



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

**FACULTAD  
DE QUÍMICA**

---

---

**REVISIÓN Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO DE  
ESTUDIOS QUE PROPONEN ALTERNATIVAS DE  
VALORIZACIÓN DE ALQUILAMINAS NO  
DESEADAS, GENERADAS EN EL PROCESO DE  
PRODUCCIÓN DE TRIALQUILAMINAS.**

**TESIS**

---

---

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERA QUÍMICA  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTAN:  
ABRIL PACHECO MARTÍNEZ  
MAURICIO MANCISIDOR ORTEGA**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



## **JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Prof: MONTIEL MALDONADO CELESTINO

**Vocal:** Prof: CRUZ GÓMEZ MODESTO JAVIER

**Secretario:** Prof: RODRÍGUEZ CASTAÑEDA ILEANA

**Suplente 1:** Prof: JANSSEN CAMIEL HERMAN CORNELIS

**Suplente 1:** Prof: GUINEA CORRES ELISA ELVIRA

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

UNAM. Facultad de Química.

Departamento de Ingeniería Química.

Laboratorio E-212.

04510. Ciudad Universitaria, Ciudad de México, México.

Tel. (55) 5622 5359

## **ASESOR DEL TEMA:**

---

DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

## **ASESOR TÉCNICO (SI LO HAY):**

---

DR. FERNANDO DE JESÚS ROSAS RAMÍREZ

## **SUSTENTANTE (S):**

---

ABRIL PACHECO MARTÍNEZ

---

MAURICIO MANCISIDOR ORTEGA



## AGRADECIMIENTOS

A Georgina y a Montserrat, por su inagotable paciencia y amor incondicional. Por ser la motivación de todos mis días. A Maite, por su eterna compañía.

A Mar, por enseñarme día con día a mejorar como persona. Por compartir un cariño tan armonioso y lindo como ella.

A Nelly, Axel, Itzel y Carlos, por darnos amor, risas, confianza y apoyo siempre.

A Luis y a Marco, por compartir una amistad inigualable, por su valiosa y divertida complicidad.

A Mayka y Alejandra por ser mi motivación diaria, por su valiosa compañía, amor incondicional y apoyo en todo momento.

A Carmen por brindarme su enorme apoyo, tanto de herramientas de trabajo como emocional, y cariño diariamente.

A Denilson por su compañía, apoyo emocional y académico, gran amor y por compartir conmigo momentos inolvidables.

A Jazmín por compartir una valiosa amistad y ser un gran apoyo siempre.



## AGRADECIMIENTOS

A nuestro asesor, **Modesto Javier Cruz Gómez**.

Por estar siempre al pendiente de nosotros. Por ser un excelente ser humano, quien se preocupó por nuestra salud en tiempos de confinamiento, y por el desarrollo correcto de nuestro trabajo de tesis. Por acompañarnos en todo nuestro proyecto y estar al pendiente de nuestros avances e interés por nuestra formación.

A nuestro asesor técnico, **Fernando de Jesús Rosas Ramírez**.

Por su inigualable entusiasmo y amabilidad. Por su constante apoyo y compromiso con el proyecto; por ofrecer propuestas y alternativas a los inconvenientes y compartir su actitud positiva con nosotros, que, gracias a ella, logramos superar esta etapa académica y profesional.

Al resto de profesores, con el mismo nivel de gratitud, independientemente del orden de aparición.

Al profesor **Celestino Montiel Maldonado**.

Por su amabilidad e interés por nuestra formación hasta el último día de nuestro proyecto.

A la profesora **Ileana Rodríguez Castañeda**.

Por sus comentarios, por su retroalimentación, por su acompañamiento y paciencia inigualable en nuestra formación, desde nuestros inicios como estudiantes, hasta este momento.

A la profesora **Elisa Elvira Guinea Corres**.

Por sus valiosas observaciones y su amplio conocimiento en las diferentes etapas de un proyecto de ingeniería.

Al profesor **Herman Cornelis Janssen Camiel**.

Por su conocimiento inmenso en diferentes disciplinas y saber impregnar ese entusiasmo en nosotros, por su motivación y buscar nuestra superación en nuestra vida académica, así como en la profesional.

Al programa **PAPIIT IT101919** *Estudio e implementación de mejoras en el proceso de "caja fría", que utiliza trialquilaminas como catalizadores de resinas endurecedoras de arena, con lo que se producen en la industria automotriz los moldes para vaciado de metales fundidos*, por el apoyo con recursos económicos y facilitar la realización de las diferentes investigaciones y experimentaciones.



## Índice

I. Introducción.....	11
Definición del proyecto.....	13
1. Objetivo general.....	13
2. Objetivos particulares.....	13
II. Revisión bibliográfica.....	14
1. Uso de las aminas pesadas como catalizadores, en el proceso de producción de espumas de poliuretano rígido, PUR's.....	27
2. Síntesis catalítica de aminas secundarias y terciarias de cadena larga mediante reacciones de acoplamiento de una mezcla de aminas residuales.....	28
3. Proyecto: "Estudio de posibles rutas teóricas de síntesis de aminas secundarias a partir de subproductos trialkilamínicos.".....	28
4. Investigación básica sobre la síntesis de alcanolaminas a partir de alquilaminas, residuos generados del proceso de la Caja Fría de poliuretano.....	29
5. Síntesis, transformación y revalorización de aminas terciarias utilizadas como catalizadores para la producción de poliuretanos y moldes de arena en el proceso ColdBox.....	30
5.1. Resinas de intercambio de aniones de poliestireno modificadas con grupos alquilo de cadena larga para mejorar la selectividad de la reacción de aldolización.....	30
5.2. Conversión de alcoholes terminales de cadena larga y aminas secundarias en aminas terciarias utilizando rutenio, complejos terciarios de fosfina como catalizadores homogéneos.....	31
5.3. Polimerización autoiniciada de radicales por transferencia de átomo de metacrilato de metilo en ciclohexanona.....	31
5.4. Alquil-acoplamiento en aminas terciarias como análogo de la reacción de condensación de Guerbet.....	32
III. Resultados y Análisis.....	32
1. Uso de las aminas pesadas de PETRAMIN, como catalizadores, en el proceso de producción de espumas de poliuretano rígido, PUR's.....	32
Serie 1 de experimentos.....	35
Serie 2 de experimentos.....	38
Serie 3 de experimentos.....	40
2. Síntesis catalítica de aminas secundarias y terciarias de cadena larga mediante reacciones de acoplamiento de una mezcla de aminas residuales.....	45
Síntesis de Trietilamina con catalizador Paladio/Carbono (Pd/C).....	46



Síntesis de Trietilamina con catalizador Paladio/Alúmina (Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). .....	55
3. Proyecto: “Estudio de posibles rutas teóricas de síntesis de aminas secundarias a partir de subproductos trialquilamínicos.” .....	64
Ruta 1: Aminas terciarias catalizadas con paladio negro. ....	65
Ruta 2: N-desmetilación de aminas terciarias mediante una configuración similar a la cromatografía en columna. ....	67
4. Investigación básica sobre la síntesis de alcanolaminas a partir de alquilaminas, residuos generados del proceso de la Caja Fría de poliuretano. ....	71
<i>Ruta 1:</i> Síntesis de aldehídos β-1,3-dicarbonilo utilizando un catalizador de hierro Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> y aminas terciarias, bajo condiciones de presión inerte de nitrógeno. ....	71
<i>Ruta 2:</i> Amidación directa de ácidos carboxílicos con aminas terciarias en presencia de Ph <sub>3</sub> P-I <sub>2</sub> . ....	73
<i>Ruta 3:</i> Reducción de lactamas a las aminas correspondientes, mediante una activación con cloruro de trimetilsililo (TMSCI) seguida de una reducción con hidruro de litio y aluminio (LiAlH <sub>4</sub> ). ....	75
<i>Ruta 4:</i> Uso de 2,4-dimetoxibencilaminas terciarias y anhídrido trifluoroacético (TFAA) en la formación de trifluoroacetamidas, a través de una reducción con borohidruro de sodio (NaBH <sub>4</sub> ). ....	78
5. Síntesis, transformación y revalorización de aminas terciarias utilizadas como catalizadores para la producción de poliuretanos, y moldes del proceso ColdBox. ....	81
5.1. Resinas de intercambio de aniones de poliestireno modificadas con grupos alquilo de cadena larga para mejorar la selectividad de la reacción de aldolización. ....	81
5.2. Conversión de alcoholes terminales de cadena larga y aminas secundarias en aminas terciarias utilizando rutenio, complejos terciarios de fosfina como catalizadores homogéneos. ....	86
5.3. Polimerización autoiniciada de radicales por transferencia de átomo de metacrilato de metilo en ciclohexanona. ....	90
5.4. Alquil-acoplamiento en aminas terciarias como análogo de la reacción de condensación de Guerbet. ....	93
6. Programación y simulaciones en Python. ....	100
Simulación 1 .....	110
Simulación 2 .....	117
Simulación 3 .....	121
IV. Conclusiones. ....	127
Referencias. ....	129



Estudios, proyectos de investigación y referencias consultadas.....	129
Bibliografía consultada.....	133

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Ejemplos de aminas primarias, secundarias y terciarias.....	14
<b>Figura 2.</b> Ejemplos de aminas cuaternarias. ....	15
<b>Figura 3.</b> Ruta de purificación de una mezcla entre una amina e impurezas. ....	16
<b>Figura 4.</b> Esquema general de reacciones de alquilación directa. ....	18
<b>Figura 5.</b> Esquema general de la obtención de aminas por acilación-reducción.....	19
<b>Figura 6.</b> Esquema general de síntesis de aminas primarias. ....	19
<b>Figura 7.</b> Esquema general de síntesis de aminas secundarias. ....	19
<b>Figura 8.</b> Esquema general de síntesis de aminas terciarias. ....	20
<b>Figura 9.</b> Esquema general de la reacción de un aldehído o cetona con una amina. 20	
<b>Figura 10.</b> Esquema general de la sustitución aromática de una arilamina.....	21
<b>Figura 11.</b> Esquema general de la sustitución electrofílica aromática de la piridina. 21	
<b>Figura 12.</b> Esquema general de la alquilación de aminas por haluros de alquilo. ...	22
<b>Figura 13.</b> Esquema general de la desprotonación de la sal y reacciones consecutivas. ....	22
<b>Figura 14.</b> Esquema general de una acilación de amina por cloruros de ácido. ....	22
<b>Figura 16.</b> Diagrama representativo de una columna de destilación.....	24
<b>Figura 16.</b> Etapas en el proceso de llenado de caja fría.....	26
<b>Figura 17.</b> Espuma de referencia con la formulación de RESYMAT. ....	38
<b>Figura 18.</b> Espuma 2 preparada con V-402.....	38
<b>Figura 19.</b> Espuma 3 preparada con V-405.....	38
<b>Figura 20.</b> Espumas preparadas con Inox.....	38
<b>Figura 21.</b> Espuma preparada con Inox y poliol multifuncional. ....	38
<b>Figura 22.</b> Espuma preparada con Inox y el doble de poliol R-330. ....	38
<b>Figura 23.</b> Espuma de referencia con la formulación de RESYMAT. ....	40
<b>Figura 24.</b> Espuma de referencia con la formulación de RESYMAT. ....	40
<b>Figura 25.</b> Espuma 3 preparada con V-402.....	40
<b>Figura 26.</b> Comparación de las espumas 1 (formulación original) hasta la 4 (V-402). 40	



<b>Figura 27.</b> Espumas 5 y 6 preparadas con V-402. ....	40
<b>Figura 28.</b> Espuma 7 preparada con V-405.....	40
<b>Figura 29.</b> Espumas 8, 9 y 10 preparadas con Inox. ....	42
<b>Figura 30.</b> Espuma 11 preparada con Inox y Curitane 52 .....	42
<b>Figura 31.</b> Espuma 12 preparada con Inox y TEA.....	42
<b>Figura 32.</b> Espuma 13 (V-402 y Curitane 52).....	42
<b>Figura 33.</b> Espuma 14 (V-402 y TEA).....	42
<b>Figura 34.</b> Espuma 15 (Inox, Curitane 52 y DC-103).....	42
<b>Figura 35.</b> Espuma 16 preparada con Inox, TEA y DC-193 .....	43
<b>Figura 36.</b> Esquema representativo de la preparación de la columna cromatográfica.	
69	
<b>Figura 37.</b> Síntesis de 2,4-dibenzoilpentanodioato de dietilo (a) y 2-benzoil-3-metil-5-oxo-pentanoato de etilo (b) .....	72
<b>Figura 38.</b> Síntesis de 2-cloro-N,N-dimetil-5-nitrobenzamida (c).....	73
<b>Figura 39.</b> Síntesis de la N,N-dietilbencilamina (c).....	75
<b>Figura 40.</b> Síntesis del 3-metil-5-fenilpentanal (d) y benzaldehído (f).....	77
<b>Figura 41.</b> Ruta de síntesis general de aminas secundarias (f).....	78
<b>Figura 42.</b> N-alquilación de Menshutkin. ....	82
<b>Figura 43.</b> Alquilación de Friedel-Crafts. ....	82
<b>Figura 44.</b> Combinación de alquilaciones. (1) Alquilación Friedel-Crafts y (2) N-alquilación de Menshutkin. ....	83
<b>Figura 45.</b> Reacciones de condensación involucrando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , como catalizador homogéneo $\text{RuCl}_2\text{P}_x(\text{RCH}_2\text{NH}_2)$ .....	88
<b>Figura 46.</b> Reacciones de condensación involucrando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , como catalizador homogéneo $\text{RuCl}_2\text{P}_x(\text{RCH}_2\text{NH}_2)$ .....	89
<b>Figura 47.</b> Espectro UV-vis de los complejos de $\text{CuCl}_2/\text{PMDETA}$ . ....	91
<b>Figura 48.</b> Curvas GPC del PMMA usado como iniciador y el bloque de polímero después de la precipitación en metanol. ....	92
<b>Figura 49.</b> Esquema del mecanismo de reacción de la TEA. ....	94
<b>Figura 50.</b> Resultados de la transformación catalítica de la TPA sobre $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . ..	96
<b>Figura 51.</b> Sistema básico de una torre de destilación. ....	102
<b>Figura 52.</b> Concentraciones del primer modelado propuesto. ....	102
<b>Figura 53.</b> Inversión requerida para el primer diseño. ....	103
<b>Figura 54.</b> Sistema con dos torres de destilación y recirculación. ....	104



<b>Figura 55.</b> Concentraciones del segundo sistema propuesto.....	104
<b>Figura 56.</b> Inversión requerida para el segundo diseño.....	105
<b>Figura 58.</b> Sistema de dos torres unidas entre sí. ....	107
<b>Figura 59.</b> Inversión requerida para el tercer diseño. ....	107
<b>Figura 60.</b> Composiciones de la Simulación 1.....	108
<b>Figura 61.</b> Composiciones de la Simulación 2.....	108
<b>Figura 62.</b> Composiciones de la Simulación 3.....	108
<b>Figura 63.</b> Diagrama de Flujo de Proceso de la Simulación 1.....	111
<b>Figura 64.</b> Rentabilidad de la Simulación 1. ....	114
<b>Figura 65.</b> Diagrama de Flujo de Procesos de la Simulación 2. ....	117
<b>Figura 66.</b> Rentabilidad de la Simulación 2 .....	119
<b>Figura 67.</b> Diagrama de Flujo de Procesos de la Simulación 3. ....	121
<b>Figura 68.</b> Rentabilidad de la Simulación 3 .....	123

### Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Métodos de caracterización de aminas.....	18
<b>Tabla 2.</b> Compuestos utilizados en la formulación de la mezcla reticulante. ....	34
<b>Tabla 3.</b> Cantidad de componentes utilizada en los experimentos. ....	35
<b>Tabla 4.</b> Pesos de los componentes utilizados para la Serie 1.....	35
<b>Tabla 5.</b> Prueba 1, utilizando reticulante industrial. ....	36
<b>Tabla 6.</b> Resultados obtenidos, utilizando la amina pesada V-402.....	36
<b>Tabla 7.</b> Resultados obtenidos utilizando la amina pesada V-405.....	36
<b>Tabla 8.</b> Resultados obtenidos utilizando la amina pesada Inox. ....	36
<b>Tabla 8 (Continuación).</b> Resultados obtenidos utilizando la amina pesada Inox. ...	37
<b>Tabla 9.</b> Pesos de los componentes utilizados para la Serie 2 de experimentos. ...	38
<b>Tabla 10.</b> Prueba 1 utilizando reticulante industrial. ....	39
<b>Tabla 11.</b> Resultados obtenidos utilizando la amina pesada V-402.....	39
<b>Tabla 12.</b> Resultados obtenidos utilizando la amina pesada V-405.....	39
<b>Tabla 13.</b> Pesos de los componentes utilizados para la Serie 3 de experimentos. .	40
<b>Tabla 14.</b> Resultados obtenidos utilizando la amina pesada V-405.....	41
<b>Tabla 14 (Continuación).</b> Resultados obtenidos utilizando la amina pesada V-405.	
41	
<b>Tabla 15.</b> Pruebas utilizando la amina pesada denominada V-402.....	41



<b>Tabla 16.</b> Pruebas utilizando la amina pesada denominada Inox.....	42
<b>Tabla 17.</b> Condiciones de operación con Pd/C.....	48
<b>Tabla 18.</b> Resultados del Experimento T-C-2-200-5.....	49
<b>Tabla 19.</b> Resultados del Experimento T-C-2-200-20.....	50
<b>Tabla 20.</b> Resultados del Experimento T-C-2-240-5.....	51
<b>Tabla 21.</b> Resultados del Experimento T-C-2-240-20.....	52
<b>Tabla 22.</b> Resultados del Experimento T-C-6-200-5.....	52
<b>Tabla 23.</b> Resultados del Experimento T-C-6-200-20.....	53
<b>Tabla 24.</b> Resultados del Experimento T-C-6-240-5.....	53
<b>Tabla 25.</b> Resultados del Experimento T-C-6-240-20.....	54
<b>Tabla 26.</b> Resultados del Experimento T-C-0-200-20.....	55
<b>Tabla 27.</b> Condiciones de operación con Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	57
<b>Tabla 28.</b> Resultados del Experimento T-A-2-200-5.....	58
<b>Tabla 29.</b> Resultados del Experimento T-A-2-200-20.....	59
<b>Tabla 30.</b> Resultados del Experimento T-A-2-240-5.....	59
<b>Tabla 31.</b> Resultados del Experimento T-A-2-240-20.....	60
<b>Tabla 32.</b> Resultados del Experimento T-A-6-200-5.....	60
<b>Tabla 33.</b> Resultados del Experimento T-A-6-200-20.....	61
<b>Tabla 34.</b> Resultados del Experimento T-A-6-240-5.....	61
<b>Tabla 35.</b> Resultados del Experimento T-A-6-240-20.....	62
<b>Tabla 36.</b> Resultados del Experimento T-A-0-200-20.....	63
<b>Tabla 37.</b> Resultados de la N-alquilación de Menshutkin y de Friedel-Crafts.....	83
<b>Tabla 38.</b> Formación de aminas, con respecto al compuesto utilizado.....	88
<b>Tabla 39.</b> Resultados observados al utilizar distintos solventes.....	91
<b>Tabla 40.</b> Efectos de la temperatura de polimerización.....	92
<b>Tabla 41.</b> Criterios de diseño del proceso.....	109
<b>Tabla 43.</b> Resultados de las corrientes de la Simulación 1.....	115
<b>Tabla 44.</b> Resultados para el diseño de las destilaciones de la Simulación 1.....	116
<b>Tabla 45.</b> Resultados de las corrientes de la Simulación 2.....	119
<b>Tabla 46.</b> Resultados para el diseño de las destilaciones de la Simulación 2.....	120
<b>Tabla 47.</b> Resultados de las corrientes de la Simulación 3.....	123
<b>Tabla 48.</b> Resultados para el diseño de las destilaciones de la Simulación 3.....	124



## I. Introducción.

Actualmente, todos los procesos, incluidos los pertenecientes a la industria química, buscan no sólo abastecer de productos al consumidor con el menor de los costos de inversión y recursos, sino que también buscan ser lo más sostenibles posibles. Dentro del campo químico, se debe cumplir siempre con los estándares de calidad y seguridad, al igual que responsabilizarse de los residuos que se producen al momento de llevar a cabo un proceso, debido a que estos residuos tienden a ser peligrosos para el ambiente y para la salud de los seres vivos.

Los procesos de producción de aminas presentan una gran variedad de aplicaciones en diferentes áreas e industrias. Las aminas secundarias y terciarias, tienen una importancia enorme a nivel productivo y económico, pues son utilizadas en el sector farmacéutico, automotriz, cosmético, gráfico, entre otros; por otro lado, la desventaja que se presenta al momento de producir dichas aminas es que se obtienen subproductos secundarios o indeseados, que la mayoría de las veces son peligrosos y dañinos para la salud y el ambiente.

Las aminas que se obtienen en una planta productora de aminas de la compañía amiga PETRAMIN S.A. de C.V. son de tipo secundarias y terciarias, el destino principal de esas aminas es utilizarlas como catalizadores en el proceso *ColdBox*. Además de eso, la compañía ofrece servicios tales como la asesoría técnica en administración de químicos, servicio técnico especializado y estudios de mejora en los procesos donde se manejan aminas.

En el proceso llamado *ColdBox* se producen moldes de arena-poliuretano que después son utilizados para la producción de partes automotrices con aluminio o hierro fundido. En la producción del molde se requieren de trietilaminas como catalizadores para la formación de poliuretano a partir de diisocianatos y dioles. El poliuretano pega los granos de arena que conforman al molde. Industrialmente son utilizadas tres trietilaminas como catalizadores, las cuales son: dimetiletilamina, DMEA, la trietilamina, TEA, y la dimetilisopropilamina, DMIPA. Durante el proceso petroquímico de producción de las aminas deseadas, se producen de forma



simultánea, subproductos de reacción, entre ellos se encuentran la tripropilamina, TPA, y la metildipropilamina, MDPA. Estos subproductos representan un problema debido a lo siguiente:

1. Presentan alta toxicidad para el ambiente y la salud.
2. Se necesita espacio para su almacenamiento, lo cual genera un gasto extra.
3. El tratamiento de los residuos para obtener productos que cumplan con los protocolos ambientales y de salud puede ser complicado y costoso.
4. Se requiere un cuidado y protocolos especiales para manipularlas.

Debido a esto, se ha optado por aprovechar estos subproductos, de tal manera, que su valorización sea beneficiosa tanto para la compañía como para el ambiente, minimizando en su totalidad los daños a la salud y cumpliendo con una viabilidad tecnológica y comercial. Con base en lo anterior, el grupo de trabajo de la Facultad de Química de la UNAM ha realizado estudios, investigaciones y experimentaciones durante tres años para resolver esta problemática, integrando así parte del proyecto PAPIIT IT101919. Los estudios experimentales que se obtuvieron fueron relativamente pocos debido a la crisis sanitaria del COVID-19, causada por el virus del SARS-CoV-2, debido a esto no se tuvo la oportunidad de asistir de forma presencial al laboratorio de la Institución para realizar todos los experimentos correspondientes a los estudios que lo requerían, sin embargo, se realizaron trabajos teóricos en los que se habla de las posibles transformaciones a las que se pueden someter la tripropilamina y la metildipropilamina para obtener productos con diferentes propiedades y aplicaciones a comparación de las originales. Durante la pandemia, la empresa amiga le ha facilitado al grupo de trabajo de la Facultad de Química de la UNAM muestras e información para la realización de experimentos o investigaciones teóricas; así como la oportunidad de acudir a la planta ubicada en Irapuato, Guanajuato, México, para realizar las separaciones de la Metildipropilamina y la Tripropilamina (provenientes de la mezcla amínica) por medio del proceso de destilación; estas destilaciones fueron llevadas a cabo por el Dr. Fernando de Jesús Rosas Ramírez (Asesor Técnico del presente trabajo). El proceso de destilación antes mencionado se añade al presente trabajo para visualizar de manera general el método de separación simple de las 2 tripropilaminas de interés. La simulación del



proceso se realizó en los programas ASPEN PLUS y Python como complemento de la investigación.

## **Definición del proyecto.**

A partir de una serie de estudios teóricos y experimentales, evaluar las alternativas planteadas para valorizar los productos secundarios que se obtienen en el proceso de producción de triaquilaminas y, con base en los resultados y en el análisis pertinente, seleccionar las mejores propuestas.

### **1. Objetivo general.**

Dar a conocer las alternativas que se han venido estudiando en donde el objetivo principal es la valorización de las aminas no deseadas en el proceso de producción de triaquilaminas, evaluando la viabilidad económica, técnica y ambiental de cada una de las opciones que se presenten.

### **2. Objetivos particulares.**

1. Analizar los estudios teóricos y experimentales donde se investigó a las aminas terciarias de interés.
2. Evaluar cada una de las alternativas respecto a la viabilidad económica, técnica y ambiental que presenten.
3. Hacer la elección de la o las mejores alternativas de valorización de alquilaminas.
4. Añadir una simulación en el programa ASPEN PLUS (adicionando tablas programadas en Python) con el objetivo de representar las destilaciones realizadas a nivel laboratorio para separar las triaquilaminas de interés de una mezcla muestra y proponer las condiciones apropiadas en caso de llevar a cabo las destilaciones a nivel industrial.
5. Dar conclusión y cierre a los estudios que se han estado realizando a lo largo de los últimos años por todo el equipo de trabajo.

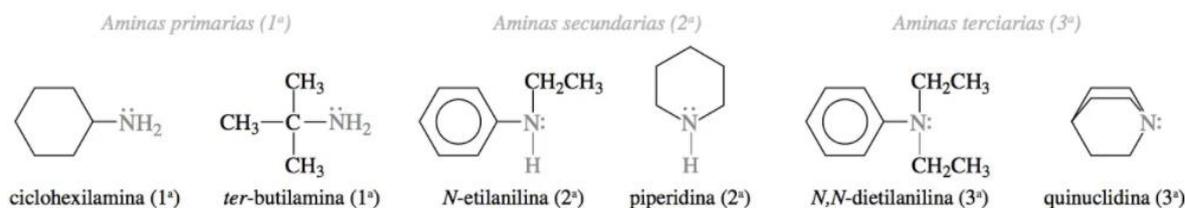


## II. Revisión bibliográfica.

Primeramente, en este capítulo, se describen algunos conceptos necesarios para poder hacer un seguimiento de las ideas presentadas en este trabajo de tesis, conocer el potencial de los resultados obtenidos para aplicarlos a nivel industrial y poder encontrarles alternativas de aprovechamiento a las trialquilaminas residuales no deseadas. A continuación, se hace un breve análisis de conceptos importantes, tales como introducción a las aminas (para conocer el panorama general), la destilación (método de separación que se utilizará para purificación de aminas) y el proceso de moldeo de caja fría -Coldbox- (proceso en el que son utilizadas las trialquilaminas de interés). Asimismo, se comienza este apartado describiendo a las aminas y mencionando algunas de sus propiedades y generalidades de mayor relevancia para el desarrollo del presente trabajo.

### Aminas.

Las aminas son derivados orgánicos del amoníaco en donde los hidrógenos del amoníaco son sustituidos por uno o más grupos alquilo o arilo, unidos al átomo de nitrógeno. Las aminas desempeñan una gran cantidad de funciones en los organismos vivos tales como la biorregulación, neurotransmisión y defensa contra los depredadores y agentes externos. Debido a su alto grado de actividad biológica muchas aminas son utilizadas para preparar fármacos y medicinas. Las aminas se clasifican en aminas primarias, secundarias y terciarias, esto depende de los grupos alquilo que se encuentren sustituidos al nitrógeno, los cuales pueden ser uno (primarias), dos (secundarias) o tres (terciarias). En una amina heterocíclica, el átomo de nitrógeno es parte de un anillo aromático o alifático.



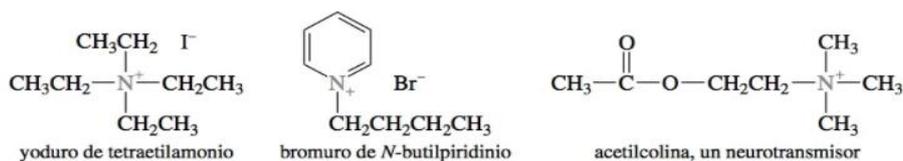
**Figura 1.** Ejemplos de aminas primarias, secundarias y terciarias.

Wade (2017)



Aminas cuaternarias.

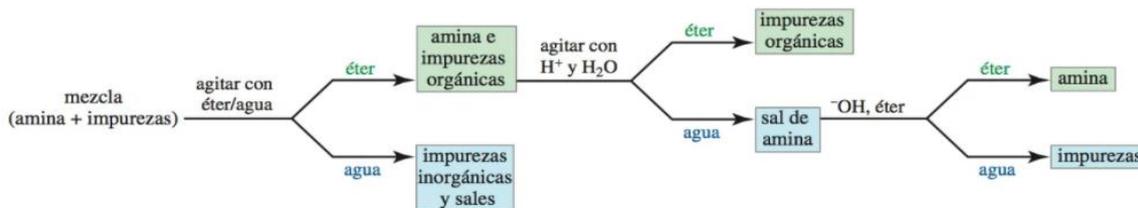
Las sales de amonio cuaternario presentan cuatro grupos alquilo o arilo, unidos al átomo de nitrógeno, al tener cuatro grupos alquilo sustituidos al nitrógeno se le otorga una carga parcial positiva, lo mismo sucede en las sales de amonio sencillas como el cloruro de amonio. Las sales de aminas están compuestas por dos tipos de iones: el anión derivado del ácido (negativo) y el catión de la amina protonada (positivo). Las sales de aminas simples son conocidas como *sales de amonio* mientras que las sales de aminas complejas se nombran a partir de la amina y del ácido que las conforman. Las sales de aminas son sólidos no volátiles, iónicos y presentan puntos de fusión altos. Son mucho más solubles en agua que sus aminas precursoras y ligeramente solubles en disolventes orgánicos no polares. Las sales de amonio son menos propensas a oxidarse y descomponerse; una de sus características importantes es que prácticamente no presentan el olor característico a pescado. Estas sales son solubles en agua y normalmente se utilizan en la preparación de disoluciones para jarabes, medicamentos inyectables, desinfectantes y sanitizantes, entre otros.



**Figura 2.** Ejemplos de aminas cuaternarias.

Wade (2017)

La formación de sales de aminas es útil para separar las aminas de los compuestos menos básicos. Cuando se agita una amina presente en una mezcla de dos fases (agua y éter), la amina se disuelve en su mayor parte en la zona etérea (orgánica). Al separar el agua (la cual contiene impurezas inorgánicas) y agregar ácido diluido, la amina se protona y la mayor parte se disuelve en la fase acuosa. Se separa el éter (el cual contiene impurezas orgánicas) y es adicionada una fase de éter nueva. Se añade hidróxido de sodio (NaOH) diluido para cambiar el pH de la solución provocando que la amina se desprotone. La amina libre purificada se disuelve en la nueva fase etérea y finalmente se somete a un proceso de destilación para obtener la amina pura.



**Figura 3.** Ruta de purificación de una mezcla entre una amina e impurezas.

Wade (2017)

Estructura de las aminas.

El amoníaco presenta una estructura tetraédrica ligeramente distorsionada en donde el par de electrones no enlazado ocupa una de las posiciones del tetraedro. Esta geometría es representada por la hibridación  $sp^3$  del átomo de nitrógeno.

Propiedades físicas de las aminas.

Las aminas presentan una alta polaridad debido a que el momento dipolar del par de electrones no enlazado se suma a los momentos dipolares de los enlaces de C-N (carbono-nitrógeno) y C-H (carbono-hidrógeno). Las aminas primarias y secundarias poseen enlaces N-H (nitrógeno-hidrógeno) lo que les permite formar enlaces por medio de puentes de hidrógeno, mientras que las aminas terciarias (N-R) no pueden formar enlaces por puentes de hidrógeno debido a que no presentan enlaces N-H, sin embargo, pueden aceptar enlaces por puentes de hidrógeno de otras moléculas que presentan enlaces O-H (oxígeno-hidrógeno) o N-H. Las aminas primarias y secundarias presentan puntos de ebullición que son más bajos que los de los alcoholes, pero más altos que los de los éteres de masas moleculares similares. Todas las aminas, incluyendo a las aminas terciarias, pueden formar enlaces por puente de hidrógeno con los disolventes hidroxílicos como el agua y los alcoholes, por lo tanto, las aminas tienden a presentar una alta solubilidad en alcoholes, y las aminas de hasta aproximadamente 4 átomos de carbono son relativamente solubles en agua. La propiedad que se considera más evidente en las aminas es su característico olor a pescado en estado de descomposición.

Basicidad de las aminas.

Una amina es un nucleófilo (base de Lewis) debido a que su par de electrones no enlazado puede formar un enlace con un electrófilo, por otro lado, también puede



actuar como una base de Brönsted-Lowry cuando acepta un protón proveniente de un ácido protonado. Debido a que las aminas son bases muy fuertes las disoluciones acuosas que se obtienen son básicas. Una amina tiene la capacidad de adoptar un protón de la molécula de agua para formar un ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y un ion hidróxido ( $\text{OH}^-$ ).

Caracterización de aminas.

En la siguiente tabla, se presentan algunos métodos los cuales se utilizan para identificar a las aminas. Estas metodologías sirven para poder caracterizar de manera precisa dichos compuestos y son utilizadas a nivel laboratorio para asegurar la precisión.

Métodos de caracterización	Características.
Espectroscopía infrarroja.	La absorción infrarroja (IR) con la que se identifica a las aminas primarias y secundarias es el estiramiento del enlace N-H cuya frecuencia aparece entre 3200 y 3500 $\text{cm}^{-1}$ . Por lo general, las aminas primarias producen dos picos, las aminas secundarias sólo un pico, mientras que las aminas terciarias no producen absorciones por el enlace N-H. El espectro IR de una amina también arroja absorciones resultantes de las vibraciones de los enlaces C-N que comúnmente aparecen alrededor de 1000 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ .
Espectroscopía de RMN de protón.	Los protones N-H de las aminas absorben a desplazamientos químicos que dependen de la extensión de los enlaces por puente de hidrógeno. Los desplazamientos comunes de N-H aparecen en el intervalo de 1 a 4. Por lo regular, los protones N-H aparecen como señales anchas. Los protones de los átomos de carbono- $\alpha$ de una amina, por lo general, presentan señales entre 2 y 3, sin embargo, la posición depende de la estructura y los sustituyentes de la amina.
	El átomo de carbono- $\alpha$ unido al nitrógeno de una amina, por lo general, muestra desplazamiento químico de aproximadamente 30 a 50 ppm. Lo anterior concuerda con la regla que indica que un



Espectroscopía de RMN de carbono.	átomo de carbono muestra un desplazamiento químico aproximadamente de 20 veces tan grande como el número de protones que se encuentren unidos a él.
Espectrometría de masas.	La información que proporciona el espectro de masas es la masa molecular. El nitrógeno presenta un número de valencia impar y un número de masa par, es por eso que, cuando un átomo de nitrógeno está presente en una molécula se muestra que la masa molecular es impar.

