

104
2 Ejem

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**DESARROLLO DE UN PROCESO
CATALITICO HETEROGENEO
PARA LA PRODUCCION
DE ACRILAMIDA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

MARIO CESAR RIVERA ENRIQUEZ

México, D. F.

1984

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**





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 está 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.



COMITÉ PROFESIONALES
FAR. DE QUÍMICA

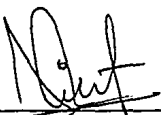
JURADO ASIGNADO

- | | |
|---------------|----------------------------------|
| PRESIDENTE | Prof. RAUL CETINA ROSADO |
| VOCAL | Prof. JORGE RAMIREZ SOLIS |
| SECRETARIO | Prof. JORGE ALCARAZ CIENFUEGOS |
| 1er. SUPLENTE | Prof. CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS |
| 2do. SUPLENTE | Prof. EDUARDO ROMERO NOCHEBUENA |

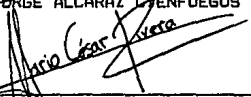
LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

LABORATORIO DE CATALISIS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE QUIMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ASESOR DE TEMA


I. Q. JORGE ALCARAZ CIENFUEGOS

SUSTENTANTE


MARIO CESAR RIVERA ENRIQUEZ

DEDICACIONES

El presente trabajo lo dedico con cariño a:

Mi madre, Ma. Eulalia Enriquez González, por haberme apoyado siempre, por sus sabios consejos, por sus cuidados y por su confianza en mí.

Mis hermanos, Emilio, Raúl, Magdalena y Martha, por ayudarme siempre en todo.

Ma. Eugenia, por su gran ayuda y cariño desinteresado hacia mí.

Mis amigos y compañeros de la Facultad, por su compañía en el maravilloso viaje del estudio.

A todos mis profesores, por quienes en gran parte soy ahora como soy y de quienes tanto he aprendido.

AGRADECIMIENTOS

A la Compañía Formulaciones Omega S.A. de C.V., por el apoyo financiero otorgado en la elaboración de este proyecto de investigación.

A la Facultad de Química, por el apoyo recibido en el desarrollo de este trabajo a través del Seminario Académico "Profesor Estanislao Ramírez"

INDICE

CONTENIDO

INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
ASPECTOS GENERALES	
A. ANTECEDENTES HISTORICOS	3
B. PROPIEDADES FISICAS	7
C. PROPIEDADES QUIMICAS	9
D. PROCESOS EMPLEADOS PARA LA PRODUCCION INDUSTRIAL DE ACRILAMIDA	13
D.1 PROCESO DEL ACIDO SULFURICO	13
D.2 PROCESO CATALITICO	16
D.3 PROCESO BIOCATALITICO	20
E. DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA LA HIDRATACION EN LA ACTUALIDAD	23
F. USOS Y APLICACIONES DE LA ACRILAMIDA	27
CAPITULO II	
EXPERIMENTACION	
A. REACCION	30
A.1 EQUIPO Y MATERIALES	30
A.1.1 REACTIVOS	30
A.1.2 CATALIZADORES	30
A.1.3 DESCRIPCION DEL EQUIPO	31
A.2 ANALISIS DE MUESTRAS	34
A.3 PRUEBAS DE ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES	34

A. 4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	37
A. 4.1 REDUCCION EN FASE GAS CON HIDROGENO	37
A. 4.2 REDUCCION EN FASE LIQUIDA CON CLORHIDRATO DE HIDROXILAMINA	38
A. 4.3 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA HIDRATAACION CATALITICA	39
B. PURIFICACION	40
B.1 EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EMPLEADO EN LA DESTILACION CONVENCIONAL POR LOTES	40
B.2 EQUIPO Y PROCEDIMIENTO UTILIZADO EN LA DESTILACION POR LOTES A PRESION REDUCIDA	42
B.3 PROCEDIMIENTO DE CLARIFICACION	44
CAPITULO III	
ANALISIS DE RESULTADOS	
A. CATALIZADORES COMERCIALES	46
B. CATALIZADORES PREPARADOS EN EL LABORATORIO Y SELECCION DEL CATALIZADOR	49
C. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES PARA LLEVAR A CABO LA REACCION DE HIDRATAACION CON EL CATALIZADOR Cu-V-25	50
C.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA RAPIDEZ Y RENDIMIENTO DE LA REACCION	50
C.2 EFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL EN LA RAPIDEZ DE REACCION	53
C.3 EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL CATALIZADOR EN LA RAPIDEZ Y TIEMPO DE REACCION	57
C.4 ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR Cu-V-25	60
D. RESULTADOS DE LA PURIFICACION	62
D.1 RECUPERACION DEL ACRILONITRILLO	62
D.2 CLARIFICACION	63

CAPITULO IV

CINETICA DE LA REACCION

A. ECUACION DE RAPIDEZ	65
B. ENERGIA DE ACTIVACION	88
C. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE CATALIZADOR EN LA CONSTANTE APARENTE DE RAPIDEZ	73

CAPITULO V

PROPUESTA DEL PROCESO DE FABRICACION

A. PROCESO DESARROLLADO	74
B. IMPACTO AMBIENTAL	79

CAPITULO VI

EVALUACION ECONOMICA DEL PROCESO

A. ESTADISTICAS SOBRESALIENTES DE LA PRODUCCION DE ACRILAMIDA EN LOS PRINCIPALES PAISES PRODUCTORES	82
B. DEMANDA DE ACRILAMIDA EN MEXICO	88
C. COSTO DE MANUFACTURA	90
D. COSTO DEL CATALIZADOR	99

CAPITULO VII

CONCLUSIONES	102
--------------	-----

APENDICES

APENDICE I	CURVAS DE CALIBRACION	104
APENDICE II	CALCULO DE CONVERSIONES	107
APENDICE III	CROMATOGRAMAS Y ESPECTROS DE INFRARROJO	110

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	115
----------------------------	-----

INTRODUCCION

INTRODUCCION

La ruta común para producir acrilamida está basada en la hidratación de acrilonitrilo, el cual es un material barato y fácilmente disponible. Hasta principios de 1970, la hidratación era hecha exclusivamente con ácido sulfúrico concentrado para formar sulfato de acrilamida, remover el sulfato y recuperar el monómero. En este proceso se requiere de grandes cantidades de ácido y base, lo cual hace al proceso industrialmente antieconómico, además se producen corrientes de desperdicio conteniendo sulfato de amonio o ácido contaminado con acrilamida; la purificación y desalojo de estos desperdicios representa un elevado costo de producción y un problema ecológico.

La utilidad de una ruta catalítica para la hidrólisis de acrilonitrilo a acrilamida, con la eliminación del sulfato de acrilamida como subproducto, se reconoció desde principios de 1960. Comparado con los anteriores procesos comerciales, el proceso catalítico produce mejores rendimientos y pureza del producto, elimina los problemáticos subproductos y reduce los costos fijos y variables.

En años recientes, la demanda de acrilamida ha aumentado y tiene su principal aplicación en la producción de polímeros o copolímeros. Estos polímeros son ampliamente utilizados en el tratamiento de agua, en la producción de papel, procesamiento de minerales, recuperación de petróleo y otras numerosas aplicaciones.

Este trabajo propone los fundamentos precisos para desarrollar un proceso de fabricación de acrilamida, con el cual se pueden elaborar soluciones de acrilamida al 50% en peso, concentración en la que una cantidad substancialmente alta del producto es comercialmente vendida.

Se presentan los resultados de las pruebas de actividad de diversos catalizadores basados en cobre, que incluyen catalizadores comerciales y catalizadores preparados en el laboratorio, de entre los cuales se seleccionó a la combinación Cu-V para constituir el sistema catalítico del proceso.

También se verán los factores que afectan a la reacción de hidratación: temperatura, concentración inicial de reactivos y concentración de catalizador, así como los métodos de purificación aplicados para obtener un producto de alta calidad, consistentes en una destilación a presión reducida para recuperar el acrilonitrilo remanente de la mezcla de reacción, y una posterior clarificación con carbón activado para eliminar el color que le confiere el catalizador a la solución de acrilamida resultante.

Por otra parte, se interpretan los datos experimentales de rapidez de reacción a fin de conseguir la ecuación cinética de la reacción.

Con todo esto y una evaluación del costo de manufactura se da finalmente la información básica para establecer el diseño preliminar de un proceso para la producción de acrilamida a escala piloto o a nivel industrial.

CAPITULO I

ASPECTOS GENERALES

CAPITULO I

ASPECTOS GENERALES

El primer proceso para la producción de acrilamida fué el método del ácido sulfúrico. Recientemente, han surgido nuevas rutas para la obtención de acrilamida a nivel industrial: la hidratación catalítica y la hidratación biocatalítica.

A. ANTECEDENTES HISTORICOS

La acrilamida se conoce desde 1893, su preparación la realizó Moreau,⁽³⁾ quien escogió cloruro de acrilóilo y amoníaco como reactivos. Investigaciones subsecuentes han reportado la síntesis de más de un ciento de acrilamidas N-sustituídas y metacrilamidas.

La acrilamida ha sido un importante intermediario químico desde principios de 1950, cuando los investigadores descubrieron que las poliacrilamidas de alto peso molecular eran excelentes floculantes. Pero a pesar del éxito de las poliacrilamidas, los procesos previamente desarrollados para producir el monómero tuvieron serias dificultades.

En las primeras plantas de acrilamida,⁽⁴⁾ aproximadamente cantidades equimolares de acrilonitrilo, agua y ácido sulfúrico concentrado reaccionaban para producir sulfato de acrilamida, el cual era neutralizado por adición de amoníaco para dar acrilamida y una gran cantidad de sulfato de amonio como subproducto. A través de pasos complejos la acrilamida y el sulfato de amonio eran separados, para finalmente obtener acrilamida en cristales como producto. American Cyanamid Company fué pionera en el desarrollo comercial del monómero de acrilamida a través de este

proceso, ofreciendo por primera vez el producto a la venta en 1955. A mediados de la década de 1960, otras compañías como Dow Chemical Company seguían una trayectoria diferente para la producción de acrilamida. Esta compañía desarrolló una técnica de exclusión iónica, en la cual el sulfato de acrilamida se diluía con agua y se pasaba a través de una columna conteniendo una resina de intercambio iónico. Primero emerge de la columna ácido sulfúrico y posteriormente la solución acuosa de acrilamida. Ambos métodos convencionales requieren inversiones relativamente altas de capital, y operan con rendimientos del 80 al 90% basados en el acrilonitrilo, además de que en cada caso hay un subproducto.

Desde 1960 se reconoció la necesidad de encontrar una ruta para la conversión directa de acrilonitrilo y agua por contacto con un catalizador que no contaminara, sin subproductos y que diera un monómero de alta pureza, sin los problemas técnicos y de capital de los esquemas convencionales. Por ejemplo,⁽²³⁾ en 1959 se reportó que los nitrilos aromáticos se hidrataban con relativa facilidad, y que el níquel era un excelente catalizador de hidratación. En 1964 se estableció al cobre metálico como inactivo, sin embargo, el cobre preparado por reducción de una sal de cobre con zinc (cobre Urushibara o cobre Ullman), sales de níquel reducidas con zinc y níquel Raney, se reportaron en ese mismo año como catalizadores para la hidratación de nitrilos aromáticos. En 1966 se probó al dióxido de manganeso y cobre-dióxido de cromo, no obstante, ambos catalizadores son relativamente de baja actividad para la hidratación de acrilonitrilo. También se encontró como sistema catalítico al cobre en solución en uno o dos estados de oxidación en 1968.

Dow Chemical Company⁽²⁴⁾ comenzó una investigación planeada para obtener un catalizador que lograra convertir directamente acrilonitrilo y agua en acrilamida. El trabajo de laboratorio se inició en 1967, la investigación analítica y de ingeniería de procesos encontraron que la combinación cobre-cromo proporcionaba el objetivo deseado, se efectuaron pruebas a escala piloto en 1969

y la producción comercial se realizó en 1971. Los datos de la planta piloto se utilizaron primero para optimizar las condiciones de operación en la unidad de producción, la cual se diseñó escalando los datos de laboratorio 200,000 veces. El éxito comercial del proceso se demostró por el hecho de que Dow expandió para 1973 la unidad original en un 50 por ciento.

Paralelamente a Dow, Mitsui Toatso Chemicals⁽²⁰⁾ en Octubre de 1969 transfirió al Departamento de Investigación Aplicada, un proyecto relacionado con la formación de acrilamida en el que se empleaba cobre metálico para la hidrodimerización de acrilonitrilo. Se obtuvieron varios datos y en Agosto de 1970 se iniciaron las pruebas y posteriormente el diseño de una planta. Se construyó una instalación de 5,000 ton/año en Febrero de 1972 y estuvo en completa operación en Abril del mismo año. Justamente en ese tiempo, los problemas de contaminación asumieron serias proporciones en la economía japonesa, y la demanda de floculantes de poliacrilamida para el tratamiento de aguas contaminadas se incrementó rápidamente. Por tal motivo, se construyó otra planta de 10,000 ton/año y operó en Abril de 1974. Mitsui ha revelado el uso de Cu Raney, Cu Ullman, Cu preparado por reducción con hidrógeno o cobre en combinación con otros metales como componentes del catalizador que emplea en su proceso.

Con el empleo del proceso catalítico, la producción de acrilamida por el método del ácido sulfúrico se convirtió rápidamente en un proceso obsoleto. En la siguiente tabla se observa que todas las compañías japonesas cambiaron su antiguo proceso de fabricación a nuevas rutas desarrolladas para la síntesis de acrilamida.

Tabla 1.1 Capacidades de plantas de acrilamida en Japón^(16,22)

Compañía	Capacidad 1978 (t/a)	Capacidad 1978 (t/a)	Capacidad 1991 (t/a)
Mitsubishi	15,000 (s)	25,000 (c)	45,000 (c)
Nitto	4,800 (s)	0	20,000 (s)
Sumitomo	3,600 (s)	0	0
Mitsui	5,000 (c)	15,000 (c)	30,000 (c)
Total	28,400	40,000	95,000

S=H₂SO₄ C=Catalítico, B=Biológico, t/a= toneladas anuales

El método más moderno para la producción de acrilamida a nivel industrial es la ruta biosintética desarrollada en Japón en 1985 por Nitto Chemical Industry. Hasta el momento se han utilizado tres generaciones de enzimas que actúan como catalizadores para convertir el acrilonitrilo en acrilamida, y aunque el proceso opera bien, aún se sigue buscando un biocatalizador con el que se puedan mejorar los rendimientos del proceso.⁽¹²⁾

Desde 1970 y aún actualmente se han descubierto, modificado y mejorado una gran cantidad de catalizadores para la hidratación de nitrilos, así como también se han propuesto procedimientos para obtener mejores rendimientos en la producción de acrilamida. Toda esta información se tiene en patentes emitidas por las principales compañías que producen acrilamida en varios países, principalmente en Estados Unidos y Japón.

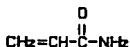
En el presente, todas las plantas catalíticas muy probablemente estén empleando catalizadores basados en cobre.

B. PROPIEDADES FISICAS

La acrilamida (2-propenamida)⁽³⁾ es un sólido cristalino que funde a 84.5°C. El sólido es bastante estable, aunque la radiación ionizante puede causar su polimerización. Sin embargo a temperaturas más altas, en masa o en solución, es inestable, especialmente si el oxígeno está por completo ausente.

La acrilamida es altamente soluble en agua y tiende a impartir esta misma propiedad a sus polímeros y copolímeros.

Tiene la siguiente estructura química



Su fórmula indica que se trata de un compuesto químico simple, no obstante, es el miembro más importante de la serie de amidas acrílicas y metacrílicas. En la tabla 1.2 se muestran las propiedades físicas del monómero sólido de acrilamida.

Tabla 1.2 Propiedades físicas de la acrilamida sólida ^(a)

Peso molecular	71.08
Punto de fusión, °C	84.5 [±] 0.3
Presión de vapor, Pa, 25°C (mm Hg)	0.9 (0.007)
40°C (mm Hg)	4.4 (0.033)
50°C (mm Hg)	9.3 (0.070)
Punto de ebullición °C, 0.27 KPa (2 mm Hg)	87
0.67 KPa (5 mm Hg)	103
3.3 KPa (25 mm Hg)	125
Calor de polimerización, kJ/mol (Kcal/mol)	-82.8 (-19.8)
Densidad g/ml a 30 °C	1.122
Indice de refracción	
n _x	1.460 (calc)
n _y	1.550 [±] 0.003
n _z	1.581 [±] 0.003
Solubilidad 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

La acrilamida también se encuentra disponible en forma líquida y generalmente se vende en el mercado en solución acuosa al 30 y 50% en peso. La siguiente tabla presenta algunas propiedades de la solución al 50%.

Tabla 1.3 Propiedades físicas del monómero de acrilamida en ^(a) solución acuosa al 50%

Índice de refracción, 35°C, 48-52%	1.4080-1.4146
Viscosidad mPa*s ^{a)} , 25°C	2.71
Densidad, 25/4°C, 50%	1.038
Presión de Vapor, kPa, 25°C (mm Hg)	2.5 (19)
Punto de cristalización, °C	8-13
Punto de ebullición, °C	105.5
Calor específico, J/g*K, 20-50°C	3.5
Calor de dilución, J/g de sols. al 20%	-4.5
Calor de polimerización, kJ/mol	-85.4
Flamabilidad	ninguna
Solubilidad	sol. en H ₂ O

a) mPa*s=cP

C. PROPIEDADES QUÍMICAS

La acrilamida es un monómero con dos centros reactivos (un doble enlace y un grupo amida) que pueden reaccionar secuencialmente para producir una gran variedad de compuestos.

En el grupo funcional amida las reacciones que se pueden presentar incluyen (a) hidrólisis a ácido acrílico; (b) deshidratación a acrilonitrilo; (c) alcoholisis a ésteres acrílicos; y (d) condensación con aldehídos.

En el doble enlace las reacciones son adición a compuestos hidroxil, aminas, amoníaco, mercaptano, ión bisulfito, etc. y reacciones de Diels-Alder.

La acrilamida también es un monómero con el que fácilmente se pueden llevar a cabo reacciones de polimerización y copolimerización. A continuación se presentan algunas de las propiedades químicas más importantes de este monómero. (1,2)

Formación de ésteres

Con ácido sulfúrico concentrado la acrilamida forma sulfato de acrilamida, que es el intermediario del primer proceso para producir acrilamida comercialmente. La posterior reacción de la sal con alcoholes produce ésteres acrílicos.



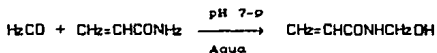
Hidrólisis

La acrilamida se puede hidrolizar en disolución ácida o alcalina para producir el ión acrilato y el ácido acrílico respectivamente. Estas reacciones son de poca importancia sintética pero frecuentemente complican otras reacciones de la acrilamida.

