

65  
29



Universidad Nacional Autónoma  
de México

FACULTAD DE QUIMICA

Estudio Comparativo de la Reacción de  
Esterificación entre el 2-Etil Hexanol y el  
Anhídrido Ftálico.

T E S I S  
Que para obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO  
p r e s e n t a

Verónica Murua Martínez Saldaña



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1989



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

## INTRODUCCION

Aunque las reacciones de esterificación, son reacciones estudiadas desde hace varios años, no dejan de ser de gran interés a nivel industrial; esto es debido a que existen varios campos donde los ésteres tienen aplicación como materias primas o como producto terminado (1).

Estos son aprovechados de formas muy diversas, en las pinturas toman la función de barnices o lacas (2), son buenos sustituyentes de sabores, olores y acidez de ciertos alimentos procesados, como por ejemplo, frambuesa, manzana, plátano, cereza, pera, rosas, etc. (3), también son empleados para preparar de manera artificial bebidas como ron y cognac, además existe otra buena parte que es destinada a usos medicinales y agentes de síntesis.

En muchos de los casos, los ésteres de alto peso molecular son usados en el campo de los polímeros donde pueden funcionar como plastificantes, suavizantes o disolventes (4). Los ésteres que se usan para plastificación son compuestos de baja volatilidad, y adquieren su función como sustancias que incrementan la flexibilidad, manejo y distensión de un plástico o elastómero, además de que pueden también modificar propiedades mecánicas como el módulo de elasticidad, o fisicoquímicas como la temperatura de transición vítrea. Un éster caracterizado como suavizante se utiliza de manera similar al que es plastificante, aunque no modifica drásticamente las propiedades del producto.

Dentro de los ésteres utilizados como plastificantes se cuenta con los derivados del ácido ftálico, que en producción ocupan más de la mitad del volumen total a nivel mundial (5). Otros plastificantes importantes son los ésteres de fosfato, como el fosfato de tricresilo, valioso por su resistencia a la flama.

Los adipatos, acelatos, oleatos y sebacatos son usados principalmente en resinas vinílicas, ya que incrementan la flexibilidad de estas a bajas temperaturas. Los ésteres de ácidos grasos naturales se emplean en algunos casos como plastificantes secundarios para reducir costos. Por último, dentro de esta clasificación, podemos también incluir a los derivados de glicoles que se aplican generalmente como lubricantes para lograr que el plástico se libere del molde y como plastificantes para el alcohol polivinílico (4).

Dentro de la producción de ésteres ftálicos el ftalato de dioctilo, llamado comúnmente D.O.P., contribuye con un 60% del total. Este plastificante es un aditivo aplicado en polímeros de gran importancia como el cloruro de polivinilo.

Es del conocimiento general que el cloruro de polivinilo tiene una amplia gama de aplicaciones, por lo que el ftalato de di,2-etil, hexilo, que se emplea como plastificante del mismo, debe cumplir con ciertos requerimientos para no afectar la aplicación del producto final. Cuando este polímero es utilizado como material de empaque, el aditivo debe poseer color y olor mínimo, además de una baja acidéz. Es recomendable también disminuir el número de residuos neutralizados los cuales aceleran el envejecimiento del plástico. Por su aplicación en productos para fines electrotécnicos, el ftalato de dioctilo deberá tener alta resistividad eléctrica además de ser inerte a la acción de electrolitos como agua o algún alcohol.

Es necesario enfatizar que la producción de plastificantes, debe proporcionar productos que satisfagan la demanda comercial y que estén dentro de las especificaciones del mercado, por lo que podemos aclarar que si la reacción es llevada a cabo autocatalíticamente, se sabe de antemano que habrá reacciones secundarias que disminuirán la calidad del producto y de ninguna manera se logrará, por lo que a tiempo de proceso se refiere.

cubrir los volúmenes de ventas actuales; en la búsqueda de cumplir con las necesidades anteriores, se sabe ya, que el uso de catalizadores, presenta alternativas de síntesis, mejorando con esto la calidad del producto y disminuyendo sensiblemente los tiempos de reacción.

Se conoce desde hace varios años que una manera de catalizar las reacciones de esterificación es adicionando compuestos ácidos como el ácido sulfúrico concentrado o sus sales (a bajas concentraciones), el ácido fosfórico o ácidos arilsulfónicos como el alfa-naftalen sulfónico y el paratoluen sulfónico (6). Uno de los inconvenientes en el uso de este tipo de catalizadores es el efecto oxidante y deshidratante que tienen, produciéndose compuestos secundarios como olefinas, pirólisis del éster (isomerización) y formación de éteres y alcoholes no saturados.

En los años cincuenta (7), se encontró una forma diferente de catalizar esta reacción; se realizaron investigaciones con catalizadores de carácter anfotérico como aluminato de sodio, alcoholatos de titanio, óxido de cinc, etc. que demostraron tener una mayor efectividad, tanto en el tiempo, como en la eficiencia y selectividad de la reacción. El uso del aluminato de sodio en la reacción de esterificación del anhídrido ftálico y el 2-etilhexanol ha quedado desafortunadamente en el olvido por el auge que han tenido los catalizadores que contienen titanio, los cuales proporcionan altas eficiencias y selectividad. Sin embargo, presentan el inconveniente de ser sumamente caros y no recuperables debido al tipo de catálisis con que actúan, fase homogénea, elevando así los costos de producción.

Basándose en las investigaciones hechas hace treinta años y en un intento de estudiar un proceso posiblemente más rentable, se experimentó con un catalizador hecho simplemente de alumina y sosa. En virtud de que esta información generó una patente, no se mencionaba en la misma, la forma en que había de prepararse e

introducirse el catalizador en el seno de la reacción.

Por otro lado, en la mencionada referencia (8), se propone que la reacción se lleva a cabo mediante un proceso de catálisis homogénea en la cuál la especie activa es  $Al^{3+}$  disuelto en el seno de la reacción.

Los resultados obtenidos en este trabajo nos permiten realizar comparaciones del sistema de reacción cuando se utiliza alúmina y sosa como catalizador con los resultados en un sistema catalizado con titanatos ó con ácido para toluen sulfónico, siendo estos últimos los más utilizados comercialmente.

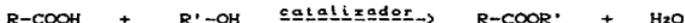
Se presenta también la forma más adecuada de preparación del catalizador así como la concentración óptima, desarrolladas en base a los tiempos de reacción mínimos y conversión y selectividad máximas obtenidas en la experimentación.

## CAPITULO 1

### 1. GENERALIDADES

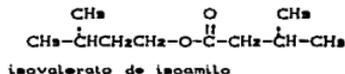
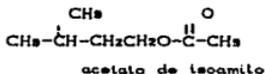
#### 1.1. ESTERES .

Los ésteres constituyen uno de los tres tipos más comunes de derivados de los ácidos carboxílicos.



Se obtienen fácilmente mediante una reacción catalizada entre un alcohol y un ácido. debido a esta facilidad así como a ciertas características físicas favorables de los mismos, con frecuencia se recomienda esterificar un ácido o una mezcla de estos para purificarlos, separarlos o caracterizarlos (a). Por ejemplo los ésteres metílicos y etílicos son líquidos en que las moléculas no se hallan asociadas y destilan a temperaturas inferiores a las de los ácidos correspondientes a pesar de que sus pesos moleculares son más altos.

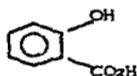
Muchos de los olores de las frutas y de las flores se deben a ésteres. El acetato de etilo se encuentra en las piñas y es un constituyente de los vinos. El acetato de isoamilo está contenido en los plátanos y las manzanas, las cuales también contienen isovalerato de isoamilo. El acetato de octilo está presente en las naranjas (a).



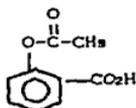
En los últimos años ha habido una demanda creciente de sustancias que mejoren el sabor y el aroma de los alimentos procesados. La mayor parte de las conservas y las jaleas poseen sabores artificiales. Como se indica en las etiquetas;

los ésteres empleados no son precisamente los que se encuentran en las frutas naturales, sino otros que produzcan el mismo aroma o sabor. Al butirato de butilo se le usa como esencia de pifia; el butirato de metilo se parece al aroma de las manzanas y el butirato de etilo se usa como aditivo de sabor para los productos de durazno (10).

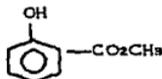
El ácido salicílico puede actuar como fenol o como ácido. El éster acético del grupo fenólico es el ácido acetilsalicílico (Aspirina) que se usa para disminuir el dolor originado en la región del tálamo del cerebro (11). El éster metílico del grupo carboxilo es el salicilato de metilo (aceite de pirola) y se utiliza en linimentos.



ácido salicílico

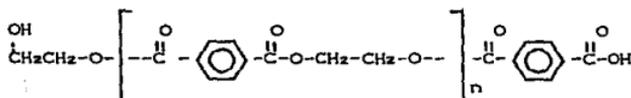


ácido acetilsalicílico



salicilato de metilo

El Dacrón es una fibra polimérica de un éster que puede utilizarse para mantener los pliegues permanentes en la ropa. Se hace por copolimerización del etilén glicol y el ácido tereftálico.



Dacrón

Esta fibra está caracterizada como un polímero de condensación (12).

Las ceras son ésteres de alcoholes de masa molecular elevada y así mismo de ácidos lineales con las mismas características. Se encuentran tanto en plantas como en animales, generalmente como mezclas de éster y algo del ácido y del alcohol que sirvieron como materias primas para el éster. Las ceras se funden en un rango de temperatura muy amplio.

La cera de Carnauba es el principal componente de la cera para pisos, automóviles, es la cera de una planta que se encuentra en las hojas de algunas palmeras. Predominantemente es cerotato de miricilo y funde entre 80 y 90°C. La cera de spermaceti que se usa en cosméticos, está constituida principalmente por palmitato de cetilo y se obtiene de la cabeza de la esperma de la ballena. Funde en un intervalo de 40 a 50°C.

La cera de abejas consiste en miristato de cerilo y su empleo está en la grasa de zapatos y velas (e).

Las grasas y aceites son ésteres del glicerol y de ácidos de masa molecular elevada. Los componentes ácidos son compuestos lineales que abarcan un número par de átomos de carbono.

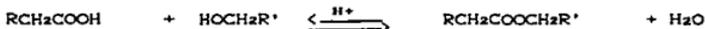
Las grasas y los aceites que se encuentran en la naturaleza no son compuestos simples, sino una mezcla en la que la fracción ácida de la molécula puede ser una cadena de longitud y grado de insaturación variable. De hecho, una sola molécula de grasa o aceite puede contener tres diferentes residuos ácidos. Las grasas son compuestos en las que los ácidos saturados predominan sobre los no saturados. Estos son sólidos o semi-sólidos y se obtienen ordinariamente de los animales. Los ácidos fundamentales que han sido encontrados en estas fuentes son el láurico, palmítico y esteárico. Los aceites son similares a las grasas a excepción de los componentes del ácido que no son saturados. Se originan de fuentes vegetales como olivos, maíz y soya.

Los ésteres provenientes de la reacción entre alcoholes, tales como el butílico, hexílico, octílico o caprílico, junto con glicoles o éteres glicólicos y ácidos como el sebácico, adípico, acético, ftálico, fosfórico u octanoico son utilizados comunmente como plastificantes en resinas comerciales, por ejemplo en pinturas o barnices, que generalmente son copolímeros combinados con los cuales se logran secados óptimos y buenas propiedades de película (13).

## 12. ESTERIFICACION (41,42,43,44,45,46)

Uno de los primeros métodos para la obtención de ésteres fue introducido por E. Fischer (4), quien utilizó ácidos minerales que servían como catalizadores. Este método, aún en vigencia, consiste en hervir a reflujo el ácido con un exceso de alcohol y en presencia de un 3% de ácido clorhídrico anhidro; ácido sulfúrico concentrado o eterato de fluoruro de boro. Debido a la presencia de agua, esta reacción es reversible.

Cuando un ácido de cadena lineal se esterifica con un alcohol primario, el rendimiento en éster puro es alto, sin embargo, los grupos alcohilo unidos al átomo de carbono alfa del ácido o carbono carbinólico del alcohol presentan un efecto de bloqueo o impedimento estérico, que pueden retardar aún más, la reacción y desplazar el equilibrio en el sentido contrario al de la formación del éster.



Bajo estas bases, la velocidad de esterificación del ácido acético con isopropanol es solo la mitad que la de esterificación del ácido con metanol o etanol.

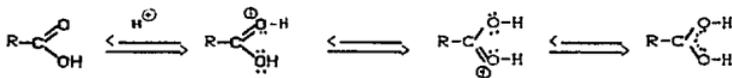
Por otro lado cuando se calienta el ácido trimetilacético, altamente ramificado, con alcohol isobutílico a 155°C durante

una hora, el rendimiento es solo de un 8%, mientras que para el ácido n-butírico en las mismas condiciones es de 33%. Aunque esta tendencia general no se cumple en la reacción del alcohol terbutílico con el ácido acético porque la velocidad de reacción es ligeramente mayor a la que presenta el metanol con el mismo ácido.

En estudios realizados empleando el isótopo radiactivo  $O^{18}$  se ha establecido que la esterificación del alcohol terciario se lleva a cabo por un mecanismo diferente del que se verifica con un alcohol primario o secundario, éste es porque los alcoholes terciarios tienen una gran facilidad para convertirse en alquenos por la acción de ácidos minerales, por ejemplo el alcohol butírico terciario, aunque parcialmente esterificado, se deshidrata principalmente hasta isobutileno (4).

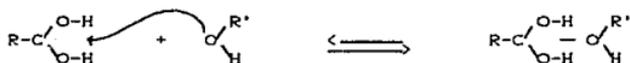
Por ejemplo cuando el ácido benzoico, que contiene el isótopo  $O^{18}$ , se esterifica con metanol pesado  $CH_3-O^{18}H$ , en presencia de ácido clorhídrico anhidro, el agua formada presenta una composición isotópica normal concluyéndose que la reacción se desarrolla de manera tal que el grupo hidroxilo eliminado proviene del ácido y no del alcohol primario (5).