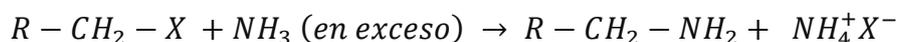
**Tabla 1.** Métodos de caracterización de aminas.

Reacciones de síntesis de aminas.

A continuación, se dan a conocer algunas rutas de síntesis para la obtención de aminas:

*Reacciones de alquilación directa, a partir de la sustitución nucleófila entre haloalcanos y amoníaco.*

En la alquilación directa se lleva a cabo la reacción  $S_N2$  (sustitución nucleofílica bimolecular) de aminas con haluros de alquilo. Esta reacción presenta dificultades debido a que tiende a la formación de una mezcla compleja de productos monoalquilados y polialquilados, a pesar de esto, las aminas primarias pueden sintetizarse si se adiciona un haluro o un tosilato con un gran exceso de amoníaco, debido a que existe una mayor probabilidad de que una molécula de haluro alquile al amoníaco.



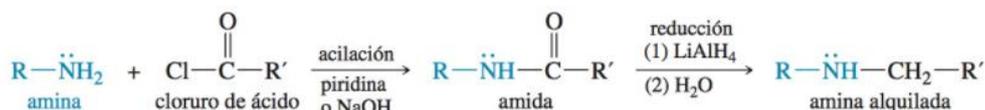
**Figura 4.** Esquema general de reacciones de alquilación directa.

*Síntesis de aminas por acilación-reducción.*

El proceso que se lleva a cabo en la síntesis de aminas por acilación-reducción, es la adición de un grupo alquilo al átomo de nitrógeno de la amina utilizada como reactivo.

La acilación de esta amina por medio de un cloruro de ácido produce una amida.

A partir de la reducción de un nitrilo (producido a partir de un haloalcano primario o secundario con cianuro de sodio) utilizando hidruro de aluminio litio ( $LiAlH_4$ ) provoca la formación de la amina correspondiente.



**Figura 5.** Esquema general de la obtención de aminas por acilación-reducción.

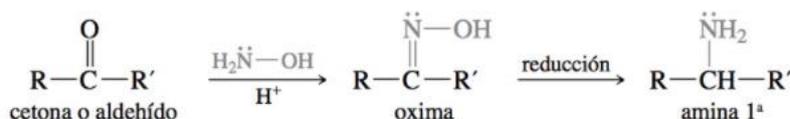
Wade (2017)

### Síntesis de aminas por aminación reductiva.

La aminación reductiva permite añadir un grupo alquilo primario o secundario a una amina. Para llevar a cabo esta reacción, se forma un derivado de imina u oxima de una cetona o un aldehído lo cual se reduce a una amina, ésta amina puede ser primaria, secundaria o terciaria. El tipo de amina que se obtenga depende del tipo de amina inicial (si la amina inicial presentaba cero, uno o dos grupos alquilo). A continuación, se describen los procesos de obtención de estas tres aminas.

### Aminas primarias.

Las aminas primarias son resultado de la condensación de una cetona o un aldehído con hidroxilamina (no presenta grupos alquilo), seguido a esto, se lleva a cabo una reducción de la oxima utilizando hidruro de litio aluminio o zinc y ácido clorhídrico (HCl). La razón por la que se utiliza hidroxilamina es porque las oximas son compuestos estables y presentan la característica de que su aislamiento es sencillo.

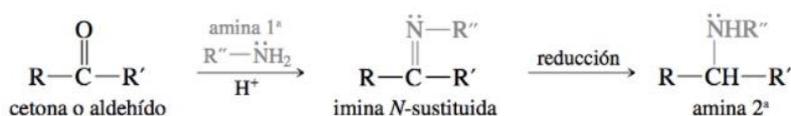


**Figura 6.** Esquema general de síntesis de aminas primarias.

Wade (2017)

### Aminas secundarias.

Para llevar a cabo la síntesis de aminas secundarias, se lleva a cabo la condensación de una amina primaria con una cetona o un aldehído para formar una imina N-sustituida (base de Schiff), al reducir esta imina con LiAlH<sub>4</sub> o NaBH<sub>4</sub> se obtiene la amina secundaria.



**Figura 7.** Esquema general de síntesis de aminas secundarias.

Wade (2017)



### Aminas terciarias.

Para obtener aminas terciarias se lleva primero a cabo una condensación de una amina secundaria con una cetona o un aldehído para producir una sal de iminio, después un reactivo reductor va a reducir la sal de iminio sin reducir el grupo carbonilo de la cetona o del aldehído, para esto se utiliza el triacetoxiborohidruro de sodio ( $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{BH}$  o  $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ ) ya que reduce la imina más rápidamente que al grupo carbonilo.



**Figura 8.** Esquema general de síntesis de aminas terciarias.

Wade (2017)

### Síntesis de Gabriel.

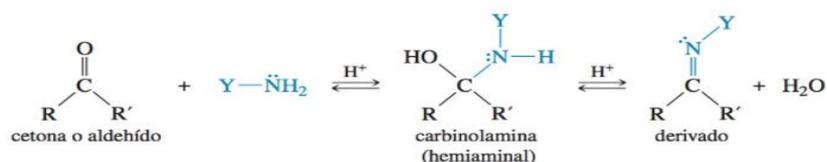
Siegmund Gabriel desarrolló la “síntesis de aminas de Gabriel” en 1887 cuyo objetivo era preparar aminas primarias evitando que ocurra la polialquilación, es decir, la síntesis de Gabriel permite obtener aminas primarias a partir de haloalcanos sin que se formen aminas secundarias ni terciarias.

### Reacciones químicas con aminas.

A continuación, se muestran algunas de las reacciones químicas que se llevan a cabo con aminas.

#### Reacciones de aminas con cetonas y aldehídos.

Para llevar a cabo éstas reacciones se parte de una amina (o amoníaco) y se le añaden grupos alquilo o arilo para formar aminas sustituidas. El siguiente esquema representa la reacción general de una cetona o un aldehído que reacciona con una amina, en donde R representa la cadena alquílica que se agregue. La letra Y representa los grupos funcionales que se pueden unir a la molécula. Si Y es un hidrógeno o un grupo alquilo se produce una imina, si Y es un grupo  $-\text{OH}$  se produce una oxima y si Y es un grupo  $\text{NHR}$  el producto que se obtiene es una hidrazona.



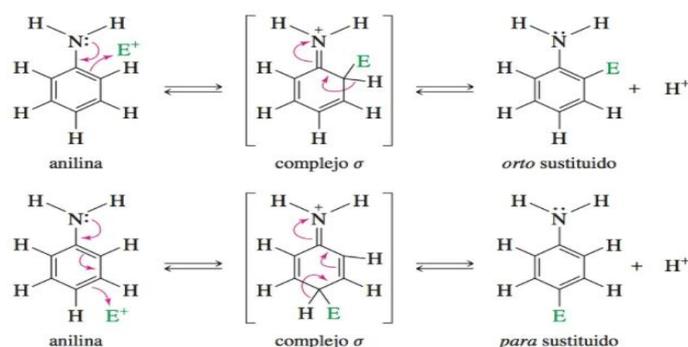
**Figura 9.** Esquema general de la reacción de un aldehído o cetona con una amina.

Wade (2017)



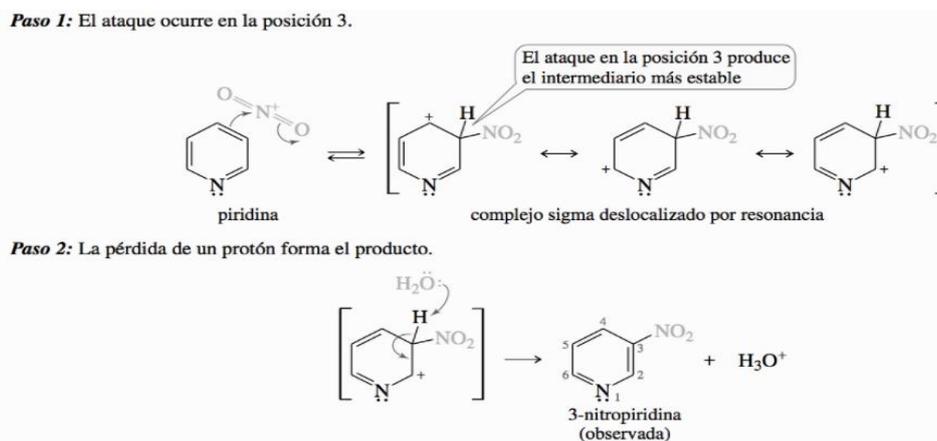
### Sustitución aromática de arilaminas y piridina.

En una arilamina, el par de electrones no enlazado en el nitrógeno ayuda a estabilizar a los intermediarios que resultan del ataque electrofílico en las posiciones *orto* o *para* con respecto a la amina sustituyente. De esta forma, los grupos amino son grupos activantes fuertes y orientadores *orto-para* (Wade, 2017). En la siguiente figura, el par de electrones no enlazado en el nitrógeno estabiliza el complejo  $\sigma$  (sigma) cuando ocurre el ataque en las posiciones *orto* o *para*.



**Figura 10.** Esquema general de la sustitución aromática de una arilamina.  
Wade (2017)

La piridina se asemeja a un benceno fuertemente desactivado en las reacciones de sustitución electrofílica aromática. La desactivación es resultado del efecto causado por la atracción de densidad electrónica del átomo de nitrógeno electronegativo. El par de electrones no enlazado se encuentra perpendicular al sistema  $\pi$  por lo que no se puede estabilizar el intermediario con carga positiva. Si la piridina reacciona se produce una sustitución en la posición 3. A continuación se muestra el mecanismo de sustitución electrofílica aromática que se lleva a cabo:

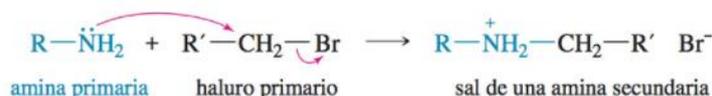


**Figura 11.** Esquema general de la sustitución electrofílica aromática de la piridina.  
Wade (2017)



### Alquilación de aminas por haluros de alquilo.

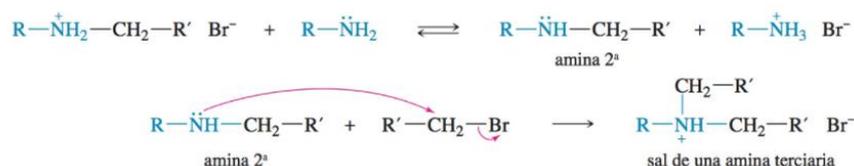
Si las aminas reaccionan con haluros de alquilo primarios se forman haluros de alquilamonio, esta alquilación es llevada a cabo por el mecanismo de reacción S<sub>N</sub>2. Por lo regular, los haluros secundarios producen rendimientos bajos y la eliminación predomina sobre la sustitución nucleofílica mientras que para los haluros terciarios no es útil este procedimiento debido a que presentan un alto impedimento estérico.



**Figura 12.** Esquema general de la alquilación de aminas por haluros de alquilo.

Wade (2017)

Existe la posibilidad de que la sal formada pueda desprotonarse, a partir de esto resultaría una amina secundaria que presenta características nucleofílicas, de esta manera la amina puede reaccionar con otra molécula de haluro, obteniendo así una sal de una amina terciaria.

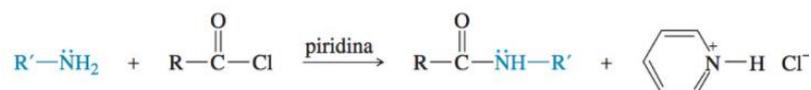


**Figura 13.** Esquema general de la desprotonación de la sal y reacciones consecutivas.

Wade (2017)

### Acilación de amina por cloruros de ácido.

La reacción de acilación de aminas por cloruros de ácido es una sustitución nucleofílica en el grupo acilo, es decir, se sustituye el grupo saliente en el carbono del grupo carbonilo por un nucleófilo. A partir de esta reacción se obtienen amidas.



**Figura 14.** Esquema general de una acilación de amina por cloruros de ácido.

Wade (2017)

### Destilación.

La destilación instantánea es un método de separación simple que consiste en la vaporización de cierta fracción de líquido de tal manera que el vapor que se forma se



encuentra en equilibrio con el líquido residual, a partir de la condensación del vapor se realiza la separación del vapor y el líquido. Es un método de difusión donde el principal objetivo es separar una o más sustancias provenientes de una mezcla.

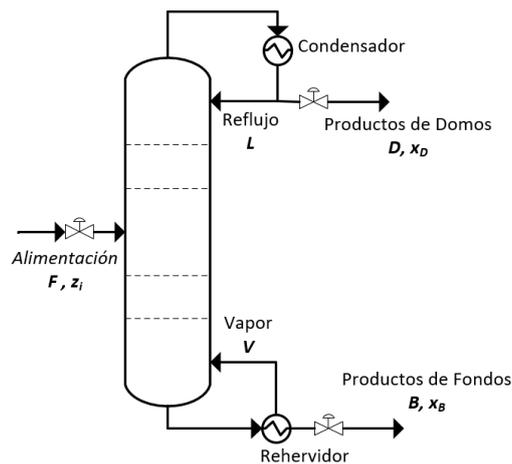
La destilación flash o instantánea se utiliza para la separación de compuestos que poseen temperaturas de ebullición muy distintas entre sí. Cuando se tienen componentes con valores de volatilidad cercanos se requiere de una destilación con reflujo.

Rectificación y agotamiento.

La alimentación (mezcla inicial) se introduce en un plato de la parte central (generalmente) de la columna para que sea posible obtener productos prácticamente puros tanto en la parte superior (rectificación) como en la parte inferior (agotamiento) de la columna. En el caso de que la alimentación sea líquida, desciende por gravedad hacia el calentador, el cual es un vaporizador calentado mediante vapor de agua. El componente que se desea obtener se calentará a una temperatura tal que se evaporará, como consecuencia de esto ascenderá hasta el condensador, donde el componente se enfría rápidamente y se condensa. De esta manera, se obtiene un producto purificado, identificado comúnmente como “destilado” (Productos de Domos).

Una columna de destilación puede estar diseñada de distintas maneras. Las formas más comunes son empacadas o conformadas por platos o etapas. El plato en el que se introduce la alimentación recibe el nombre de *plato de alimentación*. Los platos que se encuentran por encima del plato de alimentación constituyen la *zona de rectificación*, por otro lado, los platos que se encuentran por debajo del plato de alimentación constituyen la *zona de agotamiento* (incluyendo al plato de alimentación).

A continuación, se presenta un diagrama básico del funcionamiento y flujos presentes en una torre de destilación:



**Figura 16.** Diagrama representativo de una columna de destilación.

### Proceso de moldeo de caja fría (ColdBox).

Se tienen disponibles una gran variedad de materiales que pueden ser utilizados en los procesos de fabricación de moldes tales como la cerámica, arena, metales y polímeros.

Moldeo de arena.

El moldeo en arena es un proceso que posee alta versatilidad debido a que se pueden realizar un gran número de diseños. Las arenas que se utilizan en estos procesos son de tipo: sílica, zirconio, olivita y cromita, comúnmente se utilizan más el zirconio y sílica en procesos de fundición de aluminio. El moldeo de arena se puede clasificar en los procesos de curado que son: Caja fría, No horneado y Caja caliente. En el proceso de Caja fría, el curado se realiza por medio del contacto de un catalizador vaporizado, a comparación del proceso de *No horneado*, donde se utiliza un catalizador líquido el cual reacciona con un aglutinante; en ambos casos, el proceso se lleva a temperatura ambiente mientras que en el proceso de Caja caliente la mezcla, compuesta por arena y resina, se expone a fuentes de calor para que la reacción de polimerización ocurra.

Control de la arena en el proceso de Caja fría.

Es importante el control y la calidad de la arena debido a que un 99% de la mezcla es arena. Las propiedades que se deben tomar en cuenta son:



*i. Forma de partícula.* La forma de partícula afecta las propiedades físicas de los moldes. Un grano redondo proporciona mayor permeabilidad y requiere de menor cantidad de resina para ser recubierto en comparación con partículas que presentan forma subangular y angular (presentan picos en la superficie del molde).

*ii. Granulometría.* Característica que indica el tamaño y la distribución del grano de arena. La arena gruesa presenta una menor área de superficie, debido a esto, se le atribuyen ventajas tales como: utilizar menor cantidad de resina para recubrir el grano, mayor fluidez en la mezcla, y mejorar la permeabilidad en la eliminación de gases durante el vaciado de la pieza; si se utiliza menor cantidad de resina se facilita el desarenado de la pieza, a consecuencia de esto, se reduce la suciedad del molde y disminuye la emisión de humos. Por otro lado, la arena fina posee las propiedades contrarias a la arena gruesa.

*iii. Temperatura.* La temperatura es un factor importante que se debe considerar en la producción de un molde. El intervalo ideal de temperatura se observa entre los 18 y 26°C, si se lleva a cabo el proceso a una temperatura por debajo o por encima del intervalo se obtendrán moldes “crudos”, menor eficiencia, reacciones retardadas, es decir, se arriesga a que el producto presente una menor calidad.

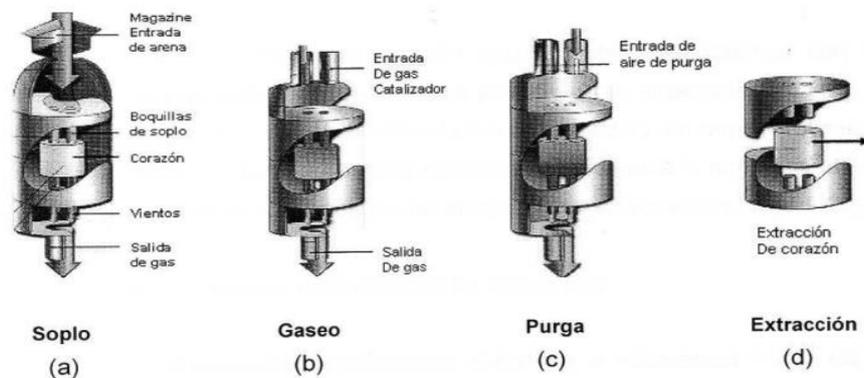
*iv. Humedad.* No se recomienda la presencia de humedad mayor al 2% en la arena ya que se provoca una reacción con la resina lo que conlleva a una degradación de sus propiedades. Existen diferentes fuentes de humedad que pueden contaminar la arena, por ejemplo: la condensación en los serpentines del sistema de enfriamiento, equipos mal sellados, una alta humedad relativa en el ambiente, depósitos de resina y aditivos expuestos a la intemperie, entre otros.

*v. pH y demanda de ácido.* Indica el grado de acidez o alcalinidad. El valor de pH determina el contenido de sustancias alcalinas solubles en agua. El valor de la demanda de ácido determina las sustancias alcalinas solubles en ácido. Los factores que participan en la variación de pH y demanda de ácido son: la generación de componentes alcalinos, tales como el óxido de calcio (CaO) y el óxido de aluminio, también conocido como alúmina ( $Al_2O_3$ ), debido a la recuperación térmica de arena y el alto contenido de finos.



## Proceso de Caja Fría (ColdBox).

En el proceso de Caja Fría la mezcla de arena-resina se introduce a la caja de moldes (corazones) a través de las boquillas de soplado. En la etapa de gaseo, el catalizador (gas) es inyectado dentro de la máquina provocando el curado del molde. En el proceso de purgado, se alimenta una corriente de aire para asegurar que el catalizador penetre en el molde y promover la salida del exceso de catalizador. En la cuarta etapa, se extrae el molde del equipo. En la etapa de soplado, la mezcla de arena, resina y aditivos se inyecta dentro de la caja de moldes con una presión de hasta 80 psi (5.4 atm). La presión representa un factor muy importante para obtener moldes de calidad, ya que si se trabaja a presiones bajas se producen moldes de baja densidad y resistencia, por el contrario, si se trabaja a muy altas presiones el molde puede llegar a adherirse en el equipo o se puede provocar un desgaste erosivo en la superficie del equipo.



**Figura 16.** Etapas en el proceso de llenado de caja fría.

Acevedo A. (2004)

## Alternativas de valorización.

A continuación, se muestran y analizan los estudios realizados por el equipo de trabajo del proyecto PAPIIT IT101919. Se presentan en orden cronológico, es decir, conforme fue avanzando el proyecto. En este apartado se dará una breve explicación del contenido de cada estudio. En la sección [III. Resultados y Análisis](#), se profundiza cada investigación y se explica por qué se optó por cada una, sus ventajas, limitantes y conclusiones. Asimismo, se establecen los criterios de selección de viabilidad técnica, ambiental y económica:

- **Viabilidad Técnica:** Se define como la optimización de proceso, es decir, si se pueden reducir la cantidad de reactivos y equipos, si las condiciones de reacción se pueden replicar a nivel industrial sin ninguna dificultad y si los



tiempos de almacenamiento de los productos obtenidos son considerablemente cortos (para evitar ocupar espacio valioso), se puede decir que existe viabilidad técnica.

- Viabilidad Ambiental: El proceso se considera viable ambientalmente si se cumplen con las normas ambientales correspondientes al tratamiento de residuos, si los productos que se obtienen pueden ser utilizados en otros procesos y su manipulación y almacenamiento no resulta ser dañino para el ambiente, o simplemente se evita la generación de residuos secundarios.
- Viabilidad económica: Se considera viabilidad económica cuando alguno o algunos de los productos finales que se obtienen del proceso se generan ingresos superiores a los costos de operación del mismo proceso, es decir, si los reactivos, materiales y equipos utilizados en el proceso son económicos, y las ganancias que se obtienen de los productos finales son mucho mayores a los costos de inversión de proceso, se habla de viabilidad económica.

Con base en estos criterios, se pueden elegir los trabajos que cumplan con los 3 puntos (técnico, ambiental y económico) para considerarlos como propuestas exitosas.

A continuación, se muestran las investigaciones que se recopilaron y analizaron.

### **1. Uso de las aminas pesadas como catalizadores, en el proceso de producción de espumas de poliuretano rígido, PUR's.**

En este informe, realizado por el grupo de trabajo del Dr. M. Javier Cruz Gómez y el Dr. Fernando Rosas Ramírez (2019), se describe la metodología en donde se propone que las tripropilaminas TPA (Tripropilamina) y MDPA (Metildipropilamina) sean utilizadas como catalizadores en el proceso de producción de espumas rígidas de poliuretano (PUR's). El estudio consiste en la sustitución de uno o dos catalizadores de la formulación típica (la fórmula que se utiliza en la industria llamada "reticulante") por las aminas terciarias de interés y llevar a cabo el mismo procedimiento de preparación de las espumas añadiendo resinas y sustancias que funcionan como agentes espumantes tales como la TEA (Trietilamina), 33-LV, T12 y Curitane 52, con los que se pretende mejorar las propiedades físicas y mecánicas de las espumas obtenidas. En este trabajo, se utilizan tres aminas pesadas, identificadas



como V-402 C, V-405 C e Inox de las cuales se hablará a fondo en los resultados experimentales que se obtuvieron.

## **2. Síntesis catalítica de aminas secundarias y terciarias de cadena larga mediante reacciones de acoplamiento de una mezcla de aminas residuales.**

Este estudio es un trabajo de tesis, realizado por Pablo Adrián Guerrero Espinosa y Virginia Hernández Cerón (2022), estudiantes de la carrera de Ingeniería Química y Química, respectivamente, en la Facultad de Química. En el cual, se propone una ruta de síntesis de aminas secundarias y terciarias a través de la reacción de acoplamiento, una ruta sintética industrial para obtener la Trietilamina y por último se dan a conocer las bases para llevar a cabo una posible cuaternización de estas aminas.

En los procedimientos experimentales teóricos se utiliza la trietilamina como análoga a las aminas residuales V-402, V-405 e Inox, subproductos del proceso de producción de trialquilaminas, que se propusieron como catalizadores alternativos en la producción de espumas de poliuretano rígido.

Se llevaron a cabo un gran número de pruebas, modificando diferentes factores tales como el tipo de catalizador, la presión, la temperatura y el tiempo de reacción, con el fin de encontrar las condiciones óptimas para llevar a cabo con éxito la reacción de acoplamiento en aminas.

## **3. Proyecto: “Estudio de posibles rutas teóricas de síntesis de aminas secundarias a partir de subproductos trialquilamínicos.”**

Este proyecto de investigación, realizado por la estudiante de Ingeniería Química en la Facultad de Química, Diana Yáñez Villagrán (2021), habla acerca de dos rutas de síntesis de aminas secundarias a partir de aminas terciarias.

La primera ruta se obtuvo de la investigación realizada por S. Murahashi y T. Watanabe (1979), la cual consta de la desalquilación de las aminas terciarias en presencia de paladio negro, el cual actúa como catalizador, para obtener una amina secundaria y un aldehído. En esta ruta se incluyen el procedimiento experimental, y



se habla someramente de los costos de los reactivos necesarios y de los productos obtenidos.

La segunda ruta, obtenida de la investigación de T. Rosenau, y sus colaboradores (2004), propone una metodología para lograr la N-desmetilación de aminas terciarias basada en el funcionamiento e implementación de una columna cromatográfica. En este estudio se describe la preparación de la columna para que en ella se lleve a cabo la reacción de síntesis de desmetilación, con el fin de obtener aminas secundarias. En esta ruta, describe el procedimiento de preparación de la columna cromatográfica y los reactivos y materiales necesarios para llevar a cabo la síntesis de aminas.

#### **4. Investigación básica sobre la síntesis de alcanolaminas a partir de alquilaminas, residuos generados del proceso de la Caja Fría de poliuretano.**

Es un trabajo de investigación, realizado por la estudiante de Química en la Facultad de Química, Judit Rubi Delgado (2021), donde se explican cuatro posibles rutas de síntesis de aminas secundarias y aminas terciarias para obtener cuaternarios de amonio u otros compuestos de interés industrial o comercial. En cada una de las rutas planteadas, se hace un breve análisis y se observan los beneficios y desventajas de cada síntesis.

La primera ruta descrita en este trabajo, propuesta por Liu, W., y sus colaboradores (2011), proporciona una metodología eficiente y sencilla para sintetizar aldehídos  $\beta$ -1,3-dicarbonilo, utilizando un catalizador de hierro, « $Fe_2(CO)_9$ », y aminas terciarias. Asimismo, esta ruta cuenta con información adicional, como las condiciones de reacción, una mención breve de los costos de algunos de los reactivos, etc.

La segunda ruta presente en esta investigación, propuesta por Phakhodee, W., y su equipo de investigadores (2016), describe una metodología y las condiciones necesarias para llevar a cabo la amidación directa de ácidos carboxílicos con aminas terciarias en presencia del activador  $Ph_3P-I_2$ .

La tercera ruta de síntesis, propuesta por Ravinder, B., y sus colaboradores (2013), proporciona otra rápida y práctica metodología de reducción de lactamas -amidas



impedidas terciarias y secundarias- a las aminas correspondientes, mediante una activación con cloruro de trimetilsililo (TMSCl), seguida de una reducción con hidruro de aluminio-litio ( $\text{LiAlH}_4$ ). En esta ruta se presentan las condiciones de reacción, el procedimiento experimental teórico y las variaciones de productos que se pueden obtener.

La última ruta descrita en este trabajo es la propuesta por Nussbaumer, P., y su equipo de investigación (1991), donde se plantea otro tipo de reducción, ahora utilizando hidruro de boro-sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), para que mediante las 2,4-dimetoxibencilaminas terciarias y el anhídrido trifluoroacético (TFAA), se obtengan trifluoroacetamidas, moléculas que a su vez se pueden transformar en aminas secundarias. En esta ruta se proporcionan condiciones de reacción, las metodologías a seguir, así como el análisis de las mismas.

## **5. Síntesis, transformación y revalorización de aminas terciarias utilizadas como catalizadores para la producción de poliuretanos y moldes de arena en el proceso ColdBox.**

En este proyecto de investigación, realizado como Estancia Académica por la estudiante de Ingeniería Química en la Facultad de Química, Abril Pacheco Martínez (2021), se compila una serie de artículos científicos en donde se describen estudios de modificación directa de trialquilaminas con la finalidad de que éstos puedan ser aplicados a la TPA y MDPA para la obtención de productos de interés comercial. Los artículos mencionados se muestran a continuación.

### **5.1. Resinas de intercambio de aniones de poliestireno modificadas con grupos alquilo de cadena larga para mejorar la selectividad de la reacción de aldolización.**

Se investiga la reacción de aldolización del formaldehído y acetona para la formación de la 4-hidroxi-2-butanona sobre resinas de intercambio de aniones con y sin modificaciones. Las modificaciones están referidas a experimentos donde se incluye la adición de tensoactivos, se somete a método de extracción de Soxhlet para mejorar la selectividad de la aldolización y la adición de un copolímero de trialquilamina de cadena larga a través de la reacción de N-alquilación de Menshutkin. Mientras que



las resinas que se mencionan están referidas a 3 macro resinas de tipo básica fuerte, básica débil y ácida fuerte. En este estudio se dan a conocer dos formas de agregar cadenas largas de grupo alquilo a las resinas mencionadas, estos estudios pueden ser aplicados a las aminas terciarias originales.

### **5.2. Conversión de alcoholes terminales de cadena larga y aminas secundarias en aminas terciarias utilizando rutenio, complejos terciarios de fosfina como catalizadores homogéneos.**

Se llevan a cabo reacciones químicas que implican la condensación entre etilenglicol en monoaminas y diaminas donde se utiliza un catalizador de complejo de trifenilfosfina de rutenio. Se muestra otra metodología con la que se pueden obtener aminas de cadena larga. Se estudiaron las condiciones de reacción como la temperatura, el tiempo, la presión, atmósfera de nitrógeno, entre otras. Se observaron las conversiones, selectividad y la actividad catalítica obtenidas a partir de la modificación de las condiciones de reacción y de la modificación en la formulación al agregar o sustituir algunos compuestos químicos.

### **5.3. Polimerización autoiniciada de radicales por transferencia de átomo de metacrilato de metilo en ciclohexanona.**

Se estudian las condiciones de reacción a las que se puede llevar a cabo la polimerización a partir de la formación de radicales libres y sus características. Para llevar a cabo el procedimiento experimental se utilizó el compuesto de pentametildietilentriamina (PMDETA) se añadió metacrilato de metilo, ciclohexanona y catalizador de cloruro de cobre,  $\text{CuCl}_2$ , dihidratado a la formulación para obtener un polímero modificado. El principal objetivo de este estudio es observar las condiciones de reacción a las cuales se obtiene una mejor polimerización, para esto se llevan a cabo distintas modificaciones en la formulación tales como la sustitución de disolventes, adición de cadenas alquílicas, aumento o disminución de temperatura. Se llevará a cabo la extensión de cadena del polímero original por medio del injerto del grupo dodecil y se comprobará si se tuvo éxito por medio de estudios de caracterización de espectroscopía  $^1\text{H-NMR}$ .



#### **5.4. Alquil-acoplamiento en aminas terciarias como análogo de la reacción de condensación de Guerbet.**

Se estudia a fondo la reacción de acoplamiento para la obtención de aminas secundarias y terciarias, dentro de los objetivos de esta investigación se encuentran el alargamiento de cadena de las trialkilaminas, dar a conocer las condiciones de reacción en las que se logra el alargamiento de cadena, mostrar los tipos de catalizadores con los que se puede llevar a cabo el proceso, observar sus propiedades y con base en los resultados de actividad y selectividad elegir el mejor catalizador; indicar los parámetros clave que se deben considerar al realizar la metodología experimental, observar los factores que provocan una modificación en la actividad de deshidrogenación del catalizador, observar la importancia del impedimento estérico de las estructuras moleculares (ventajas y desventajas), entre otros.

### **III. Resultados y Análisis.**

Debido a la gran cantidad de información incluida en cada uno de los estudios realizados, es necesario tratar cada uno de ellos por separado. En esta sección, se pretende describir de la mejor manera cada uno éstos; además, se añaden comentarios con el fin de enriquecer las aportaciones y brindar una recopilación integral de todos y cada uno de los estudios.

A continuación, se muestran los resultados y comentarios de las investigaciones realizadas.

#### **1. Uso de las aminas pesadas de PETRAMIN, como catalizadores, en el proceso de producción de espumas de poliuretano rígido, PUR's.**

El objetivo principal de este proyecto, realizado por el equipo de trabajo del Dr. M. Javier Cruz Gómez y del Dr. Fernando Rosas Ramírez (2019), es verificar que las aminas pesadas (subproductos del proceso de producción de la compañía amiga *PETRAMIN S.A. de C.V.*) puedan ser utilizadas como catalizadores en el proceso de espumado para la producción de espumas rígidas de poliuretano (PUR's), las cuales son utilizadas como material de empaque y tablonés aislantes.



Para esta investigación, se utilizaron 3 muestras de aminas pesadas las cuales se identificaron como V-402, V-405 e Inox. Para la obtención de poliuretano es necesario contar con 3 componentes base: reticulante, la cual es una mezcla de catalizadores y aditivos, poliisocianato (normalmente, un diisocianato) y polioliol. El procedimiento experimental y la formulación química realizados se describen a continuación:

1. Primero se preparó la mezcla reticulante, en donde los catalizadores de la mezcla original (TEA, 33-LV, T12 y Curitane 52) se sustituyeron por las aminas V-402, V-405 e Inox.
2. La mezcla fue sometida a una velocidad de 27.52 RPM (revoluciones por minuto) durante aproximadamente 6 segundos, al finalizar el mezclado el sistema comenzó a elevarse espontáneamente.
3. La consistencia del poliuretano sintetizado se verificó continuamente por medio de un ligero contacto con una espátula en la superficie de la espuma para detectar cualquier cambio en la misma.
4. A partir de estas revisiones se tomaron en cuenta 3 tiempos:  
Tiempo de cremado: Se presenta cuando la mezcla final presenta un cambio de color, se dice que comienza a reaccionar.  
Tiempo de hilo: Se presenta en el momento en el que la superficie de la espuma se adhiere a la superficie de la espátula formando “hilos” o fibras de poliuretano.  
Tiempo final: Se presenta cuando el contacto directo de la espátula con la superficie de la espuma ya no forma fibras o “hilos”, normalmente este tiempo coincide con el tiempo final de la reacción de polimerización.