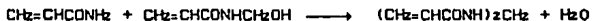


Reacción con aldehídos

La acrilamida forma fácilmente N-metilolacrilamida y las subsecuentes reacciones de este derivado son altamente significativas desde el punto de vista industrial.



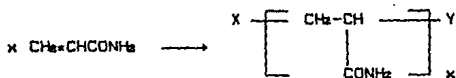
Después de una acidificación la N-metilolacrilamida reacciona con la acrilamida adicional para dar N,N-metilenobisacrilamida.



La N,N-metilenobisacrilamida también se puede fabricar mezclando formaldehído y acrilamida en solución acuosa.

Polymerización

Las reacciones más importantes de la acrilamida son aquellas en las que se producen polímeros de adición vírica. La reacción puede ser iniciada casi por cualquier fuente de radicales libres. Entre los iniciadores comunmente usados se encuentran los peróxidos, pares redox, compuestos azo, sistemas fotoquímicos, perboratos y por medio de radiación.



La poliacrilamida es un sólido blanco soluble en agua y generalmente insoluble en solventes orgánicos.

La polimerización en solución acuosa es por lo general el método preferido. Por ejemplo, una solución de 10% en peso del monómero en agua se cataliza con 1% (basado en la acrilamida) de peróxido de hidrógeno y calentando por dos horas a 90°C. El polímero se puede recuperar por precipitación y extracción con metanol o acetona, posteriormente se seca a temperaturas inferiores a 100°C, ya que si se exceden los 100°C se pueden producir fracciones insolubles de poliacrilamida.

Copolímeros

Con acrilamida también se pueden preparar copolímeros, aunque el peso molecular es más bajo que el de la poliacrilamida preparada bajo condiciones similares. La acrilamida copolimeriza fácilmente por un mecanismo de radicales libres con acrilatos, metacrilatos y estireno, sin embargo, la copolimerización con haluros vinílicos y monómeros acrílicos β -substituidos es muy pobre.

D. PROCESOS EMPLEADOS PARA LA PRODUCCION INDUSTRIAL DE ACRILAMIDA

D.1 PROCESO DEL ACIDO SULFURICO

En este viejo proceso^(3,10,16) (figura 1.1), una mezcla equimolar de agua, ácido sulfúrico y acrilonitrilo se calientan. El acrilonitrilo debe ser mezclado lentamente con el ácido y el agua ya que la reacción es muy exotérmica. La reacción se efectúa a 90-100°C por una hora y la hidrólisis del acrilonitrilo produce sulfato de acrilamida. La combinación de un tiempo de residencia excesivo y alta temperatura de reacción incrementan la cantidad de subproductos, especialmente de polímero y ácido acrílico. Adicionalmente, la relación de reactivos debe ser controlada estrechamente para suprimir reacciones laterales. Debido a que el acrilonitrilo y la acrilamida polimerizan con cierta facilidad es necesario agregar un inhibidor. Como inhibidores típicos se incluyen las sales de cobre, azufre y fenotiacina; generalmente se prefieren las sales de cobre. La etapa costosa y difícil en el proceso es la recuperación de la acrilamida de la mezcla de reacción. Se han empleado dos métodos en gran escala para obtener la acrilamida a partir del sulfato de acrilamida:

Cristales de acrilamida

Para obtener el monómero cristalino^(3,17) se diluye la solución de sulfato de acrilamida con corrientes acuosas de recirculación, seguido de la adición estequiométrica de amoníaco para producir una solución mezclada de acrilamida y sulfato de amonio. A 40-50°C el sulfato de amonio exhibe baja solubilidad en

presencia de una solución saturada de acrilamida, y se puede remover en forma de cristales por filtración. Al enfriar el filtrado, la acrilamida se cristaliza y posteriormente se elimina la humedad en un proceso de secado. Las aguas madres de este paso y el agua usada para lavar los productos cristalinos se reciclan. La acrilamida cristalina puede ser purificada posteriormente por recristalización, sublimación al vacío o intercambio iónico. Aunque los pasos varían con los diferentes productores, éstos se pueden mostrar como se indica en la figura 1.1. American Cyanamid Company fue iniciador de este método. Variaciones en el proceso usan cal, produciéndose el sulfato de calcio que es insoluble, o carbonato de calcio, el cual produce una solución acuosa que es extraída con alcohol terbutílico; sin embargo, ambos procesos no parecen haber sido usados comercialmente.

Solución acuosa de acrilamida

El intercambio iónico⁽⁸⁾ ha sido usado para la producción de la solución del monómero acuoso por la Dow Chemical Company. La exclusión iónica evita la necesidad de neutralizar el sulfato de acrilamida y aislar acrilamida cristalina. La solución se diluye con agua y se pasa a través de la columna que contiene una resina sulfónica, el ácido sulfúrico que es excluido del lecho de la resina por efectos iónicos emerge primero, seguido por la acrilamida en solución diluida. El efluente que contiene aproximadamente 10% en peso de acrilamida puede ser polimerizado inmediatamente o concentrado por medio de destilación al vacío.

PROCESO DEL ACIDO SULFURICO PARA LA PRODUCCION DE ACRILAMIDA

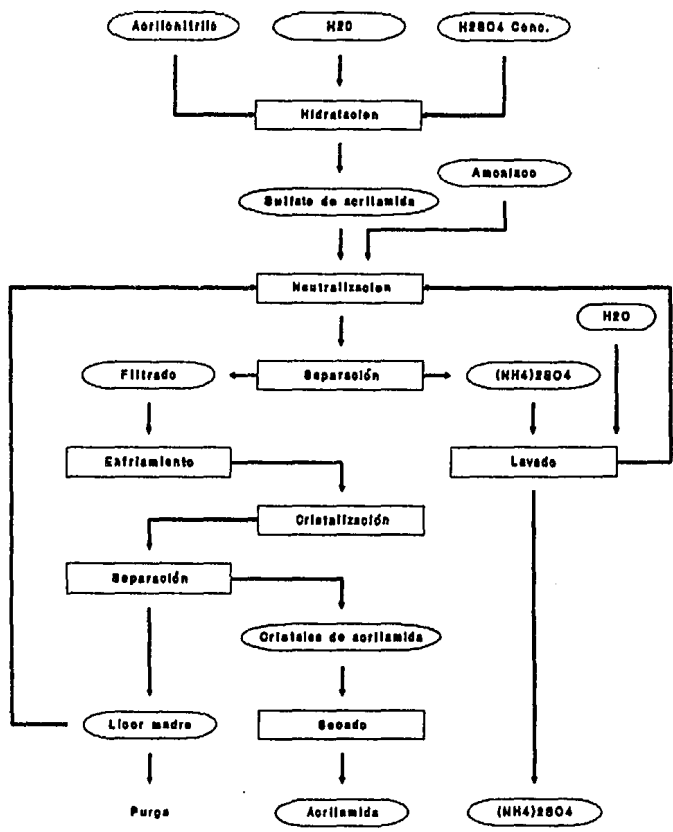


FIGURA 1.1

Todos estos procesos producen subproductos, en la neutralización ácida resultan aproximadamente 2.5 Kg de sulfato de amonio/Kg de acrilamida, en tanto que en la exclusión se obtienen 1.6 Kg de ácido sulfúrico/Kg de acrilamida.⁽²⁴⁾ Más aún, los cristales obtenidos de la neutralización ácida representan un peligro potencial durante el empaque, embarque y conversión a productos finales, ya que la acrilamida es tóxica, afectando al sistema nervioso central y estudios en animales indican que puede ser adsorbida a través de la piel.

D.2 PROCESO CATALITICO

En los procesos para la hidratación catalítica de acrilonitrilo el catalizador se sitúa preferentemente como un lecho fijo pero puede estar en lecho fluidizado, o puede estar suspendido en un reactor continuo agitado. La mezcla de reactivos, agua y acrilonitrilo se alimenta usualmente al reactor en una corriente de alimentación única.

La hidratación procede a 50°C o más, y la velocidad de hidratación se incrementa con la temperatura. Por encima de 150°C se favorece la polimerización de la acrilamida y el acrilonitrilo, de tal forma que el intervalo de temperatura óptima se sitúa entre 70-120°C.⁽²⁰⁾

La principal dificultad encontrada para industrializar este método fue prevenir la polimerización de la acrilamida durante su producción, transporte y almacenamiento. Los productores de Estados Unidos inhiben la solución acuosa al 50% con ión cobre y oxígeno. Mitsui Toatsu Chemical establece que las soluciones acuosas al 30 y 50% en peso se pueden manejar usando solamente oxígeno como inhibidor, si bien, los productores estadounidenses consideran esta práctica peligrosa.

Debido a la solubilidad del acrilonitrilo en el agua, 7% a 25°C, 9% a 60°C y 12.5% a 90°C, existen dos rutas para producir acrilamida por el proceso catalítico:

Hidratación catalítica en una fase

En la planta desarrollada por Dow Chemical Company⁽²⁴⁾ el proceso es continuo y opera a temperaturas y presiones moderadas menores de 100°C y 50 psig. Se alimenta una solución al 7% en peso de acrilonitrilo a un reactor de lecho fijo que contiene un catalizador sólido cobre-cromo, la conversión del nitrilo a la amida es del 90% y se produce poco subproducto. El producto de la cama de catalizador contiene aproximadamente 8.4 % en peso de acrilamida y pasa a través de una columna de destilación que remueve materiales sin reaccionar.

Para concentrar esta solución y obtener el producto deseado al 50% en peso de acrilamida es necesario evaporar aproximadamente 9.8 Kg de agua por Kg de acrilamida. Tal procedimiento de evaporación requiere de equipo especial como una columna de destilación o un evaporador, e involucra condiciones de operación altamente costosas.

El catalizador desactivado se puede regenerar sin una degradación substancial. De acuerdo al procedimiento de Dow Chemical Co., el catalizador se oxida con peróxido de hidrógeno o con aire a temperaturas elevadas, en ambos casos después de la oxidación el catalizador se reduce con hidrógeno para conseguir su reactivación.

Hidratación catalítica en dos fases

El proceso utilizado por Mitsui Toatso Chemical^(10,20) consiste en una conversión continua en un reactor agitado, donde el catalizador se encuentra suspendido en un sistema de dos fases agua/acrilonitrilo. El reactor está especialmente diseñado para que el catalizador suspendido pueda ser separado del líquido de reacción en una zona de precipitación que a su vez está conectada a la zona de reacción.

El reactor opera⁽⁹⁾ a 120 C^o; la conversión alcanzada es del 50% a partir de una alimentación con 50% en peso de acrilonitrilo, y el efluente del reactor es un producto con 20% en peso de acrilamida.

Después de que el catalizador se ha filtrado, el agua en exceso y el acrilonitrilo remanente se remueven por evaporación, dejando una solución de acrilamida casi pura (figura 1.2).

Al igual que en el proceso Dow, el catalizador de cobre se puede recuperar completamente y ser utilizado por un período prolongado de tiempo antes de regenerarse.

La tabla que a continuación se presenta compara las especificaciones de la acrilamida obtenida a través del proceso del ácido sulfúrico y por el proceso catalítico.

Tabla 1.4 Especificaciones del producto⁽²⁰⁾

Composición	Método del H ₂ SO ₄	Método catalítico
Acrilamida (%)	99.0	99.9 (sin H ₂ O)
Agua (%)	0.5	30-50 (sol. acuosa)
(NH ₄) ₂ SO ₄ (%)	0.5	Nada
Fe y otros (%)	Trazas	Trazas
Inhibidor (%)	Trazas	300 ppm.

HIDRATACION CATALITICA PARA LA PRODUCCION DE ACRILAMIDA

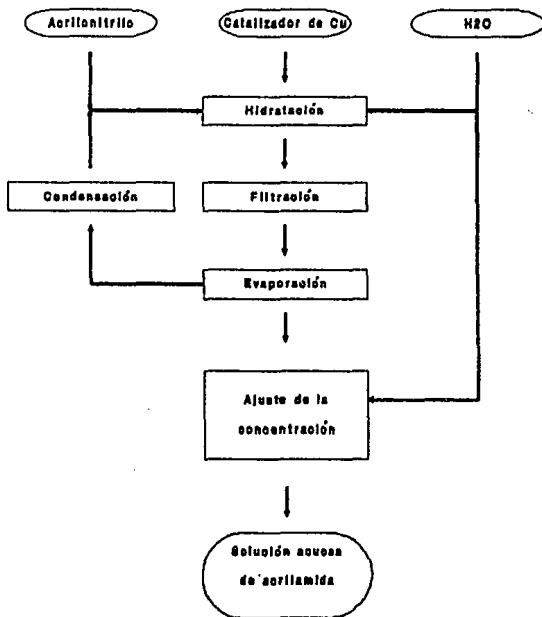


FIGURA 1.2

D.3 PROCESO BIOCATALITICO

El uso de la NHasa (Nitril hidratasa) para la producción de acrilamida⁽⁷⁾ puede ser el primer caso en el cual se aplica la biotecnología en la industria petroquímica, y también el primer ejemplo exitoso de la introducción de un proceso industrial de bioconversión para la fabricación de un producto químico en grandes cantidades.⁽¹²⁾

En este proceso la degradación microbiana del acrilonitrilo puede ocurrir por dos diferentes vías enzimáticas: (1) la "nitrilasa" cataliza la transformación directa de los nitrilos a los ácidos correspondientes y amoníaco; y (2) los nitrilos son catabolizados en dos etapas; primero son convertidos a las amidas correspondientes por la nitril hidratasa (NHasa), y posteriormente a los ácidos más amoníaco por la amidasa.

La producción de acrilamida se realiza a 2-4°C, debido a que en este intervalo se reduce la actividad de la amidasa y la NHasa no se desactiva fácilmente a bajas temperaturas.

Según se puede observar en la tabla 1.5, la aplicación de las transformaciones enzimáticas se ha mejorado en este proceso y ofrece una alternativa muy interesante para los próximos años.

Tabla 1.5 Mejoras de los biocatalizadores para la ⁽¹²⁾ producción de acrilamida

Parámetro	Microorganismos		
	Rep N-774 ^{a)}	Rc B23 ^{b)}	Rc J1 ^{c)}
Tolerancia a la acrilamida (%)	27	40	50
Formación de ácido acrílico	mp ^{d)}	ed ^{e)}	ed ^{e)}
Tiempo de cultivación (h)	48	45	72
Rendimiento de la célula (g l ⁻¹)	15	17	28
Productividad a AD. ^{f)} (g/g cell ⁻¹)	500	850	>7000
Producción total anual (tons)	4000	6000	>30000
Conc. final de acrilamida (%)	20	27	40
Primer año de producción	1985	1988	1991

a) Rhodococcus; b) Pseudomonas chlororaphis; c) Rhodococcus rhodochrous
 d) Muy poco; e) Escasamente detectado; f) Acrilamida

Aunque el proceso biocatalítico es simple, una evaluación económica concluye que la ruta catalítica es más barata que la hidratación enzimática. Sin embargo, existe solamente una planta que trabaja con esta tecnología, y la operación actual puede tener un costo más bajo que el que se estima. La ruta enzimática también sufre comúnmente de la escases de economías de escala. La siguiente tabla ofrece una comparación de los costos de producción de acrilamida por el proceso catalítico y por el proceso enzimático

Tabla 1.6 Principales componentes del costo en Estados Unidos⁽²²⁾
 Producción de acrilamida-1990^{a)}
 (centavos de dólar por kilogramo)

Costos	Hidratación catalítica	Hidratación enzimática
Costos variables netos		
Materia prima	82.7	78.5
Servicios	5.1	7.9
Mano de obra	3.1	24.5
Otros	29.8	91.1
Costo total de producción	<hr/>	<hr/>
	120.7	202
25% Retorno de la inversión antes de impuestos	23.8	76.5
Valor del producto	<hr/> 144.5	<hr/> 278.5

a) Los costos para la hidratación catalítica son para una planta de 20 mil ton/año operando a toda su capacidad. Las condiciones comparables para la hidratación enzimática son para una planta de 4 mil ton/año. En ambos casos, el costo del acrilonitrilo es de 99.2 cents. de dólar por kilogramo.

E. DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA LA HIDRATACION EN LA ACTUALIDAD

Existe una amplia variedad de catalizadores sólidos soportados y no soportados para la hidratación en fase líquida de acrilonitrilo para producir acrilamida. A diferencia de los nitrilos saturados, el acrilonitrilo $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ tiene el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ y el triple enlace $\text{C}\equiv\text{N}$. En la hidratación es necesario que el catalizador sea capaz de dirigir el proceso, de modo que se hidrate el grupo nitrilo y se evite la adición de agua en el enlace olefínico. Con este fin se han propuesto y patentado diversos catalizadores: dióxido de manganeso, óxido de cobre, óxido de cromo-cobre, catalizadores de cobre preparados por reducción de varios compuestos de cobre, cobre Raney, cobre/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cu/Kieselguhr, Cu-ZnO- Al_2O_3 y cobre elemental en combinación con ión cúprico o cuproso, entre otros. (13,14,18,20)

En la literatura se informa que la hidratación es catalizada más fácilmente por el Cu metálico, tal como Cu preparado por reducción con H_2 , Cu-Raney, Cu-Ullman y Cu-Urushibara, siendo el Cu-Raney el catalizador más empleado en el proceso industrial. (21)

Según el catalizador empleado y las condiciones en la que la reacción se efectúa, los componentes de la mezcla: agua, acrilonitrilo y acrilamida pueden estar acompañados por β -hidroxipropionitrilo, β -hidroxipropionamida, ácido acrílico, polímeros y copolímeros de acrilonitrilo y acrilamida. También pueden estar presentes en la mezcla de reacción pequeñas cantidades de los elementos químicos que constituyen al catalizador.

La hidratación de acrilonitrilo a acrilamida se investiga normalmente a la concentración inicial de 7% en peso de

acrilonitrilo en agua, ya que a esta concentración el acrilonitrilo es completamente soluble en el agua. A continuación se presentan datos reportados en la literatura sobre algunos catalizadores propuestos en la hidratación de acrilonitrilo para producir acrilamida.

En la literatura se reporta que al emplear un catalizador del tipo Cu-Raney se logra una hidratación muy selectiva del grupo nitrilo. En la siguiente tabla aparecen datos de conversión obtenidos por Elsemony y Onsanger⁽⁸⁾ al utilizar este catalizador.

Tabla 1.7 Hidratación catalítica en fase líquida⁽⁸⁾
empleando Cu-Raney a 70°C

Conc. Inicial de AN (X peso)	Conc. Cu-Raney X en peso	Conversión de AN (%)
8.84	11.5	20.21
8.84	20.12	29.21
8.84	25.23	34.01
60.82	4.83	5.5
60.82	8.78	9.5
60.82	18.1	14.2

Condiciones de reacción; 70 C : tiempo de reacción; 1 hr
a AN=Acrilonitrilo

En relación a la hidratación en fase líquida de acrilonitrilo sobre diversos metales se presenta la siguiente tabla.