El mecanismo de una esterificación catalizada por ácidos minerales (6) donde el protón de este, acepta un par de electrones no compartidos del átomo de oxígeno oxhidrílico (6) del ácido orgánico correspondiente, tiene como primer paso la protonación del grupo carboxílico, generando un catión que se estabiliza por resonancia, en el cuál el carbono del carboxilo se vuelve susceptible al ataque nucleofílico (A).



(A)

Entonces el ácido protonado es atacado por el alcohol actuando como un nucleófilo (17), formandose un aducto tetraédrico (B).



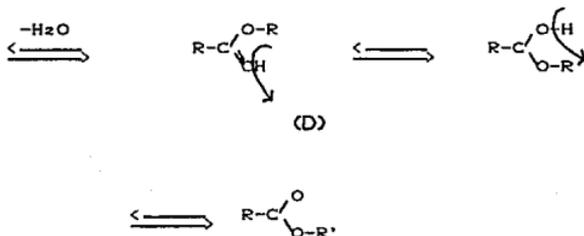
(B)

Este mecanismo es similar cuando se utiliza en lugar del  $H^+$ , un ácido de Lewis, que puede ser un ión metálico  $M^{n+}$ , por ejemplo  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , etc. Como la especie resultante en (B) es inestable, se lleva a cabo un cambio de configuración. El hidrógeno del alcohol se adiciona al oxígeno oxhidrílico del aducto tetraédrico (C).



(C)

La eliminación de agua y la subsecuente pérdida del protón proporciona el éster (D y E).



(E)

Todos los pasos mencionados son reversibles, es decir, el ácido, el alcohol y el éster están en equilibrio. Aunque vale la pena recordar que el uso de catalizadores ácidos (ácidos minerales) provoca además de la reacción de esterificación un efecto oxidante y deshidratante que lleva a la formación de olefinas, pirolisis del éster (isomerización), formación de éteres y de alcoholes no saturados (α).

En los casos en que la esterificación ácida es lenta e ineficaz, se usan otros métodos de obtención.

Pueden obtenerse tratando la sal anhidra de plata de un ácido carboxílico con algún haluro de alcoholo, semejando en cierto modo la síntesis de Williamson para éteres (α); tal reacción se desarrolla como un simple intercambio y no como una adición, por lo que no es impedida por la presencia de grupos alcoholo ramificados. Desgraciadamente este método es uno de los más caros.



Un método específico para la preparación de ésteres metílicos (α), consiste en tratar el ácido con una solución eterea de diazometano. Este reactivo es tóxico y explosivo por lo que se requiere un cuidado especial en su manejo.



\* DIAZOMETANO



Es posible esterificar un alcohol con ácido fluorhídrico concentrado acuoso, pero la saponificación de los monofluoruros es con mucho la reacción preponderante en este sistema, además existe el problema de la eliminación de agua, porque al tener un medio anhidro se provoca la formación de olefinas y de ácido

fluorhídrico, sumamente peligroso. La misma objeción, válida también para la formación de éteres, hace fracasar el intento de interacción entre alcoholes y ácido fluorhídrico anhidro en exceso. Finalmente un procedimiento alterno puede ser el uso de fluoruro de fósforo, pero solo funciona para la formación de ésteres fosfóricos. Esta serie de problemas explican porque la esterificación a partir de HF ha sido abandonada (8).

La reacción entre un alcohol y un cloruro de ácido es también un método para la preparación de ésteres. El efecto inductivo del cloruro tiende a desarrollar una densidad electrónica en el carbono acílico de los cloruros de ácido. A consecuencia y debido a que el cloruro es un buen grupo saliente, los cloruros de ácido reaccionan vigorosamente con alcoholes aún en la ausencia de catalizadores. En resumen, los cloruros de ácido son en general, más reactivos como agentes de acilación que los correspondientes ácidos (9).

Los anhídridos de ácido, así como los cloruros de ácido, son agentes de acilación, siendo los anhídridos reactivos pero igualmente capaces de reaccionar con alcoholes para formar ésteres.

En los años cincuentas, la reacción de esterificación entre un ácido o anhídrido fue catalizada con catalizadores de carácter anfotérico, con este proceso los ésteres pueden obtenerse con alta pureza a gran escala. (10).

Por ser el tema específico del presente trabajo, en el inciso 1.4 se tratará con detalle este sistema ejemplificandose con la reacción del 2-etil hexanol y el anhídrido ftálico.

### 13. LOS ESTERES EN SU USO COMO PLASTIFICANTES.

#### 13.1. PLASTIFICACION.

Un plastificante o suavizante es una sustancia o material que se incorpora a otro que generalmente es un plástico o elastómero, para incrementar su flexibilidad, maleabilidad o distensibilidad (20). Un plastificante puede reducir la fluidez del polímero fundido, disminuir la temperatura de transición de segundo orden o disminuir el módulo de elasticidad del producto. Para enfatizar la diferencia entre un plastificante conocido como verdadero de uno que es llamado extensor o suavizador, se han desarrollado definiciones más específicas, como la de que un verdadero plastificante es un disolvente no volátil que generalmente se aplica en sustancias resinosas y que además puede estar compuesto por este último para incrementar su flexibilidad, maleabilidad y resistencia al impacto. De igual manera un suavizante o plastificante extensor es un diluyente relativamente no volátil que puede ser substituido por una porción de un plastificante verdadero sin afectar seriamente las propiedades mecánicas de la sustancia que lo compone. Una gran variedad de productos que se desarrollan a nivel industrial son caracterizados como plastificantes o suavizantes en función de las propiedades arriba mencionadas (21).

La primera aplicación de un plastificante fue realizada por los hermanos Hyatt (22), quienes incorporaron alcanfor a la nitrocelulosa para producir un compuesto moldeable patentado en 1870 al cual llamaron celuloide. Después de este descubrimiento se desarrollaron muchos intentos para tratar de reemplazar el alcanfor, de origen natural, por un producto de síntesis barato y comercialmente disponible, no fue sino hasta 1912, que se obtuvo el primer éxito al sintetizarse el fosfato de trifenilo (22,23). Este producto junto con el fosfato de tricresilo se utilizó en plásticos y lacas. El advenimiento de

los ftálatos como plastificantes dió un giro al campo de la plastificación 10 años después (1,24).

La producción industrial de los plastificantes, comparado con sus usos antes de la segunda guerra mundial, creció desmesuradamente. En este periodo casi todo el desarrollo de los plastificantes tuvo fines bélicos usandose para recubrimientos de superficie, plásticos celulósicos y vidrios de seguridad. Durante la guerra, los servicios militares requerían cantidades grandes de plásticos con diferentes composiciones y aplicaciones, por ejemplo los plásticos vinílicos fueron aceptados por su versatilidad provocando la estimulación de la producción de plastificantes.

### 1.3.2. CLASIFICACION GENERAL DE LOS PLASTIFICANTES.

La variedad y complejidad de muchos productos que sirven al mercado de la plastificación ha alcanzado tales proporciones que es esencial considerar ciertos tipos de clasificación para comprender su estudio. Hay muchas clasificaciones para los plastificantes y para el propósito del presente trabajo solo se describirán tres tipos, basados en propiedades físicas y características del funcionamiento.

#### PLASTIFICANTES PRIMARIOS Y SECUNDARIOS

Los plastificantes químicos o primarios son disolventes activos para sustancias resinosas. Esto quiere decir que las fuerzas de atracción que existen entre la resina y las moléculas del plastificante tienden a unirse unas con otras en grandes o pequeñas extensiones. El uso del término disolvente activo no implica necesariamente que los plastificantes del tipo disolvente disuelvan a la sustancia resinosa cuando están en contacto con ésta a temperaturas ordinarias.

Un disolvente disolverá una resina, dependiendo del tamaño

molecular de ésta última, lo cual quiere decir que si el disolvente es de cadena molecular pequeña tal que pueda penetrar fácilmente en los intersticios de la resina, ésta se disolverá, pero si el primero es de cadena larga, no importando su actividad, la resina permanecerá estable.

La división hecha entre un plastificante disolvente de uno que no lo es, no es del todo clara; muchas sustancias que contienen grupos activos apropiados, son atractivos para trabajarse como extensores de resinas macromoleculares donde actuarán manteniendo a la sustancia resinosa dispersa en una solución homogénea. En casos extremos, la diferencia de los plastificantes solo consiste en la concentración de sus componentes. Similarmente, la diferencia entre un disolvente y un plastificante es cuestión de opiniones.

Las pérdidas en un compuesto resina-plastificante dependen no solo de la volatilidad del plastificante sino también de su difusión a través de la masa plástica. Si el plastificante es incorporado a una sección delgada del plástico, la velocidad de pérdida será relativamente pequeña comparada con el total de plastificante presente, por lo tanto la especie química de la cual proviene el plastificante y el espesor de la pieza influyen en la retención del primero. El ftalato de dimetilo, con un intervalo de ebullición de 282-285 °C., es empleado comercialmente como plastificante para el acetato de celulosa en piezas gruesas como las manijas de las palancas de velocidades, mientras que el ftalato de dibutilo, cuyo rango de ebullición es 330-340°C, es demasiado volátil para películas vinílicas delgadas (40).

Por lo que una definición exacta de plastificante primario es difícil de formular, y la elección del término dependerá de la naturaleza y del método de aplicación.

Los plastificantes secundarios o plastificantes-expansores no

son disolventes o en el mejor de los casos solo llegan a disolver parcialmente a una sustancia resinosa, por lo que, generalmente son mezclados con los plastificantes primarios o activos para dar conformaciones satisfactorias. La naturaleza de las sustancias resinosas también influye en la designación de la palabra primario o secundario. Por ejemplo, el acetilricinololeato de butilo, pensado como plastificante primario para la nitrocelulosa se considera como plastificante secundario para resinas vinilicas. Un criterio importante para determinar si una sustancia debe clasificarse como primaria o secundaria es el grado de exudado que tiene el plastificante a través del plástico después de un flexionamiento frecuente o de permanecer a la intemperie durante algún tiempo. Los plastificantes dudosamente primarios, pueden exudar cuando se encuentran en altas concentraciones, pero lo que es común es que una exudado excesivo en las composiciones convencionales, es atribuible a la presencia de un componente que no es disolvente.

#### PLASTIFICANTES SIMPLES Y RESINOSOS.

Los plastificantes simples o convencionales son compuestos que tienen el suficiente bajo peso molecular para ser líquidos y de relativa baja viscosidad. Solo unos cuantos plastificantes simples son sólidos cristalinos como por ejemplo el alcanfor, el fosfato de trifenilo, el ftalato de difenilo y el ftalato de dicitohexilio. Usualmente, los plastificantes simples son sustancias cuyas fórmulas, pesos moleculares y propiedades físicas y químicas son conocidas. Sin embargo, un número de ésteres mezclados han sido desarrollados para obtener ciertas propiedades específicas. Los ésteres mezclados, como por ejemplo el ftalato de n-octilo con ftalato de n-decilo y el fosfato de 2-etil,hexil,difenilo, generalmente no están disponibles como compuestos puros, y esto es porque en el proceso de fabricación algunos de sus coproductos permanecen en el producto final.

Los plastificantes resinosos representan un pequeño pero importante segmento del mercado. Se obtienen por reacción de unidades monoméricas repetitivas como en el caso de las polimerizaciones de tipo vinílico o epóxico, o por reacción de pares repetidos de unidades difuncionales como en las polimerizaciones por condensación. Son muy fluidos y parecen plastificantes simples en apariencia general y funcionamiento.

Esto introduce una desafortunada confusión en la terminología, porque los plastificantes resinosos o semiresinosos de bajo peso molecular no tienen ninguna característica como resinas. Deberían ser clasificados como plastificantes simples; pero a nivel industrial, y basándose en las descripciones de los fabricantes de estos productos se han implantado patrones que son difíciles de alterar. La clasificación descrita en este resumen se basa por lo tanto en la constitución química más que en la facilidad de su manejo. Consecuentemente, los polímeros fluidos de bajo peso molecular o policondensados se clasifican como plastificantes resinosos independientemente de su forma física.

#### PLASTIFICANTES INERTES Y CONVERTIBLES.

Un plastificante inerte es aquel que no sufre cambios químicos a partir o después de su incorporación a un componente plástico. Un plastificante convertible, por el otro lado, reacciona para incrementar el peso molecular total del plástico, preferentemente se adiciona durante la formación de la pasta o después de que el recubrimiento deseado o el objeto moldeado se ha formado.

Un objetivo al buscar un plastificante convertible es adquirir la ventaja de fluidización en la etapa de formación o de aplicación y además tener el beneficio de mayor permanencia en el producto final.

## CLASIFICACION DE ACUERDO A LA ESTRUCTURA QUIMICA.

La esterificación es uno de los medios más simples para fabricar moléculas de moderado alto peso molecular, por esto, muchos plastificantes de uso comercial son ésteres. En el caso de plastificantes resinosos, los poliésteres y los de tipo vinílico son también utilizados. Los plastificantes-extensores son generalmente hidrocarburos o en su defecto, tienen un alto contenido de hidrocarburos. Debido al gran número de plastificantes comercialmente disponibles es impráctico describir cada uno con detalle, por lo que solo se proporcionará una clasificación en función de su estructura química. (Anexo A).

- I. Esteres.
- II. Eteres.
- III. Formales.
- IV. Compuestos Sulfurados.
- V. Compuestos Nitrados.
- VI. Compuestos halogenados.
- VII. Plastificantes de tipo resinosos.
- VIII. Plastificantes de tipo hidrocarburos.
- XI. Miscelaneos.

### 13.3. PLASTIFICANTES DE TIPO ESTER.

Los ésteres de alto peso molecular, son muy efectivos para usarse como plastificantes en ciertos elastómeros como el cloruro de polivinilo, neoprenos, polietileno clorosulfonado, poli(butadieno -acrilonitrilo) y otros con grupos polares que requieren plastificantes del mismo carácter. (25,26,27).