Los componentes utilizados en la formulación se muestran con su respectiva descripción en la siguiente tabla:



Componente	Descripción
Trietanolamina (TEA)	Amina terciaria utilizada principalmente como regulador de pH. Presenta gran capacidad para formación de sales, jabones, otras aminas y ésteres.
Poliol Poliéster Rymsapol R-330	Resina para formulación de sistemas de poliuretano de tipo poliaromático, con No. De hidroxilo de 330-370 y funcionalidad de 2.1.
Poliol Poliéster Rymsapol VR-192	Resina para formulación de sistemas de poliuretano de tipo Bio-Orgánico con No. De hidroxilo de 330 y funcionalidad de 7.
Rubinate 5005	Resina de difenil polimérico diisocianato (MDI Polimérico). Es un líquido marrón con olor aromático, presenta funcionalidad aproximadamente de 2.7.
Curinate 52	Aditivo que mejora la estructura de la celda.
Copolímero de poliéster de silicona DC-193	Silicona capilar que es soluble en agua.
Hidroclorofluorocarbono 141b	Funciona como agente espumante.
Catalizador T12	Catalizador que otorga alta resistencia a la espuma.
Catalizador 33-LV	Funciona como agente espumante.

**Tabla 2.** Compuestos utilizados en la formulación de la mezcla reticulante.

Como base se utilizó una formulación típica industrial, utilizada en pruebas de laboratorio por la empresa *RESYMAT S.A. de C.V.*, a éste se le denominó “Reticulante típico industrial” mientras que se le denominó “Reticulante nuevo” a la preparación de un reticulante en el cual se omitieron los catalizadores añadidos a la mezcla original (TEA, 33-LV, T12 y Curitane 52) y se sustituyeron por las aminas pesadas identificadas como V-402, V-405 e Inox actuando como catalizadores.



Componente	Peso (g)
TEA	90.36
Agua	30.2
DC-193	45.18
Anti flama	240.96
Freón 141-b	481.92
33-LV	30.12
T-12	21.08
Curitane 52	60.24

**Tabla 3.** Cantidad de componentes utilizada en los experimentos.

Los ensayos mostraron viabilidad técnica al utilizarse las aminas pesadas como catalizadores, V-402, V-405 e Inox. Para llevar a cabo una aplicación específica se debe partir de la formulación del “cliente”, es decir, se deben sustituir uno o dos de los catalizadores que utilice el “cliente” por las aminas subproducto y, con base en esos cambios, se puede analizar el efecto en las propiedades mecánicas o fisicoquímicas de las espumas que se produjeron.

### **Serie 1 de experimentos.**

Se realizaron en total 13 pruebas, una prueba con formulación industrial, utilizando materia prima y catalizadores determinados por la empresa RESYMAT, tres pruebas con catalizador V-402, tres pruebas con catalizador V-405 y seis pruebas con catalizador Inox, las cuales se muestra a continuación en tablas:

Componente	Peso (g)
Agua	7.55
Aminas pesadas (V-402, V-405 o Inox)	22.56
Anti flama	120.48
Freón 141-b	240.96
Catalizador	0.87

**Tabla 4.** Pesos de los componentes utilizados para la Serie 1.



Espuma 1		
Componente	Peso (g)	Tiempo (s)
Poliol R-330	16.65	Cremado: 15
Reticulante Industrial	6.46	Hilo: 32
Rubinate 5005	25	Final: 36
Curitane 52	0.5	

**Tabla 5.** Prueba 1, utilizando reticulante industrial.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de las diferentes pruebas:

Componente	Espuma 2		Espuma 3		Espuma 4	
	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)
Poliol R-330	16.65	Cremado: 11	16.65	Cremado: 7	16.65	Cremado: 8
Reticulante nuevo	4.25	Hilo: 17	2.13	Hilo: 11	3.71	Hilo: 27
Rubinate 5005	25	Final: 22	25	Final: 12	25	Final: 29

**Tabla 6.** Resultados obtenidos, utilizando la amina pesada V-402.

Componente	Espuma 5		Espuma 6		Espuma 7	
	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)
Poliol R-330	16.65	Cremado: 8	16.65	Cremado: 7	16.65	Cremado: 5
Reticulante nuevo	4.25	Hilo: 14	6.46	Hilo: 11	8.5	Hilo: 14
Rubinate 5005	25	Final: 18	25	Final: 14	25	Final: 16

**Tabla 7.** Resultados obtenidos utilizando la amina pesada V-405.

Componente	Espuma 8		Espuma 9		Espuma 10	
	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)
Poliol R-330	16.65	Cremado: 9	16.65	Cremado: 7	16.65	Cremado: 4
Reticulante nuevo	4.45	Hilo: 15	6.38	Hilo: 18	8.5	Hilo: 20
Rubinate 5005	25	Final: 17	25	Final: 20	25	Final: 23

**Tabla 8.** Resultados obtenidos utilizando la amina pesada Inox.



Continuación	Espuma 11		Espuma 12		Espuma 13	
Componente	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)
Poliol R-330	16.65	Cremado: 6	16.65	Cremado: 8	16.65	Cremado: 5
Reticulante nuevo	8.5	Hilo: 13	8.5	Hilo: 12	8.5	Hilo: 9
Rubinate 5005	25	Final: 16	25	Final: 15	25	Final: 11
Curitane 52	0.5		0.5		0.5	

**Tabla 8 (Continuación).** Resultados obtenidos utilizando la amina pesada Inox.

Se observó que al transcurrir el tiempo las espumas se compactaron, debido a un defecto catalítico común en dichas formulaciones, exceptuando la fórmula original la cual mantiene su estructura hasta llegar al tiempo final. Con base en esto, se decidió agregar cierta cantidad de Curitane 52 a las formulaciones nuevas para disminuir el defecto catalítico considerablemente, obteniendo así espumas con estructuras adecuadas. La espuma 11 presentó la mejor apariencia física y menores tiempos de reacción comparándola con la espuma compuesta por la fórmula industrial. Para la espuma 12 se sustituyó el polioliol R-330 por el VR-192 que presenta mayor funcionalidad, sin embargo, no se obtuvo una mejor espuma ya que la superficie era porosa y presentó un color más oscuro que la espuma número 11.

Los resultados muestran que a mayor concentración de reticulante la formación de la espuma es mejor. Con esto se observó que no es adecuado sustituir los 3 catalizadores incluidos en la formulación original por las aminas pesadas, pero se encontró que es posible sintetizar espumas de calidad aceptable en cuanto a su apariencia física. Se observó que si se hacen cambios ligeros en la reacción catalítica se pueden obtener condiciones de espumado similares a las industriales, es decir, si se utilizan aminas pesadas como catalizadores. Se observó que si se modifica el polioliol utilizado por otro de mejor funcionalidad no se generan mejores resultados. El Curitane 52 mejoró la estabilidad física de la celda de poliuretano por lo que se consideró como un componente indispensable en la formulación de dichas espumas.



**Figura 17.** Espuma de referencia con la formulación de RESYMAT.



**Figura 18.** Espuma 2 preparada con V-402.



**Figura 19.** Espuma 3 preparada con V-405.



**Figura 20.** Espumas preparadas con Inox.



**Figura 21.** Espuma preparada con Inox y polirol multifuncional.



**Figura 22.** Espuma preparada con Inox y el doble de polirol R-330.

## Serie 2 de experimentos.

Se desarrolló un procedimiento experimental similar al descrito anteriormente en el que los reticulantes preparados se elaboraron con base en los componentes de la [Tabla 3](#), agregando la sustitución del total de la TEA y T12 por alguna de las aminas pesadas: V-402, V-405 o Inox. Se realizaron un total de 7 pruebas: una con formulación industrial original, tres preparadas con V-402 y tres preparadas con V-405. En estos experimentos se consideró el desempeño del Curitane 52 ya que se añadió al reticulante además de que se retiró el Freón del reticulante y se añadió directamente a la mezcla final.

Componente	Peso (g)
Agua	6.05
DC-193	0.94
ANTIFLAMA	48.2
CURITANE 52	12.1
Aminas pesadas (V-402, V-405 o Inox)	22.3

**Tabla 9.** Pesos de los componentes utilizados para la Serie 2 de experimentos.



Componente	Peso (g)	Tiempo (s)
Poliol VR-192	16.65	Cremado 14
Reticulante	8.50	Hilo 28
Rubinate 5005	25.00	Final 30
Freón 141-b	4.00	

**Tabla 10.** Prueba 1 utilizando reticulante industrial.

Componente	Espuma 2		Espuma 3		Espuma 4	
	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)
Poliol VR-192	16.65	Cremado: 8	16.65	Cremado: 8	16.65	Cremado: 6
Reticulante nuevo	4.35	Hilo: 22	2.90	Hilo: 47	5.80	Hilo: 21
Rubinate 5005	25.00	Final: 34	25.00	Final: 50	25.00	Final: 24
Freón 141-b	4.00		4.00		4.00	

**Tabla 11.** Resultados obtenidos utilizando la amina pesada V-402.

Componente	Espuma 5		Espuma 6		Espuma 7	
	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)
Poliol VR-192	16.65	Cremado: 9	16.65	Cremado: 8	16.65	Cremado: 8
Reticulante nuevo	4.35	Hilo: 27	2.90	Hilo: 31	5.80	Hilo: 21
Rubinate 5005	25.00	Final: 33	25.00	Final: 51	25.00	Final: 26
Freón 141-b	4.00		4.00		4.00	

**Tabla 12.** Resultados obtenidos utilizando la amina pesada V-405.

Los tiempos que se registraron fueron más próximos respecto a la espuma 1, a excepción del tiempo de cremado. La densidad del poliuretano está determinada por los tiempos que se manejan y la cantidad de agente de expansión. Las espumas 4, 5 y 6 presentaron una mayor solidez respecto a la espuma testigo, además de que superaron la altura de la espuma 1. Para realizar esta serie de experimentos se añadió Freón a la fórmula del reticulante en la última parte del mezclado y en cantidad menor, sin embargo, las espumas presentaron el mismo problema, aunque la estructura se

mantenía sólida por mayor tiempo a comparación de las espumas preparadas en la serie 1.



**Figura 23.** Espuma de referencia con la formulación de RESYMAT.



**Figura 24.** Espuma de referencia con la formulación de RESYMAT.



**Figura 25.** Espuma 3 preparada con V-402.



**Figura 26.** Comparación de las espumas 1 (formulación original) hasta la 4 (V-402).



**Figura 27.** Espumas 5 y 6 preparadas con V-402.



**Figura 28.** Espuma 7 preparada con V-405.

### Serie 3 de experimentos.

Se llevó a cabo el procedimiento experimental inicial con algunas modificaciones en la composición del reticulante como se muestra en la tabla siguiente:

Componente	Peso (g)
33-LV	6.00
Agua	6.05
DC-193	9.04
ANTIFLAMA	48.20
CURITANE 52	12.10
Aminas pesadas como catalizador	22.30

**Tabla 13.** Pesos de los componentes utilizados para la Serie 3 de experimentos.



Se realizaron un total de 9 pruebas: cinco preparadas con V-402, dos preparadas con V-405 y 2 preparadas con Inox. Se añadieron diferentes componentes a la mezcla final de la espuma como DC-193, Freón 141-b y TEA para identificar las aportaciones de estos compuestos a la espuma de manera cualitativa.

Componente	Espuma 8		Espuma 9		Espuma 10	
	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)
Poliol VR-192	16.65	Cremado: 8	16.65	Cremado: 9	16.65	Cremado: 5
Reticulante nuevo	4.35	Hilo: 23	2.90	Hilo: 41	5.80	Hilo: 20
Rubinate 5005	25.00	Final: 26	25.00	Final: 43	25.00	Final: 22
Freón 141-b	4.00		4.00		4.00	

**Tabla 14.** Resultados obtenidos utilizando la amina pesada V-405.

Continuación	Espuma 11		Espuma 12	
	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)
Poliol VR-192	16.65	Cremado: 8	16.65	Cremado: 8
Reticulante nuevo	4.35	Hilo: 21	4.35	Hilo: 20
Rubinate 5005	25.00	Final: 23	25.00	Final: 22
Freón 141-b	4.00		4.00	
Curitane 52	1.00	TEA	1.00	

**Tabla 14 (Continuación).** Resultados obtenidos utilizando la amina pesada V-405.

Componente	Espuma 13		Espuma 14	
	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)
Poliol VR-192	16.65	Cremado: 8	16.65	Cremado: 7
Reticulante nuevo	4.35	Hilo: 21	4.35	Hilo: 16
Rubinate 5005	25.00	Final: 22	25.00	Final: 8
Freón 141-b	4.00		4.00	
Curitane 52	1.00	TEA	1.00	

**Tabla 15.** Pruebas utilizando la amina pesada denominada V-402.

Componente	Espuma 15		Espuma 16	
	Peso (g)	Tiempo (s)	Peso (g)	Tiempo (s)
Poliol VR-192	16.65	Cremado: 8	16.65	Cremado: 8
Reticulante nuevo	4.35	Hilo: 22	4.35	Hilo: 21
Rubinate 5005	25.00	Final: 24	25.00	Final: 22
Freón 141-b	4.00		4.00	
Curitane 52	1.00	TEA	1.00	
DC-193	0.20			

**Tabla 16.** Pruebas utilizando la amina pesada denominada Inox.

Para la preparación de las espumas 15 y 16 se adicionaron 0.2 g de DC-193 a la mezcla final (además del contenido en el reticulante). Se observó una mejor rigidez en la superficie de la espuma -ya que únicamente se compactó un poco la base de la espuma- comparada con las espumas de las series experimentales anteriores.



**Figura 29.** Espumas 8, 9 y 10 preparadas con Inox.



**Figura 30.** Espuma 11 preparada con Inox y Curitane 52



**Figura 31.** Espuma 12 preparada con Inox y TEA



**Figura 32.** Espuma 13 (V-402 y Curitane 52).



**Figura 33.** Espuma 14 (V-402 y TEA).



**Figura 34.** Espuma 15 (Inox, Curitane 52 y DC-103).



**Figura 35.** Espuma 16 preparada  
con Inox, TEA y DC-193

Esta propuesta es interesante debido a que los subproductos del proceso se utilizan “en bruto”, es decir, no se les tiene que realizar ninguna modificación a estas trialquilaminas para que puedan ser utilizadas como catalizadores, lo cual es una ventaja para el proceso. El objetivo de estas experimentaciones es analizar si es posible y viable sustituir uno o dos de los catalizadores utilizados en la formulación del espumado comercial para poliuretano rígido por la TPA y MDPA.

Con base en los resultados que se obtuvieron, se observó que las espumas obtenidas en las series de experimentos 2 y 3 presentaron mejoras a comparación de la primera serie de experimentaciones, debido a que las espumas presentan una mejor apariencia física, al agregar Curitane 52 (aditivo) y DC-193 (copolímero de poliéter de silicona). Sin embargo, al agregar 33-LV (catalizador que funciona como agente espumante) se obtuvieron mejores resultados en las espumas ya que presentaron mejores propiedades físicas, mejor apariencia, solidez y menor tendencia a la compactación.

### **Conclusiones y comentarios.**

En conclusión, y a manera de recomendación, se sugiere elegir las espumas de la segunda serie de experimentaciones si el objetivo es economizar las materias primas utilizadas en el proceso, por el contrario, se sugiere añadir 33-LV a la formulación “típica” -como se llevó a cabo en la tercera serie de experimentos- para asegurarse de que las espumas obtenidas presenten mejores propiedades mecánicas, siendo el agente espumante (33-LV) no indispensable en la formulación del proceso de espumado.



Por lo tanto, se puede concluir que esta alternativa muestra la viabilidad técnica y ambiental al utilizar aminas pesadas como catalizadores como parte del reticulante de una espuma de poliuretano rígido comercial, ya que se está evitando la generación de residuos. No obstante, hay que recordar que, para llevar a cabo la sustitución de las aminas pesadas en la formulación de la espuma rígida de PUR, es necesario seguir la metodología planteada y únicamente sustituir uno o dos de los catalizadores con dichas aminas. Asimismo, si se desean asegurar propiedades mecánicas a las espumas de PUR, es necesario agregar el agente espumante 33-LV a las formulaciones. El componente Curitane 52 es indispensable para obtener espumas de buena calidad.

En otras palabras, y recordando los objetivos de este trabajo de tesis, esta propuesta presenta dos posibles oportunidades de revalorización: la primera, cuando se busca economizar el proceso de producción de espumas de poliuretano; mientras que la segunda es obtener mejores propiedades mecánicas. Estos escenarios tienen aplicación en la industria automotriz, donde la resistencia al uso es un tema importante (las propiedades mecánicas son prioritarias), y, por otro lado, si se busca una aplicación económica a un problema, sería utilizar estas espumas rígidas obtenidas en el aislamiento de habitaciones, donde el recubrimiento no sea tan riguroso (posiblemente en viviendas en climas templados a fríos).

Esta alternativa es una excelente opción para aprovechar las aminas residuales, debido a que los procedimientos experimentales son sencillos de llevarse a cabo. Las aminas Tripropilamina (TPA) y Metildipropilamina (MDPA) son aprovechadas en el proceso, evitando la acumulación de residuos de estas sustancias en la planta productora de aminas. Su almacenamiento resulta costoso y potencialmente peligroso.

Por lo tanto, si bien sustituir estas aminas en la formulación de espumas de poliuretano rígido parece ser una buena propuesta, es importante tomar en cuenta que la manipulación de estas aminas implica el contacto del personal con las mismas y, a largo plazo, resulta dañino para la salud. Por esta razón, se sugiere que se tomen todas las precauciones posibles para evitar daños al ambiente y directos a la salud del personal encargado de manipular las aminas, por ejemplo, la utilización de equipo



de seguridad y conocer el protocolo de seguridad en caso de algún accidente, al igual de almacenar las aminas correctamente conforme a la NOM-003-SCT/2008, la cual establece las características de las etiquetas de envases y embalajes, destinadas al transporte de sustancias, materiales y residuos peligrosos.

## **2. Síntesis catalítica de aminas secundarias y terciarias de cadena larga mediante reacciones de acoplamiento de una mezcla de aminas residuales.**

Si bien el estudio anterior arrojó datos útiles, prácticos y viables para poder aprovechar las aminas residuales, surgió la pregunta de que si se podrían utilizar las aminas pesadas V-402, V-405 e Inox para posibles rutas de síntesis y así ampliar su valorización.

Ante esto, se desarrollaron varias investigaciones por parte de alumnos de la Facultad de Química, en conjunto con la empresa amiga, para proponer y analizar dichas alternativas. Una de ellas fue la propuesta por Pablo Adrián Guerrero Espinosa y Virginia Hernández Cerón (2022), la cual consiste en el acoplamiento de las aminas pesadas residuales para así obtener aminas secundarias y terciarias de cadena larga.

En su trabajo de tesis, presentan las condiciones de reacción de dos rutas de síntesis, utilizando un catalizador diferente en cada una. Asimismo, este estudio tiene como finalidad lograr obtener productos secundarios y terciarios estables, para su potencial uso como materia prima dentro de la industria química.

Para llevar a cabo la reacción de acoplamiento se necesitaron los siguientes materiales, equipos y reactivos:

Reactivos:

- Aminas pesadas residuales V-402, V-405 e Inox.
- Trietilamina (TEA) proporcionada por la empresa amiga.
- Catalizadores: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Paladio/Alúmina) y Pd/C (Paladio/Carbono).
- Acetona HPLC (High Performance Liquid Chromatography, por sus siglas en inglés).



### Equipos y Material:

- Balanza analítica ATX224 SHIMADZU.
- Parr Reactor-Control de temperatura digital 4842.
- Parr Mini Reactor Modelo 4562 Press Reac App 450 ml.
- Edwards 1.5 Rotary Vane Dual Stage Mechanical Vacuum Pump.
- Vacío Leroy Somer EDWARDS 1.5 1EC34-1.
- Cromatógrafo de Gases Agilent Technologies 7890B.
- Detector selectivo de masas Agilent 5977<sup>a</sup>.
- Cristalería en general.

### **Síntesis de Trietilamina con catalizador Paladio/Carbono (Pd/C).**

La primera ruta de acoplamiento que se presenta es la que utiliza al catalizador de Paladio sobre Carbono. El procedimiento experimental que se llevó a cabo es el siguiente:

1. Pesar 5 gramos de catalizador de paladio sobre carbono en una balanza digital analítica Ohaus Scout SPX6201 (M=6200 g, d= 0.1 g).
2. Con una pipeta Pasteur, agregar 40 ml de Trietilamina a un vaso de precipitado.
3. Pesar la Trietilamina en una balanza digital analítica.
4. Agregar los 5 gramos de catalizador y los 40 ml de TEA en el Parr Mini Reactor.
5. Cerrar el reactor y verificar que las válvulas se encuentren cerradas y los tornillos ajustados para que no exista fuga del material.
6. Abrir la válvula de alivio de gas del reactor y someter a vacío con ayuda de la bomba de vacío Edwards durante 5 segundos, al finalizar este tiempo cerrar la válvula completamente.
7. Colocar el reactor sobre su sistema de agitación y calentamiento, conectando también los 2 termómetros en el Parr reactor controller.
8. Conectar la manguera de suministro de nitrógeno a la válvula de inserción de gas del reactor, verificar que no haya fugas.
9. Colocar la válvula de control en la presión deseada y abrir la válvula de inserción de gas del reactor durante 15 segundos.
10. Cerrar la válvula de inserción de gas y desconectar la manguera de suministro.
11. Asegurarse que la agitación sea normal, evitando los movimientos bruscos.



12. Encender el Parr Reactor controller, colocar el set point a la temperatura deseada, encender el sistema de agitación y calentamiento.
13. Esperar el tiempo de reacción que se desee, al finalizar este tiempo apagar el sistema de calentamiento.
14. Dejar enfriar el reactor hasta llegar a una temperatura de 30 grados Celsius.
15. Apagar el sistema de agitación y desmontar el reactor de su base.
16. Sumergir el reactor en hielo para enfriarlo hasta una temperatura de 3 grados Celsius.
17. Abrir gradualmente la válvula de alivio de gas del reactor hasta despresurizar por completo el reactor.
18. Abrir el reactor y filtrar el producto con embudo de vidrio y papel filtro, pesar el producto en una balanza analítica.

Procedimiento para llevar a cabo la caracterización de los productos:

19. Con una jeringa tomar 0.5 ml del producto y disolver en 1 ml de acetona en un frasco vial.
20. Analizar la muestra por medio de GS/MSD.

Para la síntesis de acoplamiento con Trietilamina, con catalizador de Paladio sobre Carbono (Pd/C), se realizaron nueve experimentaciones, variando las condiciones de reacción en cada una de ellas para observar los cambios y determinar cuál sería la operación óptima para llevarla a nivel industrial. A continuación, se presenta una tabla con los resultados obtenidos. Se utilizó la siguiente nomenclatura:

T – C – P – TTT – 00

Nombre	Amina	Catalizador (Pd/)	Presión N <sub>2</sub> (bar)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
T-C-2-200-5	TEA	Carbono	2.5	200	5
T-C-2-200-20	TEA	Carbono	2.5	200	20
T-C-2-240-5	TEA	Carbono	2.5	240	5
T-C-2-240-20	TEA	Carbono	2.5	240	20
T-C-6-200-5	TEA	Carbono	6	200	5
T-C-6-200-20	TEA	Carbono	6	200	20



T-C-6-240-5	TEA	Carbono	6	240	5
T-C-6-240-20	TEA	Carbono	6	240	20
T-C-0-200-20	TEA	Carbono	0	200	20

**Tabla 17.** Condiciones de operación con Pd/C.  
Guerrero, P., Hernández, V. (2022)

Nótese que, no en todos los casos es óptimo llevar a cabo los experimentos a nivel industrial, pues se tienen presiones, temperaturas y tiempos de reacción bastante altos.

Alcanzar presiones y temperaturas de ese rango no sólo resulta costoso, sino que también significa operar a condiciones peligrosas, lo cual es inaceptable para laborar en una planta de producción.

Además, operar reacciones con una duración de veinte horas a nivel industrial presenta un gran inconveniente, ya que se busca optimizar los procesos de manera que se obtengan los productos en el menor tiempo y costo posible, respetando la calidad y pureza de los mismo; al tener tiempos de reacción tan altos, la operación se vuelve difícil de sostener en una planta que busca ser lo más eficiente posible.

Al realizar las cromatografías correspondientes, se obtienen los tiempos de retención de cada una de las especies formadas, así como el ancho y el área debajo de la curva del cromatograma, lo cual sirve para identificar a las aminas obtenidas y la abundancia de cada una de ellas.

Es importante recordar la manera correcta de interpretar los datos arrojados en el espectrofotómetro de masas. El equipo grafica una serie de perturbaciones, o picos, y éstas aparecen dependiendo el tiempo de retención, que a su vez está relacionado con el peso molecular de las sustancias; graficando primero a las especies con un menor tiempo de retención y continua con aquellas que tienen uno mayor. A continuación, se presentan los resultados obtenidos con el espectrofotómetro, conforme a la aparición de las sustancias presentes en la mezcla de reacción, siendo el primer pico la molécula más ligera y la última la más pesada.



Para propósitos de este trabajo de tesis, solamente se destacarán el número de compuestos formados y la abundancia de los mismos en cada una de las experimentaciones, pues son los datos más relevantes y contundentes en cuanto a la efectividad de utilizar catalizador de Pd/C en la síntesis por medio de acoplamiento.

### Experimento T-C-2-200-5

En esta primera prueba se observaron tres picos en el espectrofotómetro de masas, lo que significa la formación de dos compuestos nuevos, es decir, se puede observar que efectivamente se logra la reacción de acoplamiento utilizando la TEA y el catalizador Pd/C. Las aminas presentes en la mezcla son tres:

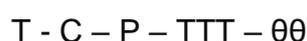
No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	12 %
2	Trietilamina	Amina inicial	72 %
3	Butildietilamina	Amina terciaria formada	35 %

**Tabla 18.** Resultados del Experimento T-C-2-200-5.

*Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)*

Si bien la reacción de síntesis de acoplamiento se llevó a cabo, los resultados no son ideales, pues se observa un porcentaje de formación muy bajo con respecto al porcentaje sin reaccionar de la TEA inicial. No obstante, la selectividad de la reacción no es la mejor, pues sólo se obtienen dos productos a partir de la Trietilamina, favoreciendo incluso a la formación de una amina sobre la otra: la Butildietilamina sobre la Dietilamina.

Este primer experimento es el que presenta condiciones de reacción “moderadas”, lo cual puede explicar los resultados obtenidos, pues el tiempo de reacción no es tan alto y la temperatura y presión no son tan elevadas. Se debe recordar que la nomenclatura asignada por los autores de este trabajo es la siguiente:



En donde T es la amina utilizada en sus experimentos, la Trietilamina (TEA); la C es el catalizador utilizado en estas primeras síntesis (Paladio/Carbono); la P es la presión manométrica de nitrógeno en bar; TTT es la temperatura utilizada para las pruebas y;  $\theta\theta$  son las horas que se necesitaron para completar las experimentaciones. Por lo tanto, como ejemplo de este primer escenario, las condiciones de operación deben entenderse de la siguiente manera: para el **Experimento T-C-2-200-5**, se hizo



reaccionar a la TEA, en presencia del catalizador de Pd/C, a una presión inerte de 2 bar, a 200 °C durante 5 horas. Esta explicación aplica para este experimento y el resto de casos que utilizan el catalizador con carbono a continuación.

### Experimento T-C-2-200-20

Se observaron cinco picos, lo que significa que la reacción de acoplamiento también se llevó a cabo. Las aminas presentes en la mezcla son las siguientes:

No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	19 %
2	1,2,3-Trimetilaziridina	Amina cíclica	4 %
3	Trietilamina	Amina inicial	35 %
4	Butiletilamina	Amina secundaria formada	7 %
5	Butildietilamina	Amina terciaria formada	35 %

**Tabla 19.** Resultados del Experimento T-C-2-200-20.

*Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)*

Como se puede observar, en estas condiciones ocurre algo positivo y es el incremento en los porcentajes de formación de aminas nuevas, lo que confirma el éxito de la reacción de acoplamiento; por otro lado, se presentan aspectos negativos, son dos principalmente: sí, estas condiciones permiten un mayor aprovechamiento de la amina reactivo (TEA), pero disminuye la selectividad en la reacción, pues ahora son cuatro especies formadas, lo cual se duplica con respecto al experimento anterior; asimismo, este experimento toma un tiempo de reacción bastante elevado y eso en la industria no resulta viable.

Nótese que, con un tiempo mayor de reacción, se obtuvieron dos nuevas aminas (Butiletilamina y 1,2,3-Trimetilaziridina), junto con las dos aminas formadas en el primer experimento (Dietilamina y Butildietilamina). Esto no es ideal, en primer lugar, porque la selectividad, disminuye; y, en segundo lugar, porque se forman compuestos que no estaban siquiera previstos en la teoría, como es el caso de la amina cíclica presente en este experimento.



## Experimento T-C-2-240-5

En este, se observaron ocho picos, lo que significa que la reacción de acoplamiento se llevó a cabo correctamente. Las sustancias presentes en la mezcla son las siguientes:

No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	16 %
2	Dietilamina	Amina secundaria formada	1 %
3	1,2,3-Trimetilaziridina	Amina cíclica	8 %
4	Trietilamina	Amina inicial	14 %
5	Butiletilamina	Amina secundaria formada	29 %
6	Butanimidamida	Amida formada	1 %
7	Butildietilamina	Amina terciaria formada	17 %
8	2-isopropil-2-metil-oxazolidina	Amina formada de cadena larga	14 %

**Tabla 20.** Resultados del Experimento T-C-2-240-5.

*Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)*

Una vez más, se confirma que la reacción de acoplamiento se llevó a cabo, pero a su vez, la selectividad de la reacción disminuyó todavía más. Ahora se formaron dos compuestos adicionales, con respecto al experimento previo (Butanimidamida y 2-isopropil-2-metil-oxazolidina). Como se puede observar, la conversión de la Trietilamina aumentó bastante, dejando un 14% de ella sin reaccionar, formando un 86% de productos a partir de ella. Esto puede ser útil si se busca un proceso el cual abarque la síntesis de los productos presentes a partir de la TEA, pero hay que recordar que, aun así, la selectividad es baja.

Asimismo, se observa que la Dietilamina se lee dos veces, lo que probablemente se deba a un error en el equipo, pero esto no afecta de manera importante a los resultados obtenidos, pues el segundo pico presenta una abundancia del 1% en la mezcla total.



### Experimento T-C-2-240-20

En este se observaron seis picos, lo que significa que la reacción de acoplamiento se llevó a cabo exitosamente. Las aminas presentes en la mezcla son las siguientes:

No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	19 %
2	1,2,3-Trimetilaziridina	Amina cíclica	10 %
3	Trietilamina	Amina inicial	20 %
4	Butiletilamina	Amina secundaria formada	24 %
5	Butildietilamina	Amina terciaria formada	17 %
6	Alildietilamina	Amina formada con grupo alilo	11 %

**Tabla 21.** Resultados del Experimento T-C-2-240-20.  
Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)

Como se observa en esta tabla, la reacción de acoplamiento se logró, pero una vez más a expensas de la selectividad. Si bien ahora se redujo un poco la cantidad de sustancias formadas, la selectividad sigue sin ser la ideal. Se puede observar que a estas condiciones se favorece un poco más la formación de la Dietilamina y de la 1,2,3-Trimetilaziridina. Sin embargo, ocurren tres fenómenos adicionales y estos son: (1) La Trietilamina se aprovechó menos que en el experimento anterior, pues hay una abundancia del 20%; (2) se redujo un poco el porcentaje de formación de la Butiletilamina, presentando una caída del 29% al 24%, con respecto al experimento anterior y; (3) se formó la Alildietilamina, esto quiere decir que la reacción de acoplamiento fue incompleta, donde la hidrogenación no se llevó a cabo. La abundancia de la Butildietilamina se mantuvo igual, con un 17% con respecto a la experimentación anterior.

### Experimento T-C-6-200-5

En este experimento se observaron 4 perturbaciones. A continuación, se muestran las aminas presentes en la mezcla:

No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	1.07 %
2	Dietilamina	Amina secundaria formada	0.62 %
3	1,2,3-Trimetilaziridina	Amina cíclica	0.38 %
4	Trietilamina	Amina inicial	97.94 %

**Tabla 22.** Resultados del Experimento T-C-6-200-5.

Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)



En esta ocasión, a pesar de tener una temperatura y una presión más elevadas, la reacción prácticamente no ocurre. Es decir, sí se forman aminas adicionales a la TEA, pero en cantidades despreciables, por lo que se concluye que la reacción de acoplamiento a 6 bar y 200 °C no es exitosa.

### Experimento T-C-6-200-20

En este experimento se observaron 4 perturbaciones, lo que significa que la reacción de acoplamiento se logró. A continuación, se muestran las aminas presentes en la mezcla:

No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	13 %
2	1,2,3-Trimetilaziridina	Amina cíclica	1 %
3	Trietilamina	Amina inicial	71 %
4	Butildietilamina	Amina terciaria formada	15 %

**Tabla 23.** Resultados del Experimento T-C-6-200-20.

Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)

En esta experimentación se observó un bajo rendimiento, pues únicamente se obtiene un 29% de la mezcla en productos y el resto, el 71% es la Trietilamina sin reaccionar. En este caso, la selectividad mejora un poco, habiendo una sola amina con conversión del 1%, mientras que la DEA y la BDEA superan porcentajes de conversión del 10% (lo cual se considera como no exitoso).

### Experimento T-C-6-240-5

En este experimento se observaron únicamente 3 perturbaciones, y una de ellas es la TEA inicial. A continuación, se muestran las aminas presentes en la mezcla:

No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	11 %
2	Trietilamina	Amina inicial	77 %
3	Butildietilamina	Amina terciaria formada	12 %

**Tabla 24.** Resultados del Experimento T-C-6-240-5.

Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)

Aquí se obtienen resultados menos alentadores, pues no sólo la conversión de la Trietilamina se redujo, sino que también se formaron menos productos y en menor cantidad. Sí, la reacción de acoplamiento se lleva a cabo, pero las condiciones de



operación resultan costosas. La ventaja de este experimento es que se presenta una buena selectividad, ya que únicamente se encuentran dos productos en toda la mezcla.