Tabla 1.8 Actividad y selectividad de varios metales en ⁽²⁸⁾ la hidratación catalítica de acrilonitrilo a 75 °C

Catalizador	T. de reducción (°C)	Conversión a AN (%)	Selektividad a AD (%)	Rendimiento a AD (%)
Cu	300	29.5	100	29.5
Ag	120	1.5	100	1.5
Fe	400	3.1	<20 ^{c)}	<0.6
Co	300	18.1	32.8	5.9
Ni	300	1.6	19.1	0.3
Rd ^{a)}	300	0	—	—
Pd ^{a)}	300	0	—	—
Pt ^{a)}	300	0	—	—
Cu-Fe (1:1) ^{b)}	300	18.3	71.3	13.0
Cu-Co (1:1) ^{b)}	300	53.7	57.0	30.6
Cu-Ni (1:1) ^{b)}	300	38.0	100	38.0

Condiciones de reacción ; 75 C; tiempo de reacción; 6 hr; acrilonitrilo 8.5 ml, agua pura 100 ml ; peso de catalizador; 2.5 g. a) 5M Metal/SiO₂ b) Radio atómico Cu/Metal c) Se observó la existencia de un polímero.

En la tabla anterior se observa que la selectividad de los catalizadores difiere enteramente entre lo grupos IB y VII de los metales en la clasificación periódica de los elementos. La acrilamida se formó selectivamente al emplearse Ag y Cu como catalizadores, en tanto que, acrilamida, estilencianohidrina y biscianopetileter se formaron al utilizarse Fe, Co y Ni. Los otros metales, tales como Rh, Pd y Pt soportados sobre sílica resultaron inactivos, no obstante, se observa que la combinación de Cu y Ni da un incremento en la formación y selectividad a acrilamida, por lo que parece razonable que el cobre en la aleación cobre-níquel sea el metal activo en la hidratación del acrilonitrilo, ya que el níquel muestra una baja actividad catalítica. ⁽²⁸⁾

En el caso de la hidratación empleando óxidos de metales como catalizadores, por ejemplo óxido de cobre, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de hierro y óxido de plata, se reporta⁽¹⁶⁾ que el doble enlace C=C se hidrata principalmente para producir etilencianohidrina.

Por otra parte, es común encontrar en la literatura, catalizadores que son preparados a partir de hidruro de cobre, y cuyas propiedades se modifican considerablemente con el empleo de aditivos, entre los mejores catalizadores propuestos aparecen los que se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 1.9 Catalizadores de cobre preparados a partir de hidruro⁽¹⁴⁾ de cobre

Ejemplo No.	Aditivo	Elemento agregado Cu X 100	Cantidad de catalizador (g)	Rendimiento a acrilamida (%)
5	Sin aditivo	—	1.0	77.1
8	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	20	1.0	90.0
9	NH_4VO_3	1	1.0	62.2
10	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.5	0.5	85.4
11	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.5	0.5	88.9
13	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.5	0.5	73.4
17	Benzamida	—	1.0	89.6

Condiciones de reacción ; 100 C ; tiempo de reacción ; 0.5 h ; se emplearon las cantidades de catalizador indicadas en la tabla y 10 ml de una solución acuosa al 0.5% en peso de acrilonitrilo

En las tablas presentadas se observa que no todos los catalizadores son igualmente activos y selectivos en la hidratación de acrilonitrilo. Además los catalizadores que se han encontrado son difíciles de preparar y su actividad es baja.

F. USOS Y APLICACIONES DE LA ACRILAMIDA

La acrilamida tiene una amplia variedad de usos comerciales ya que es un monómero altamente funcional para la polimerización en solución, emulsión, suspensión, estado sólido, radiación, U.V. y fotopolimerización. Su principal uso se encuentra en la fabricación de una amplia variedad de polímeros, los cuales son empleados como antiprecipitantes, secuestrantes, floculantes, adhesivos, dispersantes, coloides protectivos, resinas de intercambio iónico, pinturas y otros numerosos usos industriales. Adicionalmente, la acrilamida es usada como un intermediario químico en la fabricación de muchos compuestos orgánicos, principalmente para la producción de N-metilacrilamida (NMA), Isobutoximetil acrilamida (IBMA), N,N-metilenobisacrilamida y alquilacrilamidas. A continuación se mencionan algunos de los propósitos de su empleo.^(1,2)

Floculación

La poliacrilamida y algunos copolímeros de poliacrilamida solubles en agua son floculantes altamente efectivos para sedimentar sólidos de suspensiones acuosas y mejorar velocidades de filtración. Se pueden usar solos o en conjunción con polieléctrolitos catiónicos y floculantes inorgánicos tradicionales tales como sulfato de aluminio, cloruro férrico, cal, etc. La dosificación del polímero es baja, de 0.1 a 10 ppm para soluciones diluidas, esto es equivalente a 0.01-0.5 lb/ton de sólidos secos en suspensión. Los sólidos que se floculan con poliacrilamida no forman tortas duras en los fondos de tanques o contenedores y tampoco obstruyen las líneas de proceso.

Adhesivos

La naturaleza de las soluciones de poliacrilamida sugieren su uso para aplicaciones en adhesivos, ya que sus formulaciones hechas con acrilamida o poliacrilamida poseen una alta adhesividad inicial, excelente espreabilidad y forma fuertes enlaces.

Fibras sintéticas

La acrilamida se usa ampliamente como un copolímero en las fibras de poliacrilonitrilo donde su polaridad mejora las propiedades de la fibra.

Similarmente, la N,N-metilenobisacrilamida y la acrilamida se pueden usar también para mejorar las propiedades de las fibras de alcoholes polivinílicos.

Explosivos

El producto de la reacción entre la acrilamida y el nitroform (trinitrobutaramida), es de potencial interés en las formulaciones de explosivos.

Estabilización del suelo y acondicionamiento químico

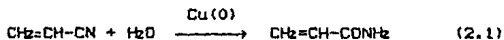
La acrilamida y N,N-metilenobisacrilamida mezcladas con varios iniciadores de polimerización constituyen un sistema de acondicionamiento químico utilizado frecuentemente. Cuando se inyecta en el subsuelo, llena las cavidades y se adhiere en él, junto con los granos sueltos. El sistema es usado también ampliamente en la excavación y reparación de pozos petroleros, y en aplicaciones de minería tales como excavación de pozos en minas de carbón.

CAPITULO II

EXPERIMENTACION

CAPITULO II EXPERIMENTACION

La hidratación catalítica de acrilonitrilo a acrilamida se ha tratado de manera abundante en la literatura de patentes, especialmente hacia el empleo de catalizadores a base de cobre reducido (ecuación 2.1), sin embargo, la información publicada sobre la reacción en general, condiciones experimentales, eficiencia y propiedades de los catalizadores es escasa.



En este estudio la parte experimental consiste en el desarrollo de las siguientes etapas.

i) Activación y pruebas de actividad de catalizadores comerciales y catalizadores desarrollados en el laboratorio.

ii) Optimización de las condiciones de operación: temperatura, concentración inicial de reactivos y cantidad de catalizador.

iii) Separación y purificación del producto.

El análisis de las etapas anteriores nos lleva a establecer las condiciones óptimas de proceso para la fabricación de acrilamida a partir de la hidratación catalítica de acrilonitrilo, además de la determinación de parámetros cinéticos de la reacción de interés.

Esto nos llevará a realizar el diseño preliminar de una instalación discontinua a nivel piloto que nos permitirá eventualmente producir acrilamida para su comercialización.

A. REACCION

A.1 EQUIPO Y MATERIALES

A.1.1 REACTIVOS

Los reactivos utilizados son acrilonitrilo sintetizado por amoxidación de propileno (fabricado por PEMEX) y agua destilada, desionizada y deaerada.

Debido a que la acrilamida es un monómero que polimeriza con relativa facilidad, es preciso evitar la polimerización del producto para maximizar la vida del catalizador, por tal motivo se utilizó fenotiacina como inhibidor de polimerización.

También se utilizó nitrógeno Linde grado alta pureza (99.99%) para purgar al reactor y remover el oxígeno, ya que es necesario evitar que se oxiden los catalizadores reducidos, así como prevenir la formación de subproductos.

A.1.2 CATALIZADORES

Las pruebas de actividad se llevaron a cabo con los catalizadores que se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 2.1 Catalizadores utilizados en las pruebas de actividad

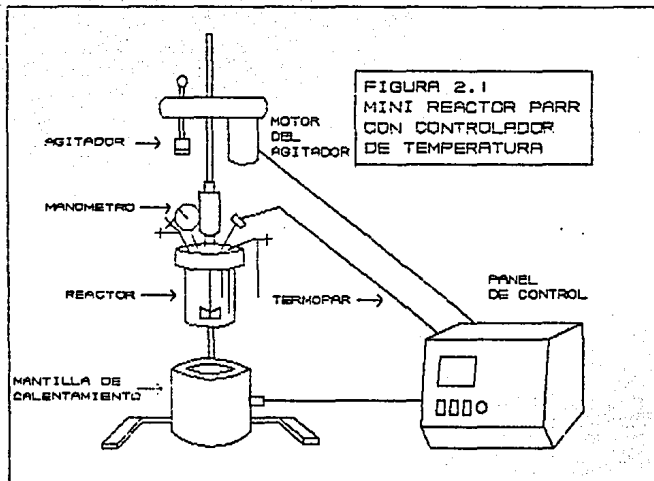
Catalizadores	Presentación	Fabricante	Referencia
Comerciales			
Cu	Polvo	Aldrich	16
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{C}^{\text{a}}$	Polvo	Aldrich	—
Cu-Raney	Polvo	Pfaltz & Bauer	8
Cu-Cr	Pastillas 1/8	Engelhard	24
Preparados en el laboratorio			
MnO_2	Polvo	—	18
CuCl	Polvo	—	9
$\text{CuCl}/\text{A}^{\text{b}}$	Polvo	—	9
$\text{CuCl}_2/\text{A}^{\text{b}}$	Polvo	—	9
$\text{Cu-ZnO}/\text{Al}^{\text{c}}$	Polvo	—	25
Cu-V-25	Polvo	—	14

a) Celite, b) Amberlyst 15, c) Al₂O₃

A.1.3 DESCRIPCION DEL EQUIPO

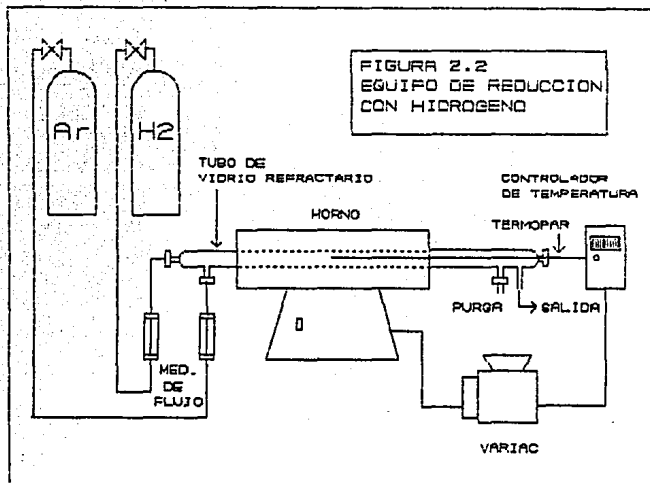
1.- Reactor.

Las pruebas de actividad se realizaron en un reactor Parr modelo 4561 de acero inoxidable con capacidad de 300 ml., que consta de válvulas de alimentación y descarga, agitador mecánico con sello magnético, calentador eléctrico y control para programación de temperatura, velocidad de agitación y tiempo de calentamiento. En la siguiente figura se muestra el equipo que conforma al reactor y sus accesorios.



2.- Equipo de reducción para los catalizadores.

a) Equipo de reducción en fase gas: este equipo se compone de un horno tubular, un variac para regular la velocidad de calentamiento, un controlador de temperatura, un tubo de vidrio refractario que tiene conductos de suministro de H_2 y Ar , purga para agua y un conducto que descarga a la atmósfera los gases empleados (figura 2.2).



b) Equipo de reducción en fase líquida: la reducción con hidroxilamina se realiza en un matraz Erlenmeyer de 3 litros enfriado en un baño de hielo. Se utiliza un termopar para medir la temperatura de la mezcla, agitador magnético, y a través de una conexión se burbujea nitrógeno para mantener una atmósfera inerte.

A.2 ANALISIS DE MUESTRAS

Cromatografía de gases:

El análisis de las muestras de reacción y la elaboración de las curvas de calibración (apéndice 1) se realizaron con un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer modelo Sigma 3B. El cromatógrafo utiliza un detector de ionización de flama y se encuentra acoplado a un integrador Hewlett Packard modelo 3394. El tipo de columna y las condiciones de operación se describen a continuación:

a) Descripción de la columna: 5% de SE-30 sobre Chromosorb, W-HP, 80/100; longitud de 1.8 m y diámetro de 1/8 de pulgada en acero inoxidable.

b) Condiciones de operación: se utilizó nitrógeno como acarreador con un flujo de 30 ml/min, temperaturas: horno 150°C, detector e inyector 170°C.

Espectroscopía infrarroja:

Las muestras para identificar a la acrilamida y poli(acrilamida) se corrieron en un espectrómetro Nicolet modelo 500 FT-IR. Se utilizó una resolución de 4 cm^{-1} y las muestras se barrieron en el intervalo de longitud de onda (λ) entre 2.5 a 16 micrones.

A.3 PRUEBAS DE ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

Este estudio se llevó a cabo en dos partes, (a) en la primera parte se determinó la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores a las condiciones experimentales que se

presentan en la tabla 2.2, (b) la otra serie de experimentos se realizó para evaluar la influencia de las variables de proceso en el catalizador que presentó los mejores valores de los parámetros anteriormente citados, lo cual permitió obtener la cinética de la reacción.

Tabla 2.2 Variables analizadas^{a)}

Catalizador	Temperatura (°C)	Conc. in AN. ^{b)} (% en peso)	Conc. catalizador (% en peso)
Cu	115	7	6.6
Cu(NO ₃) ₂ /C ^{a)}	115	7	5
Cu-Raney	125-150	40	20
Cu-Cr	115	40	50
MnO ₂	80	7	8
CuCl	120	7	10
CuCl/A ^{d)}	120	7	10
CuCl ₂ /A ^{d)}	120	7	10
Cu-ZnO/Al ^{e)}	115	7	5
Cu-V-25	90-125	7-40	2.5-16

a) Velocidad de agitación a 1400 R.P.M., b) AN=Acrilonitrilo
c) Celite, d) Amberlyst 15, e) AL2O3

Como se discutirá posteriormente, el catalizador seleccionado para continuar con las pruebas de actividad fue el Cu-V-25, por lo que se investigaron a diferentes temperaturas, concentraciones iniciales de acrilonitrilo y concentraciones de catalizador, las condiciones en las que se lograra un balance entre estas variables

para obtener los mejores rendimientos de acrilamida y evitar la formación de poli-acrilamida. En la tabla 2.3 se presentan las condiciones utilizadas para llevar a cabo las pruebas correspondientes.

Tabla 2.3 Condiciones de reacción
(% en peso del catalizador Cu-V-25)

T ^o C	X en peso de acrilonitrilo			
	40	30	20	7
125	6.6	16		
	2.4	6.6		
115	16	16	16	16
	6.6	6.6	6.6	6.6
	2.4			
100	6.6	16		
		6.6		
90	6.6			

X en peso considerado como: gr de catalizador/gr de solución.

Las cantidades empleadas de acrilonitrilo y agua se modificaron y ajustaron a la capacidad del reactor con el propósito de mantener una misma cantidad de acrilonitrilo y diluir con agua para ajustar el porcentaje requerido. En la siguiente tabla se presentan las cargas iniciales de reactivos empleadas con el catalizador Cu-V-25.

Tabla 2.4 Cantidades de reactivos empleadas con el Cu-V-25

Reactivo	X en peso de acrilonitrilo en agua			
	40	80	20	?
AN (g)	42.4	42.4	42.4	11.2
H ₂ O (g)	63.6	100	170	148.8
Cu-V-25 (g)	16	16	16	16
	7	7	7	7
	2.5			
Inhibidor (ppm)	300	300	300	300

AN=Acrilonitrilo, fenolticina como inhibidor.

A.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Con excepción del Cu metálico (lavado con una solución de HNO₃ diluido), el CuCl que se empleó directamente y el MnO₂ que es un óxido, el resto de los catalizadores se redujeron con hidrógeno o hidroxilamina para su activación.

A.4.1 REDUCCION EN FASE GAS CON HIDROGENO

Este proceso es común para los catalizadores: Cu(NO₃)₂/Celite, Cu-Raney, Cu-Cr y Cu-ZnO/Al₂O₃. Consta de las siguientes etapas.

1) El primer paso es el calentamiento del catalizador en una corriente de argón (35 ml/min) hasta la temperatura de reducción. Durante este calentamiento se debe eliminar la humedad del catalizador.

ii) Reducción del catalizador a la temperatura de 350°C durante 6 horas con un flujo de hidrógeno de 40 ml/min.

iii) Enfriamiento hasta la temperatura ambiente en corriente de argón. Para evitar que el catalizador se oxide rápidamente se debe almacenar en atmósfera inerte de nitrógeno o bajo agua desgasificada. Los gases utilizados son Linde grado cromatografía (99.998 %).

A.4.2 REDUCCION EN FASE LIQUIDA CON HIDROXILAMINA

Este proceso se utilizó para reducir al $\text{CuCl}/\text{Amberlyst 15}$, $\text{CuCl}_2/\text{Amberlyst 15}$ y Cu-V-25 . El proceso se puede describir de la siguiente manera.

i) Preparación de una suspensión en agua del catalizador, la cual deberá ser enfriada. Introducción de una corriente de inerte que permanecerá durante todo el proceso de reducción.

ii) La reducción se lleva a cabo a través de la adición gradual de hidroxilamina entre 1 y 3°C , manteniendo una buena agitación durante su dosificación (el tiempo aproximado de la adición es de 1 hora). Después de agregar la cantidad correspondiente de hidroxilamina se mantiene la agitación y atmósfera inerte por media hora más.

iii) El catalizador Cu-V-25 ya reducido se filtra y se lava con agua destilada y desionizada hasta que el agua de lavado sea transparente y su pH neutro. Finalmente, el catalizador reducido se almacena en agua hasta que se utiliza para llevar a cabo la reacción.

A.4.3 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA HIDRATACION CATALITICA

Este método es general porque se repite un procedimiento similar independientemente de la forma y tipo de catalizador empleado para llevar a cabo la reacción de hidratación de acrilonitrilo.