Los plastificantes del tipo éster, tienen propiedades excelentes a bajas temperaturas en el hule estireno-butadieno (SBR) (27,28), pero son caros para ser utilizados comercialmente excepto para propósitos especiales. El hule de

las llantas de los aviones y de los vehículos agrícolas para climas desérticos son un ejemplo de tales aplicaciones (18).

Las propiedades del cloruro de polivinilo varían sensiblemente en función a la composición química y compatibilidad con el plastificante utilizado. Las especificaciones de un plastificante para el cloruro de polivinilo (PVC), incluyen entre otras la capacidad de impartir flexibilidad al polímero, estabilidad ante la acción de la luz y del calor, baja volatilidad, y resistencia al medio ambiente donde el material puede estar en contacto.

Debido a que estos ésteres cumplen con dichas necesidades, en la actualidad el PVC es el producto que consume la mayor parte de la producción de plastificantes de este tipo, donde actualmente el ftalato de di(2-etil-hexilo), es el éster de mayor preferencia, tanto que ha sido adaptado como estándar de comparación.

#### 14. FTALATO DE DI(2-ETIL HEXILO) $C_{24}H_{50}O_4$

##### 14.1. PROPIEDADES

Nombre: Ftalato de dioctilo; Ftalato de di(2-etil,hexilo);  
D. O. P. .

Punto de Ebullición: 230°C a 5 mm Hg.

F.P. - 55 C; A.p. 425 C. Fip 466, p.p. - 46.  $\rho_{20} = 0.986$ ,  
 $\mu_{20} = 81.4$ ,  $n_{20} = 1.486$ .

Soluble en disolventes orgánicos e hidrocarburos, prácticamente insoluble en agua, con una solubilidad de 0.20 % a 20°C., compatible con muchos hules comerciales y resinas excepto con el acetato de celulosa y el acetato de polivinilo (19). El ftalato de di(2-etil,hexilo) o ftalato de dioctilo,

es el plastificante más importante que se ha desarrollado para resinas del tipo cloruro de vinilo. El D.O.P. fue registrado como nuevo producto en octubre de 1933 (4).

Siendo una de sus materias primas el 2 etil hexanol, proveniente de la condensación e hidrogenación del butiraldehído.

La razón de la aceptación de los ftalatos de dioctilo, incluyendo el ftalato de di-caprilo y el ftalato de di-isooctilo, se basa en que exhiben buen funcionamiento en los siguientes aspectos: estabilidad a la luz, al calor y a agentes químicos, resistencia a la extracción en aceite y agua, compatibilidad con una variedad de sustancias, poco o ningún sabor, olor, color, toxicidad o reacciones alérgicas y buenas propiedades eléctricas. Los ftalatos de dioctilo son apreciados altamente por su baja volatilidad, su comportamiento respecto a la temperatura y su poca flammabilidad.

El D.O.P. es el plastificante de mayor preferencia para aplicación en organosoles y plastisoles basados en resinas vinílicas como el cloruro de vinilo.

El ftalato de di(2-etil,hexilo) es aceptable para usarse en plásticos que esten en contacto con una variedad de alimentos, pero debido a que puede ser extraído del plástico contenedor por alimentos demasiado grasos, lo excluye de muchas aplicaciones como por ejemplo para envasar tocino, mantequilla o manteca (50).

#### 14.2. REACCION DE ESTERIFICACION ENTRE EL ANHIDRIDO FTALICO Y EL 2 ETIL HEXANOL.

La reacción de esterificación para la obtención del ftalato di(2-etil,hexilo), D.O.P., comunmente se realiza a nivel

industrial entre el anhídrido ftálico y el 2-etilhexanol. esta se lleva a cabo en dos pasos, el primero es la formación del monoéster del ácido; está representada como una alcoholisis nucleofílica del anhídrido que es en analogía una hidrólisis especial a través de una reacción catalizada por una base de Lewis, la cual se lleva a cabo a través de un mecanismo  $SN_2$ . En ella, el alcohol actúa como la base de Lewis y se realiza casi en forma instantánea. La polaridad del carbonilo unido al material ácido se eleva a un estado activado por lo que en este paso inicial no es necesaria la acción de cualquier otro tipo de catalizador. Este paso es exotérmico y el equilibrio se desplaza ampliamente en favor de la segunda reacción que es la formación del diéster.

El segundo paso de esta reacción es la formación del diéster que representa el paso lento. La velocidad de esterificación, esta determinada por el aumento del número de carbonos y la ramificación de los alcoholes, si se adicionan catalizadores externos, este paso se comporta como una reacción de primer orden.

Por el principio de LeChatelier se concluye que el equilibrio químico se desplaza a favor de los diésteres, cuando el agua de reacción es eliminada del seno de la misma. La velocidad de reacción se detiene si se maneja como gas de arrastre el vapor de agua dentro del sistema, por lo que el proceso puede ser auxiliado a través de un gas inerte acarreador con un punto de ebullición relativamente bajo, como el nitrógeno o dióxido de carbono (7).

Lograr que el gas de arrastre se distribuya uniformemente en el seno de la reacción es difícil por lo que otra opción para que el equilibrio se desplace es utilizar al mismo alcohol como acarreador a manera de azeotropo.

Este segundo paso puede ser catalizado de las siguientes

maneras.

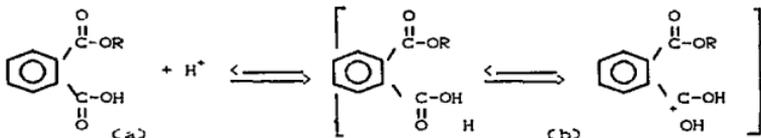
### 14.3. REACCION AUTOCATALITICA.

El monoéster del ácido ftálico puede esterificarse con el alcohol a través de un efecto autocatalítico de disociación de protones del mismo. La concentración de iones hidrógeno, que en este caso es muy baja, es la que determina que se requiera un mayor tiempo de reacción (5).

En la esterificación autocatalítica, la formación del diéster del ácido ftálico es una reacción de segundo orden, donde el monoéster se desprende de su protón.

### 14.4. CATALISIS ACIDA.

Para el segundo paso de la reacción, que es la formación del diéster, se utiliza algún ácido mineral u otro ácido que proporcione  $H^+$ . La catálisis ácida clásica indica que la primera esterificación se realiza independientemente del catalizador y posteriormente el ácido  $HX$ , junto con la solvatación del éster, da como resultado un nuevo ácido  $R-OH_2^{+}$ , donde encontramos un grupo carbonilo activado (b).



I

El intermediario (c) que tiene un estado energético elevado, se forma por la interacción del  $R-OH$  con la especie (b) y posteriormente la eliminación del ión hidroxonio forma el

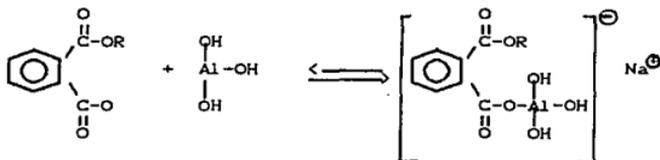


lugar de este, sustancias neutras o alcalinas en presencia de agua o mezclas de estas.

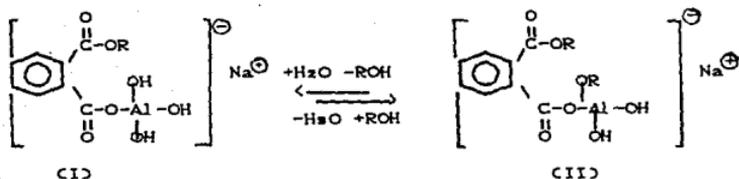
A consecuencia de no ser utilizados ácidos minerales fuertes, la reacción es mucho más selectiva.

Cuando se utiliza un catalizador neutro o bien una sustancia alcalina, el mecanismo de reacción cambia, por ejemplo en la combinación catalítica de  $Al_2O_3 + NaOH$ . se propone un mecanismo donde la reacción se lleva a cabo a través de un intermediario de la estructura cíclica monosustituída y el catalizador.

El primer paso en esta reacción es la formación del monoéster, el cuál es independiente del catalizador, como existe  $Na^+$  y  $Al(OH)_3$  en el medio, proveniente de la reacción de sosa con alúmina, el monoéster se disocia y se produce un compuesto intermediario (I) formado por la donación de 2 electrones del oxígeno al  $Al^{3+}$  deficiente de carga. Esta especie se ve estabilizada por la presencia de sodio en solución (catión).

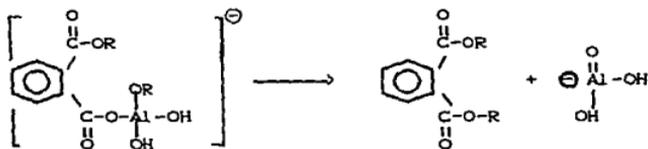


1



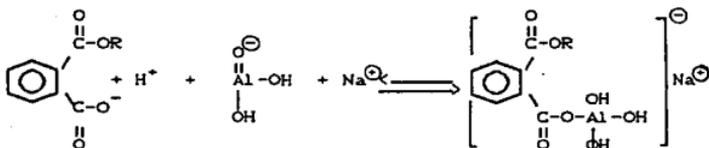
2

El complejo activado (I) se ve sustituido por otra molécula de alcohol en un OH unido al Al, generándose un compuesto secundario activado (II), junto con la eliminación de una molécula de agua.



3

El oxígeno, puente entre carbono y aluminio, ejerce un efecto inductivo en el enlace C-O-Al, ocasionando una ruptura heterolítica y la migración del grupo alcohilo al carbono deficiente de electrones, formándose por un lado el diéster y por el otro, una especie aniónica que contiene el aluminio, la cual en presencia de otra molécula de monoéster disociado y del ión sodio correspondiente genera nuevamente un intermediario (I), reiniciándose el ciclo catalítico.



4

Otro tipo de catalizadores anfotéricos presentan mecanismos similares al descrito como los polimeros tanto del ácido titánico, los ésteres del mismo (diacetato de dicloruro de titanio), los ésteres del óxido de zinc y ésteres del ácido circonico presentan mecanismos similares al descrito (7).

#### 14.6. TITANATOS COMO CATALIZADORES ANFOTERICOS

El uso de titanatos como catalizadores de esterificación ha sido ampliamente desarrollado, fueron utilizados por primera vez en los Estados Unidos en el año de 1955 (8). A partir de esta fecha la demanda de titanatos ha crecido significativamente.

Su mayor uso es en la industria de plastificantes para producir ésteres como el dioctil ftalato a partir del anhídrido ftálico.

Las ventajas de utilizar titanatos con respecto a otros catalizadores como el ácido sulfúrico o derivados de ácidos sulfónicos es que reducen reacciones secundarias y no degradan el alcohol; el cuál puede ser recuperado sin purificación, lo que significa que en exceso de alcohol se logra una alta conversión de diéster; todo esto a pesar de las elevadas temperaturas a las cuales se trabaja (180°-200°C.) que implica gastos adicionales de energía (7).

## CAPITULO 2

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 2.1. OBJETIVOS.

- Conocer mediante trabajo experimental, el tipo de sistema catalítico que opera (homogénea y/o heterogénea) en la reacción de esterificación entre el 2-etil hexanol y el anhídrido ftálico (P.A.), utilizando el catalizador anfotérico  $Al_2O_3/NaOH$ .
- Encontrar la relación óptima de  $Al_2O_3$  y  $NaOH$  a usar así como la relación de ambos con respecto al anhídrido ftálico.
- Definir la forma de preparar el catalizador  $Al_2O_3/NaOH$ .
- Determinar la manera más adecuada para poner en contacto el catalizador con el medio de reacción.
- Comparar eficiencia de reacción y calidad de producto obtenido, (DOP) en reacciones catalizadas con  $Al_2O_3/NaOH$ , TSA y tetra n-butiltitanato.

#### 2.2. DESCRIPCION DEL SISTEMA DE REACCION.

##### 2.2.1. RELACION MOLAR DE REACTIVOS.

En un experimento tipo, se adicionaron 850 g (4.38 g/mol) de anhídrido ftálico y 1428 g (10.98 g/mol) de 2-etil hexanol. (1720 ml a 25 C  $\rho = 0.83$ ) este último representando el 25 % en mol de exceso.

$$850 \text{ g} \approx 1 \text{ mol PA} \approx 2 \text{ mol 2ET-OH} \approx 130.23 \text{ g alcohol} \approx 1.25 \\ 148.11 \text{ g PA} \quad 1 \text{ mol PA} \quad 1 \text{ mol de alcohol}$$

$$\frac{m}{0.83 \text{ g.}} = 1,720 \text{ ml. de 2-etil hexanol.}$$

Con objeto de tener un parámetro de comparación con la reacción catalizada con titanatos (7) y determinar la influencia del exceso de alcohol en la reacción, se manejan porcentajes de exceso de alcohol alrededor del 25%. Las relaciones anhídrido ftálico/2-etil hexanol se muestran en los cuadros 2.2.6.1.y 2.2.6.2.

Cabe aclarar que el proceso realizado con cantidades estequiométricas también es factible, pero el tiempo de reacción se disminuye notablemente cuando existe un exceso de alcohol. Aunque la relación de reactivos no está sujeta a una cantidad determinada.

## 2.2.2. VEHICULOS Y CATALIZADOR.

Se utilizó nitrógeno como gas de arrastre con un gasto controlado de aproximadamente 1,000 ml/ min.

Las proporciones de catalizador fueron adicionadas según se muestra en los cuadros 2.2.6.1.y el 2.2.6.2..

## 2.2.3. MONTAJE DEL EQUIPO.

Una vista general del sistema de reacción se muestra en la figura 2.1.

Se utilizó un reactor de acero inoxidable 316 con capacidad aproximada de 2.0 lts. con un diámetro interior de 15 cm.y altura de 20 cm. (R-1). Este fue acondicionado con tres entradas y un termopozo, la primera, utilizada para la conexión a la torre (fig. 2.2.). la segunda, para la toma de muestras y la alimentación del alcohol recuperado, y la última para la entrada de nitrógeno al sistema como gas de arrastre, el flujo

fue controlado con un rotámetro Cole Parmer. (R-2)

Se instaló tubería de teflón para todas las conexiones.