### Experimento T-C-6-240-20

En este experimento se observaron 4 perturbaciones, lo que significa que la reacción de acoplamiento se llevó a cabo. A continuación, se muestran las aminas presentes en la mezcla:

No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	23 %
2	1,2,3-Trimetilaziridina	Amina cíclica	7 %
3	Trietilamina	Amina inicial	44 %
4	Butildietilamina	Amina terciaria formada	26 %

**Tabla 25.** Resultados del Experimento T-C-6-240-20.

*Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)*

Como se puede observar, la reacción de acoplamiento, a estas condiciones mejora bastante respecto a otros experimentos. En esta ocasión la selectividad podría parecer que disminuyó, porque se formaron tres productos y no dos, como en el experimento pasado. Pero, si se hace el siguiente análisis, y se destaca que el porcentaje de formación de la 1,2,3-Trimetilaziridina es del 7%, con respecto al 49% de las otras dos aminas producto, es un valor siete veces inferior; por lo tanto, se concluye que la selectividad sigue siendo bastante buena en este experimento. Asimismo, esta vez se obtuvo una conversión del 56% de la amina reactivo, la Trietilamina, lo cual mejora bastante si se compara con los tres experimentos previos. La desventaja de esta experimentación son las condiciones de reacción, y es que en la industria no sólo representa un riesgo, sino también eleva mucho los costos de operación alcanzar una temperatura y una presión tan altas. Igualmente, mantener estas condiciones durante tanto tiempo (veinte horas) resulta complicado a nivel industrial.

### Experimento T-C-0-200-20

Este fue el último experimento utilizando el catalizador de Pd/C y se observaron 3 perturbaciones, lo que significa que la reacción de acoplamiento se llevó a cabo exitosamente. A continuación, se muestran las aminas presentes en la mezcla:



No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	16 %
2	Trietilamina	Amina inicial	69 %
3	Butildietilamina	Amina terciaria formada	15 %

**Tabla 26.** Resultados del Experimento T-C-0-200-20.  
Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)

Se puede observar que en esta experimentación se obtiene una selectividad intermedia: si bien sólo se forman dos productos, los porcentajes son casi idénticos, por lo que no se favorece a la formación de ninguna amina en particular. Igualmente, con estas condiciones, se obtiene una baja conversión de la Trietilamina, reaccionando únicamente el 31% de ésta.

Después de observar y analizar los resultados obtenidos utilizando el catalizador de Paladio sobre Carbono, se concluye que las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de acoplamiento a partir de la Trietilamina, son las correspondientes al Experimento T-C-2-240-20, el cual, según la nomenclatura utilizada en este estudio significa operar a 2 bar de presión ( $N_2$ ), con una temperatura de 240 °C, durante 20 horas, para obtener los resultados que los estudiantes reportaron en su trabajo de tesis. No obstante, hay que tener presente que estas condiciones a nivel industrial, no son las ideales por las razones que ya se han mencionado anteriormente: resulta costoso mantener valores tan elevados durante tanto tiempo, al igual que riesgoso.

### **Síntesis de Trietilamina con catalizador Paladio/Alúmina ( $Pd/Al_2O_3$ ).**

La segunda ruta de acoplamiento que se presenta es la que utiliza al catalizador de Paladio sobre Alúmina. El procedimiento experimental llevado a cabo es el siguiente:

1. Pesar 5 gramos de catalizador de paladio sobre alúmina en una balanza digital analítica Ohaus Scout SPX6201 (M=6200 g, d= 0.1 g).
2. Con una pipeta Pasteur, agregar 40 ml de Trietilamina a un vaso de precipitado.
3. Pesar el Parr Mini Reactor modelo 4562 vacío y registrar el peso.
4. Agregar los 5 gramos de catalizador al Mini Reactor, pesarlo y registrar el peso.
5. En la campana de extracción, agregar los 40 ml de TEA al Parr Mini Reactor, cerrar el reactor y verificar que las válvulas se encuentren cerradas y los



- tornillos ajustados para que no exista fuga del material, pesarlo y registrar el peso.
6. Abrir la válvula de alivio de gas del reactor y someter a vacío con ayuda de la bomba de vacío Edwards durante 5 segundos, al finalizar este tiempo cerrar la válvula completamente, pesar y registrar el peso.
  7. Colocar el reactor sobre su sistema de reacción.
  8. Conectar la manguera de suministro de nitrógeno a la válvula de inserción de gas del reactor, verificar que no haya fugas.
  9. Ajustar la presión deseada con la válvula de control y abrir la válvula de inserción de gas del reactor durante 15 segundos.
  10. Cerrar la válvula de inserción de gas y desconectar la manguera de suministro.
  11. Pesar el reactor y registrar el valor.
  12. Colocar el reactor sobre su sistema de agitación y calentamiento, conectando los 2 termómetros del Parr reactor controller.
  13. Asegurarse que la agitación sea normal, evitando los movimientos bruscos.
  14. Encender el Parr Reactor controller, colocar el set point a la temperatura deseada, encender el sistema de agitación y calentamiento.
  15. Esperar el tiempo de reacción que se desee, al finalizar este tiempo apagar el sistema de calentamiento.
  16. Dejar enfriar el reactor hasta llegar a una temperatura de 30 grados Celsius.
  17. Apagar el sistema de agitación y desmontar el reactor de su base.
  18. Sumergir el reactor en hielo para enfriarlo hasta una temperatura de 3 grados Celsius, pesar el reactor y registrar el valor.
  19. En la campana de extracción, abrir gradualmente la válvula de alivio de gas del reactor hasta despresurizar por completo el reactor, pesar el reactor y registrar el peso.
  20. En la campana de extracción, abrir el reactor y filtrar el producto con embudo de vidrio y papel filtro, pesar el producto en una balanza analítica.

Procedimiento para llevar a cabo la caracterización de los productos:

21. Con una jeringa tomar 0.2 ml del producto y disolver en 2 ml de acetona en un frasco vial.
22. Analizar la muestra por medio de GS/MSD.



Para la síntesis de acoplamiento con Trietilamina, en presencia del catalizador de Paladio sobre Alúmina al 0.6% (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), se realizaron nueve experimentaciones, variando las condiciones de reacción en cada una de ellas para observar los cambios y determinar cuál sería la operación óptima para replicarla a nivel industrial. A continuación, se presenta una tabla con los resultados obtenidos, con la siguiente nomenclatura:

T – A – P – TTT – θθ

Nombre	Amina	Catalizador (Pd/)	Presión N <sub>2</sub> (bar)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
T-A-2-200-5	TEA	Alúmina	2	200	5
T-A-2-200-20	TEA	Alúmina	2	200	20
T-A-2-240-5	TEA	Alúmina	2	240	5
T-A-2-240-20	TEA	Alúmina	2	240	20
T-A-6-200-5	TEA	Alúmina	6	200	5
T-A-6-200-20	TEA	Alúmina	6	200	20
T-A-6-240-5	TEA	Alúmina	6	240	5
T-A-6-240-20	TEA	Alúmina	6	240	20
T-A-0-200-5	TEA	Alúmina	2	200	5

**Tabla 27.** Condiciones de operación con Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Guerrero, P., Hernández, V. (2022)

Las condiciones de operación a las que se llevaron a cabo estas experimentaciones no resultan óptimas para poderlas replicar en una planta de producción de aminas, debido a los costos tan elevados de calentamiento y presión por periodos tan largos de tiempo, no obstante, se realizará el análisis de los resultados obtenidos por los estudiantes Pablo Adrián Guerrero Espinosa y Virginia Hernández Cerón. A continuación, se presentan dichos resultados con este cambio de catalizador y un breve análisis para cada prueba.

### Experimento T-A-2-200-5

En esta primera prueba se observaron tres picos en el espectrofotómetro de masas, lo que significa la formación de dos compuestos nuevos, es decir, se puede observar



que efectivamente se logra la reacción de acoplamiento utilizando la TEA y el catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las aminas presentes en la mezcla son tres:

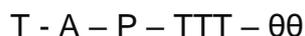
No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	6 %
2	Trietilamina	Amina inicial	85 %
3	Butildietilamina	Amina terciaria formada	9 %

**Tabla 28.** Resultados del Experimento T-A-2-200-5.

Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)

Como se puede observar en este primer experimento, la síntesis de acoplamiento se logra, mas no de la manera óptima, pues el reactivo -la Trietilamina-, tuvo un aprovechamiento únicamente del 15%, habiendo una abundancia del 85% sin reaccionar en la mezcla. La selectividad en este experimento es intermedia, porque si bien sólo se forman dos productos, los porcentajes de formación son muy bajos y cercanos, lo que significa que no se favorece a la síntesis de una amina producto en particular; en todo caso, la selectividad podría inclinarse hacia la Butildietilamina, aunque resulte en una diferencia muy pequeña.

Para las síntesis con catalizador de Paladio/Alúmina, se debe recordar que la nomenclatura asignada por los autores de este trabajo, es la siguiente:



En donde T es la amina utilizada en sus experimentos, la Trietilamina (TEA); la A es el catalizador utilizado en estas síntesis (Paladio/Alúmina); la P es la presión manométrica de nitrógeno en bar; TTT es la temperatura utilizada para las pruebas y;  $\theta\theta$  son las horas que se necesitaron para completar las experimentaciones. Por lo tanto, como ejemplo de esta primera síntesis con alúmina, las condiciones de operación deben entenderse de la siguiente manera: para el **Experimento T-A-2-200-5**, se hizo reaccionar a la TEA, en presencia del catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a una presión inerte de 2 bar, a 200 °C durante 5 horas. Esta explicación aplica para el resto de casos en presencia de catalizador alúmina vistos a continuación.

### Experimento T-A-2-200-20

En este experimento se observaron únicamente 3 perturbaciones, y una de ellas es la TEA inicial. A continuación, se muestran las aminas presentes en la mezcla:



No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	9 %
2	Trietilamina	Amina inicial	64 %
3	Butildietilamina	Amina terciaria formada	27 %

**Tabla 29.** Resultados del Experimento T-A-2-200-20.

Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)

Nuevamente, en la experimentación se llevó a cabo la reacción de acoplamiento, y aunque los rendimientos de formación no son muy elevados, ocurre algo muy interesante: la selectividad subió considerablemente con respecto al experimento previo. Como se puede observar, sigue reaccionando muy poco de la Trietilamina, únicamente el 36%, formándose solamente Dietilamina (9% de la mezcla) y Butildietilamina (27% de la mezcla). Estos porcentajes no son en absoluto altos, sin embargo, la selectividad se triplica a favor de la amina terciaria, con respecto a la amina secundaria.

### Experimento T-A-2-240-5

En este experimento se observaron 4 perturbaciones. A continuación, se muestran las aminas presentes en la mezcla:

No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	7 %
2	Trietilamina	Amina inicial	50 %
3	Butildietilamina	Amina terciaria formada	32 %
4	Dibutiletilamina	Amina terciaria formada	11 %

**Tabla 30.** Resultados del Experimento T-A-2-240-5.

Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)

Al haber tres aminas adicionales a la inicial, se concluye que la reacción de acoplamiento se llevó a cabo correctamente. Reaccionó la mitad de la Trietilamina, lo cual mejoró con respecto a los experimentos previos, lo cual se considera poco aceptable, pues se aprovecha únicamente el 50% de ella.

Se observa que la selectividad disminuyó levemente y es que se encuentra presente la Dibutiletilamina, amina terciaria con dos cadenas largas en su estructura, la cual no se había formado hasta ahora. No obstante, la selectividad continúa más inclinada a la formación de Butildietilamina que al resto de las otras aminas, casi tres veces



superior a la nueva amina formada (Dibutiletilamina) y superior casi por cuatro veces a la amina secundaria (Dietilamina).

### Experimento T-A-2-240-20

En este experimento se observaron 5 perturbaciones. A continuación, se muestran las aminas presentes en la mezcla:

No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	0.3 %
2	Trietilamina	Amina inicial	39 %
3	Butildietilamina	Amina terciaria formada	35 %
4	Hexildietilamina	Amina terciaria formada	2 %
5	Dibutiletilamina	Amina terciaria formada	23 %

*Tabla 31. Resultados del Experimento T-A-2-240-20.  
Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)*

En este experimento se llevó a cabo exitosamente la reacción de acoplamiento, dando lugar a cuatro productos, de los cuales, la nueva sustancia es la Hexildietilamina, que es una amina terciaria de cadena larga, con un acoplamiento doble en el mismo grupo alquilo.

Con estas condiciones de reacción se concluyen dos ideas favorables: (1) El aprovechamiento de la amina inicial, la Trietilamina, aumentó y sólo representa el 39% de toda la mezcla y; (2) la selectividad podría decirse que aumentó por dos razones: Se sigue formando más Butildietilamina (35%) que el resto de productos y básicamente se frenó la obtención de Dietilamina (0.3%).

### Experimento T-A-6-200-5

En este experimento se observaron únicamente 3 perturbaciones. A continuación, se muestran las aminas presentes en la mezcla:

No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	0.9 %
2	Trietilamina	Amina inicial	91 %
3	Butildietilamina	Amina terciaria formada	8 %

*Tabla 32. Resultados del Experimento T-A-6-200-5.  
Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)*



Se observó que, como sucedió con el experimento con Pd/C, a estas condiciones de presión, temperatura y tiempo de operación, la reacción no es favorecida en absoluto y, aunque pareciera que la síntesis de acoplamiento se lleva a cabo porque hay dos productos, los porcentajes de formación de ambos son muy bajos, reaccionando únicamente el 9% de la Trietilamina. La selectividad, aunque la reacción casi no ocurra, sigue favoreciendo bastante a la Butildietilamina.

### Experimento T-A-6-200-20

En este experimento se observaron 4 perturbaciones. A continuación, se muestran las aminas presentes en la mezcla:

No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	13 %
2	1,2,3-Trimetilaziridina	Amina cíclica	1 %
3	Trietilamina	Amina inicial	71 %
4	Butiletilamina	Amina secundaria formada	15 %

**Tabla 33.** Resultados del Experimento T-A-6-200-20.  
Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)

Se observó que (como sucedió con el experimento con Pd/C) a estas condiciones de presión, temperatura y tiempo de operación, la reacción de acoplamiento ocurre, sin ser la óptima, pues sólo se obtiene un 29% de productos y la selectividad no es la esperada, pues si bien la abundancia en la mezcla de la 1,2,3-Trimetilaziridina es prácticamente despreciable, los porcentajes de formación de la Dietilamina y la Butildietilamina son bastante parecidos. En otras palabras, la selectividad no favorece a ninguna de esas dos aminas producto.

### Experimento T-A-6-240-5

En este experimento se observaron 5 perturbaciones. A continuación, se muestran las aminas presentes en la mezcla:

No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	10.8 %
2	Trietilamina	Amina inicial	52 %
3	Butildietilamina	Amina terciaria formada	32 %
4	Hexildietilamina	Amina terciaria formada	0.5 %
5	Dibutiletilamina	Amina terciaria formada	5 %

**Tabla 34.** Resultados del Experimento T-A-6-240-5.  
Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)



En este experimento se vuelve a tener la presencia de cuatro productos, ya conocidos en la ruta de síntesis con catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no obstante, la abundancia de tres de ellos no es lo suficientemente alta como para generar un interés mayor, incluso, podría despreciarse la formación de la Hexildietilamina y sólo considerar a la Dietilamina, a la Dibutiletilamina y a la amina con un mayor porcentaje de formación, la Butildietilamina. Como se puede observar, la selectividad en este experimento y a estas condiciones de operación favorece ampliamente la formación de Butildietilamina, triplicando el porcentaje de la amina que le sigue en formación, la Dietilamina.

### Experimento T-A-6-240-20

En este experimento se observaron 5 perturbaciones. A continuación, se muestran las aminas presentes en la mezcla:

No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	10.9 %
2	Trietilamina	Amina inicial	36 %
3	Butildietilamina	Amina terciaria formada	32 %
4	Hexildietilamina	Amina terciaria formada	1 %
5	Dibutiletilamina	Amina terciaria formada	20 %

*Tabla 35. Resultados del Experimento T-A-6-240-20.  
Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)*

Como se puede observar, en este experimento prácticamente se repite el comportamiento del anterior, salvo con unos cuantos cambios propios de mencionar. Primero, el aprovechamiento de la Trietilamina aumentó con respecto al experimento pasado (se utilizó del 48%, en el experimento previo, al 64% en este). Segundo, la Dibutiletilamina también se vio beneficiada en estas condiciones de operación porque se cuadruplicó, con respecto al Experimento T-A-6-240-20.

La Dietilamina y la Butildietilamina se mantuvieron prácticamente idénticas en abundancia y, aunque tuvo un incremento del 100% la Hexildietilamina, con respecto a la experimentación pasada, su porcentaje de abundancia en la mezcla es fácilmente despreciable.



## Experimento T-A-0-200-20

En este experimento se observaron únicamente 3 perturbaciones, y una de ellas representa la presencia de la Trietilamina inicial. A continuación, se muestran las aminas presentes en la mezcla:

No. Pico	Compuesto en la mezcla	Tipo de compuesto	Abundancia
1	Dietilamina	Amina secundaria formada	16 %
2	Trietilamina	Amina inicial	69 %
3	Butildietilamina	Amina terciaria formada	15 %

**Tabla 36.** Resultados del Experimento T-A-0-200-20.  
Basada en: Guerrero, P., Hernández, V. (2022)

En este último experimento utilizando el catalizador de Paladio sobre Alúmina, se observa una ligera mejora en la selectividad, pues sólo se forman dos productos, no obstante, ninguno se ve favorecido en la formación contra el otro. Asimismo, solamente reaccionó el 31% de la TEA inicial, por lo que tampoco llega a cumplir esta prueba.

Después de observar y analizar los resultados obtenidos utilizando el catalizador de Paladio sobre Óxido de Aluminio, se concluye que las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de acoplamiento a partir de la Trietilamina, son las correspondientes al *Experimento T-A-2-240-20*, el cual, según la nomenclatura utilizada en este estudio significa operar a 2 bar de presión ( $N_2$ ), con una temperatura de 240 °C, durante 20 horas, para obtener los resultados que los estudiantes reportaron en su trabajo de tesis.

## Conclusiones y comentarios.

La última etapa del trabajo realizado por Pablo Guerrero y Virginia Hernández muestra información adicional, acerca de las condiciones ideales, o bien qué catalizador usar dependiendo de los objetivos que se quieran cumplir, la cual es importante mencionar: Que para todos los experimentos a baja presión (2.5 bar, manométricos), el mejor catalizador es el de Paladio sobre Carbono, mientras que para presiones altas (6 bar, manométricos), el catalizador que da mejores resultados de abundancia de productos (Dietilamina y Butildietilamina) es el de Paladio sobre Alúmina. Incluso, el catalizador de  $Pd/Al_2O_3$  muestra cierta preferencia a la formación de la Butildietilamina.



Asimismo, se aclara que se logró establecer una serie de metodologías para obtener la cuaternización de las aminas residuales, formando tetrapropilamonio y bromuro de metiltripropilamonio, compuestos con un alto valor agregado individualmente, sin embargo, falta encontrar un mercado que se encuentre interesado en adquirir estos productos.

Por lo tanto, se puede decir que estas investigaciones dan pie a buscar diferentes rutas de síntesis para aprovechar de mejor manera las aminas residuales.

Esto, no sólo es porque obtuvieron resultados positivos con el acoplamiento de la Trietilamina, sino porque lograron obtener compuestos cuaternarios de amonio, sustancias con alto valor en el mercado. No obstante, y como se mencionó conforme se analizaban sus experimentaciones, las condiciones a las cuales se obtuvieron resultados atractivos tuvieron el gran impedimento de poder llegar a ser peligrosas al momento de operar en una planta de producción, más si se tiene en cuenta que la TEA presenta varios riesgos: es altamente inflamable e irritante. Incluso, sus vapores pueden ocasionar quemaduras graves en los ojos e irritación en las mucosas, información obtenida de la NOM-052-SEMARNAT-2005, la cual establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y listados de residuos peligrosos. Ante esto, es mejor buscar alternativas con condiciones moderadas y fáciles de controlar, estableciendo los requisitos que deben reunir los sitios que se destinarán para un confinamiento controlado de residuos peligrosos previamente estabilizados como se indica en la NOM-055-SEMARNAT-2003. Asimismo, los catalizadores que proponen resultan bastante costosos, debido a la presencia del Paladio.

A continuación, se presentan otros estudios realizados por diferentes alumnos, miembros del mismo equipo de trabajo.

### **3. Proyecto: “Estudio de posibles rutas teóricas de síntesis de aminas secundarias a partir de subproductos trietilaminícos.”**

El presente trabajo de investigación fue realizado por Diana Yáñez Villagrán (2021), alumna de la Facultad de Química, quien propone dos rutas teóricas para sintetizar aminas secundarias a partir de los residuos amínicos.



### **Ruta 1: Aminas terciarias catalizadas con paladio negro.**

Esta primera ruta tiene como objetivo desalquilar una amina terciaria obteniendo como productos una amina secundaria y un aldehído.

A continuación, se muestran los reactivos, materiales y equipos necesarios para la experimentación:

#### **Reactivos:**

- Amina terciaria (DEMA, MDPA, TPA)
- Paladio negro.
- Argón.
- Ácido clorhídrico.
- 2,4-dinitrofenilhidrazina.

#### **Equipos y Material:**

- Mini reactor.
- Balanza analítica.
- Espectro infrarrojo.
- Espectrómetro de RMN.
- Cristalería en general.

La metodología llevada a cabo es la siguiente:

1.1 Añadir a un reactor de agitación constante, 2 mmol de la amina terciaria, 0.7 mmol de ácido clorhídrico, 0.8 mmol de negro de paladio y 2 mmol de 2,4-dinitrofenilhidrazina en 40 mmol agua, bajo una atmósfera de argón o algún otro gas noble.

1.2 Mantener estas sustancias dentro del reactor a una temperatura de 200 °C durante 40 horas.

1.3 Los productos serán identificados por espectroscopia infrarroja (IR) y espectroscopia RMN.

El resultado de esta reacción de desalquilación son 2 productos: una amina secundaria y un aldehído, los cuales dependen del tipo de amina terciaria utilizada en la experimentación.



La razón por la cual se necesita el paladio negro para esta ruta es que, éste aumenta la velocidad de reacción entre especies, la gran desventaja de utilizar este catalizador, como se mencionó en el trabajo realizado por Pablo Guerrero y Virginia Hernández, es su costo elevado (5 g tenían un precio de 351 USD: *Merck* 2021), además de que es difícil de conseguir. Por otra parte, la 2,4-dinitrofenilhidrazina (100 g costaban 82.33 USD: *Merck* 2021) es un compuesto que fácilmente se puede obtener.

Si no se contara con Argón para llevar a cabo esta síntesis, se puede reemplazar por cualquier gas noble disponible en el laboratorio; por ejemplo, el helio puede ser una alternativa un poco más económica. Incluso, en el Instituto de Materiales, en Ciudad Universitaria, se pueden conseguir los cilindros que contienen dicho elemento, pues éste se usa para enfriar equipos analíticos en el Instituto de Química, también ubicado en Ciudad Universitaria.

### **Conclusiones y comentarios.**

Otra desventaja de esta alternativa son las condiciones de operación. El tiempo de reacción es elevado -más de un día y medio (40 horas)- lo cual no resulta favorable en la industria; una temperatura elevada (200 °C) puede provocar que la operación resulte costosa y peligrosa. Es importante recordar que tanto la TPA y la MDPa son compuestos químicos irritantes e inflamables al igual que la DEMA –NOM-053-SEMARNAT-2005-. Según la NFPA (*National Fire Protection Association*) presentan una clasificación de riesgos a la salud de 3 e inflamabilidad de 4. En otras palabras, es altamente inflamable y, además, es un compuesto cancerígeno, para evitar peligros graves se debe consultar la NOM-055-SEMARNAT-2003, en la que se establecen los requisitos que deben reunir los sitios que se destinarán para un confinamiento controlado de residuos peligrosos previamente estabilizados.

Aunque para la Dietilmetilamina (DEMA) el proceso puede ser factible ya que se obtiene como producto la Dietilamina (DEA), la cual es utilizada en un gran número de industrias, es importante resaltar el riesgo latente que existe cuando se almacena y utiliza esta amina –NOM-052-SEMARNAT-2005-. No obstante, dada su amplia aplicación, y que el costo de la DEA en el mercado es elevado (1 litro de DEA rondaba entre 97.10 – 149.00 USD, dependiendo del proveedor en 2021), las inversiones pueden recuperarse con la venta de dicho producto, sin embargo, también va a



depender que tan eficiente sea el proceso, cuáles sean los rendimientos y qué tan alta sea la pureza del producto obtenido.

En el caso de trabajar con las aminas terciarias Metildipropilamina (MDPA) y Tripropilamina (TPA) el producto obtenido es la Dipropilamina (DPA), pero este proceso no es rentable ya que el catalizador y las condiciones de operación implican costos muy elevados. Para la DPA, en 2021, su valor comercial por litro era entre 36.16 y 44.96 USD por litro, dependiendo del proveedor.

### **Ruta 2: N-desmetilación de aminas terciarias mediante una configuración similar a la cromatografía en columna.**

La segunda ruta de síntesis propuesta, tiene como objetivo lograr la N-desmetilación cuantitativa de N-metilaminas terciarias, utilizando una columna cromatográfica tradicional. De manera que el compuesto original se añade en la columna y la amina secundaria N-desmetilada pura es obtenida al final de la columna unos minutos más tarde.

El proceso consta de la reacción de N-desmetilación, la cual está conformada por tres etapas, correspondientes a las tres "zonas" de la columna de desmetilación:

1. Formación intermedia del N-óxido de amina terciaria.
2. Desmetilación desoxigenativa en amina secundaria y formaldehído.
3. Eliminación del formaldehído después de que se forma.

A continuación, se muestra un listado de los reactivos, materiales y equipos necesarios para la experimentación:

Reactivos:

- Percarbonato de sodio.
- Sal sódica de 4,6-dicloro-2-hidroxi [1,3,5]triazina.
- Carbonato de potasio.
- Alúmina neutral y básica.
- Gel de sílice.
- Cloroformo.
- Arena de mar.

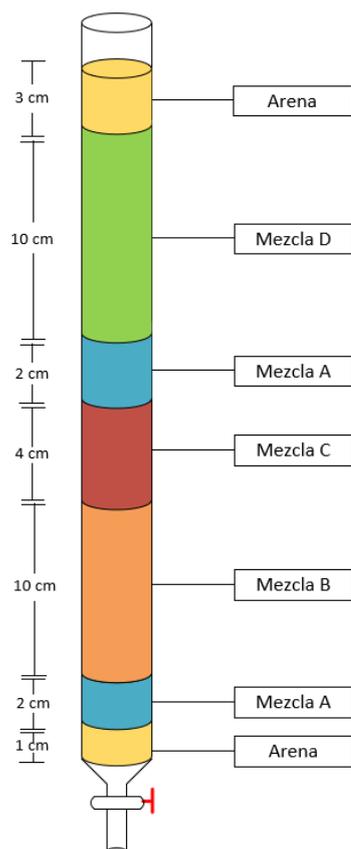


### Equipos y Material:

- Columna cromatográfica.
- Balanza analítica.
- Espectrofotómetro de RMN.
- Material de cristalería en general.

La metodología que se lleva a cabo teóricamente es la siguiente:

- 2.1. Se comienza preparando cuatro rellenos de columna (mezclas A-D) como suspensiones de los sólidos en el eluyente triclorometano ( $\text{CHCl}_3$ ) (**mezcla A**, gel de sílice; **mezcla B**, 1:1 de alúmina neutra y básica (Brockmann grado 1); **mezcla C**, a 3:1:1 mezcla de gel de sílice, carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) pulverizado y alúmina neutra (Brockmann grado 1); **mezcla D**, 1:3 de percarbonato de sodio pulverizado y gel de sílice.
- 2.2. A una columna de cromatografía estándar (diámetro interno de 2.4 cm) se le añaden los rellenos preparados anteriormente. Las alturas del relleno se refieren al material sólido sedimentado y se calculan para 10 mmol de N-desmetilación de amina.
- 2.3. El material sólido se comienza a cargar desde el fondo: arena de mar (1 cm), **mezcla A** (2 cm), **mezcla B** (10 cm), **mezcla C** que contiene 0,1 mmol de Sal sódica de 4,6-dicloro-2-hidroxi-[1,3,5]triazina (4 cm) recién preparados y secos, una mezcla de 4,6-dicloro-2-hidroxi-[1,3,5]triazina (0,05 mmol) y 2 g de gel de sílice, **mezcla A** (2 cm), **mezcla D** (10 cm) y arena de mar (3 cm).



**Figura 36.** Esquema representativo de la preparación de la columna cromatográfica.

2.4. Disolver 10 mmol de N-metilamina terciaria en 2 ml de  $\text{CHCl}_3$  y se añade a la columna.

2.5. Se añaden 30 ml cloroformo en la parte superior y se retiran 30 ml de eluyente de la parte inferior.

2.6 Detener el flujo durante 10 minutos (tiempo de contacto entre la amina y la **mezcla D**).

2.7. Añadir un depósito de eluyente e iniciar la elución nuevamente a 2 ml/min hasta que deje de aparecer amina en la salida de la columna.

2.8 Combinar las fracciones de eluato.

2.9 Evaporar los disolventes al vacío para obtener la amina N-desmetilada purificada.

Algunas de las ventajas que se presentan para realizar esta propuesta son, en primer lugar, aunque se requieren bastantes reactivos, éstos generalmente no muy costosos; otra, es que el material requerido se encuentra disponible en el laboratorio 212,



Edificio E, Facultad de Química, en Ciudad Universitaria; y que el proceso se lleva a cabo en relativamente poco tiempo.

### **Conclusiones y comentarios.**

Se pudo observar que este proceso resulta ser una opción más realista y aplicable a la práctica, por otro lado, únicamente promueve la N-desmetilación, por lo que solo se podrá trabajar con las aminas DEMA y MDPA. Los posibles productos serían dietilamina (DEA) y dipropilamina (DPA). Tener un producto como la DEA resulta ser una gran ventaja debido a que presenta un gran número de aplicaciones industriales. La dipropilamina se usa principalmente como materia prima en la industria agrícola y en la fabricación de adhesivos y selladores. Es importante recordar que la DEA resulta más atractiva para su venta, debido a que su valor es más elevado en el mercado a comparación de la DPA. Cabe recordar que, utilizar estas aminas para trabajar directamente con ellas es bastante peligroso para la salud y dañino para el ambiente. La DPA es altamente inflamable, mientras que la DEA es un compuesto inflamable y corrosivo, por lo que su almacenamiento puede provocar daños al suelo y al agua si no se contienen adecuadamente –NOM-055-SEMARNAT-2003-. Los riesgos referentes a la DEMA y a la MDPA ya han sido cubiertos anteriormente en este trabajo.

Este trabajo da pie a buscar, proponer y analizar nuevas rutas de síntesis las cuales sean de utilidad en el aprovechamiento de alquilaminas residuales. Por lo tanto, se abre el panorama a buscar diferentes alternativas de reacción en las cuales se puedan generar productos de mayor interés comercial. Si se considera esto, este estudio cuenta con áreas de oportunidad para enriquecerlo y desarrollarlo a fondo. No se considera un proceso rentable, a pesar de que el costo de los reactivos es relativamente bajo se necesita de una gran cantidad de reactivos para llevar a cabo la experimentación, sin embargo, no se descarta de que sea una alternativa útil para ser llevada a cabo en el laboratorio.



#### **4. Investigación básica sobre la síntesis de alcanolaminas a partir de alquilaminas, residuos generados del proceso de la Caja Fría de poliuretano.**

En el presente estudio, realizado por la alumna Judit Rubi Delgado (2021), estudiante de la Facultad de Química, quien sintetiza los trabajos realizados por distintos investigadores internacionales; se proponen cuatro diferentes rutas de síntesis y se dan a conocer las condiciones de reacción para obtener una amplia variedad de productos, lo cual se puede aplicar a las alquilaminas residuales.

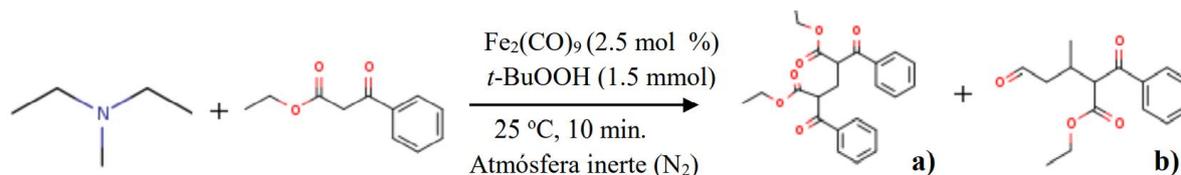
Se realizó una revisión bibliográfica a fondo acerca de los mecanismos de síntesis de aminas secundarias y terciarias de cadena larga los cuales puedan aplicarse a los residuos alquilamínicos, generados en el proceso de producción de otras alquilaminas deseadas, para obtener aminas cuaternarias u otros compuestos de valor comercial para futuras investigaciones. Cabe destacar que los procedimientos que se muestran son teóricos. Se describen a continuación cuatro diferentes rutas de síntesis de aminas:

##### ***Ruta 1: Síntesis de aldehídos $\beta$ -1,3-dicarbonilo utilizando un catalizador de hierro $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y aminas terciarias, bajo condiciones de presión inerte de nitrógeno.***

Esta primera ruta de síntesis se obtuvo de la investigación a cargo de Weiping Liu y su equipo de trabajo (2011), la cual consiste en sintetizar aldehídos  $\beta$ -1,3-dicarbonilo, a partir de aminas terciarias (aminas residuales), en presencia de un catalizador mucho más económico como lo es el nonacarbonilo de dihierro (5 g por 29.49 USD, 2021) y de hidroperóxido butílico (1 L por 15.03 USD, 2021).

Esta ruta presenta una alta practicidad, pues las condiciones de reacción son cómodas y replicables para llevarla a cabo experimentalmente sin ningún tipo de riesgo mayor al de manipular sustancias químicas peligrosas.

A continuación, se describe la reacción y la metodología de la misma:



**Figura 37.** Síntesis de 2,4-dibenzoilpentanodioato de dietilo (a) y 2-benzoil-3-metil-5-oxo-pentanoato de etilo (b) a partir de dietilmetilamina (DEMA), (izq.) y 3-oxo-3-fenilpropionato de etilo (der.).  
Rubi, J. (2021)

## Metodología experimental.

- 1.1 Añadir a un matraz Schlenk una barra de agitación magnética y purgar el sistema con gas nitrógeno ( $\text{N}_2$ ).
- 1.2 Mientras el matraz se encuentre trabajando a contraflujo de nitrógeno y a temperatura ambiente, añadir 98.01 mg (0.5 mmol) del  $\beta$ -cetoéster 3-oxo-3-fenilpropionato de etilo; con 0.47 ml (4.0 mmol) de la amina terciaria dietilmetilamina (DEMA); y  $9.28 \times 10^3$  mg del catalizador de hierro  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , en 10 ml de cloruro de metileno anhidro ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).
- 1.3 Llevar a agitación durante 2 minutos.
- 1.4 Añadir durante 30 segundos 0.17 ml (1.5 mmol) de hidroperóxido de terbutilo anhidro (*t*-BuOOH) mientras continúa la agitación constante, a una atmósfera inerte y a temperatura ambiente.
- 1.5 Detener la agitación después de 10 minutos.
- 1.6 Llevar a cabo un estudio de cromatografía en capa fina para después separar por cromatografía en columna los productos que se obtengan.

