23	0.644	*

**Espectro Infrarrojo: Cat. Cu/V.**



CM-1

XT

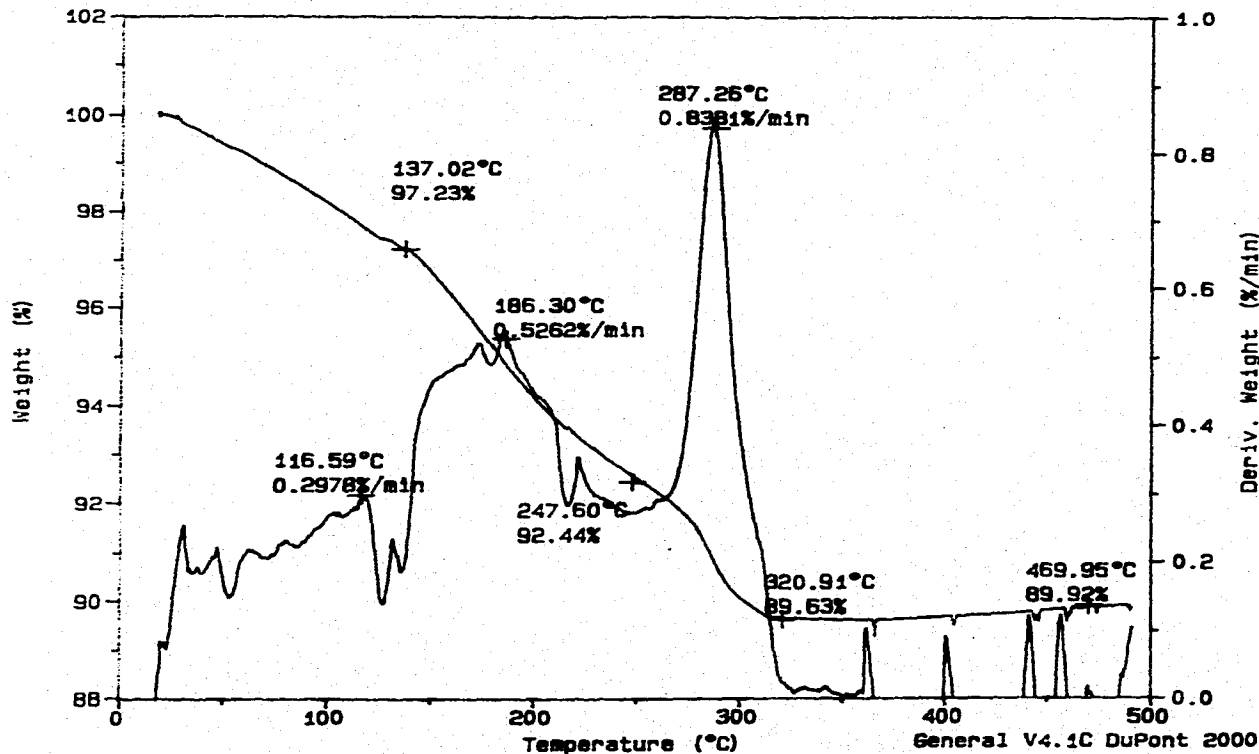


CM-1

Sample: Cu/V Muestra 1  
Size: 10.6010 mg  
Method: CATALIZADORES  
Comment: H = 10C/MIN ATM. = NITROGENO