En la parte central de la tapa del reactor se colocó una flecha para agitación conectada a un motor eléctrico de laboratorio de velocidad variable Cole Parmer (M) (la propela se esquematiza en el la figura 2.3.)

El reactor fue conectado a una torre de destilación de vidrio de 20 platos con diámetro interior de 1 pulgada. ( T-1) Los vapores, producto de reacción, se alimentaban a la columna por arriba del plato No. 10. En el fondo de la misma se instaló un rehervidor de vidrio de 500 ml. (RH) con termosifón, cuya temperatura de operación se mantuvo constante a 177°C, que es la temperatura de ebullición del 2-etil,hexanol en la Ciudad de México.

Conectado al rehervidor se colocó un refrigerante de rosario (C2) y posteriormente un frasco colector (F) que recibía tanto el octanol de esta corriente como el alcohol condensado en la parte superior de la torre, a la descarga de este frasco se alineo una bomba de fuelle (BF) que introducía el alcohol recuperado al medio de reacción.

En el domo de la torre se instaló un condensador de vidrio (C1) en forma de serpentín de 30 cm. de longitud colocado de manera vertical y conectado a un embudo de separación (S) donde se colectaba el azeótropo de la reacción. La función de este embudo era separar la capa acuosa de la orgánica y así poder recircular la última a la reacción.

El Sistema de Calentamiento se adaptó de la manera siguiente: para calentar el reactor se utilizó una mantilla eléctrica, recubierta de fibra de vidrio con un suministro de energía proporcionado por un autotransformador de resistencia variable.

El rehervidor fue forrado con una cintilla metálica y conectada en sus extremos a otro autotransformador.

Se colocaron 4 termómetros en el equipo, el primero indicaba la temperatura en el seno de la reacción, el segundo la temperatura de los vapores a la entrada de la torre, el tercero en el domo de la torre y el cuarto en el rehervidor.

Para eliminar calor del sistema, se utilizó agua a una temperatura de 20°C, con un flujo aproximado de 850 ml./min.

#### 2.2.4. CONDICIONES DE TRABAJO.

La referencia bibliográfica (27) propone para una reacción de esterificación catalizada con titanatos, temperaturas arriba de 180°C. ya que abajo de esta, el catalizador es ineficiente.

Para hacer comparaciones entre los catalizadores se trabajó con temperaturas desde 180° a 230°C.

El sistema se trabajó a presión atmosférica.

El motor que agitaba el fluido de reacción se mantuvo a 300 rpm aproximadamente.

#### 2.2.5. OPERACION DEL EQUIPO.

Al inicio, el reactor se cargó con anhídrido ftálico, 2-etil hexanol y la cantidad de alúmina correspondiente, (cuando se utilizó el reactor de canastas esta última se colocó en 4 pequeños recipientes contenedores del catalizador los cuales fueron hechos con malla de acero inoxidable con 80 orificios/cm<sup>2</sup>; fijos en forma perpendicular a la tapa del reactor guardando ángulos de 90° entre sí. Fig. No. 2.4). El rehervidor se cargó con 400 ml. de 2-etil hexanol; Este alcohol no está considerado en el balance ya que se utilizó solo como

un medio para rectificar el alcohol de reacción y su nivel por consiguiente permanecía constante.

Después de iniciado el calentamiento, al alcanzar una temperatura de  $180^{\circ}\text{C}$  en el reactor, lo cual sucede aproximadamente después de una hora, se introdujo la sosa en forma de granallas suspendidas en 25 ml. de 2-etil. hexanol. Se suministró calor al rehervidor antes de iniciar el calentamiento del reactor para asegurar la temperatura de  $177^{\circ}\text{C}$ . al momento de la formación de vapores de reacción.

Se proporcionó calor al sistema hasta alcanzar una temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ , la cual se mantuvo durante toda la reacción hasta lograr conversiones arriba de 0.9 con respecto al D.O.P. formado (tiempo variable para cada reacción).

El criterio manejado de la conversión fue mediante el incremento en el consumo del anhídrido ftálico el cual se midió con determinaciones periódicas del número ácido.

Se acondicionó un sistema de vacío para hacer el muestreo extrayendo la mezcla de reacción de la parte media del reactor. Las muestras fueron tomadas aproximadamente cada media hora. (Fig. 2.5)

## 2.2.6. PRUEBAS EXPERIMENTALES.

Se hicieron 19 corridas experimentales, variando el catalizador empleado, el exceso de alcohol y la temperatura.

Como no se tenían datos acerca del contacto entre el catalizador y el sistema de reacción, se probaron 3 formas diferentes. La primera fue adicionario junto con el fluido, tanto la sosa como la alúmina, la segunda opción fue colocar la alúmina en recipientes contenedores y adicionar la sosa cuando el sistema alcanzaba una temperatura de  $180^{\circ}\text{C}$ . y la última fue

preparar un catalizador compuesto; adicionado desde el inicio y preparado de la siguiente manera: a una solución saturada de sosa se le adicionaron las granallas de alúmina, se agitaron y se dejaron en la solución durante 48 h.; y se secaron en la estufa a 200°C.; para conocer la cantidad de sosa que se introdujo al sistema se pulverizó una muestra y se tituló con  $H_2SO_4$ .

Las primeras corridas se efectuaron sin la ayuda de los recipientes contenedores.

No. exp.	Moles de reactivo A.F. 2-etil,hexanol		%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% NaOH	Temperatura
1	1.274	2.549	5%	0.1%	230
2	1.274	2.549	5%	0.1%	200
3	1.274	2.549	5%	0.1%	190
4	1.274	2.032	5%	0.1%	180
5	1.274	2.549	5%	0.5%	200
6	1.274	2.549	5%	0.05%	200
7	1.274	2.549	5%	0.01%	200

#### CUADRO 2.2.6.1.

Las siguientes corridas fueron realizadas en un reactor agitado utilizando canastas para soportar el catalizador.

No. exp.	Moles de reactivo A.F. 2-etil,hexanol		%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% NaOH	Temperatura
8	3.37	8.42	-	-	200
9	4.9	9.56	5%	0.01%	200
10	3.10	8.29	5%	0.1%	200
11	4.38	10.83	5%	0.5%	200
12	3.10	8.29	10%	0.1%	200
13	4.38	10.83	5	0.05%	200

14	4.9	14.6	5%	-	200
15	3.10	6.21	5%	-	200
16	4.38	10.83	5.38%	0.045%	200
17	3.10	8.29	5%	0.04%	200
18	9.38	10.83	5%	0.2%	200
19	3.10	8.29	5%	0.05%	200

### CUADRO 2.2.6.2

El catalizador utilizado para las corridas 16 y 17 fue sosa soportada en las granallas de alumina. (A una solución saturada de sosa se le adicionaron las granallas de alumina, se agitaron y se dejaron en la solución durante 48 h.; se secaron en la estufa a 200°C; posteriormente se pulverizó una muestra y se tituló con  $H_2SO_4$  para conocer la cantidad de sosa que se había introducido).

En todos los casos se determinó el tiempo de reacción y se midió tanto la temperatura de los vapores a la entrada de la torre como la temperatura en el domo de esta. En algunas de las corridas se midió la cantidad de agua formada por reacción.

### 2.3. ANALISIS DE MUESTRAS.

En matraces erlenmeyer de 250 ml. se pesó aproximadamente 0.1 g de muestra del fluido de reacción, (Balanza analítica) ésta se disolvió en 100 ml. de etanol previamente valorado con sosa, (ya que la acidez libre del alcohol interfiere con el volumen de sosa utilizado para valorar la muestra). El indicador utilizado fue Azul de Bromotimol que tiene un intervalo visual de viraje entre 6 y 7.6 de pH con un pKa de 7.3. El alcohol previamente valorado presenta una coloración azul agua y cuando se adiciona la muestra se torna de color amarillo paja. La valoración de la muestra realizada con sosa 0.01 N nos da en el punto de equivalencia, de nuevo, una coloración azul intenso. (36,37)

El número ácido, que es el valor usado para seguir la conversión de la reacción, está definido como la cantidad de mg. de KOH

requeridos para neutralizar 1 g de muestra, y como las valoraciones se realizaron con sosa la es la siguiente:

$$\text{ml. NaOH} \times \frac{1 \text{ litro}}{1000 \text{ ml.}} \times N = \frac{\text{eq NaOH}}{1 \text{ litro}} \times \frac{1 \text{ eq KOH}}{1 \text{ eq NaOH}} \times \frac{1000 \text{ meq}}{1 \text{ eq}} \times$$

$$\times \frac{1 \text{ mmol}}{1 \text{ meq}} \times \frac{56 \text{ mg KOH}}{1 \text{ mmol KOH}} \times \frac{1}{\text{g muestra}} = \frac{\text{mg. KOH}}{\text{g muestra}} = \text{N. A.}$$

Por lo que tenemos:

$$\text{número ácido} = \frac{\text{ml. NaOH gastados} \times N \text{ NaOH} \times 56}{\text{g. de muestra}}$$

La conversión de la reacción, obtenida en función del número ácido se conoce de la siguiente forma:

Se sabe que la sosa neutraliza al monoéster y al anhídrido ftálico, pero éste último se encuentra ya en cantidades mínimas debido a que el monoéster se forma rápidamente, por lo que podemos considerar que solo se forma la sal de sodio del monoéster.



Considerando que la cantidad de monoéster esta dada por el reactivo limitante que es el anhídrido ftálico (650 g), obtenemos primero las moles iniciales de monoéster:

$$650 \text{ g P. A.} \times \frac{1 \text{ mol P. A.}}{148.11 \text{ g. P. A.}} = \frac{1 \text{ mol monoéster}}{1 \text{ mol P. A.}} = \text{mol M. E.} = \text{mol iniciales}$$

4.38 moles de monoéster.

Calculandose después, el número ácido correspondiente al momento en que el anhídrido ftálico se ha convertido completamente en

monoéster. (t=1)

$$\begin{array}{l} \text{moles de ME} \\ \text{iniciales} \end{array} = \frac{1 \text{ mol KOH}}{1 \text{ mol ME}} \times \frac{56 \text{ g KOH}}{1 \text{ mol KOH}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1}{\text{g muestra}} =$$

$$\frac{\text{mg. de KOH}}{\text{g de muestra}}$$

$$\text{g de muestra} = 650 \text{ g de P.A.} + \text{g de octanol.}$$

$$\begin{aligned} \text{g de octanol} &= 1720 \text{ ml.} \times \rho = 1720 \text{ ml.} \times 0.83 \text{ g/ml.} \\ &= 1428 \text{ g de R-OH} \end{aligned}$$

$$\text{g de muestra totales} = 2078 \text{ g.}$$

$$\text{N.A. (t=1)} = \frac{245763.26 \text{ mg de KOH}}{2078 \text{ g tot. de muestra}} = 119.24$$

Tomando como concentración inicial de monoéster la obtenida por la primera reacción, despreciando la conversión de la segunda. (en el tiempo t=1)

La conversión al tiempo t=t será por definición:

$$\% \text{ de conversión} = \frac{C^{\text{M.E.}} - C^{\text{M.E.}}}{C^{\text{M.E.}}} \times 100$$

que por analogía puede cuantificarse con el mismo número ácido como:

$$\% \text{ de conversión} = \frac{\text{N.A.}_i - \text{N.A.}_t}{\text{N.A.}_i} \times 100$$

El valor del número ácido puede convertirse también en los ml. de H<sub>2</sub>O producidos por la reacción. estos fueron cuantificados en algunas reacciones a la salida de la torre de destilación.

Sabiendo que el número ácido da razón del monoéster existente y que por cada mol de monoéster convertido a DOP se obtiene también 1 mol de H<sub>2</sub>O, entonces:

a. - Se obtienen las moles de monoéster inicial t=1

$$g \text{ de P.A.} \times \frac{1 \text{ mol P.A.}}{148.1 \text{ g P.A.}} \times \frac{1 \text{ mol ME}}{1 \text{ mol P.A.}} = \text{moles de ME iniciales}$$

b. - Se obtienen las moles de monoéster a t=t

$$\left[ \text{N. A.} = \frac{\text{mg. KOH}}{\text{g muestra}} \right] \times g \text{ de muestra} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = g \text{ KOH}$$

$$g \text{ KOH} \times \frac{1 \text{ mol KOH}}{56 \text{ g KOH}} \times \frac{1 \text{ mol ME}}{1 \text{ mol KOH}} = \text{moles de monoéster existente}$$

c. - Con los valores anteriores se calculó la cantidad de monoéster convertido a DOP y por consiguiente los ml. de H<sub>2</sub>O.

$$\text{Moles de ME iniciales} - \text{Moles de ME existentes} = \text{Moles de ME convertidos}$$

1 mol de monoéster convertido a DOP produce 1 mol de H<sub>2</sub>O.

$$\text{mol. ME} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol ME}} \times \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ ml H}_2\text{O a } 25^\circ\text{C}}{1 \text{ g H}_2\text{O}} =$$

ml. H<sub>2</sub>O de reacción

## CAPITULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSION

La reacción de esterificación entre el 2-etilhexanol y el anhídrido ftálico para la formación de un diéster consta de dos reacciones consecutivas en equilibrio. La primera de ellas, que es la formación del monoéster, puede ser considerada como el paso rápido de la reacción, el cual es una reacción de adición que incluye el rompimiento del enlace C-O-C del anillo del anhídrido ftálico, es exotérmica y tiene una energía de activación baja en comparación con el segundo. La segunda reacción, en contraposición con la anterior es la que determina la rapidez global de la reacción por ser un paso rápido debido al tipo de mecanismo que actúa, el cual tiene una energía de activación elevada además de ser reversible.

La adición de catalizadores externos al seno de reacción se lleva a cabo porque proporcionan un mecanismo diferente para llevar a cabo la esterificación, dando como consecuencia una reacción con una energía de activación menor.