Los productos obtenidos generan un gran interés a nivel industrial y comercial para futuras investigaciones. Por ejemplo, en el área medicinal, el 2,4-dibenzoilpentanodioato de dietilo (**a**) es un compuesto que se ha utilizado en pruebas de detección de drogas anticáncer *in vivo* en Estados Unidos llevado a cabo por el Instituto Nacional del Cáncer (NCI, *National Cancer Institute*), en el modelo de tumor de leucemia L1210 (intraperitoneal) en ratones. Asimismo, el 2-benzoil-3-metil-5-oxo-pentanoato de etilo (**b**) es un compuesto utilizado como reactivo para la formación de 3-metil-5-fenilpentanal, que a su vez es empleado en el área de cosméticos debido a su fragancia cítrica.



## Conclusiones y comentarios.

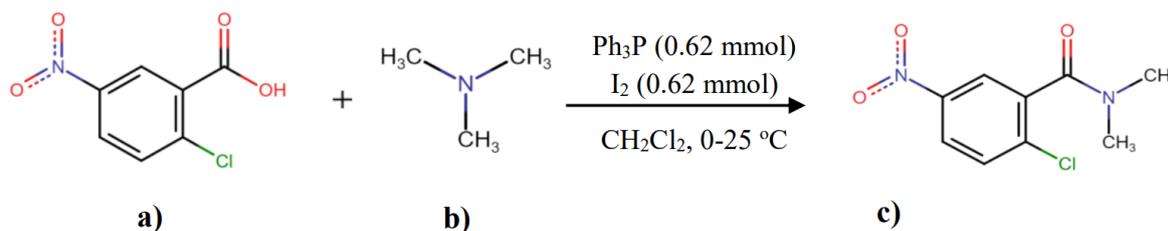
Por lo tanto, esta ruta no sólo resulta sencilla y práctica para llevarla a cabo experimentalmente con las aminas terciarias de interés, sino que resulta interesante por los productos obtenidos. Dichos compuestos presentan un alto valor agregado, ya que el campo de investigación en el que se han desarrollado resulta importante y prometedor.

Las sustancias utilizadas son pocas y considerablemente más económicas que en propuestas anteriores, mientras que los tiempos y condiciones de reacción son manipulables, por lo que no generan inconvenientes al momento de querer escalar estas condiciones a nivel industrial. Por otra parte, se puede apreciar de los dos productos obtenidos que la selectividad no es muy alta, adicional a esto, se tendrían que modificar las condiciones de reacción o añadir algún otro compuesto para que probablemente se pueda mejorar la selectividad. En caso de aumentarse las selectividades para esta ruta de síntesis, esta propuesta resulta ser muy interesante, útil y viable.

### **Ruta 2: Amidación directa de ácidos carboxílicos con aminas terciarias en presencia de $\text{Ph}_3\text{P-I}_2$ .**

Esta segunda ruta de síntesis habla acerca de la propuesta descrita por el investigador Wong Phakhodee que, junto con su equipo de trabajo (2016), plantearon la amidación directa de ácidos carboxílicos con aminas terciarias en presencia de un activador conjugado de trifenilfosfina-yodo ( $\text{Ph}_3\text{P-I}_2$ ) bajo condiciones suaves de reacción, en donde no se requiere de un catalizador metálico.

A continuación, se describe la reacción y el procedimiento experimental de esta propuesta:



**Figura 38.** Síntesis de 2-cloro-N,N-dimetil-5-nitrobenzamida (c) a partir del ácido 2-cloro-5-nitrobenzónico (a) y trietilamina (b).

Rubi, J. (2021)



### Procedimiento experimental.

- 2.1 Colocar un matraz de bola con barra de agitación magnética, en un baño de hielo a una temperatura de 0 °C.
- 2.2 Adicionar al matraz 158.15 mg (0.62 mmol) de yodo y 164.26 mg (0.62 mmol) de trifenilfosfina en 2 ml de cloruro de metileno CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.
- 2.3 Llevar a agitación durante 2 minutos.
- 2.4 Añadir (a una temperatura de 0 °C) 0.12 ml (1.23 mmol) de la amina terciaria trimetilamina (TMA) y continuar la agitación por 10 minutos.
- 2.5 A una temperatura de 0 °C, agregar al matraz 84.33 mg (0.41 mmol) del ácido 2- cloro-5-nitrobenzoico.
- 2.6 Agitar durante 1 minuto la mezcla de reacción a 0 °C y posteriormente continuar la agitación a temperatura ambiente por 2 horas.
- 2.7 Detener la agitación y llevar a cabo estudios de cromatografía en capa fina para caracterizar los productos obtenidos, para después separarlos por medio del proceso de cromatografía en columna.

El compuesto que se obtiene en esta experimentación es el 2-cloro-N,N-dimetil-5-nitrobenzamida (**c**), que es un compuesto utilizado como reactivo para la formación de 2-cloro-5-nitrobenzaldehído, molécula empleada a su vez para la formación de pirazolopirano pirimidinonas y pirazolopirano oxazinonas como agentes antimicrobianos. El 2-cloro-5-nitrobenzaldehído se emplea también en pruebas de detección de drogas anticáncer *in vivo* en Estados Unidos por el Instituto Nacional del Cáncer (NCI, *National Cancer Institute*), en el modelo de tumor B16 Melanoma (intraperitoneal) en ratones.

### Conclusiones y comentarios.

Esta segunda ruta permite la formación de aminas terciarias a partir de alquilaminas residuales y amidas terciarias mediante la eliminación del grupo carbonilo en un tratamiento químico posterior, es decir, es posible cambiar al menos una de las cadenas alquílicas de la amina terciaria inicial.

Se observó que los reactivos y materiales no presentan costos muy elevados (por ejemplo, 6 L de cloruro de metileno costaban 34.04 USD en 2021). Otra ventaja,

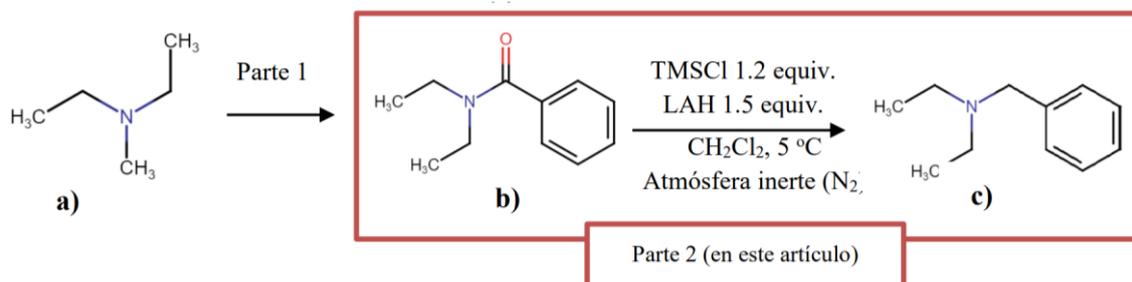


desde el punto de vista económico, es la ausencia de un catalizador metálico para poder llevar a cabo la reacción. Asimismo, otro punto a favor de esta alternativa es que las condiciones de operación son suaves (temperatura dentro del rango de 0 y 25 °C y presión atmosférica); por último, se obtiene un solo producto, siendo así la selectividad excelente para esta ocasión. Ante esto, se considera esta segunda ruta como una alternativa bastante buena para aprovechar las trietilaminas residuales, por lo que se considera que se cumple con la viabilidad económica, técnica y ambiental.

**Ruta 3: Reducción de lactamas a las aminas correspondientes, mediante una activación con cloruro de trimetilsililo (TMSCl) seguida de una reducción con hidruro de litio y aluminio (LiAlH<sub>4</sub>).**

Esta tercera ruta de síntesis fue propuesta por el autor Buchikonda Ravinder y sus colaboradores (2013) en el artículo “*Amide activation by TMSCl: reduction of amides to amines by LiAlH<sub>4</sub> under mild conditions*”. En dicha investigación, se plantea el mecanismo de reducción de lactamas, amidas impedidas de tipo terciarias y secundarias, a las aminas correspondientes mediante una activación, utilizando cloruro de trimetilsililo (TMSCl), seguida de una reducción con hidruro de litio y aluminio (LiAlH<sub>4</sub>), en presencia de diclorometano como medio de reacción, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno (N<sub>2</sub>).

A continuación, se muestra la metodología llevada a cabo:



**Figura 39.** Síntesis de la *N,N*-dietilbencilamina (c) a partir de la dietilmetilamina (DEMA) (a).  
Rubi, J. (2021)



Metodología experimental para la obtención de la N,N-dietilbenzamida:

- 3.1 Colocar un matraz de bola con barra de agitación magnética, en un baño de hielo a 0 °C.
- 3.2 Adicionar al matraz 158.15 mg (0.62 mmol) de yodo y 164.26 mg (0.62 mmol) de trifenilfosfina en 2 ml de cloruro de metileno CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.
- 3.3 Llevar a cabo agitación durante 2 minutos.
- 3.4 Añadir (a una temperatura de 0 °C) 0.14 ml (1.23 mmol) de la amina terciaria dietilmetilamina (DEMA) y continuar la agitación por 10 minutos.
- 3.5 A una temperatura de 0 °C, agregar al matraz 50.32 g (0.41 mmol) de ácido benzoico.
- 3.6 Agitar durante 1 minuto la mezcla de reacción a 0 °C y posteriormente continuar la agitación a temperatura ambiente por 2 horas.
- 3.7 Detener la agitación y llevar a cabo estudios de cromatografía en capa fina para caracterizar los productos obtenidos, después separarlos por medio del proceso de cromatografía en columna.

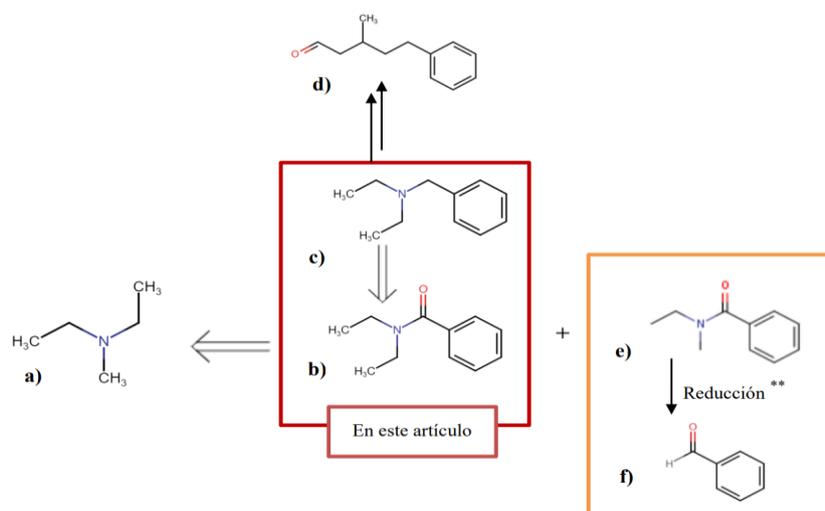
Metodología experimental para la obtención de la N,N-dietilbencilamina:

- 3.8 Colocar un matraz Schlenk (con barra de agitación y purgar el sistema con nitrógeno) en baño de hielo a 5°C y adicionar -a contraflujo del gas nitrógeno- 72.67 mg de la amida N,N-dietilbenzamida y 0.06 mL (1.2 equiv.) de cloruro de trimetilsililo (TMSCl) en 2 mL de diclorometano anhidro (DCM).
- 3.9 Agitar durante 15 minutos.
- 3.10 Adicionar al matraz de reacción 24.06 mg (1.5 equiv.) de hidruro de litio y aluminio (LiAlH<sub>4</sub>) y continuar la agitación por 1 hora.
- 3.11 Detener la agitación.
- 3.12 Llevar a cabo estudios de cromatografía en capa fina para caracterizar los productos que se obtendrían.
- 3.13 Finalmente, separar los productos finales por medio de cromatografía en columna.

Como se puede observar, la metodología para obtener la N,N-dietilbenzamida es la misma propuesta en la [Ruta 2](#) del compendio realizado por Judit Rubi Delgado (2021).



Esta propuesta tiene una gran oportunidad comercial, ya que los productos obtenidos, 3-metil-5-fenilpentanal (**d**) y benzaldehído (**f**) son compuestos ampliamente utilizados en la industria de cosméticos, aromatizantes y productos farmacéuticos, sobre todo el benzaldehído.



**Figura 40.** Síntesis del 3-metil-5-fenilpentanal (**d**) y benzaldehído (**f**) a partir de la dietilmetilamina (DEMA).  
Rubi, J. (2021)

### Conclusiones y comentarios.

Nótese que, si bien el procedimiento experimental es un poco más largo a comparación de las dos rutas anteriores, no es complejo, ni involucra condiciones de reacción peligrosas o extremas, por lo que aplicarlo a nivel industrial no debería presentar inconvenientes, pues se manejan valores suaves de temperatura (0 a 25 °C) y presiones ( $N_2$ ) cercanas a la presión atmosférica.

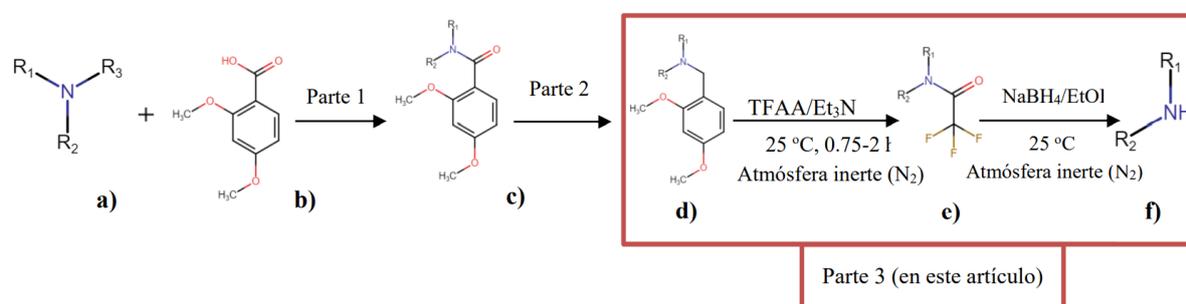
Se observó que, en esta tercera ruta, dependiendo los pasos que se realicen, se obtendrán diferentes compuestos, además de que se propone más de una ruta de síntesis para obtener diferentes compuestos. Por ejemplo, en el recuadro en color rojo, una de las reacciones terminaría con el 3-metil-5-fenilpentanal (**d**), pero para llegar al benzaldehído (**f**) (producto del recuadro color naranja) es necesaria la reducción de la N,N-metiletilamida (**e**). No obstante, esta ruta propone diferentes síntesis las cuales, dependiendo del camino que se elija, darán como productos compuestos con un alto valor comercial.



**Ruta 4: Uso de 2,4-dimetoxibencilaminas terciarias y anhídrido trifluoroacético (TFAA) en la formación de trifluoroacetamidas, a través de una reducción con borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ).**

La cuarta ruta de síntesis fue descrita por Peter Nussbaumer y sus colaboradores (1991) en el artículo “*Highly selective TFAA-cleavage of tertiary 2,4-dimethoxybenzylamines and its use in the synthesis of secondary amines*” en donde se indica el uso de 2,4-dimetoxibencilaminas terciarias y anhídrido trifluoroacético (TFAA), lo que permite la formación de trifluoroacetamidas, éstos compuestos tienen la capacidad de transformarse en aminas secundarias a través de una reducción, utilizando borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ).

A continuación, se muestra la metodología llevada a cabo:



**Figura 41.** Ruta de síntesis general de aminas secundarias (f) a partir de residuos trialquilamínicos. Rubi, J. (2021)

Metodología para la obtención de la N,N-dietilbenzamida:

- 4.1 Colocar un matraz de bola con barra de agitación magnética, en un baño de hielo a una temperatura de  $0^\circ\text{C}$ .
- 4.2 Adicionar al matraz 158.15 mg (0.62 mmol) de yodo, y 164.26 mg (0.62 mmol) de trifetilfosfina en 2 ml de cloruro de metileno  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .
- 4.3 Llevar a cabo agitación durante 2 minutos.
- 4.4 Añadir (a una temperatura de  $0^\circ\text{C}$ ) 1.23 mmol de la amina terciaria con la que se desee trabajar. Entiéndase cualquier trialquilamina residual, subproducto del proceso de producción de alquilaminas. Continuar la agitación por 10 minutos.
- 4.5 A una temperatura de  $0^\circ\text{C}$ , agregar al matraz 77 g (0.41 mmol) de ácido benzoico.



4.6 Agitar durante 1 minuto la mezcla de reacción a 0 °C y posteriormente continuar la agitación a temperatura ambiente por 2 horas.

4.7 Detener la agitación y llevar a cabo estudios de cromatografía en capa fina para caracterizar los productos obtenidos, para después separarlos por medio del proceso de cromatografía en columna.

Para llevar a cabo la síntesis de *2,4-dimetoxibencilaminas terciarias* se propone llevar a cabo el procedimiento realizado en la [Ruta 3](#), la cual permite la síntesis de aminas a partir de las amidas correspondientes. Las cantidades de cloruro de trimetilsililo (1.2 equiv.) y de hidruro de litio y aluminio (1.5 equiv.) dependerán de la cantidad inicial de la trialkilamina residual utilizada.

Para la síntesis de aminas secundarias:

4.8 Adicionar en un matraz Schlenk (con barra de agitación magnética y purgar el sistema con gas nitrógeno, a contraflujo del gas nitrógeno) 1 equivalente de 2,4-dimetoxibencilamina terciaria en presencia de 1 a 2 equivalentes de anhídrido trifluoroacético (TFAA) en 5 ml de trietilamina.

4.9 Llevar a agitación durante 0.75 a 2 horas a una temperatura de 25°C.

4.10 Detener la agitación e identificar la presencia de los productos formados (trifluoroacetamidas), a través de una cromatografía de líquidos (HPLC).

4.11 Evitar la purificación de las trifluoroacetamidas después del tiempo de reacción (0.75-2 horas), añadir al matraz 20 ml de etanol anhidro y 4.6 equivalentes de borohidruro de sodio a 25 °C (continuar la agitación por 1 hora más).

4.12 Detener la agitación y realizar estudios de cromatografía en capa fina para caracterizar los productos, finalmente, separar por cromatografía en columna los productos de la reacción.

### **Conclusiones y comentarios.**

Nótese que esta cuarta ruta, presenta una ventaja muy importante sobre cualquiera de las otras rutas anteriores y es la amplia flexibilidad en los reactivos, pues se puede utilizar cualquier amina terciaria para lograr la síntesis exitosamente, aumentando las posibilidades de aprovechamiento de dichos subproductos.



El primer ejemplo que se presenta para aclarar esta idea es el siguiente: si se genera alguna trialkuilamina residual, la cual presenta propiedades altamente dañinas para la salud, se puede utilizar dicha amina terciaria y así, simultáneamente, aprovechar este compuesto como materia prima para el siguiente proceso, reduciendo la cantidad de residuos generados, evitando así daños a la salud y daños ambientales, es decir, cumple los criterios de viabilidad ambiental.

Otro ejemplo: si se llega a tener exceso de una trialkuilamina no deseada y su almacenamiento implica un problema, simplemente se puede utilizar esta amina como reactivo de esta cuarta ruta y así aprovechar este exceso para producir la amina secundaria, de esta manera se ahorra en gastos de almacenamiento, lo cual es un punto a favor para la viabilidad técnica y económica.

La dinámica que presenta esta ruta es básicamente la misma que la ruta anterior ("Ruta 3"), debido a que los procedimientos experimentales son similares, los productos que se obtengan serán dependiendo del procedimiento experimental que se lleve a cabo.

Este estudio, presenta una gran oportunidad para profundizar a nivel académico y en la rama de la investigación medicinal en futuros estudios. Asimismo, dichos investigaciones pueden evolucionar para promover la comercialización y aprovechar los productos obtenidos en esta metodología.

### **Conclusiones y comentarios finales del estudio.**

Como se pudo observar, las ventajas que presentan las rutas presentes en el estudio de Judit Delgado son enormes. Por ejemplo, una mejora muy importante en estas rutas es que se prescinde del uso de catalizadores metálicos, los cuales elevan los costos de operación de alternativas previas, las cuales dependían estrictamente de la presencia de catalizadores costosos, como es el caso de catalizadores con Paladio (Paladio negro o Paladio sobre carbono), de esta manera se omite el tratamiento de los mismos catalizadores evitando la generación de residuos peligrosos y daño al ambiente. Asimismo, otra ventaja considerable, son las condiciones de reacción, debido a que se llevan a cabo con valores suaves o moderados (a presión y



temperatura ambiente) a comparación de otras rutas de síntesis en donde el proceso se lleva a cabo a condiciones más altas (superiores a 200 °C y 5 bar) durante periodos muy largos de tiempo (5, 20 y hasta 40 horas) para lograr los resultados esperados.

## **5. Síntesis, transformación y revalorización de aminas terciarias utilizadas como catalizadores para la producción de poliuretanos, y moldes del proceso ColdBox.**

En este trabajo de estancia académica, realizado por la estudiante de la Facultad de Química, Abril Pacheco Martínez (2021), se recopila la información más relevante y útil de artículos científicos cuyo principal objetivo es obtener triacilaminas de cadena larga a condiciones de operación óptimas.

Algunos artículos proporcionaron información como las condiciones de reacción que se requieren para cierto método experimental, esto se refiere a la temperatura o rango de temperaturas que favorece la reacción, la presión o el rango de presiones en los que se puede llevar a cabo la reacción química, el tiempo de reacción el cual varía un poco dependiendo de los productos que se quieran obtener, los catalizadores que favorecen los productos de interés y el medio en el que se llevan a cabo las reacciones que proponen los artículos. Es decir, no todos los artículos cuentan con métodos experimentales de síntesis para la obtención de triacilaminas de cadena larga, sino que únicamente proporcionan información la cual es útil para seleccionar las condiciones de reacción más viables, dependiendo de los productos que se pretendan obtener.

### **5.1. Resinas de intercambio de aniones de poliestireno modificadas con grupos alquilo de cadena larga para mejorar la selectividad de la reacción de aldolización.**

Esta investigación, se llevó a cabo por Wang Jiexiang, Deng Yu y sus colaboradores. La selectividad de aldolización se enfocó en los efectos del impedimento estérico, donde el tipo de resina de intercambio iónico de poliestireno fue modificado con cadenas largas alquilo alrededor del anillo aromático de poliestireno, así como los grupos amino activos. Un grupo alquilo de cadena larga se introdujo directamente en el



anillo aromático de poliestireno y/o amina terciaria a través de la N-alquilación de Menshutkin y reacciones de alquilación de Friedel-Crafts. Catalizadores de base sólida de aproximadamente el 8%, mayormente catalizadores a base de resina, se han utilizado en aplicaciones industriales de reacciones catalíticas sólidas ácido-base.

Las resinas que se mencionan, son de poliestireno y fueron suministradas en forma de cloruros por la compañía china proveedora, "Nankai Hecheng Co. Ltd". Se utilizaron 3 resinas identificadas como D27, D301 y D296 correspondientes a ácido fuerte, base débil y macro resina básica fuerte. Se eligieron estos tres tipos de resinas de poliestireno debido a que las macro resinas normalmente presentan una predominante resistencia mecánica y estabilidad química, estas propiedades resultan ser de gran interés para aplicaciones industriales.

Pretratamiento y modificación de catalizadores.

Las resinas requieren tratamientos previos para la eliminación de impurezas antes de que se utilicen como sustratos de modificación. Como primer paso, es necesario lavar las resinas con ácido clorhídrico (HCl) al 5% en peso, seguido de hidróxido de sodio (NaOH) 1M para eliminar cualquier contaminante o impureza. Después, es importante lavar con agua desionizada hasta llegar a un pH neutro.

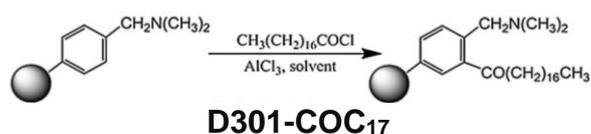
Finalmente, la resina se lava con tetrahidrofurano (THF), para un posterior secado a una temperatura de 50°C durante 4 horas.

Las reacciones de alquilación desarrolladas en esta investigación son las siguientes:



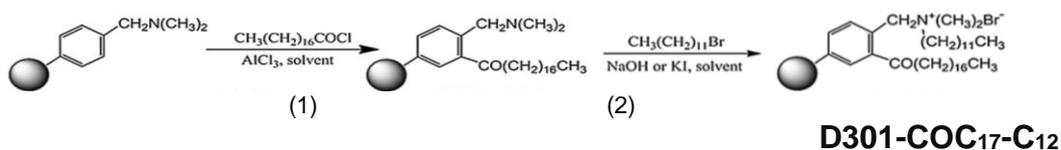
**Figura 42.** N-alquilación de Menshutkin.

Wang, J. (2013)



**Figura 43.** Alquilación de Friedel-Crafts.

Wang, J. (2013)



**Figura 44.** Combinación de alquilaciones. (1) Alquilación Friedel-Crafts y (2) N-alquilación de Menshutkin.

Wang, J. (2013)

Como se muestra en la figura, la reacción de N-alquilación de Menshutkin se puede utilizar para agregar un grupo alquilo a la amina terciaria del copolímero, obteniendo el compuesto **D301-C<sub>12</sub>** (Figura 42), mientras que la alquilación de Friedel-Crafts tiene como objetivo introducir un grupo alquilo al anillo aromático del copolímero de la amina terciaria **D301-COC<sub>17</sub>** (Figura 43). Cuando se utilizan ambas reacciones, es decir, cuando se lleva a cabo la alquilación de Menshutkin, seguida de la alquilación de Friedel-Crafts, se obtiene como producto la molécula etiquetada como **D301-COC<sub>17</sub>-C<sub>12</sub>** (Figura 44).

Debido a que ambas alquilaciones requieren procedimientos y sustancias propias de cada una, se presenta una tabla con la información más relevante de cada una de las metodologías:

	N-alquilación de Menshutkin	Alquilación de Friedel-Crafts
Resina seca D301 necesaria (g)	2.5	9.24
Solventes utilizados (ml)	25	100
Solventes utilizados (medio de reacción)	1,2-dicloroetano (EDC), dimetilsulfoxido (DMSO) y acetonitrilo (MeCN)	Disulfuro de carbono, nitrobenzono y diclorometano
Sustancias agregadas al medio de reacción	5 mmol de NaOH o KI 5 mmol de bromododecano	13.29 g de AlCl <sub>3</sub> 20.2 g de cloruro de estearoilo
Tiempo de expansión de la resina (h)	2	2
Tiempo de reacción (h)	48	48
Temperatura de reacción (°C)	40	25
Tiempo de secado (h)	4	4
Temperatura de secado (°C)	50	50
Producto obtenido (Etiquetado)	D301-C <sub>12</sub>	D301-COC <sub>17</sub>

**Tabla 37.** Resultados de la N-alquilación de Menshutkin y de Friedel-Crafts.  
Pacheco, A. (2021)



### Experimentos de aldolización.

- 1.1 El experimento se lleva a cabo en un reactor batch de vidrio calentado por medio de un baño de agua termostático a 50°C.
- 1.2 Al mismo tiempo se deben añadir 2 g de catalizador, 60 ml de solución de acetona y 2 ml de formaldehído.
- 1.3 Es necesario colocar en el domo un condensador de enfriado a reflujo, en donde recircule glicol a -15°C, para evitar pérdidas de material volátil.

### Reacción de extracción de Soxhlet.

- 1.4 El extractor Soxhlet se usa para cargar 4 g de catalizador con papel filtro al fondo para evitar bloqueos en el equipo.
- 1.5 Se debe instalar el mismo esquema de enfriamiento anterior en la parte superior de una botella de triple cuello.
- 1.6 Lentamente se añaden 60 ml de acetona desde la tubería de condensación y se inyectan 2 ml de formaldehído a la botella. La botella debe calentarse por series de temperatura durante 2 horas.
- 1.7 Los productos se caracterizan por medio de estudios de cromatografía de gases (GC), pero también se puede utilizar otros métodos adicionales de caracterización para obtener diferentes propiedades de los productos tales como el método de derivatización, adsorción física, etc.

Se utilizaron tres diferentes resinas, una de ellas, la antes mencionada D301, para investigar el rendimiento de la reacción utilizando diferentes tipos de catalizadores de resina. Asimismo, manteniendo la reacción a 50 °C durante 30 minutos, se obtuvo el mayor rendimiento, siendo éste de apenas el 44.3%.

La N-Alquilación de Menshutkin, seguida de las condensaciones aldólicas catalíticas, se llevó a cabo utilizando la resina D301, logrando la adición de un grupo alquilo al anillo aromático. No obstante, debido a que experimentalmente es muy difícil comprobar que se llevó a cabo el injerto del grupo alquilo, fue necesario buscar dos metodologías para evidenciar esto. La primera fue utilizando los mecanismos de reacción de la química orgánica, ya que, si alguna reacción sucedió, al añadir bromododecano se le asocia a una N-alquilación de Menshutkin para aminas



terciarias. La segunda se basó en identificar el aumento en la relación carbono/hidrógeno, por medio de un análisis elemental. Después del análisis correspondiente, se encontró que la relación de injerto con mayor rendimiento fue la de la mezcla con  $\text{CH}_3\text{-CN/NaOH}$ , obteniendo un porcentaje de formación del 58.9% del compuesto etiquetado como D301-C<sub>12</sub>.

### *Alquilación de Friedel-Crafts y el resultado de las condensaciones aldólicas catalíticas.*

El propósito de introducir una cadena alquílica al anillo aromático por medio de la alquilación de Friedel-Crafts fue incrementar la basicidad y el rendimiento de la aldolización. La reacción de alquilación se llevó a cabo gracias al espectro FTIR, el cual mostró la aparición del pico de vibración de  $\text{C=O}$  a  $1703\text{ cm}^{-1}$  lo que confirmó la adición de grupos acilo. Asimismo, el compuesto D301-COC<sub>17</sub> contribuyó significativamente a elevar el rendimiento de la aldolización, ya que cuando se utilizó como catalizador, se obtuvo un rendimiento del 71.3% para el compuesto D301-COC<sub>17</sub>-C<sub>12</sub>.

También se observó que los sitios básicos fuertes benefician la actividad de la reacción mientras que los sitios básicos débiles benefician la selectividad de la reacción. Se midieron el área de superficie y la porosidad. Dicha porosidad, combinada con la reacción que involucra las dos cadenas largas de alquilo, tiene un efecto interesante y positivo: debido al impedimento estérico que se ocasiona en los poros, la selectividad de la reacción incrementa y se reduce la descomposición del producto.

Con base en los resultados experimentales primarios acerca del incremento del rendimiento en la aldolización, al añadir un surfactante de cadena larga y extracción de Soxhlet, se realizaron 2 tipos de modificaciones sobre las resinas para aumentar el rendimiento de la reacción de aldolización:

1. Cadena larga alquílica en la amina terciaria del copolímero.
2. Dos cadenas largas alquílicas en el anillo aromático de poliestireno y la amina terciaria del copolímero.



## **Conclusiones y comentarios.**

Al utilizar estas 2 resinas como catalizadores, el rendimiento de la 4-hidroxi-2-butanona mediante aldolización de acetona y formaldehído puede alcanzar aproximadamente 50% para la resina con una cadena larga alquílica, mientras que, se puede alcanzar hasta un 71.3% para una resina con 2 cadenas largas alquílicas. Los resultados acerca de la modificación de las resinas son una base para la expansión de aplicaciones de resinas especialmente de catalizadores de poliestireno y proporcionar mayores oportunidades para las resinas como catalizadores de base sólida dentro de la industria verde, pero esos proyectos no forman parte del interés del presente trabajo de tesis.

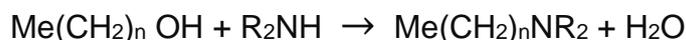
En el presente estudio se dieron a conocer dos formas de agregar cadenas largas de alquilo a las aminas terciarias. Estas dos son la N-alquilación de Menshutkin para modificar el grupo amino y la alquilación de Friedel-Crafts para modificar el anillo aromático. Se observaron conversiones bajas comparadas con otros experimentos, a pesar de que la extracción de Soxhlet se llevó a cabo a 60, 70 y 80°C (temperaturas similares a las de otros experimentos en donde las conversiones se aproximan a las conversiones deseadas). Para alargar la cadena de las aminas terciarias se llevó a cabo el injerto de un grupo dodecil lo que implica altos costos tanto de reactivos como de materiales y equipos, además de que se requiere una gran cantidad de reactivos para llevar a cabo la experimentación. Debido a estos puntos señalados, no se considera una alternativa viable económica ni técnicamente para que sea llevada a cabo experimentalmente.

### **5.2. Conversión de alcoholes terminales de cadena larga y aminas secundarias en aminas terciarias utilizando rutenio, complejos terciarios de fosfina como catalizadores homogéneos.**

Dentro de las posibles alternativas para aprovechar las aminas terciarias es la presente en este estudio, llevado a cabo por Ganguly Sanjoy y Rounhill D. Max. La investigación propone la síntesis catalizada de aminas que contienen grupos alquilo de cadena larga. De llevarse a cabo exitosamente dicha reacción, esta propuesta presenta un importante valor comercial, debido a que estos compuestos se utilizan en aplicaciones importantes, por ejemplo, en la industria de los detergentes. La síntesis



de estos compuestos involucra la reacción de condensación entre alcoholes terminales de cadena larga y aminas secundarias. La ecuación química generalizada de esta condensación se muestra a continuación:



En donde n se refiere al número de compuestos (en este caso al número de grupos  $-\text{CH}_2$ ) y R se refiere a los grupos alquilo que conformarían a la amina correspondiente. Se utilizaron alcoholes y aminas secundarias comerciales. Los complejos  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RuCl}_2(\text{PN})_2$ ,  $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ ,  $\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2$ ,  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  se sintetizaron por medio de la reacción de condensación de la que se habló anteriormente.