En el reactor primero se carga el agua destilada, desionizada y deaereada, enseguida se agrega el catalizador previamente reducido. Los catalizadores en polvo se agregan directamente al agua, pero si se emplean las pastillas del catalizador Cu-Cr, éstas se depositan primero en una canastilla que se fija interiormente a la tapa del reactor. Posteriormente se carga el acrilonitrilo y el inhibidor de polimerización. El reactor se tapa perfectamente bien para evitar fugas y se purga dos veces con nitrógeno. La agitación se inicia una vez que el reactor está cargado y cerrado.

El reactor se calienta hasta la temperatura deseada, la cual se controla en $\pm 1^{\circ}\text{C}$ a lo largo de la reacción. En todas las reacciones efectuadas, el tiempo cero corresponde al momento en el que se alcanza la temperatura seleccionada y el tiempo de residencia depende de la temperatura, concentración inicial de acrilonitrilo, concentración de catalizador y actividad del catalizador utilizado.

Durante la reacción se tomaron muestras en intervalos regulares de tiempo, o al final de cada lote para conocer la composición de la mezcla de reacción. Antes de obtener cada muestra se tomó un volumen muerto equivalente al volumen ocupado por el conducto de muestreo, también se colocó un condensador a base de hielo en este conducto, de esta forma se asegura que la muestra corresponde al seno de la reacción y que no se evaporará por el cambio entre la presión de operación y la atmosférica.

Cuando la reacción termina, el reactor se enfria hasta la

temperatura ambiente. Se le proporciona el tiempo necesario para que el polvo del catalizador sedimente perfectamente bien dentro del reactor, posteriormente se decanta la mezcla de reacción, se adiciona agua al reactor y se tapa para evitar la oxidación del catalizador. El catalizador que se recoge junto con las muestras de reacción se vierte al reactor, de tal forma que todo el catalizador se recupera casi completamente, lavandose con agua antes de iniciar una nueva reacción. Si se emplean pastillas de catalizador no se requiere proporcionar tiempo de sedimentación y la canastilla se sumerge en agua en tanto que se hace otro lote con el mismo catalizador.

B. PURIFICACION

B.1 EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EMPLEADO EN LA DESTILACION CONVENCIONAL POR LOTES

Como primer método para separar el acrilonitrilo remanente de la mezcla de reacción, se empleó una destilación convencional por lotes. El acrilonitrilo presenta un punto de ebullición de 69°C (a 760 mm Hg), por lo que se debe remover fácilmente al final de la reacción de una mezcla que contiene 48% en peso de acrilamida, la cual presenta un punto de ebullición de aproximadamente 105°C a 760 mm de Hg.⁽²⁾

El objetivo que se persigue es remover completamente el acrilonitrilo de la mezcla de reacción, sin que en la operación se evapore agua, de tal forma que el acrilonitrilo se pueda emplear nuevamente como materia prima y no se modifique apreciablemente la concentración de acrilamida en la solución acuosa.

La mezcla usada se preparó con acrilamida reactivo analítico, acrilonitrilo grado industrial y agua destilada (tabla 2.5).

Tabla 2.5 Composición inicial de la mezcla a destilar

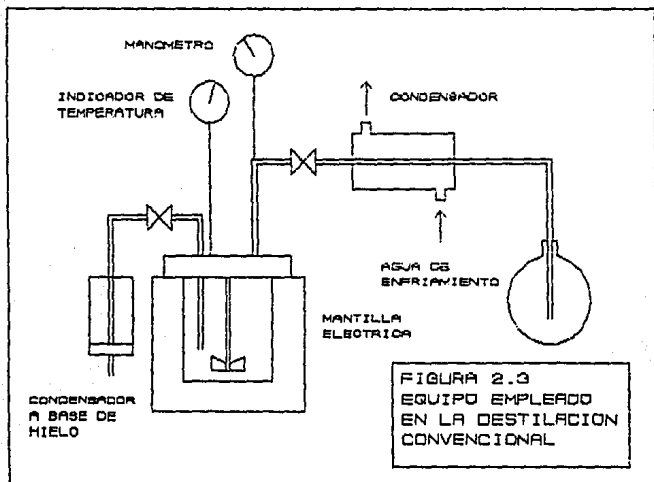
Componente	% en peso	Cantidad (gr.)
Acrilamida ^{a)}	48	50.88
Acrilonitrilo	4	4.24
Agua	48	50.88

a) Se emplearon 200 ppm de fenotiacina como inhibidor de polimerización.

En estas condiciones, el acrilonitrilo es completamente soluble en la mezcla de reacción y se puede analizar sin ninguna dificultad por cromatografía de gases.

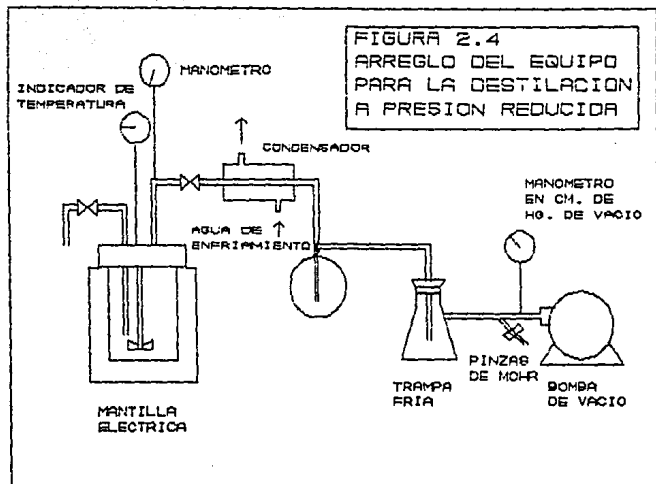
El reactor se carga con un lote del líquido a destilar (figura 2.3) y se le suministra calor por medio de la mantilla de calentamiento del reactor. La temperatura se mantuvo en el rango de 103 a 105°C, que es cercana a la temperatura de ebullición de la solución de acrilamida al 48% en peso. El vapor generado se enfría y condensa con agua a contracorriente a 5°C, y el condensado cae a un recipiente.

La mezcla se destila sin reflujo hasta que una cantidad definida de acrilonitrilo se ha recuperado o hasta que se efectuó un cambio en la composición, detectado por la temperatura de ebullición de la mezcla.



B.2 EQUIPO Y PROCEDIMIENTO UTILIZADO EN LA DESTILACION POR LOTES A PRESION REDUCIDA

Este sistema tiene un arreglo similar a la del equipo de destilación conveccional por lotes, pero con modificaciones realizadas para permitir que el equipo trabaje a presión abajo de la atmosférica.⁽⁷⁾ El equipo utilizado se presenta en la siguiente figura.



Se utilizaron cantidades idénticas al método anterior, la presión se fijó en 45 cm de Hg y se llevaron a cabo pruebas a 50 y 55°C. La composición de la mezcla dentro del reactor se determinó al final de períodos de 0.5 y 1 hora de aplicar el vacío.

B.3 PROCEDIMIENTO DE CLARIFICACION

El catalizador Cu-V-25 da un color café a la solución de acrilamida obtenida al término de la reacción. La coloración varía dependiendo de la cantidad de agua empleada en la relación inicial de alimentación, y se aclara a medida que la carga es más diluida.

La clarificación se realiza después de que se ha removido el acrilonitrilo de la mezcla de reacción y separado el catalizador de la solución de acrilamida.

Las pruebas efectuadas se llevaron a cabo a la temperatura de ebullición y a 55°C, para lo cual se colocaron 100 gr de la solución de acrilamida (30-40% en peso) en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. El calor lo proporcionó una parrilla eléctrica con diferentes niveles de calentamiento y agitación magnética, y la temperatura se registró con un termómetro de bulbo.

La agitación se inició simultáneamente con el calentamiento y alcanzada la temperatura de clarificación se agregó 1% en peso de carbón activado. Durante el calentamiento se reponía el agua que se evaporaba de la solución y éste se mantuvo por períodos establecidos de 15 ó 30 minutos. Finalmente, el producto se filtró con papel Whatman No. 2 y se colectó en un Kitazato de 250 ml conectado al vacío.

CAPITULO III

ANALISIS DE RESULTADOS

CAPITULO III

ANALISIS DE RESULTADOS

Las conversiones alcanzadas con los catalizadores generalmente son bajas, sin embargo, éstos presentaron una alta selectividad hacia la acrilamida.

A pesar de que los catalizadores no forman subproductos, se tienen reacciones consecutivas, primero se forma acrilamida vía hidratación catalítica y posteriormente, la acrilamida formada reacciona para producir poliacrilamida (polimerización térmica), la cual es soluble en la mezcla de reacción, aumentando considerablemente la viscosidad de la solución.

La formación de poliacrilamida depende principalmente de la temperatura y el tiempo de reacción afectando el rendimiento, calidad del producto y actividad del catalizador, por tal motivo, la reacción se debe efectuar con suficiente rapidez y a temperaturas que permitan obtener una solución libre de poliacrilamida.

Cabe señalar que los resultados obtenidos con alimentaciones en dos fases, se obtuvieron una vez que las conversiones del acrilonitrilo permitieron alcanzar una solución uniforme durante la reacción.

Por otra parte, las etapas de purificación de la solución, destilación del acrilonitrilo y clarificación con carbón activado, son operaciones sencillas y no presentan complicaciones adicionales durante el proceso de fabricación de la solución de acrilamida.

A. CATALIZADORES COMERCIALES

Los resultados de las pruebas de actividad al utilizarse por primera vez los catalizadores se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 3.1 Conversiones de catalizadores comerciales
(Tiempo acumulado de reacción igual a cero)

Catalizador	Tiempo de reacción (hr)	Temperatura (°C)	Conversión de AN (%)
Cu metálico	6	115	3
Cu(NO ₃) ₂ /Celite	4	115	a)
Cu-Raney	2.5	125	16.8
Cu-Cr	4	115	60

a) Se detectaron trazas de acrilamida

Se aprecia la actividad del cobre metálico para hidratar por sí solo al acrilonitrilo, el Cu(NO₃)₂/Celite no resultó activo, y los valores de conversión más altos se obtuvieron con el empleo de Cu-Raney y Cu-Cr.

Ahora bien, los estudios subsiguientes para evaluar la estabilidad del Cu-Raney y Cu-Cr (tabla 3.2 y figura 3.1), indican una rápida desactivación de estos catalizadores a medida que se acumula su tiempo de uso.

Tabla 3.2 Conversiones del catalizador Cu-Raney

Tiempo de reacción (hr)	Tiempo acumulado (hr)	Temperatura (°C)	Conversión de AN. ^{a)} (%)
2.16	0	125	16.8
4	19	140	8.3
4.2	24	150	7.4

a)AN=Acrilonitrilo

La inspección de los datos presentados en la tabla 3.2 indican que los mejores resultados se obtuvieron cuando el catalizador Cu-Raney se utilizó por primera vez a la temperatura de 125°C, y las pruebas posteriormente efectuadas a temperaturas superiores con el mismo lote de catalizador permiten observar claramente que su actividad disminuyó.

Si bien, el Cu-Raney es empleado industrialmente en la hidratación catalítica de acrilonitrilo para producir acrilamida, las conversiones alcanzadas no resultan completamente útiles, coincidiendo con lo que se informa en la literatura acerca de su empleo, principalmente en lo que respecta a su rápida desactivación.⁽²¹⁾

Al igual que el Cu-Raney, las pastillas de Cu-Cr se desactivan rápidamente cada vez que se emplean en forma consecutiva para efectuar la reacción (figura 3.1).

DEBACTIVACION DE LAS PASTILLAS 1/8 Cu-Cr

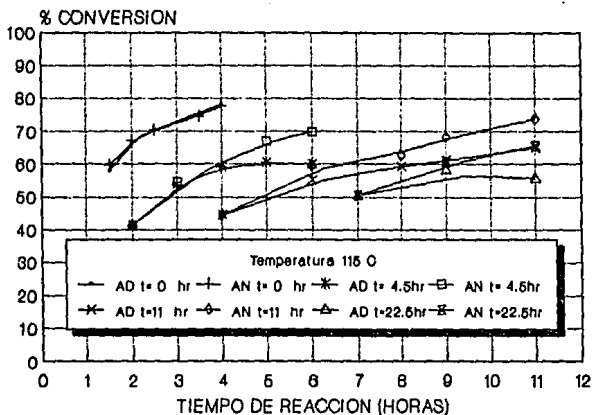


FIGURA 3.1

También se puede notar en la misma figura que las curvas de conversión de acrilamida y acrilonitrilo no continúan juntas cuando los tiempos de reacción son largos. Esto se debe a que la acrilamida se consume lentamente para formar poliacrilamida al mismo tiempo que el acrilonitrilo se hidrata catalíticamente para formar acrilamida. La polimerización es gradual, debido a que la temperatura de reacción no es excesiva y, a que la concentración de acrilamida se mantiene en niveles moderados por el descenso en la actividad del catalizador. Durante las

reacciones la presión se modificó de 47 a 30 psig en promedio y a un valor de 36 psig se alcanza una sola fase.

Aunque generalmente los resultados en la literatura apoyan la desactivación como resultado del ensuciamiento del catalizador por la poliacrilamida,⁽¹²⁾ el papel de la desactivación por oxidación no se debe subestimar. Asumiendo que la oxidación es un envenenamiento secundario, esta reacción estará dada por la siguiente ecuación.

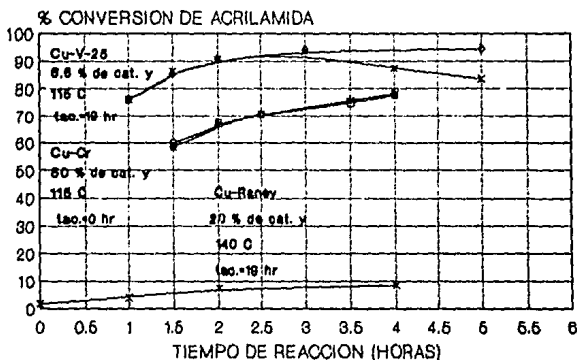


B. CATALIZADORES PREPARADOS EN EL LABORATORIO Y SELECCION DEL CATALIZADOR.

Con excepción del Cu-V-25, la actividad de hidratación de los catalizadores preparados a base de compuestos de cobre, así como la del catalizador de óxido de manganeso, resultó extremadamente baja.

El catalizador Cu-V-25 tiene valores de actividad marcadamente mayores que el Cu-Raney y el Cu-Cr, también exhibe una excelente selectividad de 100% a acrilamida (no se detectó ningún subproducto como resultado de la hidratación en el doble enlace del acrilonitrilo) y estabilidad con el tiempo acumulado de uso. Por lo que se seleccionó como el catalizador adecuado para llevar a cabo la reacción de hidratación (figura 3.2).

SELECCION DEL CATALIZADOR PARA LA HIDRACION CATALITICA DEL AN.



Relacion Inicial % peso AN/AH-40/80
AN=acrilonitrilo, AH=agua, tao.= hr acum

FIGURA 3.2

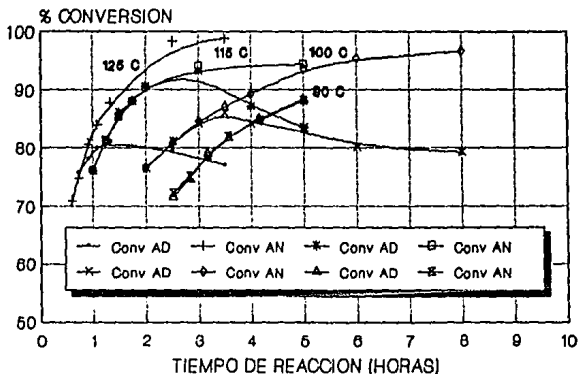
C. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES PARA LLEVAR A CABO LA REACCION DE HIDRACION CON EL CATALIZADOR Cu-V-25

C.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA RAPIDEZ Y RENDIMIENTO DE LA REACCION

Los resultados obtenidos a la concentración de 6.6% en peso de catalizador y 40% en peso de acrilonitrilo en la alimentación, figura 3.3, indican que la temperatura óptima de reacción es de

115°C, abajo de ésta, la rapidez de reacción decrece pero no es aceptable aún a 100°C, notándose una caída pronunciada entre ésta y los 90°C. Por otra parte, a temperaturas mayores de 115°C, la acrilamida polimeriza rápidamente comparando con el transcurso de la reacción a temperaturas inferiores.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CONVERSION DE AN. Y AD.

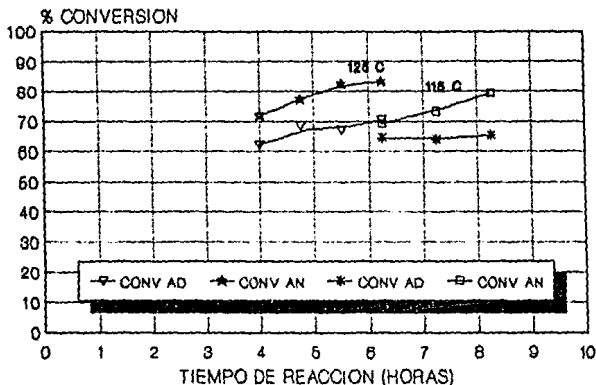


6.6% en peso de catalizador
AN.=acrilonitrilo, AD.=acrilamida

FIGURA 3.3

Con el propósito de tratar de disminuir la cantidad de catalizador para llevar a cabo la reacción, se utilizó una concentración de 2.5% en peso de catalizador. Como se puede apreciar en la figura 3.4, poco se gana con el incremento de la temperatura cuando se emplean bajas concentraciones de catalizador, debido a que la rapidez de reacción disminuye, presentandose efectos semejantes, uno del otro, lo que favorece la formación de poli(acrilamida).

EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CONVERSION DE AN. y AD.



2.5% en peso de catalizador
AN.-Acrlonitrilo, AD.-Acrlamida

FIGURA 3.4

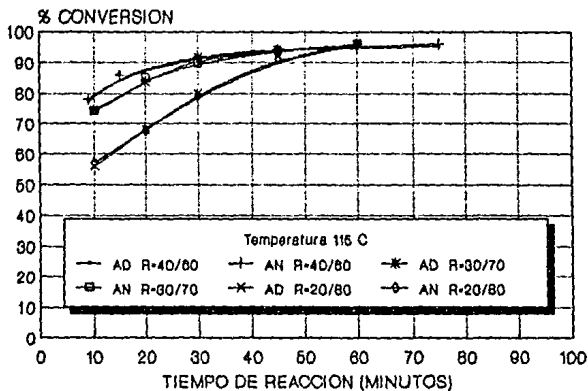
C.2 EFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL EN LA RAPIDEZ DE REACCION

En teoría, si todo el acrilonitrilo reacciona para producir acrilamida, al utilizarse alimentaciones con 40, 30 y 20% en peso de acrilonitrilo, es posible producir soluciones con concentraciones máximas de 53, 40 y 25% en peso de acrilamida respectivamente.