De igual manera la extracción de agua del sistema de reacción ayuda a desplazar el equilibrio hacia la formación de D.O.P.

Puesto que la primera reacción no influye de manera significativa en el tiempo y selectividad de la reacción el presente trabajo fue dedicado solo a analizar la influencia de algunas variables en la segunda reacción, teniendo como base de comparación la conversión a diéster en un determinado tiempo de reacción.

Si se realiza una gráfica de % de conversión vs. tiempo de reacción el primer paso estará representado por curvas con pendientes pronunciadas donde la curva de conversión del

anhídrido ftálico tendrá una concentración mínima en el momento de iniciarse la segunda reacción. La conversión de monoéster, por ser un compuesto intermediario presenta un máximo y comienza a disminuir cuando aparece el diéster. Ninguna de las curvas tiene zonas definidas, es decir, están traslapadas entre sí por ser reacciones reversibles y con energías de activación diferente. (fig. 3.1.)

La historia térmica de cada corrida es muy similar, lo que ofrece la posibilidad de comparar la conversión de la reacción a un determinado tiempo.

#### A) TEMPERATURA DE REACCION

En base a las temperaturas de operación de las reacciones efectuadas con otros catalizadores mencionadas en la literatura (2), se eligieron tres, 190, 200 y 230°C, manteniendo la relación molar y composición de catalizador constantes, obteniéndose los siguientes resultados.

Corrida No.	Relación Molar A.F./R-OH	Temperatura (°C.)	Catalizador % en peso cat./A.F.	X.
1	2.5/1.0	230	5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1% NaOH	0.996
2	2.5/1.0	200	"	0.994
3	2.5/1.0	190	"	0.989

Observando los resultados experimentales vemos que la variación de la conversión es clara ya que tomando como referencia 200°C. al disminuir 10°C., la conversión disminuye 0.5% mientras que al aumentar 30°C. únicamente se incrementa el 0.2%.

BD RELACION DE REACTIVOS

Corrida No.	Relación molar A. F./R-OH	Temperatura (°C.)	Catalizador % en peso cat./A. F.	X
8	2.5/1.0	200	sin cat.	0.83
9	1.9/1.0	200	5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1% NaOH	0.652
10	2.67/1.0	200	"	0.9454
14	2.5/1.0	200	alúmina 5%	0.875
15	2.0/1.0	200	"	0.79

Quando se compara la corrida 5 con la 8 observamos que aún a pesar de que la concentración de catalizador es la misma la relación de reactivos juega un papel decisivo para la conversión de la reacción; a medida que la concentración de alcohol disminuye la conversión también disminuye.

Si se comparan los resultados del experimento 4 y del experimento 6, considerando que el exceso de alcohol es similar, la diferencia de conversión no es tan marcada como cuando se comparan los resultados del experimento 5 y 8, por lo que podemos aseverar que la concentración de alcohol también ayuda a que la rapidez de la reacción aumente.

Dado que en la reacción el exceso de alcohol juega un papel importante, y que contamos solamente con datos de reacciones que involucran un excedente del 25%, estas se efectuaron con cantidades que fluctuaron entre el 25 y el 30%. (Se sabe que con excesos mayores como el que se maneja en la bibliografía,

100% (a) la reacción es mucho más rápida pero reduce la capacidad de producción).

Una vez establecidas las condiciones de temperatura y relación molar de reactivos se efectuaron reacciones para establecer la concentración óptima de catalizador.

### C) CATALIZADOR

En base a la información bibliográfica se conocía ya que la reacción autocatalítica era sumamente lenta por tratarse de una reacción de catálisis ácida donde la concentración de  $H^+$  es muy baja, los resultados siguientes muestran la importancia de adicionar diversos catalizadores a la reacción de esterificación.

Corrida No.	Relación Molar A.F./R-OH	Temperatura (°C.)	Catalizador % en peso cat/A.F.	X.
8	2.5/1.0	200	--	0.83
11	2.5/1.0	200	5% $Al_2O_3$ 0.5 NaOH	0.91
	2.5/1.0	200	0.31% TNBT	0.994
	2.5/1.0	180	1.61% TSA	0.98

La conversión en el experimento 4 (85%) es notablemente baja alcanzando una conversión de 0.97 hasta las 13 h. de reacción. Aún cuando la reacción sea catalizada con agentes ácidos a temperaturas menores (TSA a 180°C.) la reacción es más rápida.

### C.1) Composicion

Se tomo como primera aproximación, la reportada en la bibliografía (8), 10% de alúmina y 0.1% de sosa. Se efectuó un experimento con estas concentraciones y después se disminuyó la concentración de alúmina dejando fija la de sosa.

Corrida No.	Relación Molar A. F./R-OH	Temperatura (°C.)	Catalizador % en peso cat/A. F.	X.
10	2.57/1.0	200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5% NaOH 0.1%	0.9459
12	2.57/1.0	200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% NaOH 0.1%	0.825

En base a los resultados obtenidos, se decidió trabajar con una concentración de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 5% en peso con respecto al anhídrido ftálico, se eliminó la posibilidad de probar con concentraciones mayores al 10%.

Para optimizar la concentración de NaOH se trabajó con alúmina al 5% y se varió la concentración de NaOH.

Corrida No.	Relación Molar A. F./R-OH	Temperatura (°C.)	Catalizador % en peso NaOH/A. F.	X.
8	2.5/1.0	200	sin catalizador	0.83
14	2.5/1.0	200	-	0.875
5	2.5/1.0	200	0.5	0.98
2	2.5/1.0	200	0.1	0.994
6	2.5/1.0	200	0.05	0.99
7	2.5/1.0	200	0.01	0.98

Haciendo una comparación de la corrida 8 con las demás se observa que la adición de alúmina unicamente como catalizador aumenta en bajo grado la conversión de la reacción, a diferencia de las reacciones que tienen sosa en el seno de reacción donde la mayor conversión presenta un aumento casi del 15%. En los experimentos que incluyen la adición de sosa se observa que la conversión es la más alta cuando la concentración de esta es de 0.1% con respecto al anhídrido ftálico, y si se aumenta o disminuye esta concentración la conversión tiene una tendencia a disminuir.

### C.2.) Preparación del Catalizador

Como no se conocía de que manera se había introducido el catalizador al seno de reacción se probaron 3 formas diferentes.

- A. -  $Al_2O_3$  y NaOH en el seno de reacción
- B. -  $Al_2O_3$  suspendida en recipientes contenedores y NaOH en el seno de reacción. ión.
- C. - Sosa soportada en alúmina, colocados en recipientes contenedores.

Para poder comparar, se fijaron las condiciones de reacción a  $200^{\circ}C$ . con una relación molar de 2.5/1.0. El catalizador fue 5% de  $Al_2O_3$  y 0.05% de NaOH.

Corrida No.	Presentación de Catalizador	Conversión
8	A	0.99
13	B	0.96
16	C	0.985

Se observa que cuando la alúmina está colocada en recipientes contenedores, tanto en el caso en que se adiciona la sosa en granallas como cuando se soporta esta en la alúmina la conversión

disminuye, esto es explicable por el problema de transferencia de masa que se provoca entre el fluido y el catalizador. Aquí cabe aclarar que cuando está el catalizador en el seno de la reacción presenta atrición por la agitación debido a los choques con la propela lo que provoca que parte del catalizador se pulverice.

#### D) MECANISMO CATALITICO.

En la bibliografía se menciona que la catálisis de la reacción se lleva a cabo en forma homogénea por la acción de una especie de  $Al^{3+}$ , que está unida al anhídrido ftálico formando un anión intermediario activado (I), estabilizado por el ión sodio en solución. Con objeto de verificar si no existía otra especie soluble de aluminio, se realizó una prueba en donde se mantuvo la alúmina en contacto con el alcohol 2-etil,hexílico a la temperatura de ebullición ( $177^{\circ}C.$ ), analizando por absorción atómica, el contenido de aluminio cada media hora, (fig. 3.8) donde se puede observar que la concentración del  $Al^{3+}$  varía con el tiempo, incrementándose hasta llegar a un máximo y posteriormente disminuyendo a un valor que tiende a cero. Esto propone la posibilidad de formación de un compuesto soluble que podría ser una especie semejante al aluminato de 2-etil,hexilo el cual disminuye posteriormente por la posible formación de polímeros insolubles del aluminio.

Cuando la reacción se cataliza unicamente con alúmina en el seno de reacción, se observa un incremento en la conversión al compararse con la reacción autocatalítica. Si la reacción se lleva a cabo con la ayuda de la especie soluble de  $Al^{3+}$ , esta especie deberá estar formada debido a la presencia del alcohol en la reacción pero por la falta de sodio en solución la especie no puede estabilizarse y por consiguiente se polimeriza, esto se observa en verse reflejado en la curva de conversión donde después de un determinado tiempo de reacción, se vuelve constante

y el incremento es poco perceptible. Si la reacción tuviese una influencia de catálisis heterogénea la curva seguiría su curso sin sufrir un cambio de pendiente.

Cuando la reacción se efectúa con sosa en el seno de reacción, la formación del diéster se presenta con una clara disminución de la conversión en comparación con la reacción no catalizada, esto se debe a que la reacción reversible, hidrólisis del éster, se ve favorecida por la presencia de un catalizador alcalino.

Aun cuando se analizara la concentración de aluminio en solución y se realizara una reacción catalizada con alguna especie diferente soluble de aluminio en igual concentración, aluminato de alcohol por ejemplo, para ver que porcentaje de la reacción se lleva a cabo por vía homogénea muy probablemente la contribución sería muy alta pero esto no elimina la posibilidad de que una parte de la reacción se realice en forma heterogénea debido a que la alúmina puede actuar como un ácido de Lewis.

#### EL TITANATOS, TSA O ALUMINATO DE SODIO

En la figura 3.9 se presentan los resultados obtenidos con una reacción catalizada con aluminato de sodio y se comparan con la información que se tiene con reacciones catalizadas con Titanatos y TSA, donde podemos observar que la tendencia de las curvas es diferente y además que la conversión de la reacción en un tiempo promedio de 5 h. es similar.

## CUADROS Y FIGURAS.

## DATOS EXPERIMENTALES

FIGURA 3.2.

EXPERIMENTO No. 1	REACCION A 230° C.						
TIEMPO	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	5.0
CONVERSION	45	72	83	91	96.5	99.5	99.7
EXPERIMENTO No. 2	REACCION A 200 C.						
TIEMPO	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	5.0
CONVERSION	40	68	80	87.5	93.0	97	99.0
EXPERIMENTO No. 3	REACCION A 190 C.						
TIEMPO	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	5.0
CONVERSION	35	55	68	77.5	85	91	96.5

FIGURA 3.3.

EXPERIMENTO No. 4	(5% ALUMINA 0.1M NaOH REL. 1.0/1.0)						
TIEMPO	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
CONVERSION	25.5	35	42.3	47.5	52.4	56.49	60.08
TIEMPO	4.5	5.0	6.0	7.0	8.0		
CONVERSION	69.38	66	70	73			
EXPERIMENTO No. 5	(REACCION NO CATALIZADA REL. 2.5/1.0)						
TIEMPO	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
CONVERSION					62.5	72	77
TIEMPO	4.5	5.0	6.0	7.0	8.0		
CONVERSION	81.6	85.5	90	92	93.5		

EXPERIMENTO No. 10 (ALUMINA 5% NaOH 0.1% REL. 2. 07/1. 0)

TIEMPO	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
CONVERSION			50.2	62	73.5	81.03	86.4
TIEMPO	4.5	5.0	6.0	7.0	8.0		
CONVERSION	91.42	94.72	99				

FIGURA 3.4.

EXPERIMENTO No. 8 (REACCION NO CATALIZADA)

TIEMPO	3.5	4.0	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	8.0
CONVERSION	70.8	77.2	81.5	87.5	89.2	91.3	92	93.1

EXPERIMENTO No. 11 (5% ALUMINA, 0.5% NaOH)

TIEMPO	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	5.0
CONVERSION	49.5	65	75	82	86.3	89.4
TIEMPO	5.5	6.0	6.5			
CONVERSION	92.5	93.5	94			

REACCION CATALIZADA CON TETRA NBUTIL TITANATO.

TIEMPO	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	5.0
CONVERSION	52.6	70.2	86	96.3	99.5	99.6	99.7

REACCION CATALIZADA CON A PTOLUEN SULFONICO

TIEMPO	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	5.0
CONVERSION	60	77.5	88.7	95	97.5	98.4	99.0	99.2

FIGURA 3. 5.

EXPERIMENTO No. 10		( 10% DE ALUMINA, 0. 1% NaOH)							
TIEMPO	1. 85	2. 28	3. 0	3. 5	4. 41	5. 05	5. 5	6. 0	
CONVERSION	20. 1	43. 4	64. 6	75. 3	82. 9	82. 5	82. 6	82. 05	

EXPERIMENTO No. 12		(5% ALUMINA, 0. 1% NaOH)						
TIEMPO	1. 06	2. 5	3. 0	3. 5	3. 06	4. 36	4. 88	
CONVERSION	49. 8	61. 1	73. 5	80. 6	86. 5	91. 4	93. 4	

TIEMPO	5. 5	6. 1
CONVERSION	98. 1	98. 6

FIGURA 3. 6.