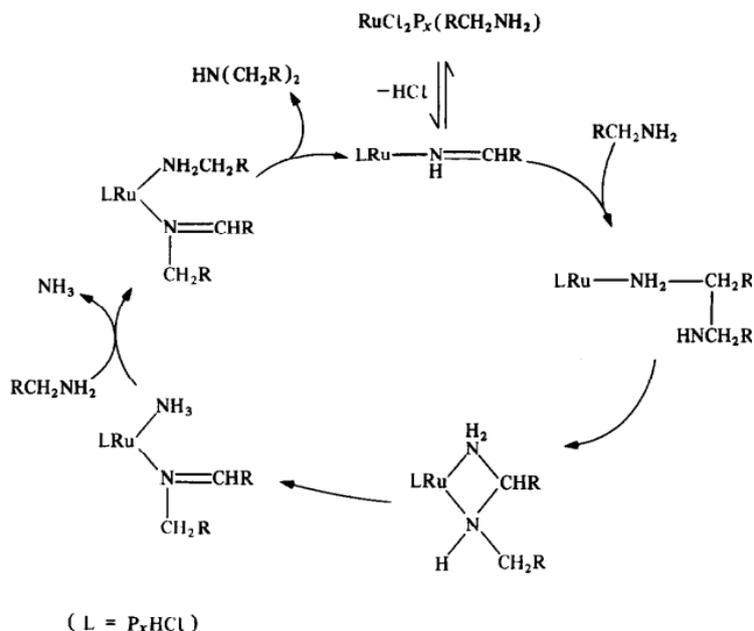
#### Procedimiento experimental:

- 2.1 Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un contenedor Parr a presión (vessel) equipado con una copa de reacción de un volumen de 45  $\text{cm}^3$ . La temperatura de reacción fue de 120°C a un tiempo de reacción de 2.5 horas.
- 2.2 La copa de reacción se calentó en un bloque de aluminio y la mezcla se llevó a agitación con ayuda de una barra agitación magnética.
- 2.3 Cuando la mezcla de reacción se enfrió, se filtró en alúmina para remover los complejos de Rutenio.
- 2.4 Al eluente que se obtuvo de la filtración (10 mmol de alcohol, 10 mmol de amina secundaria) se le añadió 0.75 g de dodecano (4.4 mmol).
- 2.5 Finalmente se hicieron análisis en un equipo de espectrómetro de masas con cromatografía de gases para identificar los productos obtenidos.

El complejo que se recuperó de la reacción al final de cada proceso catalítico fue  $\text{RuHCl}(\text{CO})\text{L}(\text{PPh}_3)_2$ , donde L es una amina secundaria. Se observó que la amina terciaria se formaba únicamente cuando se añadía catalizador de fosfina ( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ) a la mezcla de reacción.

Se observó que el rendimiento de la amina terciaria depende del alcohol y de la amina secundaria utilizados, al igual que depende de la temperatura. A continuación, se resumen los resultados de la reacción en la siguiente tabla:





**Figura 46.** Reacciones de condensación involucrando  $RuCl_2(PPh_3)_3$ , como catalizador homogéneo  $RuCl_2P_x(RCH_2NH_2)$ .  
Ganguly, S. and Roundhill D. (1990)

Bajo condiciones catalíticas, a 120°C no se formaron aminas terciarias, alcoholes secundarios o cetonas a partir de los reactivos de dipropilamina (DPA). Los rendimientos de la amina producto resultaron ser relativamente bajos, especialmente cuando se utilizó una amina secundaria como reactivo. Se observó que los rendimientos aumentaron y se observaron productos de redistribución cuando la reacción se lleva a cabo bajo una atmósfera de hidrógeno. En algunos casos la selectividad de la reacción de condensación se reduce debido a una reacción de redistribución. Para alcoholes terminales, se observaron productos de redistribución cuando se utiliza dipropilamina, sin embargo, en el caso de las cetonas no se observaron productos de redistribución cuando en la reacción no se llevó a cabo bajo una atmósfera de hidrógeno.

### Conclusiones y comentarios.

En resumen, esta propuesta, podría ser muy interesante desde el punto de vista industrial-comercial; no obstante, debido a las bajas productividades, selectividades, y flexibilidades de las reacciones de síntesis, resulta prácticamente descartada, ya que los productos formados no cubren con la cantidad necesaria como para hacer de esta alternativa una opción útil y rentable tanto económicamente como técnicamente,



especialmente por el catalizador utilizado, ya que un catalizador de rutenio presenta un costo muy elevado y su disponibilidad en el mercado es limitada. Además de que las condiciones de reacción no son las óptimas debido a que se trabaja a una alta temperatura y los tiempos de reacción son prolongados. Sin embargo, si se desarrolla ampliamente esta alternativa, puede presentar un gran potencial comercial debido a que las aminas terciarias de cadena larga obtenidas son de gran interés en la industria química.

### **5.3. Polimerización autoiniciada de radicales por transferencia de átomo de metacrilato de metilo en ciclohexanona.**

En esta tercera alternativa, llevada a cabo por Xu Yuanqing, Xu Qingfeng y sus colaboradores, se discuten los efectos del ligando, temperatura, solvente y la proporción del monómero por medio de una reacción de polimerización autoiniciada de radicales por transferencia de átomo (ATRP) de metacrilato de metilo en ciclohexanona, en presencia de catalizador de cloruro de cobre sobre PMDETA ( $\text{CuCl}_2/\text{N,N,N',N'',N'''}\text{-pentametildietilentriamina (PMDETA)}$ )).

Procedimiento experimental realizado:

- 3.1 En un matraz redondo se añadieron 100 mmol de metilmetacrilato (MMA), 10 g de ciclohexanona (CHO), 1 mmol de cloruro de cobre dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y 1 mmol de catalizador  $\text{CuCl}_2/\text{PMDETA}$ .
- 3.2 El matraz se sometió a varios ciclos de vacío/nitrógeno y se sumergió en un baño de aceite a  $80^\circ\text{C}$ .
- 3.3 Las muestras se tomaron después de ciertos intervalos de tiempo de la mezcla de reacción.
- 3.4 El polímero (PMMA) se aisló por precipitación con metanol, el polímero precipitado se disolvió en tetrahidrofurano (THF) y se precipitó por segunda vez.
- 3.5 Finalmente se secó hasta obtener un peso constante.
- 3.6 La conversión del monómero se determinó por medio del método de "peso", el peso molecular ( $M_n$ ,  $M_w$ ) y la distribución de peso molecular (MWD), se midió por medio de estudios de cromatografía de permeación utilizando THF como solvente mientras que se utilizó cloroformo deuterado



( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente para los estudios de caracterización del espectro HNMR.

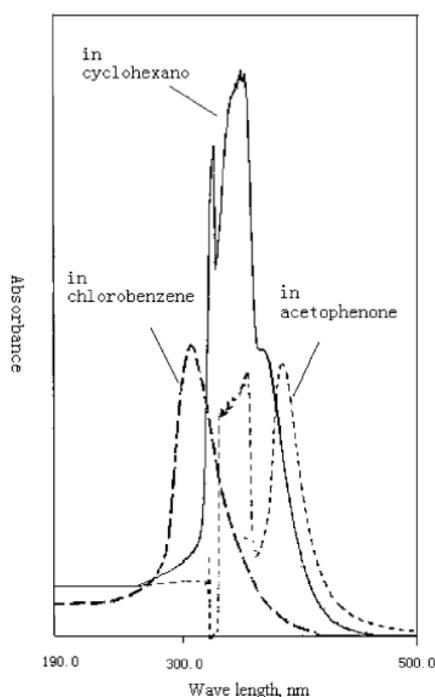
#### Resultados del efecto del solvente.

Se realizaron distintas polimerizaciones en presencia de  $\text{CuCl}_2$  /PMDETA. Al utilizar diferentes solventes, se observó que algunos formaban una apariencia heterogénea y otros una homogénea. Dicho comportamiento se resume en la siguiente tabla:

Solventes que ocasionaron una apariencia:	
Heterogénea	Homogénea
Anisol	1,4-dioxano, acetofenona
Tolueno	Acetona
	Acetonitrilo
	Ciclohexanona
	N,N-dimetilformamida (DMF)

**Tabla 39.** Resultados observados al utilizar distintos solventes.  
Pacheco, A. (2021)

De estos solventes, se observó que la ATRP (Polimerización autoiniciada de Radicales por Transferencia de Átomo) únicamente se llevaba a cabo en ciclohexanona, obteniendo como producto el PMMA (Polímero de Metacrilato de Metilo). Por lo que se decidió utilizar únicamente este solvente.



**Figura 47.** Espectro UV-vis de los complejos de  $\text{CuCl}_2$ /PMDETA.

Xu, Y. et al. (2007)



### Efecto de la temperatura.

Las ATRP's autoiniciadas de MMA en presencia de  $\text{CuCl}_2$  /PMDETA se realizaron a diferentes temperaturas. Se observó que conforme aumenta la temperatura, la velocidad de polimerización se acelera, es decir, el incremento en la temperatura estimula la generación de radicales libres.

Los resultados del efecto de la temperatura en la polimerización se presentan a continuación. Nota: MWD (*Molecular Weight Distributions*) son las distribuciones de los pesos moleculares de los compuestos.

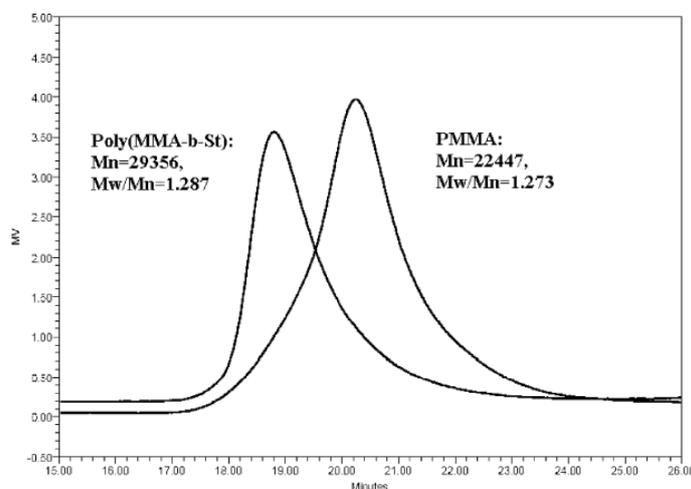
Temperatura (°C)	Observaciones y comentarios
90	Mayor incremento en la constante de reacción.
80	Menor MWD, lo que implica una polimerización muy bien controlada.
50 y 60	Reducción en la constante de reacción. MWD bajo, buen control de polimerización.
40	Tasa de polimerización muy baja, incluso no se lleva a cabo la polimerización.

**Tabla 40.** Efectos de la temperatura de polimerización.

Pacheco, A. (2021)

### Extensión de cadena.

Para confirmar que se sintetizó el polímero por medio de la ATRP autoiniciada, se llevó a cabo una reacción de extensión de cadena utilizando el polímero como macroiniciador para iniciar la ATRP de estaño en presencia de cloruro de cobre y bipyridina. Se observó que hubo un aumento en el valor del peso molecular  $M_n$  (de 22.447 al 29.356). Con esto, se confirma la extensión de cadena y, consecuentemente, la polimerización autoiniciada.



**Figura 48.** Curvas GPC del PMMA usado como iniciador y el bloque de polímero después de la precipitación en metanol.

Xu, Y. et al. (2007)



## **Conclusiones y comentarios.**

Por lo tanto, se concluye que la ATRP autoiniciada de MMA en presencia de  $\text{CuCl}_2$  /PMDETA propuesta en este estudio se llevó a cabo exitosamente, no obstante, hay algunos puntos los cuales son importantes resaltar. En primer lugar, la polimerización es altamente dependiente del disolvente y ésta sólo se logró en ciclohexanona. Asimismo, las condiciones de reacción no son del todo convincentes, pues si bien las temperaturas utilizadas no son un impedimento, los tiempos de reacción sí lo son: hubo reacciones que tomaron incluso más de 7 horas para darlas por terminadas, lo cual no resulta conveniente en la industria. Además, esta alternativa no es tan flexible como otras vistas previamente, pues no considera utilizar muchas aminas terciarias residuales.

A pesar de que el procedimiento experimental es sencillo, los métodos de caracterización son relativamente sencillos y que los reactivos que se utilizan son pocos y presentan un bajo costo y alta disponibilidad en el mercado, se presenta el problema de que algunos de los productos que se obtienen no son los deseados (debido a la gran cantidad de radicales libres) lo que implica un mayor gasto en almacenamiento de estos productos, además de que se tendría que investigar el aprovechamiento que se les puede dar a esos compuestos o el tratamiento al que deben ser sometidos; debido a esto no se cumple con los objetivos principales del presente estudio, por lo tanto se descarta la alternativa.

### **5.4. Alquil-acoplamiento en aminas terciarias como análogo de la reacción de condensación de Guerbet.**

En el presente trabajo, correspondiente a la investigación realizada por Zhou Yage, Yesid Willinton y su equipo de colaboradores, se estudia el alquil-acoplamiento en aminas terciarias. Este procedimiento es análogo a la reacción de Guerbet, que consiste en incrementar la cadena de los alcoholes y la síntesis de isómeros de alcoholes. La reacción involucra el acoplamiento de dos (o más) moléculas de alcohol por medio de la formación de un aldehído intermediario, condensación de aldol, deshidratación del producto aldólico y la hidrogenación de un aldehído alílico. La síntesis procede sobre catalizadores que cumplen una doble función, estos catalizadores contienen, por lo general, cobre o níquel metálico para la



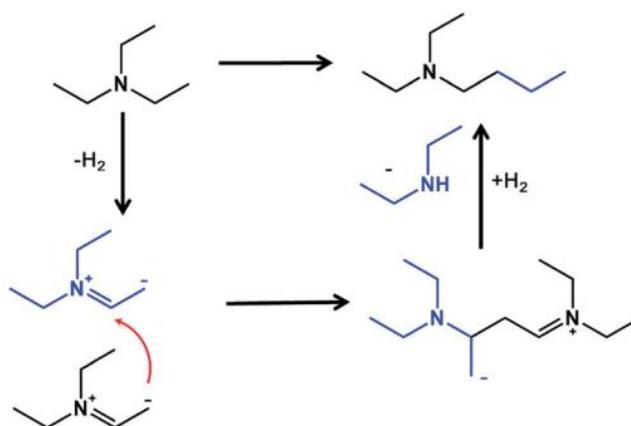
hidrogenación/deshidrogenación y sitios base como el óxido de magnesio (MgO) para la activación del enlace C-H y la reacción de acoplamiento.

La reacción de Guerbet se lleva a cabo mediante la adición de un alcohol y un alcanonato en presencia de hidróxido de potasio, los reactivos comúnmente utilizados son el alcohol bencílico y el lactato de potasio formándose ácido- $\alpha$ -hidroxi-y-fenilbutírico.

Los pasos para llevar a cabo la reacción de Guerbet son:

- 4.1. Primero, ocurre la deshidrogenación de compuestos de hidroxilo a compuestos de carbonilo.
- 4.2. Se lleva a cabo la reacción de condensación aldólica entre los compuestos carbonílicos, seguido de la eliminación de agua.
- 4.3. Se continúa con la hidrogenación de la cetona insaturada ( $\alpha,\beta$ -cetona). Los compuestos de hidroxilo originales actúan como donantes de hidrógeno, de esta manera se inicia una reacción en cadena.
- 4.4. Por último, se lleva a cabo la desproporción de aldehído a alcohol y ácido en presencia de hidróxido de potasio, de esta manera se rompe la reacción en cadena.

En el estudio realizado, se utilizó trietilamina (TEA) como modelo para la reacción con etanol en la reacción de Guerbet. La reacción se llevó a cabo con diferentes catalizadores, soportados en alúmina o carbono acompañado de metales nobles (Paladio, Platino, Rutenio, Rodio o Níquel), y a distintas condiciones de reacción (30 bar de  $N_2$  y a un rango de temperaturas de 150-250 °C).



**Figura 49.** Esquema del mecanismo de reacción de la TEA.

Zhou, Y. et al. (2018)



La identificación de los productos se llevó a cabo por medio de caracterización por GC-MS y espectroscopía NMR.

Los principales productos, en fase líquida, obtenidos en la reacción de condensación fueron aminas terciarias: butildietilamina, dibutiletilamina, y hexildietilamina, mientras que los principales productos para la reacción de desalquilación fueron aminas secundarias: dietilamina, etilamina y butiletilamina.

Se observó que la actividad catalítica en la transformación de trietilamina en una atmósfera inerte depende del tipo de metal, dispersión y soporte que se utilice. La actividad es mayor cuando el soporte es de carbono a comparación de la alúmina. El comportamiento catalítico se encuentra directamente relacionado con la actividad de los metales en las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación, es por eso que se conoce que el platino, paladio y níquel presentan una alta actividad de hidrogenación catalítica a comparación del rodio y el rutenio, los cuales son buenos para reacciones de hidrogenólisis. Esto es debido a que la "aminación" de aldehídos o alcoholes sobre platino y paladio producen síntesis de aminas secundarias y terciarias mientras que utilizando catalizadores de rodio y rutenio la síntesis es selectiva y se producen aminas primarias.

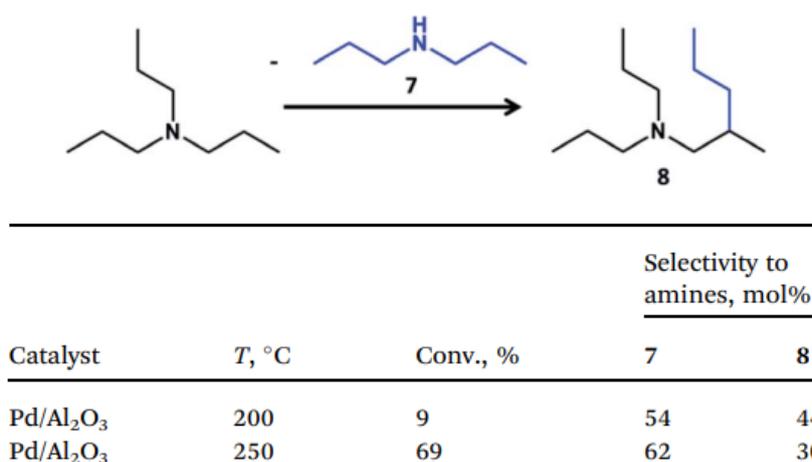
Otro parámetro clave es la temperatura, ya que a 150°C la conversión de trietilamina es muy pequeña, pero al incrementar la temperatura a 200 y 250°C la conversión aumentó a 47 y 88%, respectivamente. También se observó que al aumentar la temperatura los productos que se obtienen son más pesados, como es el caso de la dibutiletilamina y la hexildietilamina. La actividad de deshidrogenación del catalizador puede ser controlada por medio de la presión dentro del reactor, si se incrementa la presión dirige a la reacción a una supresión de actividad de deshidrogenación, pero resulta en una alta selectividad de la butildietilamina y dietilamina.

Se observó que con la reacción de Guerbet, se obtienen alcoholes lineales cuando se hace la transformación de etanol, mientras que los alcoholes de cadena larga se encuentran presentes en la condensación formándose alcoholes isomerizados debido a que la activación se presenta con mayor facilidad en el enlace C-H de los grupos -CH<sub>2</sub>-. Para verificar que este hecho se lleva a cabo, se realizó una experimentación con N-tripropilamina (TPA) y catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El producto que se obtuvo fue



una amina terciaria isomerizada: 2-metil-N,N,dipropilpentano-1-amina incluyendo trazas de hexildipropilamina.

Durante esta experimentación, se observó que la actividad de la transformación de la TPA fue lenta comparada con la trietilamina (TEA), probablemente debido a las restricciones estéricas en la reacción de condensación de grupos alquilo. Asimismo, la estabilidad que presentó la TPA hacia la descomposición a 250°C fue menor a comparación de la TEA, lo que permitió la formación de hidrocarburos como el propano y hexano.



**Figura 50.** Resultados de la transformación catalítica de la TPA sobre Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Zhou, Y. et al. (2018)

Una de las principales desventajas que presenta esta ruta de síntesis de aminas terciarias es que, a una alta conversión la reacción no procede en la dirección del incremento de una cadena de alquilo. Una posible solución que se presenta para este problema es la transformación de aminas terciarias que contengan solamente un grupo activo para la reacción de acoplamiento.

Durante el análisis de la cinética de la reacción, utilizando la espectrofotometría FTIR, se observó la formación de compuestos intermediarios a partir de la trietilamina (como es el caso de la diamina) debido a que se presentó una presencia débil de protones desplazados hacia abajo debido a una mayor densidad electrónica en los grupos -CH<sub>2</sub>- y señales de carbono desplazado debido a la presencia de carbono terciario. El análisis GC-MS mostró un pico adicional a un tiempo de retención alto, lo que de acuerdo con el espectro MS, puede asignarse al compuesto de diamina.



Por lo general, la reacción de Guerbet necesita, además del metal, un ácido o sitios base para la condensación de aldehídos por activación del enlace C-H. En el caso de la condensación de aminas terciarias proceden incluso sobre soporte de carbono, lo que significa que probablemente se puede proceder directamente sobre la superficie metálica. La interacción de las especies de enamina con la superficie del metal a través del enlace Pd-N podrían desplazar el equilibrio a la formación de imina y promover la reacción de acoplamiento.

Gracias a esta metodología, se comprobó que las aminas terciarias en presencia de catalizadores de Paladio y Platino pueden transferir grupos alquilo mediante acoplamiento carbono-carbono, C-C, formándose aminas terciarias de cadena larga y aminas secundarias con rendimientos bastante buenos.

El mecanismo propuesto basado en los resultados FTIR es similar a la reacción de condensación de Guerbet, que implica la subsecuente deshidrogenación seguido del ataque al átomo de  $\alpha$ -carbono por medio de carbanión con eliminación de una amina secundaria.

### **Conclusiones y comentarios.**

Es importante mencionar que, dependiendo de la estructura molecular de la amina inicial, se obtienen diferentes productos. En los estudios, se proponen mecanismos que requieren catalizadores metálicos, como es el caso del Paladio o el Platino, lo cual eleva mucho los costos de reactivos y esto puede ser un impedimento importante al momento de llevar esta metodología a nivel industrial. Asimismo, las condiciones de operación y las sustancias utilizadas presentan un riesgo potencial para la salud, (mantener una presión de 30 bar y variar la temperatura en rangos superiores a los 100 °C) además de que son costosas, a consecuencia de esto se observó que los estudios planteados en este trabajo no cumplen con la viabilidad técnica y económica esperada. No obstante, los productos obtenidos se pueden utilizar en una amplia gama de aplicaciones químicas por lo que su comercialización sería sencilla. Un ejemplo de lo antes mencionado sería utilizar dichos productos como catalizadores para la producción de espumas y plásticos.



## **Conclusiones y comentarios de los estudios bibliográficos.**

Con esto se concluye el análisis de los estudios, investigaciones y experimentaciones acerca del aprovechamiento de las triaquilaminas residuales de interés.

Cada uno de los trabajos mostrados presenta sus ventajas, algunas muy buenas - como lo serían altos porcentajes de conversión, o recuperaciones altas-; por otro lado, presentan desventajas considerables para no proceder a la práctica, como es el caso de condiciones de operación extremas, o la necesidad de utilizar reactivos muy costosos. Se observó que varias rutas de síntesis requieren de procedimientos experimentales más complejos que otros, ya que algunos necesitaban de tratamientos adicionales para obtener los productos requeridos, es por esta razón que no todos los estudios presentan la viabilidad técnica esperada para que puedan ser llevados a escala industrial.

Cada una de las propuestas planteadas por los autores de sus respectivos trabajos, abre la posibilidad a un sinfín de futuras experimentaciones y desarrollo de estudios que sean enriquecidos por estos resultados; igualmente traza el camino para estudiar nuevas rutas de síntesis. Es decir, todo el esfuerzo, compromiso y recursos invertidos en las aportaciones teóricas y experimentales recopiladas en este trabajo, presentan un gran potencial para ser estudiadas y desarrolladas por separado en otros estudios, dándoles un enfoque diferente al abordado en este trabajo.

Como objetivo del presente trabajo, se debe tomar una decisión final para el tratamiento de los residuos triaquilamínicos. Es a partir de aquí cuando comienza la aportación de los autores de este trabajo de tesis al proyecto realizado en los últimos tres años.

Como se discutió anteriormente, al utilizar la Metildietilamina y la Tripropilamina como reactivos en distintas rutas de síntesis, no se obtienen porcentajes de conversión aceptables, algunas condiciones de reacción sobrepasan los límites aceptables, en ciertos casos se siguen produciendo compuestos secundarios, en algunos procedimientos experimentales los reactivos o materiales implican costos elevados, es por esto que, seleccionar estas alternativas como decisión final, no es conveniente, ya que no se obtienen los resultados esperados y los objetivos de este estudio no se cumplen.



Por otro lado, utilizar las aminas como catalizadores en la producción de espumas de poliuretano, resultó ser una muy buena opción, debido a que las aminas residuales se utilizan directamente como catalizadores, de manera que los productos obtenidos son espumas de poliuretano de buena calidad, a pesar de que en la experimentación se utiliza una gran cantidad de reactivos (lo que implicaría un costo extra) se obtienen productos que presentan un alto valor comercial en el mercado, además de que presentan una gran gama de aplicaciones. De manera que la mezcla amínica se aprovecha en su totalidad, la generación de residuos es menor, promoviendo el cuidado ambiental. Otra ventaja que se presenta, es que la compañía PETRAMIN S.A. de C.V. se evitaría el gasto extra en el tratamiento de los residuos, evitando también gastos de almacenamiento y transporte. Es por eso que, se eligió el estudio de utilización de las aminas residuales como catalizadores para la producción de espumas como la mejor opción de valorización de trialquilaminas, por las ventajas que presenta y porque cumple con los objetivos del presente estudio.

El trabajo realizado por Judit Rubi sobre investigación e innovación aplicado a nuevas tecnologías orientadas a la ciencia de polímeros, energéticos, materiales y catalizadores; se considera como una propuesta potencial para la valorización de las aminas terciarias, debido a que los productos obtenidos pueden ser de gran importancia en el área de la medicina y la tecnología. El procedimiento experimental cumple con la viabilidad técnica ya que los materiales y equipos utilizados son relativamente pocos y las condiciones de reacción pueden ser igualadas a escala industrial, en cuanto a la parte ambiental se cumple la generación de menos residuos tóxicos, por otro lado, si se toman en cuenta los costos de los reactivos, se notará que algunos de ellos son bastante costosos, debido a esto se optó por dar a elegir a la empresa si esta alternativa le conviene o no. Esta alternativa se consideró como una de las mejores opciones debido a que los productos obtenidos presentan un gran potencial en el área de investigación y desarrollo, pero por cuestiones de viabilidad económica se da a elegir a la empresa si se desea utilizar este trabajo como parte de las opciones de valorización de trialquilaminas residuales.

Se determinó que la Metildipropilamina y la Tripropilamina tendrían que separarse de la mezcla amínica, en este caso se optó por llevar a cabo destilaciones sencillas en columnas de destilación y a condiciones de operación aceptables.



La idea inicial para trabajar en estas destilaciones, fue utilizar el simulador de procesos (Aspen Plus), para llevar a cabo esto, se solicitó la licencia que la compañía Aspen One otorga a los estudiantes de la Facultad de Química de la UNAM para fines académicos. Dado que se validó la licencia para los sustentantes de la presente tesis, se llevaron a cabo exitosamente las simulaciones en Aspen Plus añadiendo al trabajo las mismas simulaciones en el programa Python, únicamente para comparar los resultados que arrojan ambos programas y para facilitar el formato de texto de algunas tablas y ecuaciones que se presentan en el siguiente estudio.

La decisión de trabajar las destilaciones utilizando el programa Python, es debido a que es un software de programación de licencia libre, con compendios digitales de acceso al público en general y cuyo lenguaje de programación no representa una alta complejidad, lo cual facilita tanto la elaboración de tareas, como su interpretación. Asimismo, es una herramienta que se encuentra en constante evolución, por lo que, continuamente obtiene mejoras y modificaciones para ampliar las colecciones de simulaciones y análisis. Es decir, es un software amigable con los programadores de todos los niveles (básico, intermedio y expertos), ya que se puede utilizar de manera sencilla y relativamente intuitiva, obteniendo resultados eficientes.

## **6. Programación y simulaciones en Python.**

El principal objetivo de esta sección es llevar a cabo el mejor modelado, o la mejor simulación del proceso de destilación, con la finalidad de obtener una mayor rentabilidad gracias a los productos que se obtengan por separado, reducir al mínimo el consumo de materiales y energéticos, evitar al máximo los daños a la salud y condiciones del proceso peligrosas, minimizar el impacto ambiental y reducir los costos de operación.

En esta sección, se describe el procedimiento que se llevó a cabo para simular los procesos de destilación correspondientes a 3 corridas diferentes, en las cuales varía la composición de alimentación de la Metildipropilamina y de la Tripropilamina. Se dan a conocer las ecuaciones, los cálculos y las consideraciones que se tomaron para llegar a la mejor propuesta del proceso de destilación.



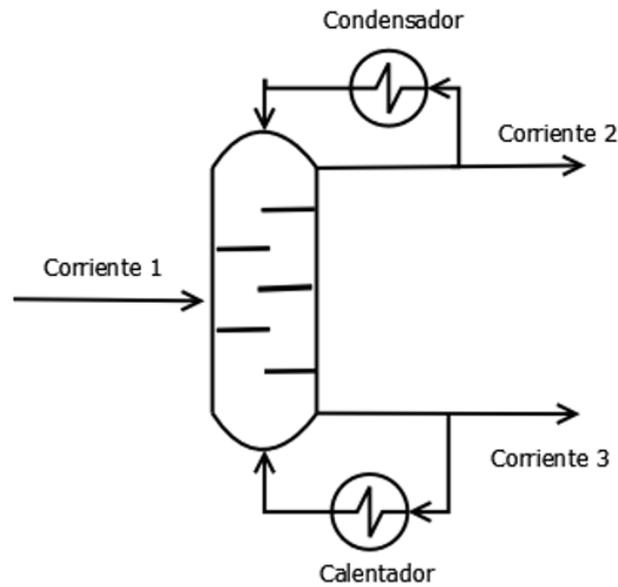
Para llevar a cabo el análisis y el modelado del proceso se tomó en cuenta la *jerarquía de Douglas* en donde se decidirá si el proceso estudiado será batch o continuo, se definirá la estructura de entrada y salida, se decidirá si es necesaria una estructura de recirculación y las consideraciones de las torres de destilación, definir la composición de los líquidos recuperados y la red de intercambio de calor.

Con base en esta *jerarquía de Douglas* se hicieron las siguientes consideraciones:

1. Se llevará a cabo un sistema de *flujo continuo*, debido a que de esta manera es más sencillo escalar a nivel industrial (lo cual cumple uno de los objetivos del presente proyecto). El mezclado de los componentes es uniforme, lo cual presenta una gran ventaja debido a que se obtendría una alta productividad y pureza. Este tipo de sistema reduce los costos de producción y su tiempo de arranque es largo para poder llegar al estado estacionario.
2. Se considera una estructura de entrada-salida debido a que únicamente se pretende separar los productos deseados de los no deseados, purificando las tripropilaminas de las impurezas. Se considerarán 5 corrientes de flujo de las cuales una se considera de alimentación y 4 de productos (una corriente de producto se considerará como de alimentación secundaria).
3. El sistema de separación establecido son 2 torres de destilación, en la primera torre se obtendrá la Tripropilamina purificada mientras que en la segunda torre se obtendrá la Metildipropilamina purificada. Se utilizarán condensadores por enfriamiento para obtener compuestos líquidos evitando trabajar con vapor, ya que implicaría altos costos.
4. Se utilizarán únicamente 2 condensadores y 2 calentadores distribuidos en las 2 torres de destilación para minimizar el requerimiento de servicios.

### **Primer modelado del proceso.**

Se elaboró una primera propuesta de destilación en la que se consideraba una sola torre de destilación, la que se alimentaría de una sola corriente con diferentes impurezas (mezcla amínica), y se obtendría la Tripropilamina en el fondo (Corriente 3 de la Fig. 45) y la Metildipropilamina se obtendría como destilado en el domo (Corriente 2 de la Fig. 45), el diagrama propuesto se muestra a continuación:



**Figura 51.** Sistema básico de una torre de destilación.

Se propuso este sistema debido a la poca cantidad de equipos, ya que entre menos equipos se utilicen menor será la inversión y los costos de operación (este punto se consideró importante a lo largo de todo el proyecto), sin embargo, se observó que los resultados no eran favorables ya que no se obtenían las recuperaciones requeridas y las condiciones de operación eran relativamente bajas, lo que implicaba presiones y temperaturas bajas para poder llegar a una conversión que se mantuviera alrededor de la conversión deseada, por estos motivos se decidió rediseñar el sistema, descartando esta opción.

En la siguiente imagen, se pueden observar las recuperaciones de las trialquilaminas de interés, incluso después de varios intentos por mejorar sus respectivos porcentajes:

DMPA		0.00107005	0.00239938	9.76133e-08
AC-PROP		0.00274014	0.00561213	0.000428523
DPA		0.00890045	0.0197847	0.00013989
MDPA		0.350018	0.761751	0.0186199
ESTER		0.00356018	0.0079753	6.52325e-06
2M1POH		0.00188009	0.00203922	0.00175202
DMHA		0.00729036	0.00613981	0.00821643
DPEA		0.00279014	0.00517182	0.000873162
DMPRA		0.0059703	0.000198302	0.0106161
TPA		0.60003	0.155065	0.958175
HEXAMINA		0.00375019	0.00695598	0.0011699

**Figura 52.** Concentraciones del primer modelado propuesto.



Nótese que, la TPA se logra separar porque es el componente más pesado a comparación de la MDPA, aunque el porcentaje de la Tripropilamina es bastante bueno, no se alcanza el requisito de pureza de 97-98%; por el otro lado está la Metildipropilamina, la cual, a pesar de varios intentos, no superó una concentración mayor al 76%. Este porcentaje, obviamente no fue aceptable, por lo que se concluyó que era un sistema insuficiente y se optó por proponer otro arreglo del proceso.

La inversión para los equipos del proceso en los diseños propuestos se realizó de manera preliminar, es decir, sin caer en simplicidad extrema, pero tampoco llevando a cabo un presupuesto serio, pues éste dependerá de diversas condiciones como la localización y arreglo de la planta real. Ante esto, únicamente se consideraron los costos de los equipos, en búsquedas en línea y con un tipo de cambio de 20 pesos mexicanos por dólar estadounidense, debido a que se ha mantenido constante (en promedio) ese valor durante algunos meses.