Dado que el producto preferentemente debe contener de 48-52% en peso de acrilamida, la reacción se puede efectuar convenientemente partiendo de una alimentación con 40% en peso de acrilonitrilo.

Si se emplea una alta concentración de catalizador (16 % en peso por carga total de reactivos) a la temperatura de 115°C, puede observarse en la figura 3.5, que la reacción alcanza rápidamente altos niveles de conversión, y se puede dar por terminada mucho antes de que la acrilamida pueda polimerizar.

A 115°C y concentración de 6.6% en peso de catalizador, figura 3.6, el tiempo de residencia se debe controlar más estrechamente para no favorecer la formación de poli-acrilamida. En este caso, con el objeto de retardar la formación de poli-acrilamida, se sugiere el empleo de concentraciones iniciales menores a 40% en peso de acrilonitrilo, que aunque confieren un mayor margen de seguridad, producen menores rendimientos y la necesidad de efectuar una evaporación posterior para el ajuste de la concentración al 50%.

EFECTO DE LA CONCENTRACION
INICIAL EN LA RAPIDEZ DE REACCION

15 % en peso de catalizador

FIGURA 3.5

EFFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL EN LA RAPIDEZ DE REACCION

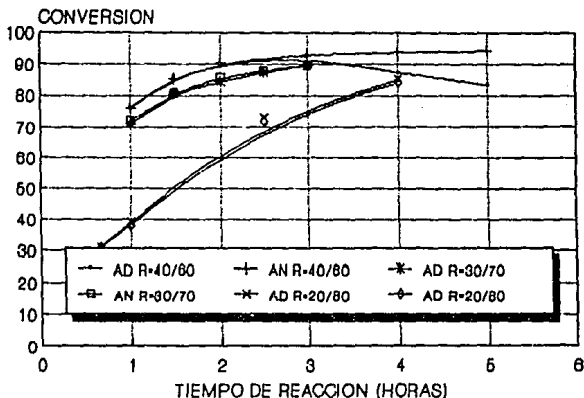
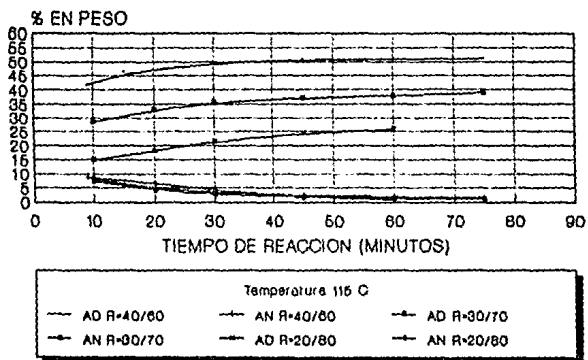


FIGURA 3.8

Para complementar la información anterior, en las figuras 3.7 y 3.8 se presentan las curvas de concentración que corresponden a las curvas de conversión presentadas. En ellas se puede observar el porcentaje en peso del acrilonitrilo y la acrilamida en la fase acuosa, el primer punto está muy cerca del momento en que la mezcla de reacción se transforma en una solución homogénea.

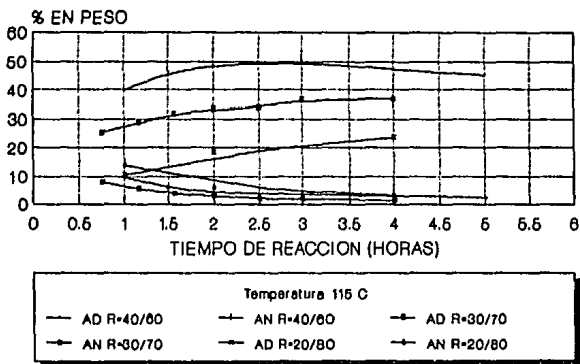
CONCENTRACION DE AGRILAMIDA Y
ACRILONITRILLO EN LA FASE ACUOSA



18 % en peso de catalizador

FIGURA 3.7

**CONCENTRACION DE ACRILAMIDA Y
ACRILONITRILO EN LA FASE ACUOSA**



6.6 % en peso de catalizador

FIGURA 3.8

C.3 EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL CATALIZADOR EN LA RAPIDEZ Y TIEMPO DE REACCION

Estas reacciones se llevaron a cabo a la temperatura óptima de reacción, partiendo de concentraciones iniciales típicas de las dos rutas utilizadas (7 y 40% en peso de acrilonitrilo en la alimentación) para fabricar acrilamida por el proceso catalítico.

Es importante mencionar que en este caso, la cantidad inicial de acrilonitrilo usada para cargar el reactor no es la misma para

los dos sistemas. Se emplea 3.4 veces más acrilonitrilo en la fracción alimentada al 40% que en la que contiene 7%, por esta razón, la rapidez de reacción de la solución homogénea es comparable con la de la alimentación al 40% cuando se emplean las mismas concentraciones de catalizador.

Los resultados obtenidos a la concentración inicial de 40% en peso de acrilonitrilo se presentan en la figura 3.9, en la cual se hace evidente la influencia del tiempo de residencia en el producto obtenido, en ellas se observa que a excepción de emplear altas concentraciones de catalizador, un período prolongado de reacción favorece la polimerización de la acrilamida.

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE Cu-V-26 EN LA RAPIDEZ Y TIEMPO DE REACCION

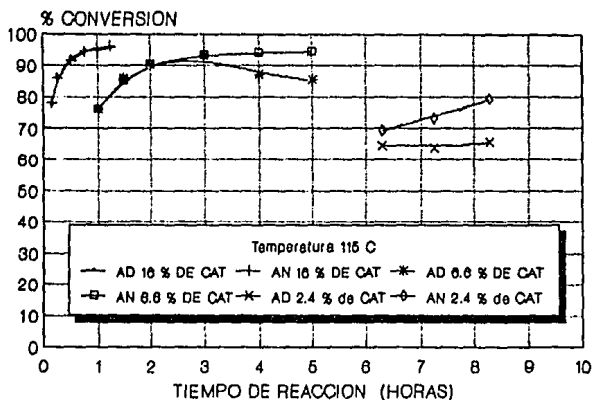
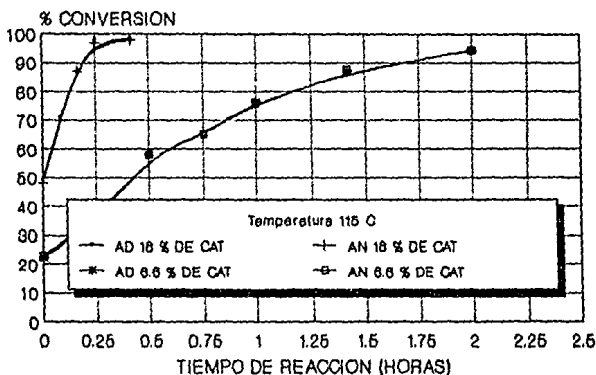


FIGURA 3.9

En cambio, como se observa en la figura 3.10, al utilizarse alimentaciones al 7% en peso de acrilonitrilo, el problema de la polimerización se minimiza, pero al final de la reacción sería necesario evaporar 9.8 kg de agua por kg de acrilamida para obtener una solución al 50% en peso de acrilamida.

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE Cu-V-26 EN LA RAPIDEZ Y TIEMPO DE REACCION



Relación peso AN/AH-7/93.

FIGURA 3.10

contacto el catalizador con la mezcla de reacción, se han tomado como referencia las condiciones de reacción reportadas en la literatura, según las cuales se requieren 2.5 horas a la temperatura de 120°C y concentración inicial de 50% en peso de acrilonitrilo para obtener una conversión superior al 50% de acrilonitrilo.⁽⁵⁾

Si se comparan las condiciones reportadas con las que se emplean para obtener los resultados de la figura 3.5, es decir, alimentación al 40% en peso y temperatura de 115°C, se advertirá que el tiempo informado para el proceso por lotes se ajusta a la concentración intermedia de 6.6% en peso de catalizador.

En vista de lo anterior, el empleo de 6.6% en peso de catalizador está muy cerca de la cantidad óptima de catalizador, porque proporciona el tiempo suficiente para alcanzar una conversión elevada (90% de conversión del nitrilo) y detener la reacción antes de que pueda iniciarse la polimerización del monómero de acrilamida, además de que se ajusta al tiempo de residencia que en promedio utilizan los procesos por lotes, tal y como se encuentra reportado para la hidratación del acrilonitrilo en la literatura.

C.4 ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR Cu-V-25

Para fines de operación se obtuvieron datos experimentales sobre la estabilidad del catalizador. La información esta limitada a 18 reacciones consecutivas de entre las cuales 8 muestran el comportamiento para pruebas llevadas a cabo a 115°C, concentración inicial de 40% en peso de acrilonitrilo y 6.6 % en peso de catalizador (figura 3.11).

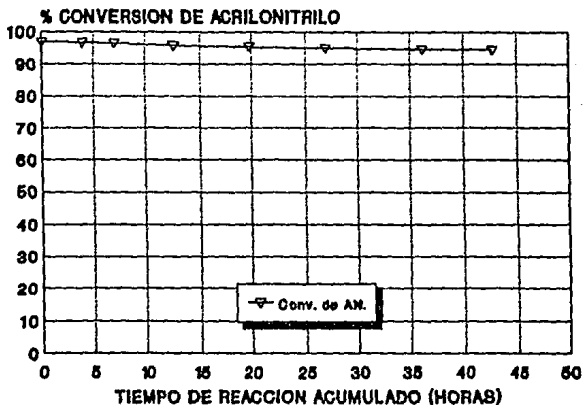
TIEMPO ACUMULADO VS. CONVERSION
DE ACRILONITRILO.

FIGURA 3.11

En la figura anterior se observa que el catalizador tiende a permanecer estable y no disminuye considerablemente su actividad con el tiempo acumulado de reacción. Como se muestra, esta estabilidad es mucho mayor a la observada en el caso de los catalizadores cobre Raney y cobre-cromo.

D. RESULTADOS DE LA PURIFICACIOND.1 RECUPERACION DEL ACRILONITRILLO

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos por ambos métodos: destilación convencional y destilación a presión reducida.

Tabla 3.3 Resultados de la recuperación del acrilonitrilo⁶⁰

Componente	Comp. inicial (% en peso)	Comp. final (% en peso)		
		Dest. conv. 103 °C	Dest. vacío 55 °C	Dest. vacío 50 °C
Acrilonitrilo	4	2	0.4	2
Acrilamida	48	49	49.8	49
Agua	48	49	49.8	49

⁶⁰El tiempo de las destilaciones es de 1/2 hora en todos los casos.

Los resultados indican que al emplear la destilación a presión reducida y manteniendo la temperatura en 55°C, se consigue remover una mayor cantidad de acrilonitrilo que la que se podría eliminar con una destilación convencional. Aunque no se consigue la completa evaporación del acrilonitrilo, el resultado obtenido es aceptable y seguramente se puede mejorar con el empleo del equipo que se utiliza a nivel industrial.

Adicionalmente, al trabajar a una menor temperatura, se favorecen los requerimientos para la purificación de un material sensible a la temperatura, como lo es la acrilamida.

D.2 CLARIFICACION

El color café de la solución se remueve con el empleo de carbón activado, las condiciones desarrolladas para tal efecto involucran el 1% en peso del adsorbente, a una temperatura de 55°C, y un tiempo de residencia de media hora.

La solución de acrilamida una vez filtrada queda transparente y conserva el mismo valor de pH (5) de la solución de reacción terminal.

CAPITULO IV

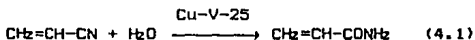
CINETICA DE LA REACCION

CAPITULO IV
CINETICA DE LA REACCION

El estudio cinético de la hidratación catalítica del acrilonitrilo con el catalizador Cu-V-25 se realizó en el intervalo de temperatura de 90-125°C, a la concentración inicial de 40% en peso de acrilonitrilo (sistema de dos fases), y concentración de catalizador de 6.6% en peso por carga total de reactivos.

Las condiciones de hidratación seleccionadas, de acuerdo a los resultados obtenidos y datos de patentes, son muy cercanas a aquellas que se emplean en la práctica para producir una solución al 50% en peso de acrilamida. Las reacciones se efectuaron en un proceso por lotes y la temperatura se mantuvo con variaciones no mayores a 1°C.

Todos los experimentos realizados mostraron que la hidratación en presencia del catalizador Cu-V-25 tiene una selectividad del 100% (ecuación 4.1), por lo que se ignoraron reacciones laterales en este estudio (polimerización de la acrilamida).



La cinética se determinó en base al cambio de la concentración con respecto al tiempo, cuando el sistema inicial anteriormente descrito alcanza a formar una sola fase. Los datos de tiempo contra conversión, son los presentados en la figura 3.3 (Capítulo 3).

A. ECUACION DE RAPIDEZ

La ecuación de rapidez para una reacción de primer orden con respecto al acrilonitrilo en términos de la conversión está dada por las siguientes expresiones:⁽⁴⁰⁾

$$r_{AN} = -dC_{AN}/dt = kC_{AN} \quad (4.2)$$

$$C_{AN} = C_{ANo}(1-X) \quad (4.3)$$

$$r_{AN} = d(C_{ANo}(1-X))/dt = kC_{ANo}(1-X) \quad (4.4)$$

$$r_{AN} = dX/dt = k(1-X) \quad (4.5)$$

donde C_{ANo} = Concentración inicial de acrilonitrilo

t = Tiempo

X = Conversión

La cual se puede integrar dentro de los límites de $t=0$ a $t=t$ y $X=0$ a $X=X$, de la siguiente manera:

$$\int_{x=0}^{x=X} \frac{dx}{(1-x)} = k \int_{t=0}^{t=t} dt \quad (4.6)$$

$$-\ln(1-x) \Big|_{x=0}^{x=X} = kt \Big|_{t=0}^{t=t} \quad (4.7)$$

$$-\ln(1-x) + \ln 1 = kt \quad (4.8)$$

$$\ln 1/(1-x) = kt \quad (4.9)$$

Graficando $\ln 1/(1-x)$ contra t (figura 4.1), se obtienen líneas rectas, cuyas pendientes son las constantes de rapidez k .

Si consideramos que el efecto del catalizador está incluido en la constante k , esto nos llevará a designar a ésta como constante de rapidez de reacción aparente k_a , por lo tanto la ecuación final será:

$$\ln 1/(1-x) = k_a t \quad (4.10)$$

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA
CINETICA DE 1er ORDEN DEL ACRILONITRILLO

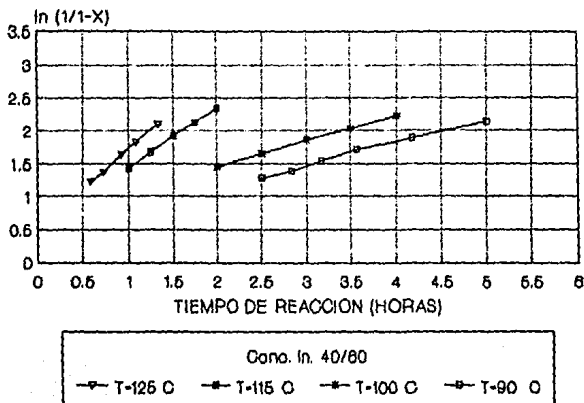


FIGURA 4.1

En vista de esto, y debido a que la hidratación del acrilonitrilo se conduce en exceso de agua, las constantes de rapidez aparente que aparecen en la tabla 4.1, se ajustan al modelo cinético correspondiente a una ecuación de primer orden con respecto al acrilonitrilo.

B. ENERGIA DE ACTIVACION

La dependencia de la constante de rapidez con la temperatura se puede correlacionar con la ecuación de Arrhenius.

$$k = A e^{-E/RT} \quad (4.11)$$

Donde:

A = Factor preexponencial o factor de frecuencia.

E = Energía de activación, J/mol o cal/mol

R = Constante de los gases = 8.314 J/mol^oK = 1.987 cal/mol^oK

T = Temperatura absoluta, K

El valor numérico de la energía de activación se obtuvo con los datos experimentales de las constantes de velocidad y temperaturas que se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 4.1 Datos para la hidratación de acrilonitrilo

t (°C)	k _a (h ⁻¹)	Ln k _a	t/T (K ⁻¹) × 10 ³
125	1.1778	0.1637	2.5125
115	0.9140	-0.0899	2.5773
100	0.3908	-0.9395	2.6809
90	0.3473	-1.0574	2.7548

Después de tomar el logaritmo natural de la ecuación (4.11) se puede ver que una gráfica de $\ln k_a$ contra $1/T$ debe ser una línea recta cuya pendiente es proporcional a la energía de activación (figura 4.2).

$$\ln k = \ln A - E/R*(1/T)$$

(4.12)

ENERGIA DE ACTIVACION DEL CATALIZADOR Cu-V-25

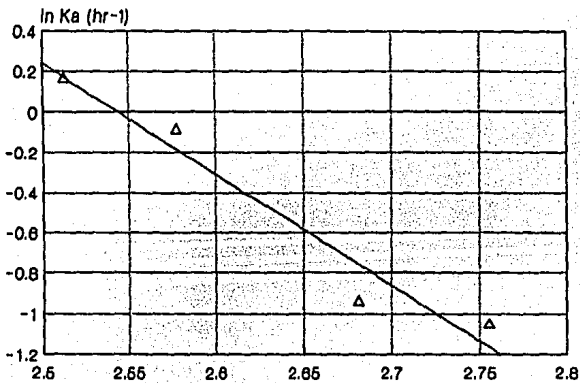


FIGURA 4.2

Existen varios métodos para obtener el valor de la pendiente, en este caso se aplicó una regresión lineal con los cuatro puntos que se tienen y se obtuvo el siguiente valor.

$$\text{Pendiente} = -E/R = -5516.23$$

Despejando la energía de activación y sustituyendo el valor correspondiente de la constante de los gases.

$$E = 5516.23 \cdot R = 10,961 \text{ cal/mol}$$

La energía de activación del catalizador Cu-V-25 para la reacción es de 10.9 Kcal/mol. La relación es lineal y se ha calculado en el rango de 90-125°C.

Comparando el valor de la energía de activación contra los valores reportados en la tabla 4.2, se puede ver que el dato obtenido refleja un requerimiento de energía semejante al de otros catalizadores empleados en la reacción de hidratación de acrilonitrilo para producir acrilamida.

Tabla 4.2 Energías de activación de algunos catalizadores empleados en la hidratación de acrilonitrilo.