TGA

File: C:MICUV  
Operator: MP  
Run Date: 7-Dec-95 05:57

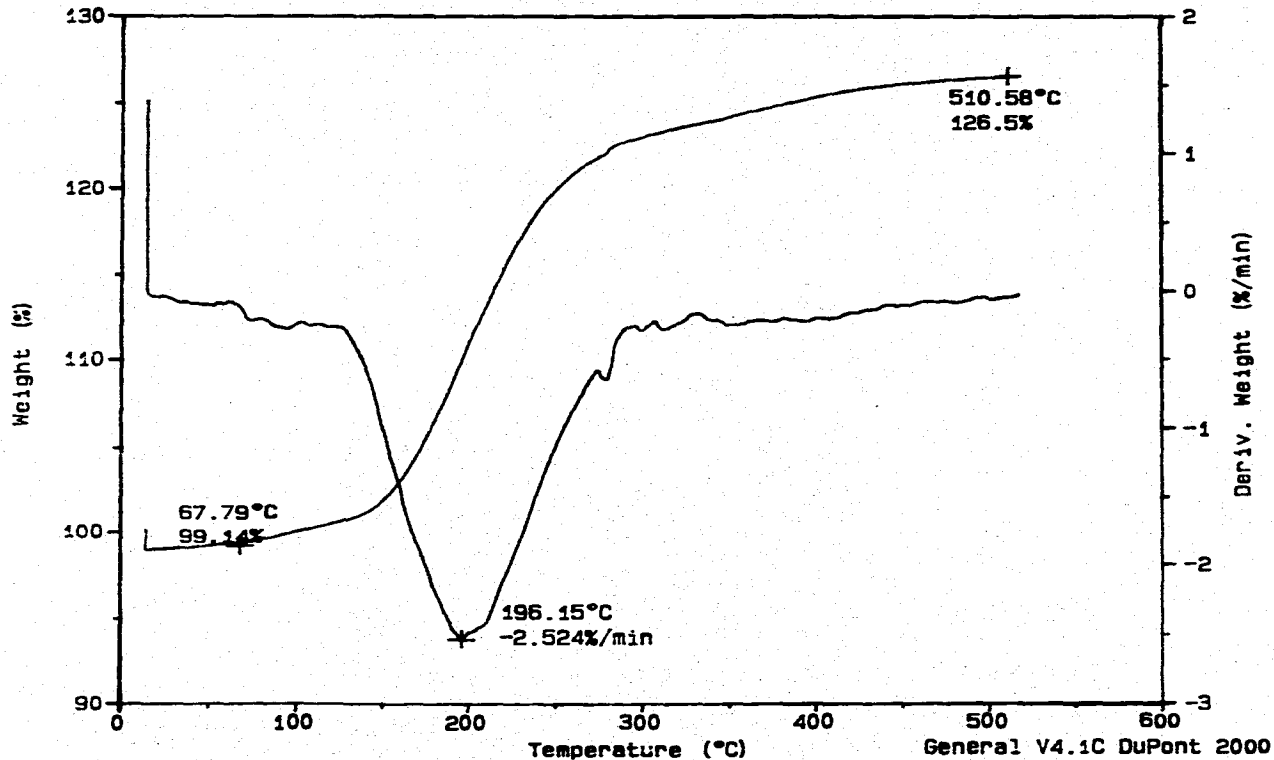


ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Sample: CU/V CALCINADO MUESTRA 2  
Size: 10.4760 mg  
Method: CATALIZADORES  
Comment: H = 10C/MIN ATM.=NITROGENO

# TGA

File: C: CUVCALM2  
Operator: MP  
Run Date: 8-Dec-95 04:10





## **BIBLIOGRAFIA**

## **BIBLIOGRAFIA**

- 1) "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". Acrylamide polymers, Wiley-Interscience publication, U.S.A., 1, 169.
- 2) "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology". Acrylamide, John Wiley & Sons, New York, 1, 274, 1963.
- 3) "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology". Acrylamide John Wiley & Sons, New York, 1, 298, 1978.
- 4) Otsuka E., Takahashi T., Hashimoto N. and Matsuda F., Chem. Eco. Eng. Rev., 7, 29, (1975).
- 5) The Dow Chemical Company, Chemical Engineering, nov. 26, 68, (1973).
- 6) Matsuda F., Chemtech., may., 306, (1977).
- 7) M. C. Rivera Enriquez; Desarrollo de un Proceso Catalítico Heterogéneo para la producción de Acrilamida, Ingeniero Químico, U.N.A.M., Facultad de Química, México, D. F., 30, 1994.
- 8) Read C. S., Riepl J. and Sakuma Y., Chemical Economics Handbook-SRI International, nov., 606-2000A, (1991).
- 9) Acrylamide, American Cyanamid Company.
- 10) "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". Acrylamide, A1, 173.
- 11) Bhagade S.S. & Nageshwar G.D., Chemicals & Petro-Chemicals Journal, june, 21, (1981).
- 12) Lee J. C., Trimm D. F., Kohler M. A., Wainwright M. S., Cant N. W., Catalysis Today, 2, 643, (1988).
- 13) Romero Salvador A., Aracil Mira J., Patente de invención no. 548 766, España (1985).