Para el caso del primer diseño propuesto, la inversión requerida se muestra a continuación:

PRIMER DISEÑO DE PROCESO			
	Precio Unitario	Cantidad	Precio Total (MXN)
Intercambiador de calor	\$ 2,300.00	1	\$ 46,000.00
Torres de destilación	\$ 40,000.00	1	\$ 800,000.00
Condensadores	\$ 8,000.00	1	\$ 160,000.00
Rehervidores	\$ 15,000.00	1	\$ 300,000.00
Válvulas mínimas	\$ 100.00	3	\$ 6,000.00
Tanque de polietileno para TPA	\$ 1,810.00	1	\$ 36,200.00
Tanque de polietileno para MDPA	\$ 880.00	2	\$ 35,200.00
Inversión de los equipos de proceso mínimos necesarios			\$ 1,383,400.00

**Figura 53.** Inversión requerida para el primer diseño.

Como se puede observar, al ser un sistema básico, la inversión no implica gran riesgo, en comparación con otras inversiones inmensas dentro de la misma industria química. Cabe resaltar que, se buscaron equipos con bajo precio, para mantener el realismo y evitar aumentar el valor de la inversión en caso de ser innecesario. De hecho, al utilizar el peso mexicano como moneda base para los cálculos de la inversión, los costos podrían subir más, dependiendo el día de consulta.



## Segundo modelado del proceso.

El segundo modelo que se propuso, implica dos torres de destilación conectadas entre sí, en la primera torre de destilación se obtendría la Tripropilamina purificada y en la segunda torre se obtendría la Metildipropilamina purificada, de esta manera, en el domo de la segunda torre (Corriente 4) fluirían los compuestos restantes y trazas de las 2 trialquilaminas de interés hacia el condensador para asegurarse de que todo el flujo que entre al mezclador se encuentre en fase líquida. Se consideró la recirculación para devolver al flujo de alimentación las trazas de los diferentes compuestos que se obtuvieran. El diagrama propuesto se muestra a continuación:

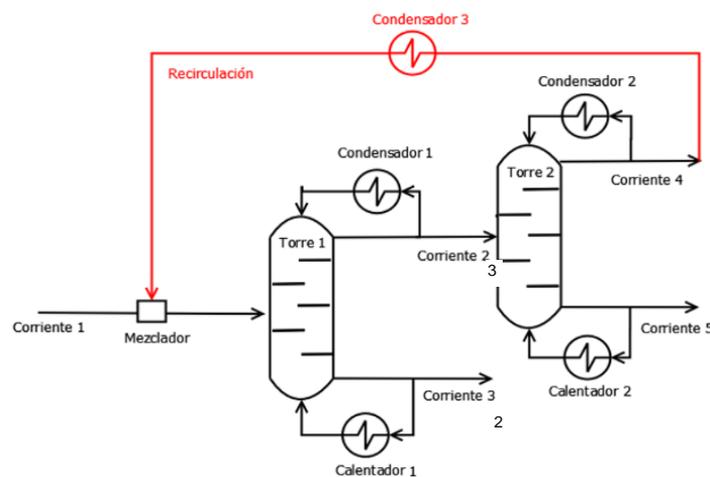


Figura 54. Sistema con dos torres de destilación y recirculación.

El problema con este diseño propuesto es que no se obtuvieron las recuperaciones deseadas de las trialquilaminas de interés, los valores eran bajos a comparación de los resultados que se esperaban. Al igual que con el primer sistema propuesto, se realizaron varias simulaciones, pero la que arrojó los resultados más altos se muestra a continuación:

DMPA		0	0	0
AC-PROP		0.00123024	0.000248189	0.00781145
DPA		0.00593942	4.61069e-06	0.0457117
MDPA		0.108624	0.0017334	0.824952
ESTER		0.00251089	8.36225e-09	0.0193376
2-MPOH		0.000816796	0.000835262	0.00069304
DMHA		0.00627218	0.00668728	0.00349039
DPEA		0.000978138	0.000536114	0.00394037
DMPROPA		0.0023193	0.00266523	1.02792e-06
TPA		0.859088	0.985876	0.00941117
HEXAMINA		0.00123024	0.00141381	2.79962e-18

Figura 55. Concentraciones del segundo sistema propuesto.



Como se puede observar, hubo una ligera mejoría en las recuperaciones de ambas trialquilaminas, incluso, para la TPA se obtuvo un porcentaje apropiado, no obstante, para el caso de la MDPA, la pureza siguió siendo menor a la requerida. Es por eso que se optó por evitar la recirculación (color rojo) en el sistema, debido a que los resultados obtenidos no mejoraron de la manera que se esperaba y porque se necesitan añadir más equipos y red de tubería al sistema, aumentando la complejidad del sistema sin haber un beneficio significativo con esta implementación. En conclusión, este segundo sistema tampoco resultó adecuado para lo requerido en este proyecto.

El costo de los equipos adicionales, así como de la tubería, dependerán del *lay-out* propio de la planta, por lo que es imposible decir un valor puntual; sin embargo, y como con el resto de diseños propuestos, se puede hacer una estimación básica de la inversión requerida de los equipos para este diseño. A continuación, se muestran dichos equipos y sus costos correspondientes. Hay que tener presente que estos valores son variables, debido a que se hizo la conversión de dólares estadounidenses a pesos mexicanos.

SEGUNDO DISEÑO DE PROCESO			
	Precio Unitario	Cantidad	Precio Total (MXN)
Intercambiador de calor	\$ 2,300.00	1	\$ 46,000.00
Mezclador para líquidos	\$ 14,000.00	1	\$ 280,000.00
Torres de destilación	\$ 40,000.00	2	\$ 1,600,000.00
Condensadores	\$ 8,000.00	3	\$ 480,000.00
Rehervidores	\$ 15,000.00	2	\$ 600,000.00
Válvulas mínimas	\$ 100.00	6	\$ 12,000.00
Tanque de polietileno para TPA	\$ 1,810.00	1	\$ 36,200.00
Tanque de polietileno para MDPA	\$ 880.00	2	\$ 35,200.00
Inversión de los equipos de proceso mínimos necesarios			\$ 3,089,400.00

**Figura 56.** Inversión requerida para el segundo diseño.

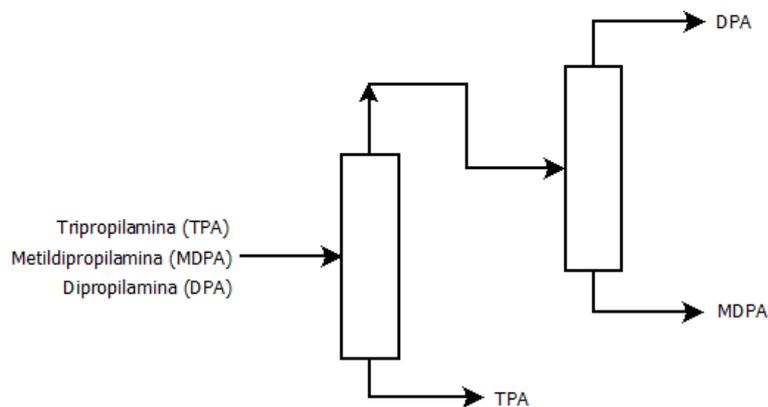
En esta segunda propuesta se observa un aumento superior al 200% con respecto a la inversión requerida para el primer diseño. Esto se debe a la implementación de una segunda columna de destilación (añadiendo el condensador y calentador correspondientes a la torre); así como a la adición de un mezclador, el cual, al asegurar una incorporación homogénea de las corrientes, aumenta significativamente el total de la inversión.



Además, hay que recordar que esta aproximación a la inversión necesaria, sigue sin considerar el costo de la tubería adicional requerida, por lo que el valor aumentaría todavía más.

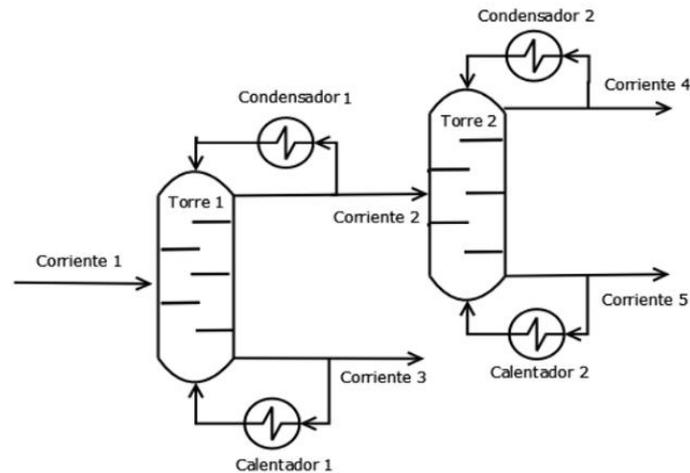
### Tercer modelado del proceso.

En el siguiente diagrama se presenta la secuencia de separación de los productos que se desean obtener. Este diagrama de secuencia de destilación indirecta representa los anteriores puntos 2 y 3 de la *Jerarquía de Douglas*, en los que se dice que, la Tripropilamina se obtendrá en el fondo de la primera columna, la Metildipropilamina se obtendrá en el fondo de la segunda columna y la Dipropilamina se obtendrá en el domo de esta misma segunda columna de destilación. De esta manera, se dice que la TPA y la MDPA son los componentes “claves pesados” debido a que se obtienen por el fondo de las torres, mientras que la DPA se considera un componente “clave ligero” debido a que éste se obtiene por el domo de la torre. NOTA: El compuesto DPA únicamente se consideró para la separación de los productos de interés (TPA y MDPA) debido a que este compuesto se encontraba en mayor cantidad en la mezcla amínica original; por lo que, su porcentaje (%) de recuperación no es relevante en este estudio.



**Figura 57.** Diagrama de destilación indirecta.

La tercera propuesta de destilación que se elaboró implica dos torres de destilación con el objetivo de que en la primera torre se obtuviera la Tripropilamina purificada y en la segunda torre se obtuviera la Metildipropilamina purificada, el diagrama planteado se muestra a continuación:



**Figura 58.** Sistema de dos torres unidas entre sí.

Con este sistema propuesto se obtuvieron los resultados esperados: las recuperaciones deseadas y condiciones de operación con las que se puede trabajar sin problemas incluso a escala industrial. En la corriente 3 se obtuvo la Tripropilamina y en la corriente 5 se obtuvo la Metildipropilamina purificadas con una alta recuperación. NOTA: Estos resultados se muestran más adelante en las tablas presentes en este apartado.

Para esta tercera propuesta, la inversión requerida es aún más elevada que las anteriores. Los valores se observan en la tabla siguiente:

TERCER DISEÑO DE PROCESO				
	Precio Unitario	Cantidad	Precio Total (MXN)	
Intercambiador de calor	\$ 2,300.00	1	\$	46,000.00
Torres de destilación	\$ 40,000.00	2	\$	1,600,000.00
Condensadores	\$ 8,000.00	2	\$	320,000.00
Rehervidores	\$ 15,000.00	2	\$	600,000.00
Válvulas mínimas	\$ 100.00	6	\$	12,000.00
Separador de productos	\$ 30,000.00	1	\$	600,000.00
Tanque de polietileno para TPA	\$ 1,810.00	1	\$	36,200.00
Tanque de polietileno para MDPA	\$ 880.00	2	\$	35,200.00
Inversión de los equipos de proceso mínimos necesarios			\$	3,249,400.00

**Figura 59.** Inversión requerida para el tercer diseño.

En general, los equipos no cambian, todo se mantiene relativamente igual, a excepción de la necesidad de implementar un separador de productos a la salida de la segunda torre de destilación. Este equipo termina por concentrar la Metildipropilamina recuperada, que es lo importante de las destilaciones: aumentar las concentraciones y, por tanto, el valor agregado de los residuos trialquilamínicos.



Por lo anterior, se consideró como aceptable la adición del separador, a pesar del aumento en la inversión.

Con base en el análisis previo, se optó por trabajar las tres simulaciones con el tercer modelado propuesto. Éste, además de ser relativamente sencillo para realizar los cálculos, fue el que arrojó los porcentajes de recuperación más altos para las aminas residuales de interés. Cada una de las tablas siguientes representa una corrida diferente en donde se muestran los flujos de alimentación de cada compuesto:

Compuesto	Alimentación	Simbología
CO <sub>2</sub>	0.000	CO2
H <sub>2</sub> O	0.125	H2O
Metanol	0.001	MEOH
Dimetilamina	0.000	DMA
Etanol	0.044	ETOH
Propanal	0.040	PROPANAL
Propilamina	0.000	PROPAMIN
1-Propanol	0.883	PROPANOL
Dimetilpropilamina	0.000	DMPA
Ácido Propanoico	0.167	AC-PROP
Dipropilamina	0.783	DPA
Metildipropilamina	10.772	MDPA
Ácido Propanoico, Propil éster	0.249	ESTER
2-metil-1-pentanol	0.081	2M1POH
Dimetilhexilamina	0.622	DMHA
Dipropiletilamina	0.172	DPEA
Dimetilpropamida	0.490	DMPRA
Tripropilamina	85.194	TPA
Hexilamina	0.375	HEXAMINA
TOTAL	99.998	

**Figura 60.** Composiciones de la Simulación 1

Compuesto	Alimentación	Simbología
CO <sub>2</sub>	0.000	CO2
H <sub>2</sub> O	0.125	H2O
Metanol	0.001	MEOH
Dimetilamina	0.000	DMA
Etanol	0.044	ETOH
Propanal	0.040	PROPANAL
Propilamina	0.000	PROPAMIN
1-Propanol	0.990	PROPANOL
Dimetilpropilamina	0.107	DMPA
Ácido Propanoico	0.274	AC-PROP
Dipropilamina	0.890	DPA
Metildipropilamina	35.000	MDPA
Ácido Propanoico, Propil éster	0.356	ESTER
2-metil-1-pentanol	0.188	2M1POH
Dimetilhexilamina	0.729	DMHA
Dipropiletilamina	0.279	DPEA
Dimetilpropamida	0.597	DMPRA
Tripropilamina	60.000	TPA
Hexilamina	0.375	HEXAMINA
TOTAL	99.998	

**Figura 61.** Composiciones de la Simulación 2

Compuesto	Alimentación	Simbología
CO <sub>2</sub>	0.000	CO2
H <sub>2</sub> O	0.125	H2O
Metanol	0.001	MEOH
Dimetilamina	0.000	DMA
Etanol	0.044	ETOH
Propanal	0.040	PROPANAL
Propilamina	0.000	PROPAMIN
1-Propanol	0.883	PROPANOL
Dimetilpropilamina	0.000	DMPA
Ácido Propanoico	0.131	AC-PROP
Dipropilamina	0.783	DPA
Metildipropilamina	69.000	MDPA
Ácido Propanoico, Propil éster	0.249	ESTER
2-metil-1-pentanol	0.081	2M1POH
Dimetilhexilamina	0.622	DMHA
Dipropiletilamina	0.172	DPEA
Dimetilpropamida	0.490	DMPRA
Tripropilamina	27.000	TPA
Hexilamina	0.375	HEXAMINA
TOTAL	99.996	

**Figura 62.** Composiciones de la Simulación 3

Por conveniencia y para facilitar la identificación de los compuestos, se propuso una simbología con la cual los nombres de los compuestos fueran más cortos. Asimismo, las tripropilaminas de interés se resaltaron en diferentes colores (DPA: verde; MDPA: azul; y TPA: magenta). Otra consideración, fue trabajar las composiciones de las aminas en la corriente de alimentación como porcentajes de pureza de los mismos. Esto se tomó en cuenta únicamente por simplicidad, ya que no se especificó -o solicitó- trabajar con ciertas unidades en particular.



Especificaciones del proceso		Unidades
Flujo de alimentación	3	t/mes (toneladas/mes)
Flujo de alimentación	10	kg/h (kilogramos/hora)
Días de trabajo por mes	20	días
Días de trabajo por año	240	días
Horas laborales por día	15	horas (h)

**Tabla 41.** Criterios de diseño del proceso.

En la tabla anterior se muestran las especificaciones que se tomaron en cuenta para la simulación del proceso de destilación. La cantidad estimada obtenida de los residuos trialquilamínicos, provenientes de la planta de producción de aminas de la empresa amiga, es de 2 a 3 toneladas mensuales. Para conservar flexibilidad operativa, se consideraron 3 toneladas al mes como la corriente de alimentación del proceso que se simuló. Como las unidades de medición no fueron las más comunes, se optó por hacer una conversión de unidades. Al realizar los cálculos de conversión, no se contemplaron todos los días con los que cuenta un mes completo, sino únicamente se dividieron esas 3 toneladas entre 20 días (considerando que un mes promedio tiene 20 días hábiles y, por lo tanto, días laborales). De esos días laborales, igualmente no se contaron todas las horas, sino que únicamente se estimaron las horas productivas en la planta. A continuación, se presenta un cálculo de conversión de unidades para facilitar la medición e interpretación de los flujos reportados en las simulaciones:

$$\underbrace{3 \left( \frac{\text{toneladas}}{\text{mes}} \right)}_{\text{Cantidad estimada producida}} * \underbrace{\left( \frac{1,000 \text{ kg}}{1 \text{ tonelada}} \right) * \left( \frac{1 \text{ mes}}{20 \text{ días laborales}} \right) * \left( \frac{1 \text{ día laboral}}{15 \text{ horas productivas}} \right)}_{\text{Factores de conversión estimados}} = \underbrace{10 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}_{\text{Cantidad estimada con unidades comunes}}$$

La siguiente tabla muestra las propiedades de cada componente. Algunos de estos valores se tomaron como referencia para llevar a cabo las simulaciones del proceso de destilación en Aspen (%peso, punto de ebullición y peso en kilogramos). Estos porcentajes de recuperación obtenidos fueron el punto decisivo para concluir si el diseño del proceso estaba correcto; es decir, si se obtenían valores de recuperación iguales (o mayores) a los aquí presentados, se decía que el diseño del proceso era el correcto.



Sustancias	% peso	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Punto de ebullición (°C)	Peso (kg)	Volumen (L)	Destilado (mL)	Masa Molecular (g/mol)
TPA	85.19	0.756	156	0.966	1.278	1277.85	143.27
MDPA	10.77	0.734	117	0.122	0.166	166.39	115.22
DPA	0.58	0.74	110.7	0.007	0.009	8.89	101.19

**Tabla 42.** Propiedades de las aminas de interés.

### Simulación 1

Con base en el tercer modelado realizado, se describe el procedimiento que se llevó a cabo para obtener las tripropilaminas deseadas. La primera columna de destilación, se alimentará con toda la corriente residual, es decir, con un flujo de 10 kg/h con las composiciones mostradas en la [Figura 54](#). En esta primera columna, se lograría separar a la Tripropilamina (TPA) del resto de compuestos, obteniendo dicha sustancia por los fondos de la columna, debido a dos principales razones:

1. Es un componente más pesado que la Metildipropilamina.
2. El punto de ebullición de la TPA es de 156 °C, mientras que el de la MDPA es de 117 °C.

El flujo proveniente del domo de la primera columna es, a su vez, el flujo de alimentación de la segunda columna de destilación, en la cual se separa la Metildipropilamina (MDPA) del resto de componentes.

El diagrama de flujo del proceso propuesto se presenta a continuación:

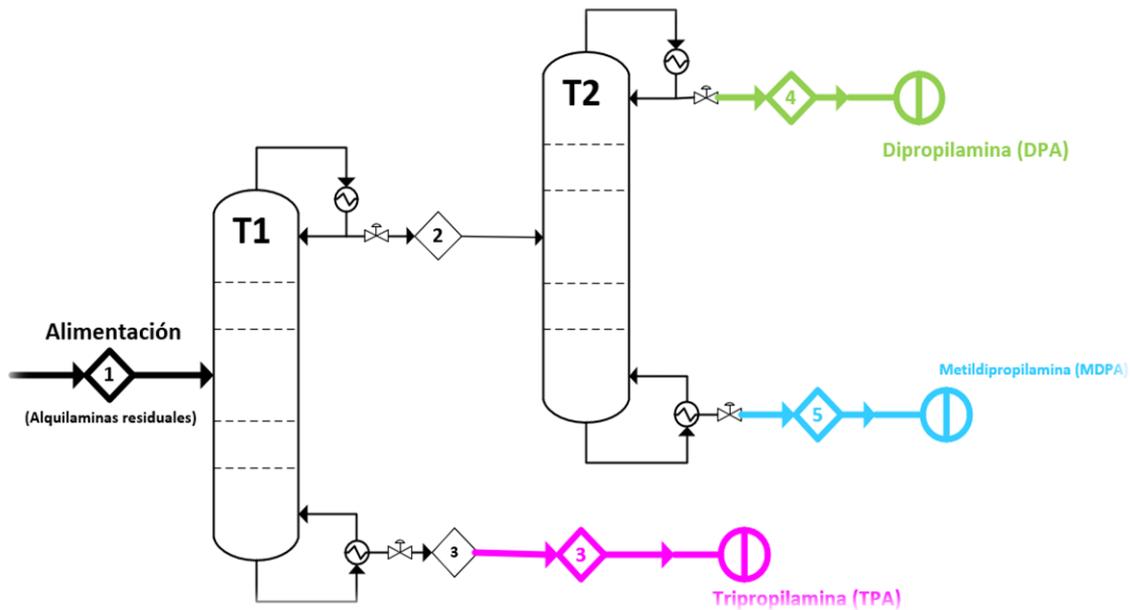


Figura 63. Diagrama de Flujo de Proceso de la Simulación 1.

En la primera columna de destilación se consideró como componente clave pesado evidentemente la Tripropilamina (TPA) y como componente clave ligero la Metildipropilamina (MDPA). Asimismo, como se mencionó anteriormente, la Dipropilamina (DPA) no representa un alto interés comercial, por lo que únicamente se utilizó como componente clave ligero para el cálculo de la segunda columna y así poder obtener un mejor porcentaje de recuperación de la Metildipropilamina (MDPA). Una vez planteado el sistema, lo siguiente a presentar son las ecuaciones y relaciones que se utilizaron para obtener los resultados de esta primera simulación.

Las ecuaciones del balance de materia de la primera columna son la siguientes:

$$F = B + D$$
$$Fx_1 = Bx_3 + Dx_2$$
$$Fx_1 = (F - D)x_3 + Dx_2$$
$$Fx_1 - Fx_3 = D(x_2 - x_3)$$
$$\frac{Fx_1 - Fx_3}{x_2 - x_3} = D$$
$$R = L/D$$

F: Flujo de Alimentación (Corriente 1)

D: Flujo del Destilado (Corriente 2)

B: Flujo de los Fondos (Corriente 3)

$X_i$ : Composición de cada corriente.

R: Reflujo

L: Líquido devuelto a la columna

D: Líquido Destilado



Estas ecuaciones se ingresaron en Python para simular el balance de materia para la Tripropilamina. Utilizando las expresiones anteriormente planteadas, se obtuvieron los siguientes resultados:

$$F = 10.0000 \text{ kg/h}$$

$$D = 1.2722 \text{ kg/h}$$

$$B = 8.7278 \text{ kg/h}$$

(Alimentación de la Columna 1) (Corriente 2, MDPA y demás) (Corriente 3, **TPA Recuperada**)

Cuando fueron calculados los flujos y las composiciones de la primera columna de destilación, se procedió a trabajar con los datos correspondientes a la segunda columna. Para lograrlo, se utilizaron las siguientes ecuaciones de balance de materia:

$$F = B + D$$

$$Fx_2 = Bx_5 + Dx_4$$

$$Fx_2 = Bx_5 + (F - B)x_4$$

$$Fx_2 = Bx_5 + Fx_4 - Bx_4$$

$$Fx_2 - Fx_4 = B(x_5 - x_4)$$

$$\frac{Fx_2 - Fx_4}{x_5 - x_4} = B$$

$$R = L/D$$

F: Flujo de Alimentación (Corriente 2)

D: Flujo del Destilado (Corriente 4)

B: Flujo de los Fondos (Corriente 5)

$x_i$ : Composición de cada corriente.

R: Reflujo

L: Líquido devuelto a la columna

D: Líquido Destilado

Con estas expresiones, se pudieron calcular los flujos de la Metildipropilamina y la Dipropilamina. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

$$F = 1.2722 \text{ kg/h}$$

$$D = 0.3097 \text{ kg/h}$$

$$B = 0.9625 \text{ kg/h}$$

(Alimentación de la Columna 2) (Corriente 4, **DPA Recuperada**) (Corriente 5, **MDPA Recuperada**)

Con estos valores, es posible obtener otro criterio de diseño importante, como lo es el cálculo de número mínimo de platos para las torres de destilación. Para ello, es necesario utilizar las siguientes expresiones en cada una de las columnas:

$$N_{\text{mín}} = \frac{\ln\left(\frac{Dx_D \cdot Bx'_B}{Dx'_D \cdot Bx_B}\right)}{\ln(\alpha)}$$

$N_{\text{mín}}$ : Número mínimo de platos necesarios

D: Flujo del Destilado para cada columna

B: Flujo de los Fondos para cada columna



$$\alpha_{iR} = \frac{k_{MDPA}}{k_{TPA}}$$

$$k_i = \frac{y_i}{x_i}$$

$X_i$ : Composición del componente ligero.

$X'_i$ : Composición del componente pesado.

$\alpha$ : Volatilidad adyacente

$k_i$ : Volatilidad de cada componente

$y_i$ : Fracción (vapor) de cada componente

$x_i$ : Fracción (líquida) de cada componente

*Ecuaciones para el diseño de un sistema multicomponente. Henley,  
E. J., Seader, J. D. (2000)*

Por lo tanto, al sustituir los valores correspondientes en estas expresiones, se obtiene que las torres de destilación para la primera simulación requieren como mínimo 40 y 50 platos respectivamente. Es decir, la primera columna necesita contar con 40 platos internos para lograr la separación exitosa de la TPA, mientras que la segunda columna es un poco más alta, pues necesita 10 platos adicionales a la primera para lograr la separación solicitada de la MDPA. Es necesario resaltar que con esta cantidad de platos las separaciones resultaron exitosas, por lo que aumentar el número de etapas, buscando incrementar la recuperación resulta innecesario. De hecho, al realizar los cálculos con un mayor número de etapas, la recuperación no se vio favorecida.

Como se puede observar, este sistema propuesto es lo más básico posible, incluso no cuenta con equipos modificadores de presión como bombas o compresores. Tampoco son necesarios intercambiadores de calor en el proceso, todo con el fin de facilitar la operación lo más posible, al igual que reducir lo más posible los costos de la misma. La ventaja de utilizar este sistema es, una reducción en los costos de operación enorme en comparación con las metodologías planteadas anteriormente, pues los equipos necesarios para llevar a cabo las destilaciones, se encuentran disponibles en la planta de producción y podrían asignarse para llevar a cabo las destilaciones de los residuos trialquilamínicos presentes en este estudio, por lo que realmente no es necesario gastar en una inversión extra para el proceso, pues ya se cuenta con lo necesario para lograrlo (destilaciones a nivel laboratorio). Ahora bien,



si se desea escalar este escenario a la práctica real e industrial, sí será necesario llevar a cabo la inversión planteada en la **Figura 46**. Esto con la finalidad de poder realizar las destilaciones de manera controlada y continua. De hecho, al hacer somero análisis sobre la rentabilidad de esta alternativa, se obtiene el siguiente resultado:

SIMULACIÓN 1	
Kg TPA / h	8.7278
Kg MDPA / h	0.9625
\$ TPA / año	\$ 47,758,521.60
\$ MDPA / año	\$ 37,422,000.00
\$ productos / año	\$ 85,180,521.60
Rentabilidad	\$ 81,331,121.60

**Figura 64.** Rentabilidad de la Simulación 1.

El valor de rentabilidad se calculó de la siguiente manera:

1. Primero se investigó en el mercado el costo por kilogramo de la TPA y de la MDPA.
2. Se hizo el cálculo del costo por año con base en las especificaciones del presente proceso y los 2 costos se sumaron.
3. Se obtuvieron los costos de los equipos involucrados en el proceso y se realizó la suma de estos valores.

$$\left(8.7278 \frac{Kg_{TPA}}{h}\right) \left(15 \frac{h}{día}\right) \left(240 \frac{días}{año}\right) \left(1,520 \frac{\$_{TPA}}{Kg_{TPA}}\right) = 47,758,521.60 \frac{\$_{TPA}}{año}$$

*Cálculo para la Tripropilamina.*

$$\left(0.9625 \frac{Kg_{MDPA}}{h}\right) \left(15 \frac{h}{día}\right) \left(240 \frac{días}{año}\right) \left(10,800 \frac{\$_{MDPA}}{kg_{MDPA}}\right) = 37,422,000.00 \frac{\$_{MDPA}}{año}$$

*Cálculo para la Metildipropilamina.*

$$\left(\frac{TPA}{año}\right) + \left(\frac{MDPA}{año}\right) = \text{Valor de las Aminas} = VA$$

$$\text{Suma de Costos de los Equipos} = CE$$

$$VA - CE = \text{Ganancia}$$



4. Finalmente, se hizo una resta. Al costo (pesos) por año de la MDPA y TPA se le restó el valor de todos los equipos, obteniendo así la “ganancia”. NOTA: La ganancia, o rentabilidad, se pone entre comillas debido a que sólo se consideraron los costos de los equipos, falta añadir los costos de operación, almacenamiento y del refrigerante utilizado, que en este caso es el agua. Cabe resaltar que los siguientes estudios de rentabilidad se calcularon de la misma manera.

Como se observa en esta evaluación, el proceso a nivel industrial no sólo es viable técnicamente, sino que se obtiene una ganancia sin ningún problema, pues al año de la operación, ya habría un balance financiero positivo (únicamente considerando los costos de los equipos, sin considerar gastos de servicios y otros insumos).

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos para las cinco corrientes presentes en esta primera simulación; se muestran los flujos (másicos y molares), así como las composiciones (másicas y molares), junto con las condiciones de operación para cada uno de los flujos en el proceso.

UNIDADES		CORRIENTE 1	CORRIENTE 2	CORRIENTE 3	CORRIENTE 4	CORRIENTE 5
TEMPERATURA	°C	40	91.485	155.530	88.152	129.888
PRESIÓN	atm	1	1	1	1.5	1.5
FLUJOS MÁSICOS						
DPA	kg/h	0.078	0.078	0.000	0.310	0.001
MDPA	kg/h	1.077	1.272	0.018	0.099	0.962
TPA	kg/h	8.728	0.000	8.728	0.000	0.000
FRACCIONES MASA						
DPA		0.008	0.061	0.000	0.248	0.001
MDPA		0.107	0.833	0.002	0.319	0.998
TPA		0.872	0.000	0.976	0.000	0.000
FLUJOS MOLARES						
DPA	lbmol/h	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000
MDPA	lbmol/h	0.021	0.020	0.000	0.001	0.018
TPA	lbmol/h	0.131	0.000	0.131	0.000	0.000
FRACCIONES MOLARES						
DPA		0.010	0.062	0.000	0.181	0.001
MDPA		0.127	0.733	0.002	0.204	0.998
TPA		0.806	0.000	0.971	0.000	0.000

**Tabla 43.** Resultados de las corrientes de la Simulación 1.



A continuación, se presentan los resultados correspondientes del modelado de las dos columnas de destilación de la primera simulación en Python:

	TORRE DE DESTILACIÓN 1 (T1)	TORRE DE DESTILACIÓN 2 (T2)
NÚMERO DE ETAPAS	40	50
RELACIÓN DE REFLUJO	9.5	14.42
RELACIÓN DE DESTILADO/ALIMENTACIÓN	0.17	0.33
ETAPA DE ALIMENTACIÓN	15	27
TRIALQUILAMINA DE INTERÉS	Tripopilamina (TPA)	Metildipopilamina (MDPA)
COMPOSICIÓN EN LA ALIMENTACIÓN	0.8719 (87.19%)	0.1077 (10.77%)
COMPOSICIÓN DESPUÉS DE LA DESTILACIÓN	0.9760 (97.60%)	0.9982 (99.82%)

**Tabla 44.** Resultados para el diseño de las destilaciones de la Simulación 1.

Como se puede observar en esta tabla, la primera simulación, no solamente fue exitosa, sino que también arrojó resultados interesantes para poder llevar a cabo esta alternativa de aprovechamiento de las trialquilaminas residuales por medio de destilaciones.

En primer lugar, se obtuvieron columnas de dimensiones normales, pues no son torres pequeñas, pero tampoco se consideraron equipos de gran tamaño. Igualmente, las condiciones de operación de las mismas son aceptables, pues trabajar con esos reflujos es válido si la prioridad de esta simulación es obtener los mayores porcentajes de pureza posibles.

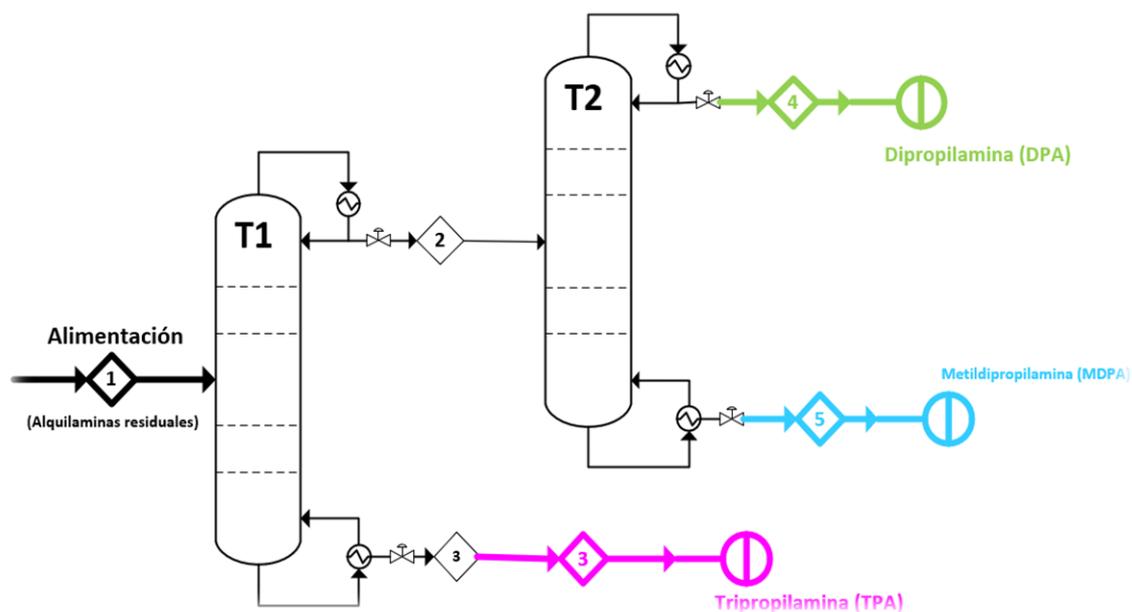
Por último, el criterio principal y decisivo de este apartado fue recuperar la mayor cantidad de Tripopilamina y Metildipopilamina. Como se puede observar, este punto se consiguió con porcentajes mayores a los solicitados. Se les comentó a los estudiantes que se buscaba una recuperación del 97 al 98% y en este caso, esos porcentajes se alcanzaron en la primera columna, obteniendo una pureza de la TPA del 97.60% y se superaron en la segunda torre, con un alto porcentaje de pureza del 99.82%. Es por esta razón que se concluye que la primera simulación se llevó a cabo de manera exitosa en todos los sentidos.