Catalizador	Energía de activación (Kcal/mol)	Referencia
Cu	10.9	23
Cu Raney	9	8
Cu-Ni (35:65)	12.1	23
Cu-Zn-Al ₂ O ₃	13.3	25
Cu-Silica	11.7	13

El valor del factor preexponencial se obtiene en este caso con el valor de la ordenada al origen proporcionado por la regresión lineal.

$$\ln A = 14.03$$

$$A = e^{14.03} = 1,239,229 \text{ hr}^{-1}$$

Por lo tanto, la ecuación resultante que incluye la influencia de la concentración del acrilonitrilo, el efecto de la temperatura y el efecto del catalizador sobre la velocidad de reacción, estará dada por la siguiente expresión.

$$r_{CAN} = k_0 CAN = (A_0 e^{-E/RT}) CAN \quad (4.13)$$

Al sustituir en la relación anterior los valores de la energía de activación, constante de los gases y factor de frecuencia, obtenemos la ecuación que nos describe la cinética de reacción (r en mol/lit hr) del acrilonitrilo para el sistema de dos fases: 40% en peso de acrilonitrilo en la alimentación.

$$r_{CAN} = 1.24 \times 10^6 \cdot \exp(-5,516/T) \cdot [CAN]$$

C.EFECTO DE LA CONCENTRACION DE CATALIZADOR EN LA CONSTANTE APARENTE DE RAPIDEZ

Los datos presentados en la figura 4.3 confirman la observación de que la rapidez de reacción es proporcional a la concentración de catalizador. La gráfica de la constante de rapidez aparente contra la concentración de catalizador es lineal en el rango de concentraciones empleado (2.5 - 16 % en peso de catalizador por carga total de reactivos).

CONC. DE CATALIZADOR VS. CONSTANTE DE RAPIDEZ APARENTE.

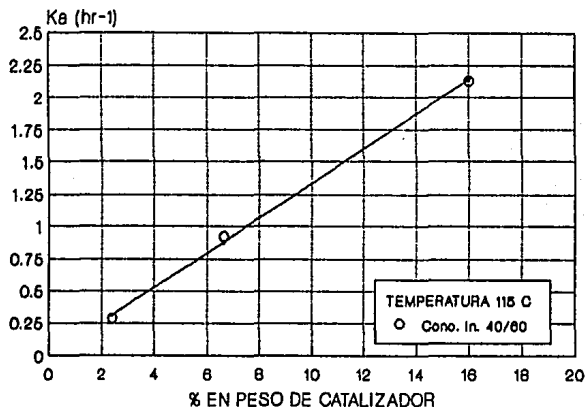


FIGURA 4.3

CAPITULO V
PROPUESTA DEL
PROCESO DE FABRICACION

CAPITULO V
PROPUESTA DEL PROCESO DE FABRICACION

En este capítulo se describe brevemente el proceso desarrollado para la fabricación de acrilamida, tomando como base los resultados obtenidos a nivel laboratorio. También se hace énfasis en las fuentes de contaminación que origina el proceso y se proponen acciones para evitar daños al medio ambiente.

A. PROCESO DESARROLLADO

La combinación que constituye el sistema catalítico para emplearse en el proceso discontinuo de fabricación de acrilamida es una aleación cobre-vanadio, previamente reducida en fase acuosa con clorhidrato de hidroxilamina.

El catalizador utilizado para llevar a cabo esta reacción debe mantenerse de tal forma que permita la ejecución de todas las operaciones necesarias en una atmósfera de un gas inerte, bajo condiciones en las que el catalizador no entre en contacto con el oxígeno del aire, o se pueda sumergir en agua para su almacenamiento.

En el proceso desarrollado sobresale una variable muy importante en relación a la mayoría de los procedimientos de fabricación descritos en patentes, ya que se utilizan relaciones acrilonitrilo-agua que permiten obtener una solución concentrada de acrilamida, con lo que se elimina el empleo de evaporadores o columnas de destilación para concentrar el producto.

En la figura 5.1 se presenta un diagrama de bloques de las operaciones utilizadas en este proceso. Esta figura ilustra el proceso de producción para una solución acuosa de acrilamida al 50% en peso, como la que se encuentra actualmente en venta en el mercado.

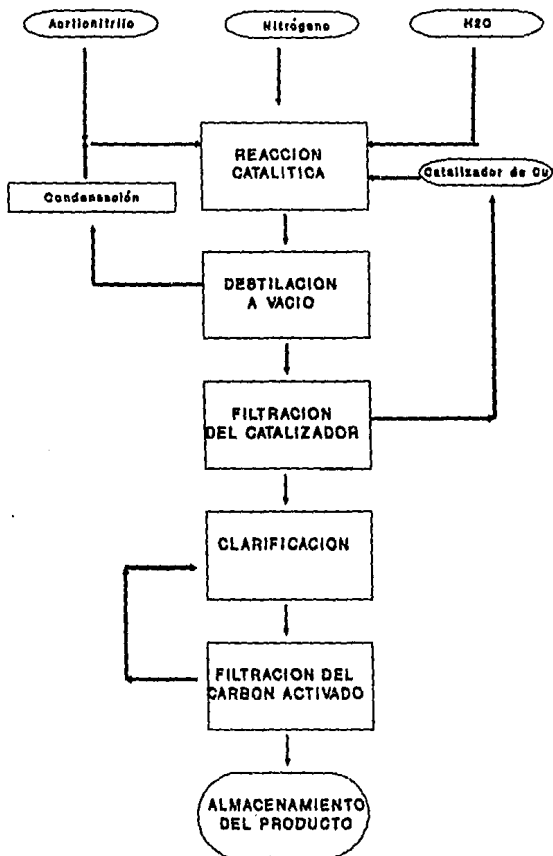
Las condiciones de operación requeridas para prevenir la polimerización del monómero de acrilamida y lograr un producto de alta calidad aparecen en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Condiciones de operación del proceso

Operación	Condiciones		Conc. final	
	Tiempo (hr)	Temp. (°C)	N AD.	N AN.
Reacción	2	115	48	4
Destilación	0.5	55	49.8	0.4
Clarificación	0.5	55	50	0

De acuerdo con el diagrama de flujo, el agua destilada o desionizada, el acrilonitrilo, el inhibidor y el catalizador se introducen al reactor y se mezclan uniformemente por medio de un agitador. El porcentaje en peso en la alimentación entre el acrilonitrilo y el agua es de 40:60, se emplean 300 ppm de fenotiacina como inhibidor de polimerización y una cantidad de catalizador equivalente al 6.6% en peso de la carga total alimentada.

FIGURA 5.1 DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA PRODUCCION DE ACRILAMIDA



La reacción se conduce isotérmicamente y el interior del reactor se mantiene a la presión consistente en la presión de vapor de la solución a la temperatura de reacción. No se cuenta con datos acerca del calor liberado durante la reacción, sin embargo, es de espere que ésta sea altamente exotérmica debido a la alimentación concentrada de reactivos y a la rapidez de reacción.

Una vez terminado el período de reacción que se requiere para alcanzar la conversión deseada (90%), el acrilonitrilo remanente se destila a presión reducida para recuperarlo, con lo que se ofrece una mayor seguridad para un compuesto que es sensible a la temperatura.

Para la remoción de una material volátil como el acrilonitrilo, se debe emplear un vacío de 45 cm de Hg a una temperatura de 55°C.

Del reactor, el acrilonitrilo vaporizado esencialmente libre de agua pasa a un condensador, y el condensado pasa a un decantador donde la fase orgánica se separa de la fase acuosa (en caso de que ésta última se llegara a presentar). Posteriormente, tanto el acrilonitrilo como el agua pasan a los tanques de materia prima para completar el ciclo de recuperación para su reuso, o también se pueden interconectar con las líneas de entrada de alimentación de los reactivos.

Terminada la etapa de recuperación del acrilonitrilo, se suspende la agitación y el líquido de reacción se hace pasar por un filtro, donde el catalizador se separa completamente y se almacena para el siguiente lote.

De esta forma o empleando un diseño especial para el reactor, la cantidad y actividad del catalizador se pueden mantener constantes. Cuando la actividad del catalizador disminuye, éste se puede reactivar por medio de una reducción con

clorhidrato de hidroxilamina.

El filtrado pasa a un tanque de almacenamiento y después a la etapa final de purificación, la cual consiste en una clarificación con 1% en peso de carbón activado y temperatura de 55°C, posteriormente el carbón se separa por filtración y se puede lavar periódicamente con agua potable para reutilizarse hasta su saturación.

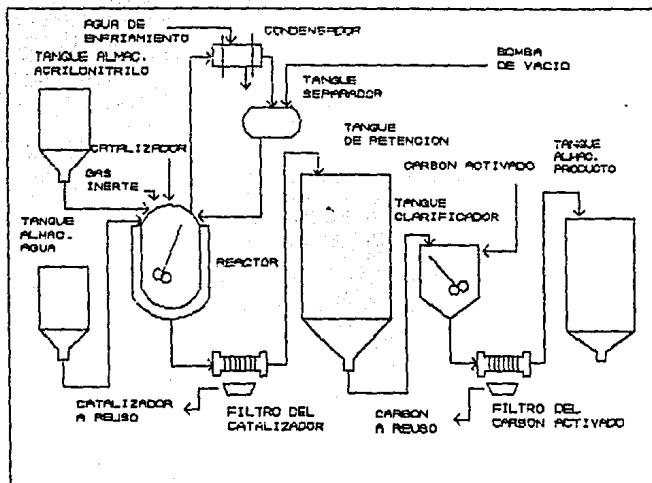
Finalmente, el producto clarificado y libre de sólidos se puede pasar directamente a un tanque para su almacenamiento como producto terminado.

American Cyanamid Company recomienda que el producto no se debe almacenar por más de tres meses, manteniendo la temperatura en el intervalo de 15.6-32.2°C; además se debe evitar la contaminación de la solución de acrilamida con ácidos, bases, agentes oxidantes o reductores, iniciadores de polimerización vinílica y, cualquier elemento metálico arriba del cobre en la serie electromotriz de los elementos.

Debido a que el proceso es simple, es posible completar una planta o realizar las modificaciones necesarias a una planta existente dentro de un periodo de tiempo muy corto.

En el siguiente esquema se presenta un arreglo de los equipos con los que se podrían realizar todos los pasos de producción anteriormente citados.

FIGURA 4.2 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO



B. IMPACTO AMBIENTAL

Recientemente, en la industria química se ha incrementado el control de la contaminación a través de enormes inversiones, sin embargo, lo que realmente se requiere son procesos no contaminantes.

Como se estableció antes, el proceso de hidratación catalítica está diseñado para obtener directamente acrilamida a partir de acrilonitrilo y agua; empleando para ello un catalizador basado en cobre con 100% de selectividad. El acrilonitrilo sin reaccionar se destila y condensa para regresarse al sistema de reacción, y el catalizador se puede recuperar para utilizarse nuevamente (o regenerarse cuando sea necesario). Por último, la solución acuosa de acrilamida obtenida como producto se clarifica y comercializa.

Por lo tanto, el proceso discontinuo de hidratación catalítica permite la producción de acrilamida con la mínima emisión de agua contaminada con acrilamida proveniente del lavado y mantenimiento de los equipos. Aunque la acrilamida es degradada fácilmente por los microorganismos, el agua contaminada se debe enviar a una planta de tratamiento de aguas residuales. La adaptación de los microorganismos en agua de río que lleva trazas de acrilamida requiere aproximadamente 50 horas, y el tiempo total de desaparición de la acrilamida es de aproximadamente 100 horas.⁽⁸⁾ En consecuencia, la bioconcentración del monómero es poco probable debido a la facilidad de biodegradación y a la alta solubilidad de este compuesto en agua.

Las restantes fuentes de contaminación las constituyen el carbón activado saturado y el catalizador desactivado. El carbón saturado se debe enviar a incinerar y el catalizador desactivado se puede mantener bajo un confinamiento controlado.

Debido a que los cristales de acrilamida son tóxicos por inhalación, el producto se considera un peligro potencial para la salud, sin embargo, el riesgo disminuye con la solución acuosa del producto, la cual se puede manejar con bastante seguridad. Esta es una razón muy importante por lo que se prefiere la solución de acrilamida a la acrilamida cristalina.

Por último, es muy importante tener presente que en caso de generar cualquier residuo peligroso, se deben cumplir todas las regulaciones locales, del estado y federales con el fin de dar la mejor disposición final a todos los residuos provenientes de las plantas de fabricación de productos químicos.

CAPITULO VI

EVALUACION ECONOMICA

CAPITULO VI

EVALUACION ECONOMICA DEL PROCESO

La acrilamida se encuentra disponible en forma sólida (cristales) y líquida (solución al 30 y 50% en peso de acrilamida). Por ejemplo, American Cyanamid de México actualmente vende el monómero de acrilamida en tres formas: cristales, conglomerados en forma de ladrillo y en solución al 50% en peso.

La acrilamida sólida se puede obtener por el proceso catalítico, sin embargo, las principales ventajas de la forma acuosa son su menor costo de manufactura además de reducir la exposición al monómero, lo que permite su manejo en sistemas cerrados.

La solución al 50% es la forma preferida por los consumidores desde su introducción al mercado en 1971.

La acrilamida sólida se emplea en aplicaciones no acuosas o en aplicaciones donde los consumidores deben usar una concentración superior al 50%, no obstante, en Estados Unidos se espera que esta demanda disminuya como resultado de las nuevas regulaciones de la OSHA (Occupational Safety and Health Administration) relacionadas con la toxicidad, seguridad y manejo de la acrilamida sólida.

A. ESTADISTICAS SOBRESALIENTES DE LA PRODUCCION Y CONSUMO DE ACRILAMIDA EN LOS PRINCIPALES PAISES PRODUCTORES

Los principales países productores de acrilamida son Japón, Estados Unidos, Holanda, Inglaterra y Alemania. En América Latina, Brasil y México son los únicos productores.

La siguiente tabla presenta la capacidad actual de producción de las plantas catalíticas que se encuentran ubicadas en Estados Unidos, Europa Occidental y Japón.

Tabla 6.1 Principales países productores de ⁽²²⁾ acrilamida

País	Capacidad anual (Miles de toneladas)
Estados Unidos	72
Holanda y Bélgica ^{a), b)}	>34
Alemania ^{c)}	17
Reino Unido	20
Japón	95

a)Kaseli Belgium S.A., está construyendo en Bélgica una planta de mil toneladas.

b)La capacidad de Cyanamid BV se incrementó en una cantidad no especificada en el 1er cuarto de 1991.

c)Dow Rheinmuenster está planeando expandir su capacidad.

Estados Unidos

En el mercado estadounidense la producción de acrilamida se vende principalmente en forma acuosa. En 1990 se produjeron 43,092 toneladas de acrilamida, de las cuales aproximadamente el 85% de la demanda del monómero fue utilizada para la fabricación de poliacrilamida.

Los polímeros de acrilamida generalmente son compuestos de alto peso molecular, formulados para que tengan características no iónicas, aniónicas y catiónicas, que los hacen adecuados para aplicaciones particulares. En la siguiente figura se presenta un estimado del consumo de poliacrilamida por mercado durante 1990.⁽²²⁾

CONSUMO DE POLIACRILAMIDA POR MERCADO EN ESTADOS UNIDOS

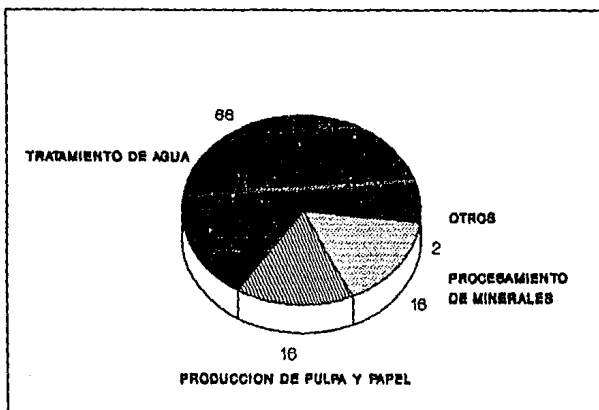


FIGURA 6.1

Debido a que las regulaciones en materia ambiental tienen por resultado estándares de calidad de agua más estrictos, se espera en Estados Unidos un buen crecimiento para la acrilamida/poliacrilamida a lo largo de los próximos años. Durante 1990-1995, se estima que el consumo total de acrilamida crecerá a una tasa anual de 3.5-4% por año.⁽²²⁾

En la siguiente tabla se presentan precios históricos de la acrilamida en Estados Unidos durante los últimos años.

Tabla 6.2 U.S. Precios de la acrilamida.⁽²²⁾

Año	Dólares por Kilogramo	
	Solución (base 100%)	Sólida
1975	0.90	1.09
1980	1.28	1.57
1985	1.37-1.41	2.20
1988	1.43-1.54	2.65
1989	1.43-1.54	2.87
1990	1.54-1.68	-
1991	1.68	3.53
1993	1.68	-

a) Precios anuales promedio para pipas, libre a bordo.

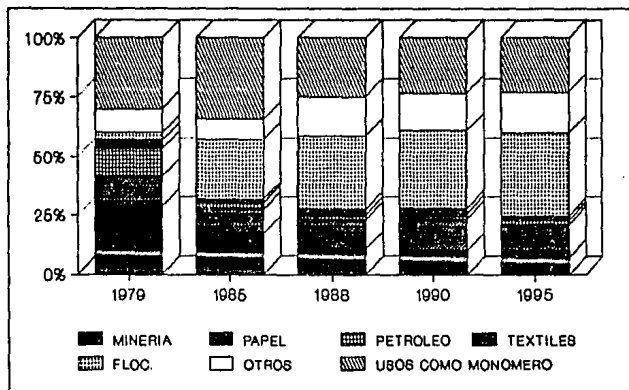
Fuente: Chemical Economics Handbook-SRI International (1991)

Europa Occidental

En Europa Occidental la capacidad se incrementó de 43.5 mil toneladas en 1987 a alrededor de 71 mil toneladas en 1989. Todos

los productores, con la excepción de Dow Rheinmuenster, consumen cautivamente acrilamida para la producción de poliacrilamida, siendo éste el principal uso para la acrilamida en Europa Occidental. La producción también tuvo un incremento durante 1989-1990, debido a que aumentó la demanda de acrilamida en las aplicaciones de tratamiento de agua. Para el periodo 1990-1995 se espera que el consumo se incremente a una tasa promedio de 2-2.5%.⁽²²⁾ En la siguiente figura se presenta la distribución en el consumo de acrilamida a lo largo de los últimos años, incluyéndose los valores estimados para el año de 1995.

CONSUMO DE ACRILAMIDA EN EUROPA OCC.
(Porcentajes)



a) Incluye prod. de N-Metilolacrilamida

FIGURA 6.2

Japón

En contraste a los Estados Unidos y Europa Occidental, Japón emplea aproximadamente el 50% de su consumo en aditivos para la industria del papel, debido a que en Japón se utiliza una gran proporción de pulpa de maderas duras que requieren de un aditivo para reforzar el papel (figura 6.3).