EXPERIMENTO No. 8 (SIN CATALIZADOR)									
TIEMPO	3. 0	3. 5	4. 0	4. 5	5. 0	6. 0	7. 0	8. 0	
CONVERSION	62. 5	72	77	81. 6	85. 5	90	92	92. 5	

EXPERIMENTO No. 14 (ALUMINA 5%)								
TIEMPO	2. 88	3. 72	4. 72	5. 56	6. 52	6. 93	7. 48	
CONVERSION	61. 7	79. 2	88	92. 9	96. 6	97. 0	97. 5	

EXPERIMENTO No. 5 (ALUMINA 5% NaOH 0. 5%)							
TIEMPO	2. 51	3. 06	3. 59	4. 06	4. 66		
CONVERSION	16. 73	38. 76	70. 31	88. 12	98. 10		

EXPERIMENTO No. 6 (ALUMINA 5% NaOH 0. 05%)								
TIEMPO	1. 56	1. 88	2. 36	2. 66	3. 58	4. 06	4. 6	5. 3
CONVERSION	7. 62	19. 49	37. 7	61. 55	85. 7	96. 66	98. 81	99. 52

EXPERIMENTO No. 7 (ALUMINA 5M NaOH 0.01N)

TIEMPO	1.08	1.25	1.51	1.09	2.25	2.58	2.01	3.25
CONVERSION	6.0	22.57	49.0	51.70	63.90	72.60	81.05	87.18

TIEMPO	3.58	4.03	4.60
CONVERSION	88.0	92.4	93.8

EXPERIMENTO No. 2 (ALUMINA 5M NaOH 0.1N)

TIEMPO	2.71	3.01	4.01	4.36	5.05
CONVERSION	85.00	90.08	97.25	97.4	97.62

FIGURA 3.7

EXPERIMENTO No. 6 (5M ALUMINA Y 0.05M SOSA EN EL FLUIDO DE REACCION)

TIEMPO	1.56	1.88	2.36	2.66	3.58	4.06	4.6	5.3
CONVERSION	7.02	10.40	37.7	61.55	85.7	96.08	98.81	99.52

EXPERIMENTO No. 18 (5M ALUMINA EN RECIPIENTES Y 0.05M DE SOSA EN EL FLUIDO)

TIEMPO	0.66	0.89	1.11	1.44	2.10	3.16	4.14	4.48
CONVERSION	1.3	8.7	30.0	56.4	71.0	84.2	91.2	93.5

EXPERIMENTO No. 16 (SOSA SOPORTADA EN ALUMINA; CATALIZADOR EN RECIPIENTES)

TIEMPO	1.88	2.75	3.75	4.78
CONVERSION	50.0	81.0	92.1	96.23

FIGURA 3.8

EXPERIMENTO No. 6 (5M ALUMINA 0.05M NaOH)

TIEMPO	1.56	1.88	2.36	2.66	3.58	4.06	4.6	5.3
CONVERSION	7.02	10.40	37.7	61.55	85.7	96.08	98.81	99.52

EXPERIMENTO CATALIZADO CON TNBT

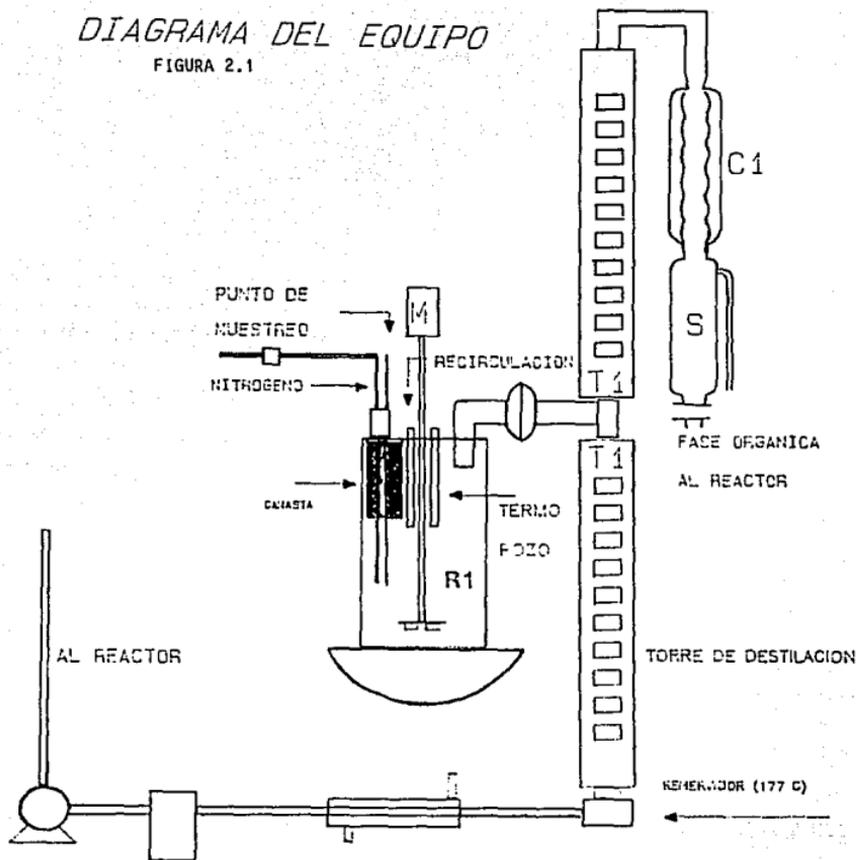
TIEMPO	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
CONVERSION	52.6	70.2	86.0	96.8	99.5	99.6	99.7

EXPERIMENTO CATALIZADO CON ACIDO PTOLUEN SULFONICO

TIEMPO	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
CONVERSION	60.0	77.5	88.7	95.0	97.5	98.4	99.0	99.2

# DIAGRAMA DEL EQUIPO

FIGURA 2.1



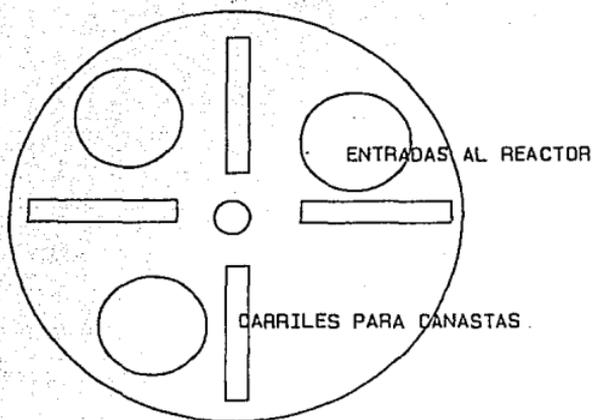


FIG. 2.2. VISTA INFERIOR TAPA DEL REACTOR

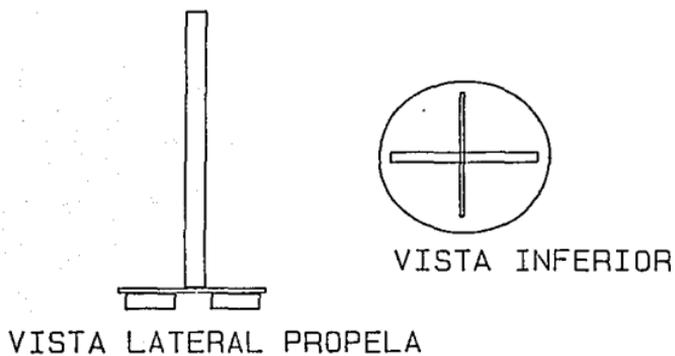


FIG. 2.3. PROPELA DE AGITACION

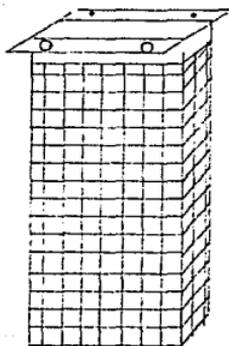


FIG. 2.4. CANASTILLAS CONTENEDORAS  
DE CATALIZADOR

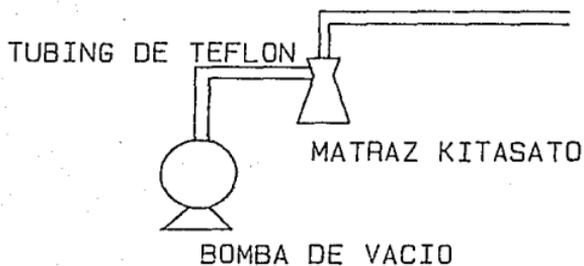


FIG. 2.5 SISTEMA DE VACIO

# EFFECTO DE LA TEMPERATURA CONVERSION VS. TIEMPO

53

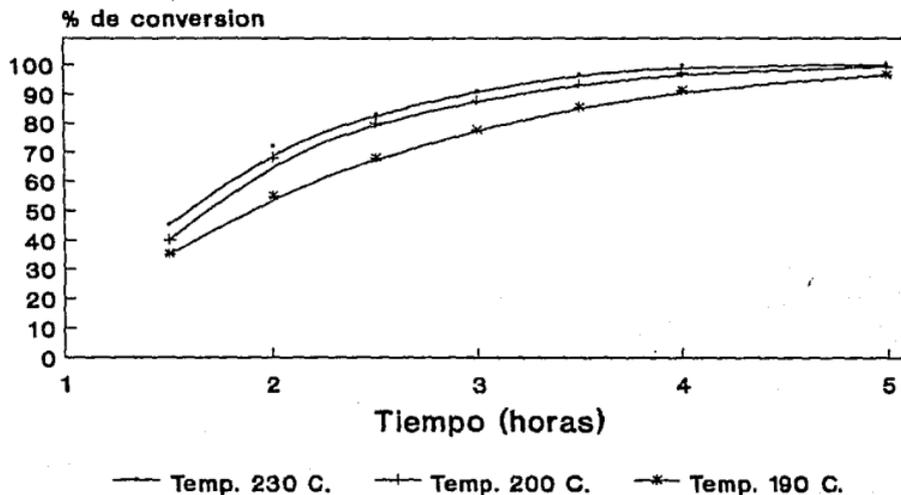


FIGURA 3.2.

# EFFECTO DE LA TEMPERATURA CONVERSION VS. TIEMPO

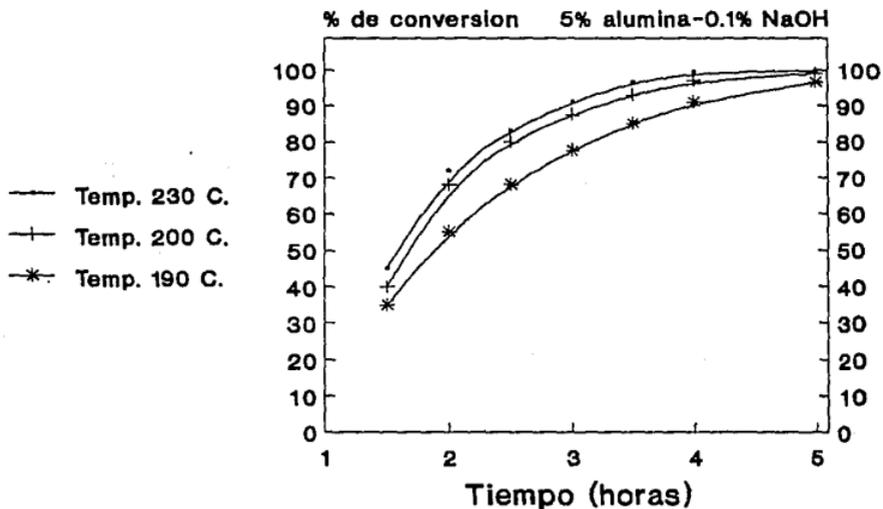


FIGURA 3.2.

# EFECTO DE LA TEMPERATURA CONVERSION VS. TIEMPO

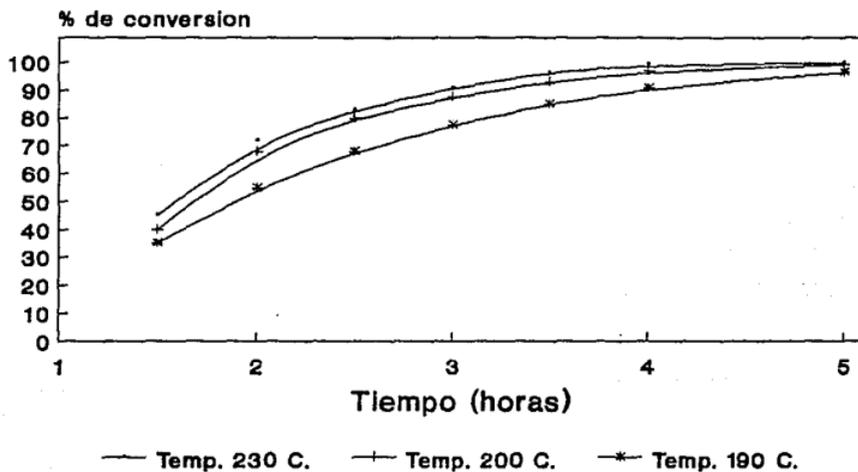


FIGURA 3.2.

# Efecto de la Relacion de reactivos

## CONVERSION VS. TIEMPO

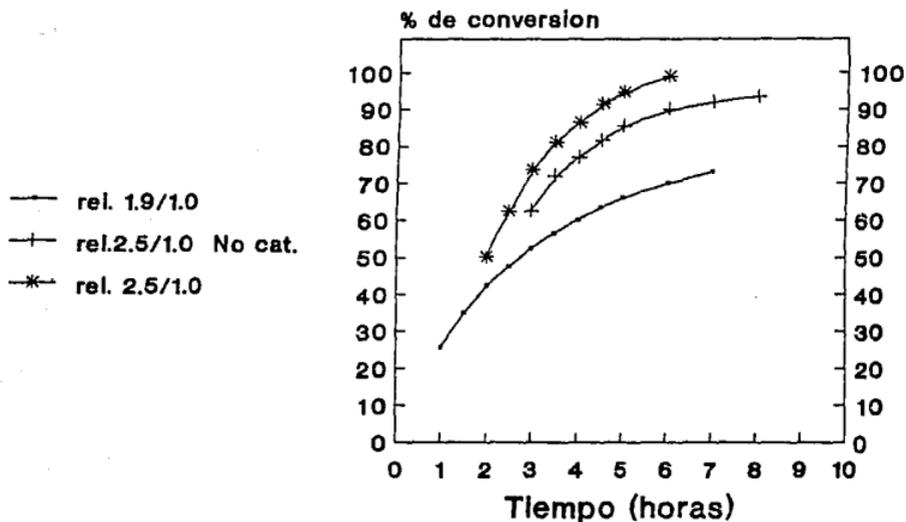


FIGURA 3.3.