## Simulación 2

Para realizar la simulación en Python de la segunda corrida, se utilizó como base el sistema de destilación, el cual consta de una alimentación de 10 kg/h y únicamente dos columnas de destilación. Es decir, se repitió el esquema y las condiciones de alimentación de la primera simulación, sin embargo, se modificaron las composiciones en la corriente 1. Estas nuevas composiciones, corresponden a las que se muestran en la [Figura 55](#).

El diagrama de flujo del proceso propuesto se presenta a continuación:



**Figura 65.** Diagrama de Flujo de Procesos de la Simulación 2.

Al igual que en la primera simulación, se planteó la separación de las trialquilaminas residuales de interés en dos etapas. La primera etapa corresponde a la Torre de destilación 1 (T1), en donde se alimenta una corriente a 10 kg/h, la cual contiene una mezcla de sustancias residuales, entre ellas la Tripropilamina (TPA) y la Metildipropilamina (MDPA). En este equipo se logra la separación de la TPA del resto, obteniendo la mayor parte de ésta en los fondos (corriente 3), mientras que la corriente compuesta de MDPA y trazas de otros compuestos se recupera por el domo (Corriente 2). Este flujo (Corriente 2) se introduce a una segunda torre de destilación (T2). En esta, al igual que en la simulación anterior, se logra la separación de la MDPA, obteniéndola en mayor concentración en los fondos de la torre (Corriente 5),



mientras que en el domo se obtiene el remanente de los otros compuestos (Corriente 4).

La separación de las especies, fue del mismo modo que en la Simulación 1. Es decir, en la primera columna de destilación se identificó como componente clave ligero a la MDPA y como componente clave pesado a la TPA. De la misma manera se realizó el análisis en la segunda columna, donde el componente clave ligero fue la Dipropilamina (DPA) y ahora el componente clave pesado fue la MDPA. Esta asignación de roles para las trialquilaminas se decidió así porque fue como se obtuvieron mejores porcentajes de recuperación y mayor pureza de las aminas residuales a la salida de sus correspondientes corrientes.

Para realizar los cálculos en esta simulación se utilizaron las mismas ecuaciones y relaciones descritas en la simulación anterior. Lo único que hay que aclarar es que se utilizaron las composiciones correspondientes a la presente corrida, al igual que se modificó la relación de reflujo para este segundo escenario, con el fin de obtener mejores resultados y, por lo tanto, mayores porcentajes de pureza a la salida de las aminas residuales de interés.

Con las ecuaciones y relaciones mencionadas anteriormente, se procedió a realizar los cálculos para los flujos de la primera columna de destilación, los cuales arrojaron los siguientes resultados:

$F = 10.0000 \text{ kg/h}$                        $D = 3.8131 \text{ kg/h}$                        $B = 6.1869 \text{ kg/h}$   
(Alimentación de la Columna 1)    (Corriente 2, MDPA y demás)    (Corriente 3, **TPA Recuperada**)

Posteriormente, con estos valores, se pudo proceder en Python a calcular los flujos en la segunda columna de destilación. Los resultados se presentan a continuación:

$F = 3.8131 \text{ kg/h}$                        $D = 0.5973 \text{ kg/h}$                        $B = 3.2159 \text{ kg/h}$   
(Alimentación de la Columna 2)    (Corriente 4, **DPA Recuperada**)    (Corriente 5, **MDPA Recuperada**)

En el caso de llevar a la práctica esta alternativa, sería necesario llevar a cabo la inversión planteada en la **Figura 48**. Esto con la finalidad de poder realizar las destilaciones a nivel industrial y aplicar esta simulación al proceso. Al hacer un rápido



análisis sobre la rentabilidad de esta segunda opción, se obtiene el siguiente resultado:

SIMULACIÓN 2	
Kg TPA / h	6.1869
Kg MDPa / h	3.2159
\$ TPA / año	\$ 33,854,716.80
\$ MDPa / año	\$ 125,034,192.00
\$ productos / año	\$ 158,888,908.80
Rentabilidad	\$ 155,039,508.80

**Figura 66.** Rentabilidad de la Simulación 2

Como se observa en esta evaluación, esta segunda alternativa es casi el doble más rentable que la primera simulación, aun cuando el sistema se torna un poco más complejo. Así, la recuperación de la inversión también ocurriría en el primer año.

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos para las cinco corrientes presentes en esta primera simulación, se muestran los flujos (másicos y molares), así como las composiciones (másicas y molares), junto con las condiciones de operación para cada una de los flujos en el proceso.

	UNIDADES	CORRIENTE 1	CORRIENTE 2	CORRIENTE 3	CORRIENTE 4	CORRIENTE 5
TEMPERATURA	°C	40	104.420	155.774	88.097	124.830
PRESIÓN	atm	1	1	1	1.3	1.3
FLUJOS MÁSICOS						
DPA	kg/h	0.089	0.089	0.000	0.597	0.024
MDPA	kg/h	3.500	3.813	0.011	0.366	3.813
TPA	kg/h	6.187	0.000	6.187	0.000	0.003
FRACCIONES MASA						
DPA		0.009	0.023	0.000	0.109	0.007
MDPA		0.350	0.915	0.002	0.612	0.971
TPA		0.618	0.000	0.970	0.000	0.001
FLUJOS MOLARES						
DPA	lbmol/h	0.002	0.001	0.000	0.001	0.000
MDPA	lbmol/h	0.067	0.067	0.000	0.007	0.060
TPA	lbmol/h	0.092	0.000	0.092	0.000	0.000
FRACCIONES MOLARES						
DPA		0.011	0.025	0.000	0.095	0.008
MDPA		0.388	0.869	0.002	0.467	0.967
TPA		0.535	0.000	0.963	0.000	0.000

**Tabla 45.** Resultados de las corrientes de la Simulación 2.



Tal como se hizo en la primera simulación, el siguiente paso en esta etapa fue calcular el número mínimo de platos para cada una de las torres de destilación. Las ecuaciones utilizadas, pertenecientes al método de McCabe–Thiele, ya fueron descritas en la Simulación 1, por lo que únicamente se muestran a continuación los resultados obtenidos:

	TORRE DE DESTILACIÓN 1 (T1)	TORRE DE DESTILACIÓN 2 (T2)
NÚMERO DE ETAPAS	20	40
RELACIÓN DE REFLUJO	5	10
RELACIÓN DE DESTILADO/ALIMENTACIÓN	0.44	0.19
ETAPA DE ALIMENTACIÓN	15	22
TRIALQUILAMINA DE INTERÉS	Tripropilamina (TPA)	Metildipropilamina (MDPA)
COMPOSICIÓN EN LA ALIMENTACIÓN	0.6180 (61%)	0.3500 (35%)
COMPOSICIÓN DESPUÉS DE LA DESTILACIÓN	0.9700 (97%)	0.9710 (97.10%)

**Tabla 46.** Resultados para el diseño de las destilaciones de la Simulación 2.

Como se puede observar en la **Tabla 46**, nuevamente se obtienen torres de destilación de dimensiones aceptables y realistas. La primera, compuesta de sólo 20 platos de destilación puede parecer pequeña con respecto a la segunda, que consta de 40 platos, no obstante, cumple con su tarea y permite una buena separación de la Tripropilamina (TPA) del resto de los compuestos presentes en la corriente de alimentación.

En la alimentación (Corriente 1) la TPA presenta una concentración del 61% pero gracias a la separación lograda en la primera torre de destilación (T1), se obtiene una pureza del 97% en el fondo de dicho equipo (correspondiente a la corriente 3).

Asimismo, el efluente compuesto de la Metildipropilamina (MDPA) y otras sustancias, como la Dipropilamina (DPA) fue dirigido al domo de la T1, por lo que actuó como la corriente de alimentación para la segunda torre de destilación (T2). En este equipo se logró la separación de la MDPA respecto al resto de componentes de la alimentación. Se observó que en la Corriente 1 había una concentración del 35% de MDPA, después de pasar por las 2 torres de destilación se obtuvo una pureza del 97.10%

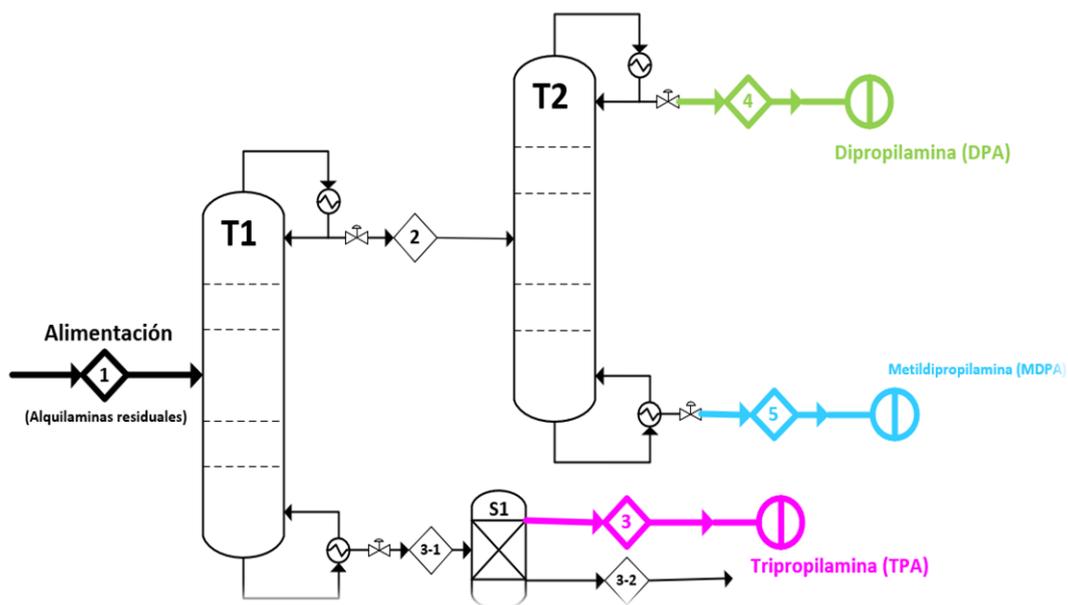


(Corriente 5) de dicha amina. Se concluye que esta segunda simulación también se llevó a cabo de manera exitosa.

Otra razón para considerar esta simulación como exitosa es tomar en cuenta los reflujos utilizados, y es que éstos son menores a los requeridos en la Simulación 1. Esto no significa que los obtenidos la primera vez sean malos, solamente se destaca que en esta segunda ocasión se reduce este criterio, lo que significa una operación más rápida y sencilla.

### Simulación 3

Para realizar la última simulación en Python, correspondiente a la tercera corrida, se utilizó el mismo sistema de destilación utilizado en las dos simulaciones previas, con una pequeña modificación. Para esta tercera simulación, se utilizaron las composiciones mostradas en la [Figura 56](#). A continuación, se presenta el tercer DFP:



**Figura 67.** Diagrama de Flujo de Procesos de la Simulación 3.

Como se puede observar, este tercer sistema de destilación es casi idéntico a los dos anteriores, con una pequeña adición y consta de implementar un separador en la corriente de los fondos de la primera columna de destilación.



Primero, se planteó la separación de la Tripropilamina (TPA) en la primera columna (T1). Dicha amina se recuperaría a la salida de este equipo (Corriente 3-1), no obstante, al momento de realizar los cálculos, los porcentajes de recuperación eran muy cercanos, mas no los solicitados a los estudiantes. Ante este impedimento, se propuso añadir un equipo separador (S1) en la Corriente 3-1 para poder aumentar la concentración de la TPA y así obtener una pureza dentro del rango especificado en la Corriente 3.

El resto del sistema es prácticamente igual a los utilizados en la [Simulación 1](#) y en la [Simulación 2](#). La Corriente 2, compuesta principalmente de Metildipropilamina (MDPA) y trazas de otros compuestos, ingresa a la segunda columna de destilación (T2). En este equipo se logra separar la MDPA y es recuperado en la Corriente 5, es decir, por los fondos de la T2.

Para realizar los cálculos en esta tercera simulación se utilizaron las mismas ecuaciones y relaciones descritas en las simulaciones uno y dos, cambiando las composiciones de alimentación para esta corrida, al igual que se modificó la relación de reflujo para este último escenario para así obtener mejores resultados y, por lo tanto, mayores porcentajes de pureza a la salida de las aminas residuales de interés. Con las ecuaciones y relaciones anteriormente descritas, se procedió a realizar los cálculos para los flujos de la primera columna de destilación, los cuales arrojaron los siguientes resultados:

$F = 10.0000 \text{ kg/h}$	$D = 7.1448 \text{ kg/h}$	$B = 2.699 \text{ kg/h}$
(Alimentación de la Columna 1)	(Corriente 2, MDPA y demás)	(Corriente 3, <b>TPA Recuperada</b> )

Posteriormente, con estos valores, se pudo proceder en Python a calcular los flujos en la segunda columna de destilación. Los resultados se presentan a continuación:

$F = 7.1418 \text{ kg/h}$	$D = 0.8985 \text{ kg/h}$	$B = 6.2463 \text{ kg/h}$
(Alimentación de la Columna 2)	(Corriente 4, <b>DPA Recuperada</b> )	(Corriente 5, <b>MDPA Recuperada</b> )

En el caso de llevar esta simulación a una escala industrial, es necesario considerar la inversión planteada en la **Figura 51**. Al hacer un somero análisis sobre la rentabilidad de esta segunda opción, se obtiene el siguiente resultado:



SIMULACIÓN 3	
Kg TPA / h	2.699
Kg MDPa / h	6.2463
\$ TPA / año	\$ 14,768,928.00
\$ MDPa / año	\$ 242,856,144.00
\$ productos / año	\$ 257,625,072.00
Rentabilidad	\$ 253,775,672.00

**Figura 68.** Rentabilidad de la Simulación 3

Como se observa en esta evaluación, esta última alternativa es la que presenta mejores resultados de rentabilidad, obteniendo una ganancia muy alta en el primer año de operación.

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos para las cinco corrientes presentes en esta primera simulación. Se muestran los flujos (másicos y molares), así como las composiciones (másicas y molares), junto con las condiciones de operación para cada una de los flujos en el proceso.

UNIDADES		CORRIENTE 1	CORRIENTE 2	CORRIENTE 3	CORRIENTE 4	CORRIENTE 5
TEMPERATURA	°C	40	109.188	156.010	95.594	124.585
PRESIÓN	atm	1	1	1	1.3	1.3
FLUJOS MÁSICOS						
DPA	kg/h	0.078	0.078	0.000	0.898	0.035
MDPA	kg/h	7.300	6.899	0.000	0.721	6.246
TPA	kg/h	2.699	0.000	2.699	0.000	0.000
FRACCIONES MASA						
DPA		0.008	0.001	0.000	0.048	0.005
MDPA		0.730	0.966	0.000	0.802	0.989
TPA		0.269	0.000	1.000	0.000	0.000
FLUJOS MOLARES						
DPA	lbmol/h	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001
MDPA	lbmol/h	0.132	0.132	0.000	0.014	0.118
TPA	lbmol/h	0.041	0.000	0.041	0.000	0.000
FRACCIONES MOLARES						
DPA		0.009	0.012	0.000	0.046	0.006
MDPA		0.716	0.942	0.000	0.675	0.988
TPA		0.225	0.000	1.000	0.000	0.000

**Tabla 47.** Resultados de las corrientes de la Simulación 3.

Tal como se hizo en las dos simulaciones previas, el siguiente paso en esta etapa, es calcular el número mínimo de platos para cada una de las torres de destilación. Las ecuaciones utilizadas ya fueron descritas previamente, por lo que únicamente se



muestra a continuación un resumen de los resultados obtenidos para esta tercera corrida:

	TORRE DE DESTILACIÓN 1 (T1)	TORRE DE DESTILACIÓN 2 (T2)
NÚMERO DE ETAPAS	30	50
RELACIÓN DE REFLUJO	1.07	10
RELACIÓN DE DESTILADO/ALIMENTACIÓN	0.76	0.14
ETAPA DE ALIMENTACIÓN	14	21
TRIALQUILAMINA DE INTERÉS	Tripropilamina (TPA)	Metildipropilamina (MDPA)
COMPOSICIÓN EN LA ALIMENTACIÓN	0.2700 (27%)	0.7300 (73%)
COMPOSICIÓN DESPUÉS DE LA DESTILACIÓN	0.9999 (99.99%)	0.9892 (98.92%)

**Tabla 48.** Resultados para el diseño de las destilaciones de la Simulación 3.

Como se presenta en la **Tabla 48**, en esta tercera corrida también se obtuvieron resultados exitosos. Para la primera columna de destilación (T1) fueron necesarios 30 platos para lograr la correcta separación de la Tripropilamina. En la segunda columna (T2) fueron necesarios 50 platos para poder aumentar la concentración de la Metildipropilamina a la salida del sistema.

Al observar el número de etapas en la T1, sería conveniente pensar en aumentar el número de etapas y así poder prescindir del equipo S1, sin embargo, al realizar los cálculos, por muchos platos que se agregaran, el aumento en la pureza de la TPA era mínimo. Es por esta razón que se conservó el S1 en el sistema y así se alcanzó una alta recuperación de TPA a la salida del proceso de destilación (99.99%). Del mismo modo, pero por razones diferentes, la destilación de la T2 también presentó complicaciones y es que, aunque se obtuvo una purificación exitosa de la MDPA en la Corriente 5 (98.92%) la separación no fue tan clara como en las otras dos simulaciones, pues en esta ocasión, también hay un porcentaje alto de MDPA en la Corriente 4 (80.2%). Este fenómeno no es tan grave, pues se puede recuperar esa MDPA a menor concentración para diferentes procesos los cuales no requieran una pureza tan alta como otros en donde sí sea necesario cubrir el rango de concentración del 97-98%.



Con base en lo observado en las tres simulaciones, se concluye que las condiciones más productivas para destilar y así obtener mejores porcentajes de concentración de TPA y de MDPA son las planteadas en la Simulación 3. Esto es debido a que los valores de pureza son los más altos y, según la evaluación de viabilidad técnica y económica, es el proceso con mejores resultados.

### **Conclusiones y comentarios.**

Por lo tanto, se pueden concluir varias ideas. La primera y la más importante, es que las simulaciones de las destilaciones se realizaron exitosamente, arrojando resultados que se pueden llevar a la práctica sin problema ni con condiciones de operación peligrosas. Al lograr la correcta separación de las aminas residuales, se obtuvieron porcentajes de pureza dentro del rango solicitado. Este logro permite darles un valor agregado a dichas sustancias y así poder comercializarlas en las áreas de la industria que requieran utilizarlas, y como ya se ha visto en estudios previos, esta es una gran oportunidad comercial, pues existe una amplia gama de aplicación para estos compuestos. Sin buscar un mercado más alejado que el nacional, utilizar las espumas de poliuretano rígido en la industria automotriz, que es relativamente fuerte en el país, es una oportunidad comercial bastante interesante; que sí, aún faltan hacer análisis y pruebas para las mismas específicamente en este caso, sin embargo, es una opción a considerar que resulta, por lo menos, interesante.

Asimismo, es importante comentar que todavía hay un área de oportunidad considerable para todos los estudios mostrados en este trabajo de tesis. Es decir, si bien estas investigaciones sirvieron como base y como integración al presente proyecto, se pueden aprovechar para profundizar en futuras ocasiones y obtener resultados igualmente interesantes e importantes para la industria y para la investigación. Por ejemplo, el estudio de posible cuaternización, es una idea con un potencial comercial muy alto, sin embargo y como se mencionó en su momento, no resulta rentable dentro de este proyecto; sin embargo, en otro momento, puede ser que se explore esa posibilidad e incrementar el rango de aprovechamiento de las trialquilaminas residuales.



Por otro lado, están las investigaciones con potencial en el área de la medicina; esto, obviamente tiene mucho más lo cual se debe estudiar y evaluar, pero da un acercamiento e interacción entre disciplinas, lo cual, además de interesante, aumenta la posibilidad de encontrarle un valor comercial y científico a las sustancias de interés en el presente proyecto.

Otra conclusión a esta simulación fue que, se obtuvieron resultados referentes al diseño preliminar de las torres y al proceso bastante buenos en cuanto a viabilidad técnica y económica, al igual que en la perspectiva de seguridad de operación y cuidado ambiental (evitando la generación de residuos). Debido a la exitosa separación de las trietilaminas Metildipropilamina (MDPA) y la Tripropilamina (TPA), sus respectivos almacenamientos y tratamientos posteriores resultan más fáciles y seguros, pues así se evitan riesgos al ambiente y a la salud. Como se sabe, la MDPA es un compuesto irritante e inflamable, por lo que es necesario almacenarla en contenedores adecuados y respetando las medidas de seguridad establecidas. De la misma manera, la TPA es un líquido volátil cuyo principal riesgo es su inflamabilidad. Ante esto, es importante mantener condiciones de operación seguras, como lo son las propuestas en las tres destilaciones planteadas en Python, donde las temperaturas y presiones utilizadas son moderadas y, en todo caso, controlables.

Con estos resultados y sus respectivos análisis, se da por terminada la revisión bibliográfica, igualmente, con la aportación propia de los estudiantes sustentantes de este trabajo de tesis, la cual consiste en plantear las condiciones para lograr una destilación exitosa, se concluye la sección de Resultados. Nuevamente se agradece y da crédito a todos los estudiantes, supervisores, asesores y a la empresa amiga que facilitaron y contribuyeron al desarrollo de este proyecto realizado durante los últimos tres años. Los resultados planteados fueron respetados íntegramente, mientras que los análisis, comentarios y anotaciones buscaron ser lo más objetivos y respetuosos posibles, con la intención de enriquecer al programa pertinente, a la ciencia y a la ingeniería actual y futura.



## IV. Conclusiones.

- Estudio de formulación de espumas de Poliuretano rígido a cargo del Dr. M. Javier Cruz Gómez y del Dr. Fernando de Jesús Rosas Ramírez (2021).
  - Con las experimentaciones se muestra la viabilidad técnica al utilizar aminas pesadas como catalizadores como parte del reticulante de una espuma de poliuretano rígido comercial.
  - Para llevar a cabo exitosamente la sustitución de las aminas pesadas en la formulación de la espuma rígida de PUR, es necesario seguir la metodología planteada.
  - Esta propuesta resultó ser una buena opción para el aprovechamiento de las trietilaminas pesadas residuales ya que cumple los criterios de viabilidad económica, técnica y ambiental.
- Tesis de Pablo Adrián Guerrero Espinosa y Virginia Hernández Cerón (2022)
  - Se encontró que el catalizador Pd/C funciona mejor a bajas presiones, mientras que el  $Al_2O_3$  arroja mejores resultados a presiones altas.
  - Se logró la cuaternización teórica de algunas aminas residuales, formando tetrapropilamonio y bromuro de metiltripropilamonio, compuestos con valor agregado individualmente, sin embargo, aún falta encontrar un mercado interesado en la mezcla de éstos.
  - A pesar de proponer las bases para obtener un aprovechamiento de los residuos trietilamínicos, las selectividades y los rendimientos obtenidos no fueron lo suficientemente sólidos para aplicar las metodologías a nivel industrial (procedimientos costosos).
- Estudio de Diana Yáñez Villagrán (2021).
  - Se obtuvieron metodologías no viables económicamente para lograr el aprovechamiento de las aminas residuales Dipropilamina (DPA) y Dietilamina (DEA), además de que los catalizadores requeridos son demasiado costosos.
  - Las rutas planteadas únicamente dan como resultado la N-desmetilación de las aminas.



- Debido a la peligrosidad de estar en contacto directo con las aminas residuales, esta opción quedó descartada.
- Estudio de Judit Rubi Delgado (2021).
  - En las rutas planteadas se prescinde del uso de catalizadores metálicos, lo que reduce los costos de operación y reacción.
  - Se lograron optimizar las condiciones de reacción, lo que reduce riesgos, costos y residuos que generen impacto ambiental.
  - En todas las rutas descritas se obtuvieron muy buenos resultados, logrando sintetizar productos con un alto valor comercial y dando pie a futuros estudios con diferentes aplicaciones de diversas disciplinas.
- Investigación de Estancia Académica de Abril Pacheco Martínez (2021).
  - Se encontraron rutas en las cuales se pueden aprovechar los residuos trialkilamínicos en diferentes áreas, como lo son la química verde o como sustitutos en la formulación de espumas de poliuretano.
  - A pesar de proponer las bases para obtener un aprovechamiento de los residuos trialkilamínicos, las selectividades y los rendimientos obtenidos no fueron lo suficientemente altos, por lo que se descarta esta propuesta.
  - Se obtuvieron rutas las cuales dieron productos de alto interés económico, no obstante, los costos de operación para lograrlo, impidieron la realización de las mismas.
- Simulaciones de las Destilaciones.
  - Las simulaciones se llevaron a cabo exitosamente, arrojando resultados concordantes con los obtenidos experimentalmente, es decir, recuperando entre un 97-98% de Metildipropilamina (MDPA) y Tripropilamina (TPA).
  - Las condiciones de operación que se obtuvieron son manejables ya que se pueden replicar en los procesos de la planta.
  - Todas las simulaciones arrojaron resultados aceptables en sus representaciones en Python, pero fue la Simulación 3, la que mejor desempeño obtuvo, por lo que se propone llevarla a la práctica siguiendo el diseño realizado.



## Referencias.

### Estudios, proyectos de investigación y referencias consultadas.

[1] Alibaba Group (2002). Costos de equipos de destilación. Grupo Internacional. Disponible en línea en:

[https://www.alibaba.com/?src=sem\\_ggl&from=sem\\_ggl&cmpgn=9922923052&adgrp=135429400533&fditm=&tgt=kwd-784652173659&locintrst=&locphyscl=1010043&mtchtyp=e&ntwrk=g&device=c&dvcmdl=&creative=593583292313&plcmnt=&plcmntcat=&p1=&p2=&aceid=&position=&localKeyword=%27alibaba%27&gclid=Cj0KCQjwy5maBhDdARIsAMxrkw1cVXdHtF4aWr72ISgYm9ZBcwBhJIGnmMtiQlVlQpprW2m\\_jbLDCIYaAtFIEALw\\_wcB](https://www.alibaba.com/?src=sem_ggl&from=sem_ggl&cmpgn=9922923052&adgrp=135429400533&fditm=&tgt=kwd-784652173659&locintrst=&locphyscl=1010043&mtchtyp=e&ntwrk=g&device=c&dvcmdl=&creative=593583292313&plcmnt=&plcmntcat=&p1=&p2=&aceid=&position=&localKeyword=%27alibaba%27&gclid=Cj0KCQjwy5maBhDdARIsAMxrkw1cVXdHtF4aWr72ISgYm9ZBcwBhJIGnmMtiQlVlQpprW2m_jbLDCIYaAtFIEALw_wcB)

[2] Cruz Gómez, M. Javier y Rosas Ramírez, Fernando de Jesús (2019). “Uso de las aminas pesadas de PETRAMIN, como catalizadores, en el proceso de producción de espumas de poliuretano rígido, PUR’s”. [Informe de avances. Universidad Nacional Autónoma de México].

[3] Ganguly, S. & Roundhill, M. (1990) Conversion of long-chain terminal alcohols and secondary amines into tertiary amines using ruthenium (II) tertiary phosphine complexes as homogeneous catalysts. Tulane University, New Orleans, Vol. 9, No. 20, 2517-2526.

[4] Guerrero Espinosa, Pablo Adrián y Hernández Cerón, Virginia (2022). *Síntesis catalítica de aminas secundarias y terciarias de cadena larga mediante reacciones de acoplamiento de una mezcla de aminas residuales*. [Tesis de licenciatura, no publicada, Universidad Nacional Autónoma de México].

[5] Liu, W., Liu, J., Ogawa, D., Nishihara, Y., Guo, X., & Li, Z. (2011). “Iron-Catalyzed Oxidation of Tertiary Amines: Synthesis of  $\beta$ -1,3-Dicarbonyl Aldehydes by Three-Component C–C Couplings”. *Organic Letters*, 13(23), 6272–6275. DOI: 10.1021/ol202749x



[6] Diario Oficial de la Federación (2008) Norma Oficial Mexicana: NOM-003-SCT/2008. Disponible en línea en:

[https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5056785&fecha=15/08/2008#gsc.tab=0](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5056785&fecha=15/08/2008#gsc.tab=0)

[7] Diario Oficial de la Federación (2005) Norma Oficial Mexicana: NOM-052-SEMARNAT-2005. Disponible en línea en:

<https://www.dof.gob.mx/normasOficiales/1055/SEMARNA/SEMARNA.htm>

[8] Diario Oficial de la Federación (2004) Norma Oficial Mexicana: NOM-055-SEMARNAT-2003. Disponible en línea en:

[https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=661159&fecha=27/09/2004#gsc.tab=0](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=661159&fecha=27/09/2004#gsc.tab=0)

[9 ] Home Depot México (2022). Almacenamiento especializado. México. Disponible en línea en:

<https://www.homedepot.com.mx/plomeria/tinacos-y-cisternas/almacenamiento-especializado/tanque-vertical-cerrado-para-quimicos>

[10] Instituto Nacional de Perinatología, Dirección de Administración y Finanzas, Subdirección de Recursos Materiales y Conservación (2011) MANUAL PARA EL MANEJO DE LOS RESIDUOS PELIGROSOS DE TIPO QUÍMICO (CRETI). Disponible en línea en: <https://www.inper.mx/descargas/pdf/CRETI.pdf>

[11] National Center for Biotechnology Information (2022). N-Methyldipropylamine (Compound). National Library of Medicine. United States. PubChem. Disponible en línea en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N-Methyldipropylamine#section=Information-Sources>

[12] National Center for Biotechnology Information (2022). Tripropylamine (Compound). National Library of Medicine. United States. PubChem. Disponible en línea en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7616#section=Information-Sources>



[13] Nussbaumer, P., Baumann, K., Dechat, T., & Harasek, M. (1991). "Highly selective TFAA-cleavage of tertiary 2,4-dimethoxybenzylamines and its use in the synthesis of secondary amines". *Tetrahedron*, 47(26), 4591–4602. DOI: 10.1016/s0040-4020(01)86465-6

[14] Pacheco Martínez, Abril (2021). "*Síntesis, transformación y revalorización de aminas terciarias utilizadas como catalizadores para la producción de poliuretanos, y moldes del proceso ColdBox*". [Proyecto de Investigación. Estancia Académica. Universidad Nacional Autónoma de México].

[15] Phakhodee, W., Wangngae, S., & Pattarawarapan, M. (2016). "Metal-free amidation of carboxylic acids with tertiary amines". *RSC Advances*, 6(65), 60287–60290. DOI: 10.1039/c6ra12801g

[16] Ravinder, B., Rajeswar Reddy, S., Panasa Reddy, A., & Bandichhor, R. (2013). "Amide activation by TMSCl: reduction of amides to amines by LiAlH<sub>4</sub> under mild conditions". *Tetrahedron Letters*, 54(36), 4908–4913. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.06.144

[17] Rubi Delgado, Judit. (2021). "*Investigación básica, innovación y desarrollo aplicado de nuevas tecnologías, productos o procesos químicos, orientados a los campos de la ciencia de polímeros, energéticos, materiales y catalizadores*". [Trabajo de Investigación. Universidad Nacional Autónoma de México].

[18] S. Murahashi, T Watanabe. (1979). "*Palladium catalyzed hydrolysis of tertiary amines with water*". *Journal of the American Chemical Society*, 101, pp. 7429-7430.

[19] T. Rosenau, A. Hofinger, A. Potthast, P. Kosma. (2004). "*A General, Selective, High-Yield N-Demethylation Procedure for Tertiary Amines by Solid Reagents in a Convenient Column Chromatography-like Setup*". *Organic Letters*, 6, pp. 541-543.



[20] Wang, J. et al. (2013) Modified polystyrene anion Exchange resins with long chain alkyl groups to enhance the aldolization reaction selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 57-63. [Disponible en línea en SciVerse ScienceDirect].

[21] Xu Y. et al. (2007) Self-initiated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate in cyclohexanone. *European Polymer Journal*, 43, 2028-2034. [Disponible en línea en [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)].

[22] Yáñez Villagrán, Diana. (2021). “*Estudio de posibles rutas teóricas de síntesis de aminas secundarias a partir de subproductos trialkilamínicos*”. [Proyecto de Investigación. Universidad Nacional Autónoma de México].

[23] Zhou Y. et al. (2018) Alkyl coupling in tertiary amines as analog of Guerbet condensation reaction. DOI: 10.1039/c8ra08316a [Available online at ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY].



## Bibliografía consultada.

- Acevedo A. (2004). Cap. 5 Desarrollo de una metodología para pruebas de erosión. (pp. 56-71) [Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León]. <http://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1020150052/1020150052.html>
- Guinea Corres, Elisa E. *Ingeniería de Proyectos. Ingeniería Básica* [Diapositiva de PowerPoint]. Facultad de Química. UNAM.
- Guinea Corres, Elisa E. *Ingeniería de Proyectos. Ingeniería Básica. Diagramas de Tubería e Instrumentación* [Diapositiva de PowerPoint]. Facultad de Química. UNAM.
- Guinea Corres, Elisa E. *Ingeniería de Proyectos. Justificación del Proyecto* [Diapositiva de PowerPoint]. Facultad de Química. UNAM.
- McCabe W., Smith J., & Harriott, P. (2007) Cap. 21. *Operaciones unitarias en ingeniería química*. (pp.695-769), 7a ed. Ciudad de México, México. McGraw-Hill Interamericana.
- Rodriguez Casteñeda, Ileana. (2020) *Diseño de Procesos. Síntesis de Secuencias de Separación* [Diapositiva de PowerPoint]. Facultad de Química. UNAM.
- Seader, J.; Henley E. (2000) Cap. 12. *Operaciones de Separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*. México. Editorial Reverté, S.A
- Wade, Leroy G. (2017) *Química orgánica. Volumen 2*. Available from: VitalSource Bookshelf, (9th Edition). Pearson Hispano America.