Se espera que el consumo local de acrilamida muestre un crecimiento constante en los próximos años, incrementándose a una tasa anual de 5% durante 1990-1995, para alcanzar un nivel de aproximadamente 64 mil toneladas métricas al final de este periodo.⁽²²⁾

CONSUMO DE ACRILAMIDA EN JAPON (Porcentajes)

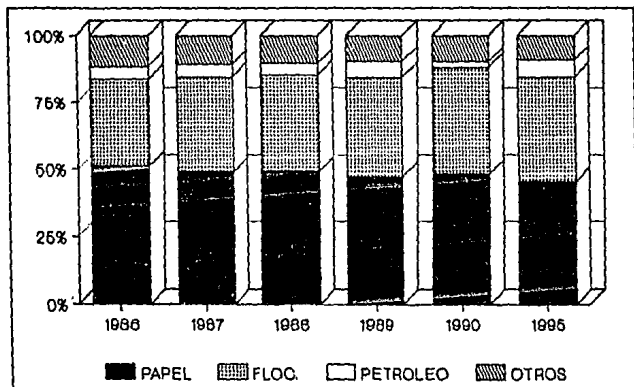


FIGURA 6.3

B. DEMANDA DE ACRILAMIDA EN MEXICO

En México solo Nalcomex S.A. de C.V. produce acrilamida, y los requerimientos adicionales son complementados por importación.

No se tiene la cifra exacta de la cantidad de acrilamida producida en México, no obstante, el consumo aparente del acrilonitrilo producido por PEMEX y que se destina para la producción de acrilamida nos permite estimar que al menos se produjeron 207 toneladas de acrilamida sólida durante el año de 1992 (Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana, Edición 1992).

A continuación se presenta una tabla de las importaciones de acrilamida en México en el período de 1985 a 1991.

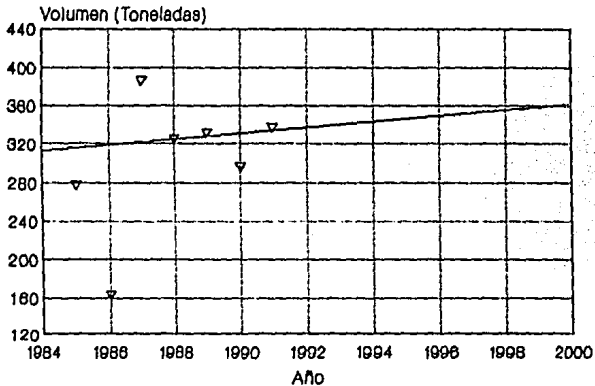
Tabla 6.3 Importaciones de acrilamida en México.

AÑO	Volumen, Ton	Valor, U.S.D.
1985	277.74	—
1986	163.62	—
1997	386.29	—
1998	325.24	591,193
1989	331.89	551,106
1990	297.17	527,939
1991	337.87	527,939

Fuente: Anuario de Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos

Las importaciones de acrilamida han sido aproximadamente constantes durante los últimos años, por lo que para estimar la demanda de acrilamida en los próximos años bastaría considerar una cantidad promedio, sin embargo, si graficamos los datos y extrapolamos como en la figura 6.4, se aprecia que existe una tendencia al incremento gradual de las importaciones de acrilamida.

PROYECCION DE LA DEMANDA DE ACRILAMIDA EN MEXICO



Acrilamida considerada como sólida.

FIGURA 6.4

Aunque se trata realmente de volúmenes de importación pequeños comparados con las cantidades utilizadas en los principales países productores, se puede esperar un aumento mucho mayor en el consumo de acrilamida en México si el empleo de floculantes de poliacrilamida llega a desarrollarse, punto del cual no estamos muy distantes dadas las implementaciones de normas de calidad de agua tratada que cada vez son más estrictas.

C. COSTO DE MANUFACTURA

Estimar el costo de manufactura para un producto químico es un problema difícil cuando éste va a ser elaborado a través de un proceso por lotes o semicontinuo, en equipo que es utilizado para producir otros productos químicos.

En la mayoría de los casos, no es necesario el esfuerzo requerido para desarrollar un estimado altamente preciso del costo de manufactura para un volumen pequeño o mediano de algún producto químico elaborado en forma discontinua. Actualmente, para una estimación general, muchas compañías que elaboran colorantes, productos farmacéuticos, materiales plásticos, etc.; utilizan una técnica sencilla para desarrollar un estimado del costo de manufactura de un nuevo producto. El método involucra cuatro elementos básicos: rendimiento del producto por lote, costo de las materias primas, requerimientos directos de trabajo, y la razón de gastos generales a trabajo de operación.⁽⁶⁾

La cantidad de materia prima que se debe alimentar por unidad de tiempo o por unidad de producto, se puede determinar del balance de materia del proceso. En muchos casos, ciertos materiales actúan solamente como un agente de producción y se pueden recuperar en cierta cantidad (tal es el caso de catalizadores, solventes, etc). Por lo tanto, el costo de

manufactura se debe basar únicamente en la cantidad de materias primas consumidas, como se determina a partir del balance de materia.

Para incluir el costo de la mano de obra y los gastos generales, es útil la siguiente relación y se puede emplear como un estimado general.⁽⁶⁾

$$(\text{Costo de conversión total})/(\text{salario de operación}) = 5.6$$

En donde el costo de conversión total incluye el costo de servicios (agua, vapor, electricidad y tratamiento de efluentes), salarios de operación, paga de mantenimiento, laboratorio de control, control de calidad, investigación y asistencia técnica de ingeniería; todos los cargos de gastos generales (planta, taller de mantenimiento, división, compañía matriz), impuestos de propiedad, aseguramiento y depreciación. Pero no incluye el costo de materias primas, gastos de venta o impuestos sobre las utilidades.

La relación anterior representa un estimado general. Sin embargo, la relación 5.6 es sorprendentemente constante para bajos y medianos volúmenes de productos fabricados por lotes (aproximadamente arriba de 450 Ton/año).

La participación de estos factores en el estudio de los costos de manufactura se desarrollará a continuación.

Costo de la materia prima

La cantidad de solución de acrilamida a producir diariamente, se puede estimar de la figura 6.4, de tal forma que para el año 2,000 la demanda de importación del producto sólido será de 360 Ton/Año.

$$360 \text{ ton/año} \times 1 \text{ año} / 250 \text{ días de trabajo} = 1.44 \text{ ton/ día}$$

Esta cantidad se puede cubrir por una cantidad equivalente de acrilamida al 50%, lo cual se hace de la siguiente manera.

$$1.44 \text{ ton ADS} \times 1 \text{ ton ADaq} / 0.5 \text{ ton ADS} = 2.88 \text{ ton ADaq}$$

En donde:

ADaq = Solución de acrilamida al 50%

ADS = Acrilamida sólida o acrilamida cristalina.

Como la reacción sólo se lleva a cabo hasta el 90% de conversión, se requiere una mayor carga de reactivos para obtener la cantidad requerida de producto. La cantidad necesaria de acrilonitrilo se determina del siguiente balance.

$$\begin{aligned} \text{MAN} &= (2.88 \text{ ton ADaq/día}) \times (53 \text{ ton AN/ton mol}) \times \\ &\quad \times (71 \text{ ton ADS/ton mol}) \times \\ &\quad \times (1 \text{ ton ADaq} / 0.5 \text{ ton ADS}) \times (0.9) = \end{aligned}$$

$$\text{MAN} = 1.194 \text{ ton AN}$$

En el proceso el acrilonitrilo (AN) remanente se puede recuperar en la siguiente cantidad:

$$1,194 \text{ Kg AN} - 2,880 \text{ Kg tot} \times 0.4 \text{ Kg AN/kg tot} = 42 \text{ Kg AN}$$

Y la cantidad de agua (AH) se obtiene emplando la relación de fracciones peso de la alimentación.

$$M_{AH} = (1.194 \text{ ton AN}) \times (0.6 \text{ ton AH}/0.4 \text{ ton AN}) =$$

$$M_{AH} = 1791 \text{ ton AH}$$

Adicionalmente, se necesitan 300 ppm de fenotiacina (FN) como inhibidor de polimerización (en base al acrilonitrilo) y 1% en peso de carbón activado (por carga total de reactivos) para la etapa de clarificación

$$M_{FN} = 1194 \text{ kg AN} \times 0.0003 \text{ kg FN/kg AN} =$$

$$M_{FN} = 0.36 \text{ kg}$$

$$M_{CA} = (1194 \text{ Kg AN} + 1791 \text{ Kg AH}) \times 0.01 \text{ kg carbón/kg totales} =$$

$$M_{CA} = 30 \text{ kg}$$

En la siguiente tabla se presentan los precios de los materiales.

Tabla 6.4 Precios comerciales de los materiales en el⁽¹⁵⁾ mercado.

Compuesto	Precio (N\$/Kg.)
Acrilamida (Sols. 50%)	5.362
Acrilonitrilo	2.116
Agua potable	0.0065
Carbón activado	9.8
Fenotiacina	30

La cantidad de reactivos que se utilizará por día es la siguiente.

Compuesto	Volumen diario	Valor diario de consumo en N\$
Acrilonitrilo	1194	2556.5
Agua potable	1791	11.64
Carbón activado	30	882
Fenotiacina	0.36	108
		<hr/> 2872.94 N\$

El cociente de este resultado y la cantidad de producto obtenido una vez que se considera el rendimiento resulta de:

$$2872.94 \text{ N\$/2880 Kg.} = 0.997 \text{ N\$/Kg}$$

Descontando la cantidad de acrilonitrilo recuperado obtenemos:

$$42 \text{ Kg} \times 2.116 \text{ N\$/Kg} = 88.872 \text{ N\$}$$

$$88.872 \text{ N\$/2880 Kg.} = 0.031 \text{ N\$/Kg.}$$

Por lo que el costo de las materias primas por lote es de:

$$0.997 \text{ N\$/Kg} - 0.031 \text{ N\$/Kg} = 0.966 \text{ N\$/Kg}$$

Costo del trabajo directo

Para estimar los requerimientos de trabajo directo se requiere la información sobre el tiempo de operación del equipo necesario para elaborar el producto. Los requerimientos de trabajo se complementan con algunos datos típicos^(d) y se presentan en la tabla que aparece a continuación.

Tabla 6.5 Tiempo de operación del equipo

Operación	Horas-hombre/lote
Preparación del reactor	1
Carga de reactivos	1
Calentamiento del reactor	1
Reacción	2
Destilación	0.5
Filtrado del catalizador	2
Clarificación	0.5
Filtrado del carbón activado	2
	10 hr-hombre/lote

El tiempo estimado de trabajo directo para la elaboración del producto es de 10 horas-hombre/lote, y el rendimiento es de 2880 Kg. Por lo que al emplear la relación de 5.6 anteriormente citada y el promedio del salario de operación (7 N\$/hr) el cálculo de este costo es de:

$$\frac{10 \text{ Hr-hombre/lote} \times 7 \text{ N\$/Hr-hombre} \times 5.6}{2880 \text{ Kg/lote}} = 0.17 \text{ N\$/Kg}$$

Este es el costo de mano de obra y gastos generales. Cuando a este costo se agrega el de la materia prima, regalías y costo del empaque, el resultado es el costo total de manufactura.

Costo de regalías

Debido a que se utilizó una cierta cantidad de dinero en el desarrollo y procuración de este proceso, se debe incluir este costo dentro de los gastos de operación. Aunque con una aproximación general, los costos de patente y regalías representan comunmente del 2 al 6% del costo total del producto.⁽²¹⁾

En este caso podemos considerar el intervalo inferior (2%) para realizar el cálculo de la siguiente manera.

Costo de la acrilamida en el mercado x 2%

$$5.362 \text{ N\$/Kg.} \times 0.02 = 0.11 \text{ N\$/Kg.}$$

Costo del empaque

Los volúmenes pequeños de la solución acuosa de acrilamida se manejan en envases de 19 ó 208 litros (5 ó 55 galones) de fierro recubiertos con polietileno.

En este caso se considerará un envase de 208 lt cuyo costo es de 83N\$. La densidad de la solución de acrilamida al 50% es de 1.038 kg/lt.

$$83 \text{ N\$/208 lt} \times 1 \text{ lt/1.038 kg} = 0.38 \text{ N\$/kg}$$

Al sumar los costos obtenidos con anterioridad obtenemos el costo total de manufactura:

Costo	Valor N\$/Kg.
Materia prima.	0.966
Mano de obra y gastos generales	0.17
Regalías	0.11
Empaque	0.38
	<hr/>
	1.626 N\$/Kg

Utilidad antes de impuestos =

= Costo del producto en el mercado - Costo de manufactura

Utilidad = 5.362 N\$/Kg. - 1.626 N\$/Kg. = 3.736 N\$/Kg.

Con este resultado observamos que el proceso es capaz de operar con costos de manufactura que permiten obtener un muy buen margen de utilidades.

D. COSTO DEL CATALIZADOR

La factibilidad económica de muchos procesos depende de la vida del catalizador. Generalmente, las evaluaciones se realizan asumiendo la vida del catalizador o presentando los resultados como una función de la vida del catalizador.

Como es grande la inversión y no se sabe con exactitud la vida del catalizador Cu-V-25, la respuesta se dará a partir de cálculos sencillos que demuestran que la inversión inicial del catalizador se recupera con la venta de 5 lotes producidos.

El costo de fabricación del catalizador Cu-V-25 se presenta en la tabla 6.6. Se obtuvo considerando el costo de los reactivos en el mercado y el rendimiento experimental del catalizador a partir de los reactivos con los que se elabora.

Tabla 6.6 Evaluación del costo del catalizador

Componente (x)	Precio N\$/kg	kg x/kg de ^{a)} catalizador	N\$ /kg (x)
H ₂ O	0.0065	35.71	0.232
KNaC ₄ H ₄ O ₆ 4H ₂ O ^{b)}	0.48	5.07	2.43
NaOH (Soln. 50%)	0.8	2.29	1.832
CuSO ₄ 5H ₂ O	0.84	3.8	3.192
NH ₄ VO ₃	42.33	2.36	100
NH ₂ OH HCl ^{c)}	267.3	1.09	291.35
	Costo del catalizador		400 N\$/kg

a) Se consideró el rendimiento b) Tartrato de sodio y potasio
c) Clorhidrato de hidroxilamina, costo del reactivo a nivel laboratorio.

En la tabla anterior se observa que el costo del catalizador es de 400 N\$/kg; y se emplea el 6.6% en peso por carga total de reactivos.

$$M_{CAT} = (1194 \text{ Kg AN} + 1791 \text{ Kg AH}) \times 0.066 \text{ kg cat/kg totales}$$

$$M_{CAT} = 197 \text{ kg}$$

El valor de esta cantidad de catalizador es de:

$$400 \text{ N\$/kg} \times 197 \text{ kg} = 78,800 \text{ N\$}$$

Y el valor de un lote de la solución de acrilamida es de:

$$5.362 \text{ N\$/Kg ADAq} \times 2880 \text{ kg ADAq/lote} = 15,442.6 \text{ N\$/lote}$$

La inversión del catalizador se puede recuperar después de 5 lotes, como lo demuestra el siguiente cálculo:

$$78,800 \text{ N\$} \times (1 \text{ lote} / 15,442.6 \text{ N\$}) = 5.1 \text{ lotes}$$

Como criterio final podemos aplicar el concepto de Peters, de uso práctico en la evaluación de rutas químicas, el cual es un cociente entre el costo de reactivos y el costo del producto por unidad de producto. Todos los cocientes que estén por arriba de 0.5 son inversiones que involucran un riesgo considerable.

Ya que contamos con el costo total de manufactura que incluye al costo de reactivos, utilizaremos éste para obtener un resultado más real.

$$R = \frac{1.626 \text{ N\$/Kg (Costo de manufactura)}}{5.362 \text{ N\$/Kg (Valor comercial de la ADAq)}} = 0.303$$

El resultado indica que el concepto de Peters es atractivo para la inversión necesaria en la producción de la solución acuosa de acrilamida por el proceso catalítico.

CAPITULO VII CONCLUSIONES

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

El catalizador Cu-V-25 es un catalizador que presenta una mejor actividad y estabilidad en comparación con el Cu-Raney, siendo éste último el catalizador comunmente utilizado para la hidratación de acrilonitrilo a nivel industrial.

Con el catalizador Cu-V-25, la hidratación del acrilonitrilo procede rápidamente con una selectividad del 100%, y una vez controlada la polimerización de la acrilamida, se obtiene un alto rendimiento del producto.

La combinación de las variables: temperatura de reacción de 115°C, concentración inicial de 40% en peso de acrilonitrilo (300 ppm de fenotiacina como inhibidor de polimerización) y concentración de 6.6 por ciento en peso de catalizador por carga total de reactivos, ofrecen los mejores resultados para obtener un producto de alta calidad, empleando para ello un tiempo de residencia de 2 horas a 90 % de conversión del nitrilo, tiempo que se ajusta bastante bien a los que utilizan generalmente los procesos por lotes, y que permite obtener un producto de 48% en peso de acrilamida y 4% en peso de acrilonitrilo sin reaccionar.

Bajo las condiciones de proceso anteriormente citadas, el acrilonitrilo presenta una cinética de primer orden durante su hidratación, y los parámetros cinéticos resultaron ser : $k_a = 0.914 \text{ hr}^{-1}$ y una energía de activación de 10.9 Kcal/mol.

La etapa de purificación se propone como un proceso sencillo en el cual se emplea una destilación a presión reducida (55°C y 45 cm de mercurio) y posterior clarificación con carbón activado (55°C y 1% en peso de carbón activado).

La evaluación del costo de manufactura ofrece una utilidad bruta de 3.74 N\$/Kg de solución de acrilamida al 50% en peso, y la introducción del concepto de Peters indica un cociente de 0.3, inferior al cociente de 0.5 como límite superior en la evaluación preliminar de una nueva ruta química.

En si, todos estos datos proporcionan los parámetros suficientes que se pueden emplear para el eventual diseño de una planta piloto o industrial para la producción de acrilamida en solución acuosa.

APENDICES

APENDICE I: CURVAS DE CALIBRACION

Las curvas de calibración se realizaron con ayuda de un cromatógrafo de gases. Los reactivos utilizados fueron acrilonitrilo comercial (con una pureza mayor al 99%), acrilamida marca Merck (con una pureza mayor al 99%), y agua destilada.

Se elaboraron curvas de calibración para el acrilonitrilo que es el reactivo limitante y para la acrilamida que es el producto (figuras A.1 y A.2). Fue necesario elaborar una curva de calibración a bajas concentraciones de acrilamida, para analizar concentraciones por arriba del 30% en peso y evitar que el producto se cristalizara dentro de la jeringa al tomar muestras para su análisis.