# Influencia del Catalizador

## Conversion Vs. Tiempo

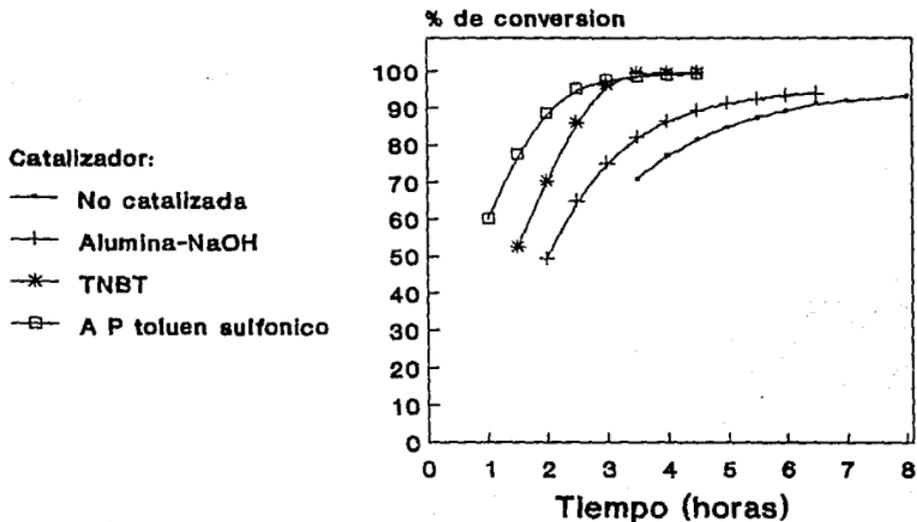


FIGURA 3.4.

# variacion de la conc. de Alumina % Conversion Vs. Tiempo

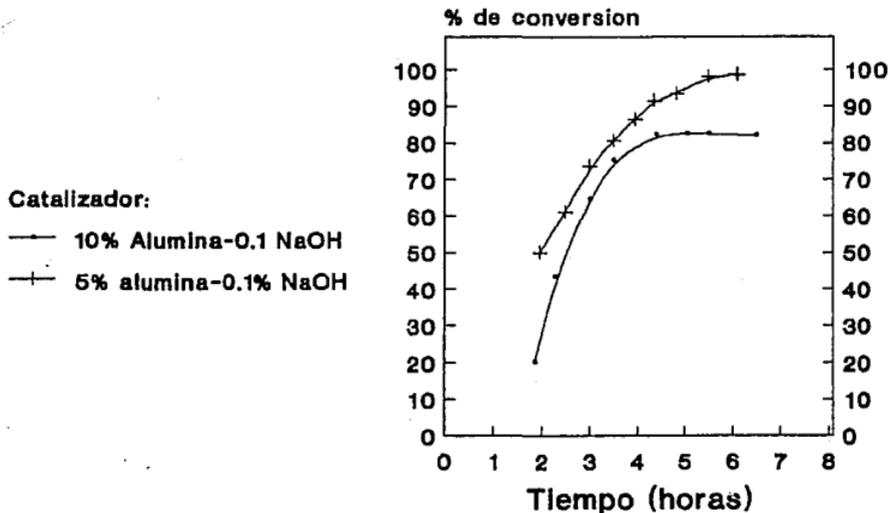


FIGURA 3.5.

# variacion de la conc. de NaOH. % Conversion Vs. Tiempo

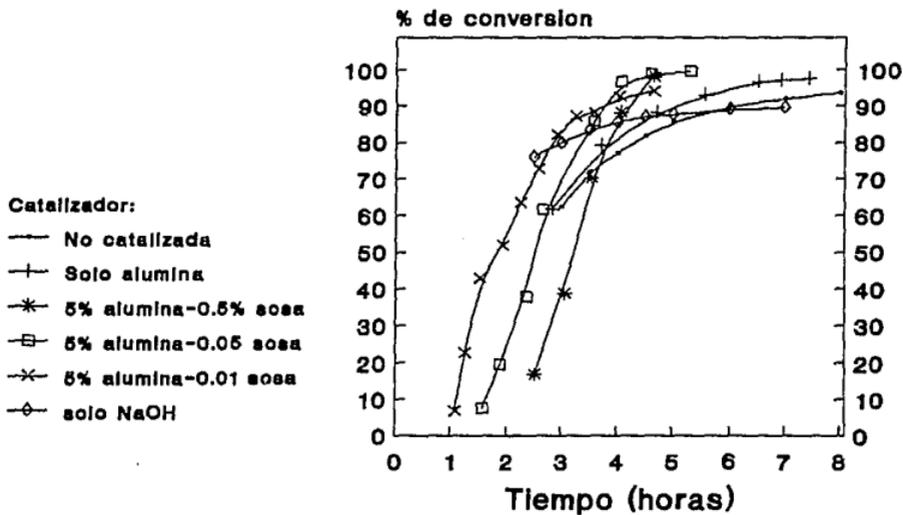


FIGURA 3.6.

# variacion de la conc. de NaOH. % Conversion Vs. Tiempo

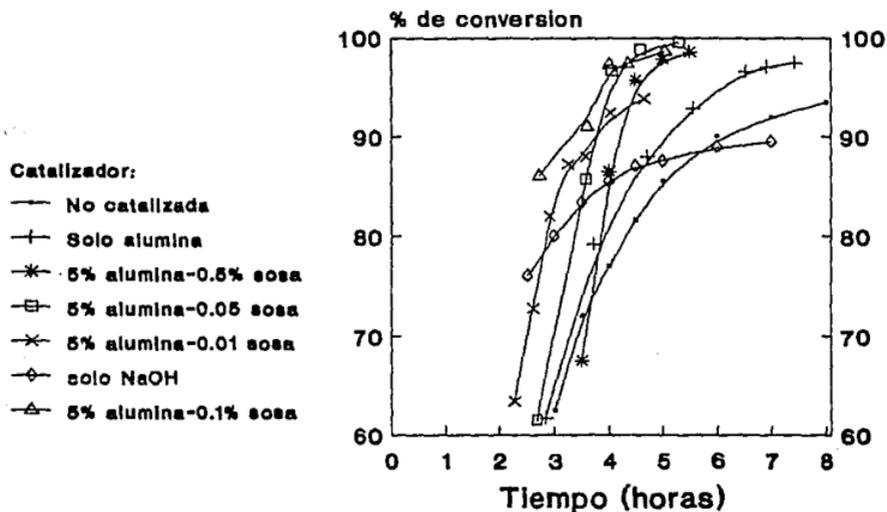


FIGURA 3.6.1.

# Variación de la conc. de NaOH. % Conversion Vs. Tiempo

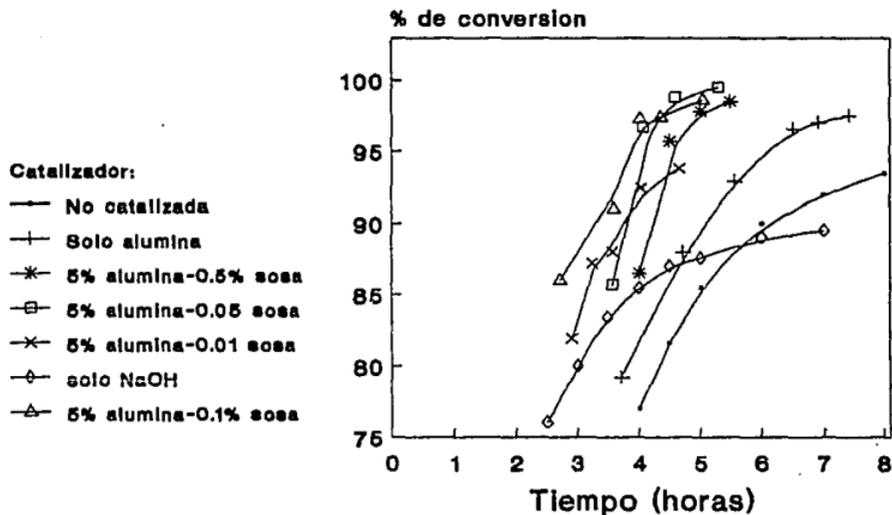


FIGURA 3.6.2.

# Variación del catalizador % Conversion Vs. Tiempo

62

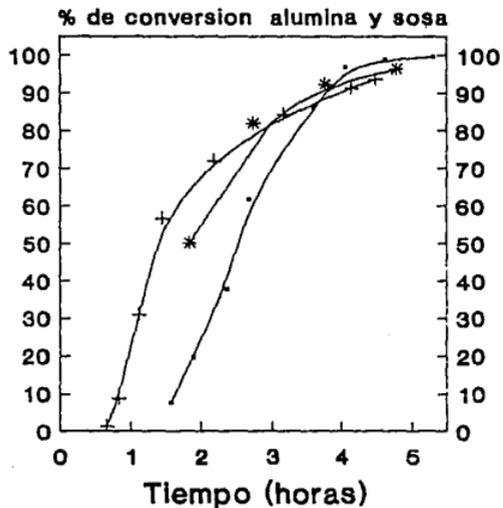
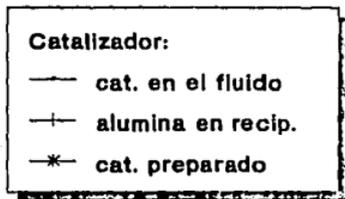


FIGURA 3.7.

# CATALIZADORES

## % Conversion Vs. Tiempo

63

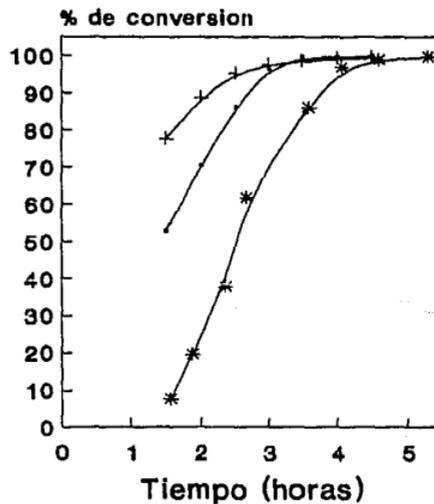
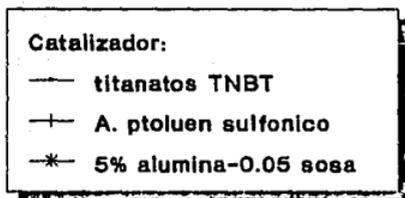


FIGURA 3.8.

# CATALIZADORES

## % Conversion Vs. Tiempo

64

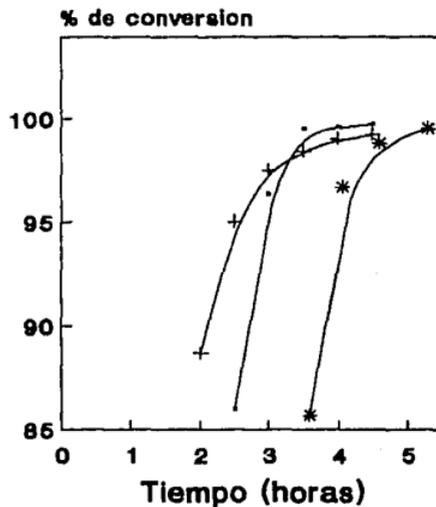
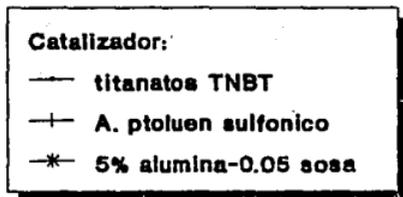


FIGURA 3.8.1.

# Formacion de aluminio en sol. ppm. vs. tiempo

65

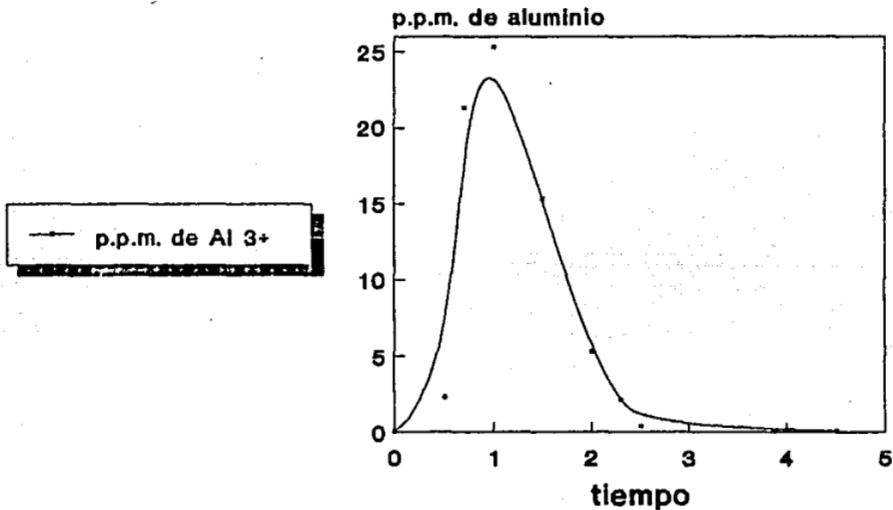


FIGURA 3.9.

## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados se pueden emitir las siguientes conclusiones.

- 1.- La reacción de esterificación entre el anhídrido ftálico y el 2-etil,hexanol puede acelerarse con el uso de un catalizador hecho a base de alúmina y sosa.
- 2.- Se probaron tres formas diferentes de adicionar el catalizador al seno de reacción, observandose que el mayor aumento en la conversión de la reacción en función del tiempo es cuando se adicionan la alúmina y la sosa al seno de reacción.
- 3.- Cuando el catalizador se coloca en recipientes contenedores se presenta un problema de transferencia de masa entre la sosa y la alúmina disminuyendo la concentración de la especie soluble lo que provoca una disminución en la conversión de la reacción. Esto puede ser eliminado parcialmente cuando se prepara con anterioridad el catalizador, es decir, la sosa se soporta en los "pellets" de alúmina.
- 4.- La conversión más alta lograda en el menor tiempo fue cuando se utilizó una concentración de catalizador del 5% de alúmina y 0.05% de NaOH. A diferencia de la bibliografía donde se reporta 10% de alúmina y 0.1% de sosa (las relaciones se establecen con respecto al peso del anhídrido ftálico.)
- 5.- En la bibliografía se menciona que el catalizador está preparado en forma especial, se comprueba que aún sin una forma específica de prepararlo la reacción puede ser catalizada.