- 14) Watanabe K., Sakai Koji, *Bull. Chem. Soc.*, 39, 8, (1966).
- 15) Sugiyama K., Miura H., Watanabe Y., Ukai Y., *Bull. Chem. Soc.*, 60, 1579, (1987).
- 16) Kurata Tokuzo, Okano T., Tamaru A., Kato Y., Nagashima S., *United States Patent* 3 929 881, (1975).
- 17) Hayashi H., Nishi H., Watanabe Y., Okazaki T., *Journal of Catalysis*, 69, 44, (1981).
- 18) Sugiyama K., Miura H., Nakano Y., Suzuki H., Matsuda T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 453, (1987).
- 19) Mitusi Toatsu Chemicals Incorporated, *Patent Specification* 1 324 509, London, 81985).
- 20) Acrylamide-50, American Cyanamid Company, N.Y., 1.
- 21) Nakamura S., Inokuma S., Tanaka S., Hirose K., Deguchi T., *United States Patent* 4 096 184, (1978).
- 22) Modeen J. H., Newton G. E., *United States Patent* 3 689 558, (1972).
- 23) Skelly Norman E., Husser E. R., *Analytical Chemistry*, 50, 1959, (1978).
- 24) Elsemongy M. M., Onsager O. T., *Acta Chemica Scandinavica*, B32, 167, (1978).
- 25) Onuoha Y., Wainwright M. S., *Chem. Eng. Commun*, 29,1, (1984).
- 26) Onuoha N. Y., Wainwright M. S., *Chem. Eng. Commun.*, 29, 13, (1984).
- 27) Kaushik U. K., Ravindranathan M., *Applied Catalysis*, 47, 343, (1989).

28) Miura H., Sugiyama K., Hattori T., Keitoku K., Matsuda T., The Science and Engineering Reports of Saitama University, Serie C, 15, 21, (1981).

29) Sharpe Alan G.; "Química Inorgánica", Edit. Reverte, España, 648-688, 650-654, 1988.

30) Cotton F. Albert., Wilkinson G., "Química Inorgánica avanzada", 9a., Edit. Limusa, México, D.F., 841-850, 924-939, 1986.

31) Lee J. C., Cant N. W., Trimm D. F., Wainwright M. S., Applied Catalysis, 57, 215, (1990).

32) Pine Stanley H., "Química orgánica", 2a., Edit. Mc Graw Hill, México, 300-306, 263-271, 524-532, 1993.

33) "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology". Acrylonitrile, John Wiley & Sons, New York, 1, 338, 339, 347, 1963.

34) Chemical Marketing Report, New York, June, 19/1995.

35) "La Industria Química Mexicana", INEGI, México, 1994.

36) "Directorio de la Industria Química Mexicana", Asociación Nacional de la Industria Química, 1993.

37) "Industri data (empresas grandes)", 11a. Edit. Mercamétrica, 1993.

38) Anuario de Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos, INEGI, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993.

39) Comisión Petroquímica Mexicana, "Indicadores operativos de la Industria Petroquímica", México, (1989-1991), 1990-1992, 1991-1993).

40) Direcciones:

- Banco de México, Marconi no.2, col. Centro.

- INEGI, Patriotismo 711.

- **SECOFI, Insurgentes Sur 1940, 4 piso.**
- **CANACINTRA, Av. San Antonio no. 256, Ampliación Nápoles.**