Como resultado de cada una de las inyecciones, el cromatógrafo nos proporciona el valor numérico que representa el área de cada pico, estos valores se relacionaron directamente con la concentración de cada componente por medio de una regresión lineal.

Las ecuaciones de las líneas rectas se presentan a continuación.

Acrilonitrilo:

$$\%AN = 1.9021 \cdot 10^{-4} \cdot AN - 0.2576$$

Acrilamida:

$$\%ADSD = 3.3324 \cdot 10^{-4} \cdot ADSD + 1.0483$$

$$\%ADD = 3.5008 \cdot 10^{-4} \cdot ADD + 16.38$$

Donde:

$\%AN$ = % en peso de acrilonitrilo.

AN = área de acrilonitrilo.

$\%ADSD$ = % en peso de acrilamida para muestras sin diluir.

ADSD = área de acrilamida para muestras sin diluir.

$\%ADD$ = % en peso de acrilamida para muestras diluidas.

ADD = Área de acrilamida para muestras diluidas.

**CURVA DE CALIBRACION DE ACRILONITRILLO
EN LA FASE ACUOSA**

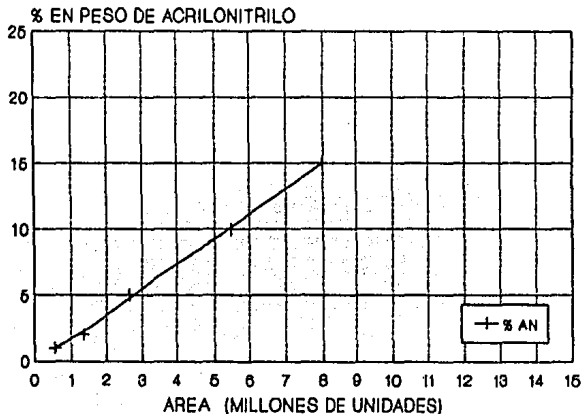


FIGURA A.1

**CURVA DE CALIBRACION DE ACRILAMIDA
EN LA FASE ACUOSA**

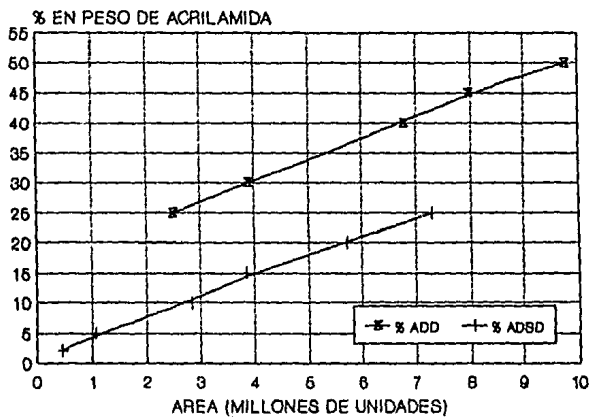


FIGURA A.2

APENDICE II: CALCULO DE CONVERSIONES

Las concentraciones obtenidas con las curvas de calibración se emplearon directamente para calcular la conversión de acrilonitrilo a acrilamida. Cuando el valor de las conversiones no se aproxima se debe a que la acrilamida se consume para formar poli-acrilamida y ésta no es detectada por el cromatógrafo de gases.

A continuación se presenta el procedimiento utilizado para efectuar los cálculos de conversión.

Todas las masas se manejan en gramos.

AN = Acrilonitrilo

AD = Acrilamida

PM = Peso molecular

Carga del reactor = masa de acrilonitrilo + masa de agua

Mol iniciales de AN = masa de AN /PM del AN

Mol de acrilonitrilo transformados=

=mol AN iniciales - % peso AN x carga del reactor/PM del AN

Mol de AD formados=

=% en peso de acrilamida x carga del reactor/PM de la AD

Conversión de AN = mol de AN transformados/mol iniciales de AN

Conversión de AD = mol formadas de AD/mol iniciales de AN

Con el siguiente ejemplo se ilustra como se realizaron los cálculos (figura 3.5, punto:3 horas y temperatura de 115°C, el cromatógrama correspondiente es el número 2 del apéndice III).

Masa de AN = 42.4 gr

Masa de AH = 63.6 gr

PM AN = 53 gr/mol

PM AD = 71 gr/mol

Carga del reactor= 42.4 gr + 63.6 gr = 106 gr

Mol iniciales de AN = 42.4 gr/(53 gr/mol) = 0.8 mol

El porcentaje en peso de acrilonitrilo y acrilamida para cada muestra se obtiene tomando el valor promedio del area proporcionada en los cromatógramas y sustituyendo en las ecuaciones de calibración correspondientes.

% en peso de AN = 3

% en peso de AD = 50.2

Mol de AN transformados =

$$0.8 \text{ mol} - (0.03 \text{ gr AN/gr totales} \times 106 \text{ gr}) / (53 \text{ gr AN/mol}) = 0.74 \text{ mol AN}$$

Mol de AD formadas =

$$0.502 \text{ gr AD/gr totales} \times 106 \text{ gr} / (71 \text{ gr AD/mol}) = 0.749 \text{ mol AD}$$

Conversión de AN = $0.74/0.8 = 92.5$

Conversión de AD = $0.749/0.8 = 93.62$

Se observa una ligera diferencia en los valores de las conversiones, lo cual se puede considerar como error experimental y no invalida los resultados obtenidos.

APENDICE III: CROMATOGRAMAS Y ESPECTROS DE INFRARROJO.

En este apéndice se presentan algunos de los resultados que dieron el cromatógrafo de gases y el espectrofotómetro de infrarrojo.

El acrilonitrilo con un tiempo de retención menor al de la acrilamida aparece en primer lugar en los cromatogramas, y no se observa la presencia de ningún subproducto, lo que significa que el catalizador es 100% selectivo hacia la acrilamida (figura C.1).

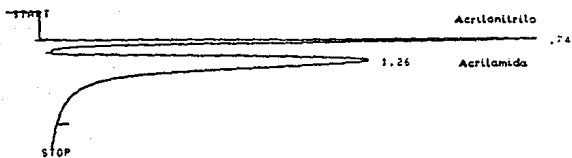
La espectroscopia de infrarrojo fue utilizada para comprobar la identidad de la acrilamida y para demostrar que la acrilamida polimerizaba formando poliacrilamida.

En la figura C.2 se comparan los espectros de infrarrojo de la acrilamida que se obtuvo por cristalización de la solución acuosa de acrilamida obtenida con el catalizador Cu-V-25, y los cristales de acrilamida fabricados por Aldrich, como se puede observar ambos espectros son semejantes.

Ahora bien, en las figuras C.3 se da el espectro de una muestra que presentó polimerización, y en la figura C.4 el espectro de la poliacrilamida, a través de un examen se puede llegar a la conclusión de que la región que va de 1700 a 3000 cm^{-1} corresponde a la poliacrilamida y el resto al producto principal (comparar con la figura C.2).

FIGURA C.1 CROMATOGRAMAS

2 Horas de reacción

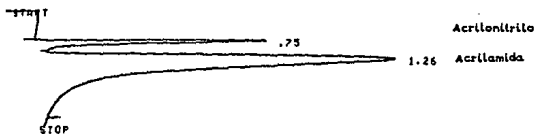


RUN # 31 DEC/14/92 18:17:43

AREA#	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
	0.74	2689200 D BV	0.091	22.600
	1.26	8895000 VB	0.474	77.320

TOTAL AREA= 1.1564E+07
MUL FACTOR= 1.0000E+00

3 Horas de reacción



RUN # 35 DEC/14/92 18:37:52

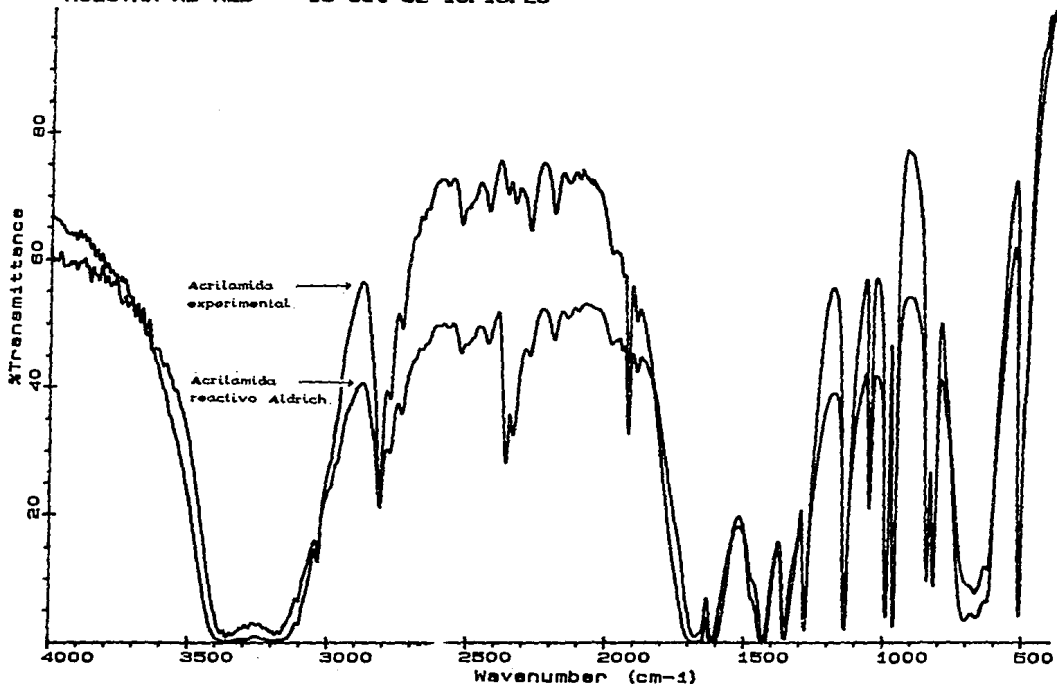
AREA#	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
	0.75	1288700 D PV	0.096	12.289
	1.26	9197500 VB	0.447	87.711

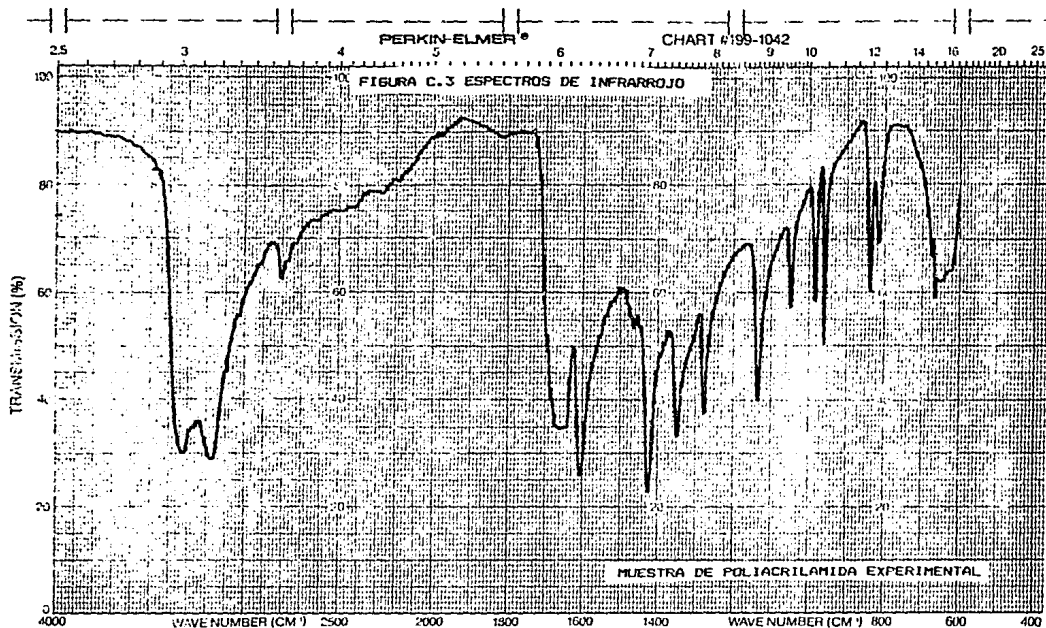
TOTAL AREA= 1.0486E+07
MUL FACTOR= 1.0000E+00

FIGURA C.2 ESPECTROS DE INFRARROJO

MUESTRA AD-ALD

13 Oct 92 16: 13: 25





ABSCISSA	ORDINATE	SCAN TIME <u>15</u>	REP SCAN _____	SINGLE BEAM _____
EXPANSION _____	EXPANSION _____	MULTIPLIER <u>1</u>	TIME DRIVE _____	
SUPPRESSION _____	%T _____	SLIT PROGRAM <u>4</u>	OPERATOR <u>Herrero</u>	DATE _____
SAMPLE <u>Poly AD</u>	REMARKS <u>pastilla</u>	SOLVENT <u>KOH</u>	CELL PATH _____	
ORIGIN <u>Sege Alvaro</u>		CONCENTRATION _____	REFERENCE <u>6.4</u>	

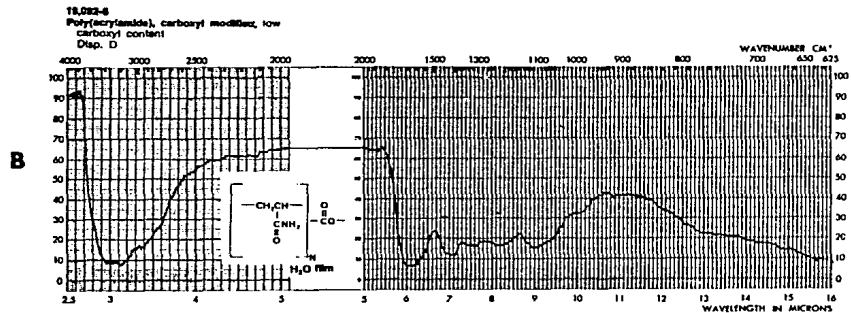
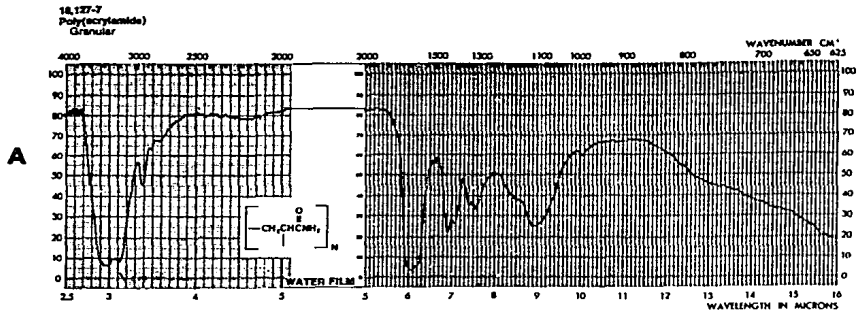


FIGURA C.4 ESPECTROS DE INFRARROJO
POLIACRILAMIDA LITERATURA

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Acrylamide, American Cyanamid Company.
 - (2) Acrilamide-50, Handling & Storage Procedures, American Cyanamid Company.
 - (3) Acrylamide, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3^a Ed., Vol. 1, pp. 251-256.
 - (4) Acrylamide Polymers, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3^a Ed., Vol. 1, pp. 266-287.
 - (5) Acrylamide, Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5^a Ed., Vol. A1, pp. 173-174.
 - (6) CE Cost File-106, "Manufacturing Costs For Batch-Produced Chemicals", Chem. Eng. (1965) 72 (21) pp. 236.
 - (7) Eckles A. J. and Benz P. H., "The Basics of Vacuum Processing" Chem. Eng. (1992) Enero pp. 76-86.
 - (8) Elsemongy M.M. and Osanger D.T., "Kinetic Investigation of the Raney Copper Catalysed Hydration of Acrylonitrile to Acrylamide", Acta Chemica Scandinavica (1978) B32 pp. 167-170.
 - (9) Schoenbrunn E. F. and Sinka V. T. 1972. Hydration of Nitriles Using Metal Salts of Cation Exchange Resins. U.S. Patent 3,674,948.
-

-
- (10) Fogler H. S. "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice Hall, 1986.
- (11) Hashimoto N., Yoshimura K., Asano S., Honda Tadatashi and Tsuchiya R., 1976. Process for Continuously Manufacturing Acrylamide. U.S. Patent 3,985,8069.
- (12) Kobayashi M., Nagasawa T. and Yamada H. "Enzymatic Synthesis of Acrylamide: A Success Story not yet Over", Tibtech (1992) Vol. 10 pp. 402-408.
- (13) Kohler M.A., Lee J.C., Wainwright M.S. and Trimm D.L., "Hydrolysis of Acrylonitrile to Acrylamida over an Ion-Exchanged Copper on Silica Catalyst" Applied Catalysis (1987) 35 pp. 237-248.
- (14) Kurata T., Okano T., Tamaru A., Kato Y. and Nagashima S. 1975. Process for Hydrating a Nitrile to the Corresponding Amide. U.S. Patent 3,929,881.
- (15) Marketing Chemical Reporter, mayo, junio (1992).
- (16) Matsuda F., "Acrylamide Production Simplified", Chemtech (1977), May, pp. 306-308.
- (17) Mitsubishi Chemical Industries LTD. "Acrylamide" Hydrocarbon Processing (1969) November pp. 144.
- (18) Nozaki F., Sodesawa T. and Yamamoto T., "Selective Hydration of Acrylonitrile to Acrylamide over a Manganese Dioxide
-

-
- (19) Onuoha N.I. and Wainwright M.S., "Catalyst Deactivation in the Hydrolysis of Acrylonitrile to Acrylamide Over Raney Copper," Chem. Eng. Commun (1984) Vol. 29 pp 13-25.
- (20) Otsuka E., Takahashi T., Hashimoto N. and Matsuda F., "Development of Catalytic Hydration Process for Acrylamide Production" Chem. Eco. Eng. Rev. (1975) Vol. 7 No. 4 (83) pp.29-32.
- (21) Peters M. S. and Timmerhaus K. D., "Design and Economics for Chemical Engineers", McGraw-Hill, 2nd Ed., 1968.
- (22) Read C.S., Riepl J. and Sakuma Y., "Acrylamide", Chemical Economics Handbook- SRI International (1991) November pp. 606.2000A- 606.2000P.
- (23) Sugiyama K., "Liquid-Phase Hydration of Acrylamide over the Copper-Nickel Alloy Catalysts" Bull.Chem. Soc. Jpn. (1987) 60 pp. 1579-1583.
- (24) The Dow Chemical Company, "New Catalytic Route to Acrylamide", Chemical Engineering (1973), November pp. 68-69.
- (25) Trachenko, V.I., "Kinetics of Liquid-Phase Heterogeneous-Catalytic Hydration of Acrylonitrile in a Reactor of the Flow Type", Zh. Prikl. Khim., (1979) 52 (7) pp. 1570.
-