- 6.- La relación de reactivos es determinante en la velocidad de reacción. en base a la bibliografía (33) se comprobó que el exceso de alcohol es adecuado para realizar la reacción de esterificación.
- 7.- La catálisis se lleva a cabo en su mayoría en forma homogénea, sin descartar la posibilidad de que haya parte de la reacción que se realice en forma heterogénea.
- 8.- El uso de canastas en el sistema de reacción protege ampliamente el catalizador de la atrición pero disminuye su capacidad catalítica por presentarse un problema de transferencia de masa, el cuál puede ser eliminado cuando se prepara con anterioridad el catalizador, es decir, la sosa se soporta en los pellets de alúmina.
- 9.- Se encontró que la temperatura de reacción óptima es 200C. (el aumento de conversión no es significativo cuando se trabaja a temperaturas mayores)
- 10.- La capacidad del 2-etil,hexanol para formar un azeotropo con el agua permite eliminar el agua del seno de reacción y así desplazarla hacia la formación del diéster.
- 11.- Debido a la inmiscibilidad y a la diferencia de temperaturas de ebullición entre el 2-etil,hexanol y el agua, el primero puede ser recirculado al seno de reacción después de rectificarse en una torre de destilación.
- 12.- Cuando se comparan los resultados de las reacciones catalizadas con TNBT y ácido ptoluen sulfónico con los resultados desarrollados en este trabajo se observa que para lograr conversiones del 99% los reactivos deben permanecer aproximadamente una hora más en el seno de reacción. (Cabe hacer notar que la reacción catalizada con A pToluen sulfónico

se efectuó a 180°C.)

13.-El catalizador hecho a base de alúmina y sosa presenta la ventaja de ser un producto económico debido al bajo costo de la materia prima y por otro lado porque el mecanismo se inicia con una concentración de p.p.m.'s de aluminio en solución, lo que permite que la alúmina se utilice varias veces y solo haya la necesidad de sustituir la sosa en cada reacción a diferencia de los otros catalizadores que son solubles en el medio y por lo tanto no recuperables.

## ANEXO A

### PLASTIFICANTES.

#### CLASIFICACION DE ACUERDO A SU ESTRUCTURA QUIMICA.

##### I. Esteres.

###### A. Monoesteres.

- 1 Lauratos: n-butilo; metil cellosolve; butil cellosolve.  
2 Miristatos: n-butilo; metilcellosolve.  
3 Palmítatos: n-butilo, metil cellosolve.  
4 Estearatos: n-butilo, metil cellosolve, butil cellosolve.  
Tipos de estearato: pentacloroestearato de metilo,  
hidroxiestearato de metilo.  
5 Oleatos: n-butilo; metilcellosolve; butilcellosolve;  
tetrahidrofurfurilo.  
6 Ricinoleatos: metilo, n-butilo, monoester de propilen  
glicol.  
7 Miscelaneos: Monoacetin.

###### B. Diesteres.

- 1 Acetilrricinoleatos: Metilo; n-butilo; metil cellosolve.  
2 Ftalatos: Metilo; etilo; n-butilo; n-hexilo;  
2-etil, butilo; caprilo; isoctilo;  
2-etil, hexilo; metil-cellosolve;  
butil celosolve; carbitol;  
fenilo; ciclohexilo.

Mezclas de ésteres: n-octilo - n-decilo; isoctilo -  
n-decilo - n-octilo; n-butilo -  
ciclohexilo; n-butilo - bencilo;  
ftalato monometilico - glicolato  
de etilo; ftalato monoetilico -  
glicolato de etilo; ftalato de  
mono-n-butilo - glicolato de  
n-butilo.

Tipo Ftalato: tetrahidroftalato de di(2-etil,  
hexilo); hexahidroftalato de

di(2-etil,hexilo).

3 Adipatos: Isobutilo; n-hexilo; 1,3-dimetilbutilo;  
caprilo; isooctilo; 2-etilhexilo; nonilo;  
butil cellosolve; butil carbitol.

Mezclas de ésteres: n-octilo - n-decilo.

4 Azelatos: 2-etilbutilo; 2-etilhexilo.

5 Sebacatos: Metilo; n-butilo; 1,3-dimetilbutilo;  
caprilo; isooctilo; 2-etilhexilo; bencilo;  
butilcellosolve.

Mezclas de ésteres: n-butilo - bencilo.

6 Tipo Poliglicol:

pelargonato de dietilén-glicol.

2-etilbutirato de trietilén-glicol; 2-etil, butirato de  
trietilén-glicol; 2-etil, hexanoato de trietilén-glicol;  
caprilato de trietilén-glicol.

2-etil, hexanoato de polietilén-glicol, laurato de  
polietilén glicol.

7 Miscelaneos: Diacetin, carbonato de bis(dimetil, bencilo)  
di-n-butil tartrato.

C. Triésteres.

1 Acético: gliceril (triacetin).

2 Butírico: gliceril (tributirin)

3 Cítrico: etilo, n-butilo.

4 Ricinoléico: gliceril (aceite de castor)

D. Tetra y n ésteres

1 tipo acetilcitrato: etilo, n-butilo.

2 tipo pentaeritrol: Tetraésteres con ácidos hasta de 8  
carbonos.

3 tipo Poli(Acetilrricinoleato): aceite de castor  
acetilado.

4 Miscelaneo: polirricinoleato de n-butyl,acetilo;  
polirricinoleato de glicerilo.

E. Tipo fosfato.

n-butilo; 2-etilhexilo; butil cellosolve; fenilo;  
cresilo; tri(p-tert-butilfenilo) .

Mezclas de ésteres: 2-etilhexilo, difenilo; cresilo,  
difenilo; xenilo, difenilo.

II. Eteres.

A. Diéteres.

Bis(dimetilbencil) éter.

B. Poliéter

mono-n-butyl éter del polipropilén-glicol.

III. Formales.

A. di(butyl carbitol) formal.

IV. Compuestos Sulfurados.

A. Tipo sulfonamida:

Toluensulfonamidas, N-etil, toluen sulfonamidas,  
N-ciclohexil-p-toluen sulfonamida.

B. Miscelaneos.

tiodisuccinato de tetra n-butilo.

V. Compuestos Nitrados.

A. Tipo bifenilo.

o-nitrobifenilo.

B. Tipo éster-amida.

diester del ácido 2-etilhexanóico de la  
N,N-bis(2-hidroxietyl)-2-etilhexanamida.

C. Nitrilos.

Nitrilos primarios  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ .  
mezclas de nitrilos alifáticos y cíclicos de  $C_{18}$ - $C_{20}$

VI. Compuestos halogenados.

A. Parafinas cloradas

B. Bifenilos clorados

C. Productos alifáticos clorados diversos.

1 metilpentacloroestearato.

2 No publicados.

VII. Tipo Resinoso

A. Poliésteres lineales.

Poliésteres del propilén-glicol,

2-etil-1,3-hexanediol, ácido sebácico, ácido adípico,  
ácido azélico, etc.

B. Polímeros vinílicos.

Copolímeros del butadieno y acrilonitrilo.

VII. Tipo hidrocarburo.

A. Resina Indeno de la cumarona.

B. aceites de residuos de carbón.

C. resinas  $\alpha$ -metil-estirénicas.

D. Aceites naftalénicos, fracciones alquiladas aromáticas  
del petróleo.

E. Terfenilos isoméricos parcialmente hidrogenados.

F. Productos de reacción de dimetilnaftalenos y  
formaldehído.

IX. Miscelaneos.

A. Simples

B. Resinosos

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- U.S. Pat. 1,398,939 (Nov. 29, 1921), H.T. Clarke.
- 2.- Lenz del Río Alberto. Química Orgánica Elemental. Editorial Patria 1983 11 Edición. México.
- 3.- Timm John A, Química General, Mc. Grow Hill, 4ta Edición. 1970 México p. 631.
- 4.- F. Rodriguez, Principles of Polymer Science, Mc.Grow Hill, Inc. New York, 1988. U.S.A.
- 5.- Coenen Alfred, Broich, F., German Patent 914,006, June 24, 1954 Chemise Werke HULS AG, Marl, West Germany.
- 6.- Fieser y Fieser, Química Orgánica, 4ta. Edición. Tratados y Manuales Grijalbo. 1968 México.
- 7.- Titanium Intermediates limited. Tilcom Organic Titanates, their chemistry and industrial applications. TIL. 11.
- 8.- Plasticization an Plasticizer processes. A symposium sponsored by division of industrial and Engineering Chemistry at the 147th Meeting of American Chemical Society. Symposium Chairman. Advanced in Chemistry Series, Vol. 48. American Chemical Society Washington D.C. 1965, Cap. 7, Preparation of ester plasticizers by Amphoteric catalysis. Alfred Coenen. p. 78-86
- 9.- Cullette, R.J. Introducción a la química orgánica. Ed. Harla. México 1981. Pags 253-266
- 10.- Ammore, J.E., Johnston, Jr., J.W., and Rubin, R. "The Stereochemical theory of odor", SCI. AMER. (February 1964)
- 11.- Collier H.O.J., "Aspirin", SCI. AMER. OF PRINT 169 (Nov. 1963).
- 12.- Heckert, W.W., "Synthetic fibers", J. Chem. Educ., 30,166 (1953)
- 13.- Plasticizer Technology, Bruins Paul F, Reinhold Publishing Corporation, 1955 U.S.A. pags. 70-71
- 14.- Brewster, R. Mcewen W., Química orgánica, un curso breve. Tercera impresión. 1970. C.E.C.S.A. México.
- 15.- Morrison & Boyd, Química orgánica, 2DA. Edición, Fondo Educativo Interamericano, México, 1988. p 831.

16. - Reusch, William H., Química orgánica. Mc Graw Hill. 1979  
p. 228 México, 1a Ed.
17. - Menger, Goldsmith, Mandet., Química orgánica. Fondo Educativo Interamericano, S.a., versión en español de la Segunda Edición. U.S.A. 1976.
18. - Ternay L. A. Jr. Contemporary Organic Chemistry, Second Edition, W.B. Saunders Company, U.S.A. 1979.
19. - Gilman, H., Organic Chemistry, an advanced treatise, second Edition, Vol. I OF 2; John Wiley and sons INC. N. Y. U.S.A. P. 946. (1944)
20. - International union of pure and applied chemistry, J. POLIMER SCI., 8,257. (1952).
21. - John and Isaiah Hyatt, U.S. Patent 105,338, July 12, 1970.
22. - Ger. Pat. 263,056 (May 4, 1910) Cellulloid Co.
23. - Swiss Pat. 58,412 (Jan 25, 1912) A.G. fur anilin-Fabrikation.
24. - U.S. PAT. 1,449,156. (MAR 20, 1923) H.F. Willkie TO U.S. Industrial alcohol. Co.
25. - Fedor, W.F., Chem. Eng. News, 39, NO. 46, 118, November 13, 1961.
26. - Ludwig, L.E., Sarbach, D.V. Garvey, B.S., Jr. And Juve A.E. India Rubber. World III, 55, 180 (1944)
27. - Pollack, M.A., Rubber World. 437 (December 1956)
28. - Breitman, L., J. Appl. Phys., 26, 1092 (1955)
29. - U.S.P. 1,923,938. L.P. Kyrides, (OCT. 1983)
30. - A.J. Lehman, Assoc. Food And drugs Officials, U.S., Quart. Bull. 15,82 (1951).
31. - U.S. 3,056818 1962 B.F. GOODRICH Co.
32. - Titanium Intermediates Limited. Tilcom Catalyst for ester manufacture, TIL 12.
33. - Laidler Keith. J. Cinética de reacciones. Reacciones Homogeneas en fase gaseosa. Ed. Alhambra, S.A. 1a. Edición. 1970
34. - Berthelot M. y L. P. St. Gilles, Ann. Phys. 63, 385 (1862)
35. - Smith J.M., Ingenieria de la cinética química. 3a. Edición. C.E.C.S.A. 1986. / MEXICO.

- 36.- Flaschka, H.A., Barnard Jr, A.J., Sturrock, P.E., Química Analítica Cuantitativa VOL. 1, C.E.C.S.A. 1973 México.
- 37.- Ayres, Gilbert H. Analisis químico cuantitativo. Editorial Haria. México, 1970.
- 38.- Encyclopedia of chemical technology, Vol 10, Kirk Othmer The interscience Encyclopedia, Inc. N.Y. 1954.
- 39.- Zlatkis, A., Breitmaier, E., Jung, G.. Introduccion a la Química orgánica. Mc Graw Hill 1986. MEXICO.
- 40.- Buttrey, D.N., Plasticizers, Cleaver-Hume, London, 1950
- 41.- Goldsmith, H.A., Chem. Revs., 33, 257. (1943).
- 42.- Keyes, D.B., Ind. Eng. Chem., 24, 1096, (1932)
- 43.- Lennartz, T.A., Angew. Chem., A59, 10 (1947)
- 44.- Leveque, E., Chimie and industrie, 52, 19 (1944)
- 45.- Reid, E.E., " Esterification ", In Groggins, Unit processes in organic synthesis, 3rd. ED., Mc. Graw Hill, N.Y. 1947
- 46.- Reid, E.E., Ind. Eng. Chem., 29, 1344 (1937); 40, 1596, (1948)

## INDICE

INTRODUCCION. . . . .	1
CAPITULO 1. GENERALIDADES. . . . .	5
CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL. . . . .	27
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION. . . . .	37
CAPITULO 4. CONCLUSIONES. . . . .	66
ANEXO A. CLASIFICACION DE PLASTIFICANTES. . . . .	69
BIBLIOGRAFIA. . . . .	73