

00579<sub>3</sub>

217



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

OBTENCION DE GLICOLES A PARTIR DE LA  
HIDROGENACION CATALITICA DE DIESTERES  
Y DE ALCOHOLES A PARTIR DE LA HIDRATACION  
DE  $\alpha$ -OLEFINAS.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA**

( P R O C E S O S )

P R E S E N T A :

ING. ALEJANDRA ELVIRA ESPINOSA DE LOS MONTEROS REYNA



MEXICO, D.F.

1996.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 DESIGNADO

**PRESIDENTE:** Dr. Gustavo García de la Mora.  
**PRIMER VOCAL:** Dr. Enrique Bazua Rueda  
**SECRETARIO:** M. en C. Antonio Valiente Barderas.  
**PRIMER SUPLENTE:** Dr. Rafael Herrera Najera.  
**SEGUNDO SUPLENTE:** M. en C. José Luis González (U. La Salle)

**LUGAR DONDE SE  
DESARROLLO LA TESIS:** U.N.A.M.-Facultad de Química.

**ASESOR DE TESIS:** Dr. M. Javier Cruz Gómez. \_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE:** Ing. Alejandra E. Espinosa de los Monteros Reyna. \_\_\_\_\_

## DEDICATORIAS

*A Dios por permitirme ser quien soy.*

*A Papá y Mamá por su darme la vida, hacer de mi una hija de bien y brindarme tanto apoyo para la realización de este trabajo.*

*A mis hermanos Armando Adriana y Anette y mi sobrino Armandito esperando que este trabajo los impulse a seguir siempre adelante.*

*A Tito por el amor y la comprensión que me has dado durante estos años, y por permitirme realizar este trabajo mi eterno agradecimiento.*

*A Andrés y Edgar por darme la oportunidad de ser madre, y por su gran comprensión en las horas que no pude atenderlos durante la realización de este trabajo, esperando que sea un ejemplo de tenacidad en sus vidas.*

## AGRADECIMIENTOS

*Al Dr. M. Javier Cruz Gómez por haber confiado en mi y dirigirme con gran certeza este trabajo, mi mas sincero agradecimiento.*

*A Misael de la Fundación U.N.A.M. .por el gran apoyo que me dio para la realización de este trabajo.*

*A mis compañeros de laboratorio Néstor, Toña, Marcos, Felipe, Gloria y Cornelio por su espíritu de gran compañerismo y colaboración.*

*A S.U.P.E.R.A. por concederme apoyo económico para realizar es tesis.*

*A la U.J.A.T. por permitirme ausentar de mis labores y concluir este trabajo de investigación.*

*A R.Y.M.S.A. por el gran apoyo que me dio al proporcionarme los reactivos necesarios para la realización del presente trabajo.*

*A todos aquellos que me apoyaron en la realización de este trabajo.*

## ÍNDICE DE TABLAS

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>II. MARCO TEÓRICO</b>	5
1. GENERALIDADES	5
2. PROCESOS INDUSTRIALES	7
2.1 Síntesis a partir de monóxido de carbono.	8
2.2 Síntesis oxo (combinada principalmente con hidrogenación del aldehído formado inicialmente; $C_3-C_{20}$ ).	8
2.2.1 Olefinas como fuente de alimentación.	9
2.3 Hidrogenación de aldehídos, ácidos carboxílicos o ésteres.	10
2.4 Condensación aldólica de aldehídos menores e hidrogenación de alquenes.	15
2.5 Oxidación con compuestos de trialkilaluminio (Proceso Ziegler).	15
2.6 Hidratación de olefinas ( $C_2-C_4$ ).	18
2.7 Proceso Reppe.	19
2.8 Hidrocarboximetilación.	19
2.9 Procesos de fermentación ( $C_2-C_3$ ).	20
2.9.1 Fermentación de Maíz.	20
2.10 Proceso Guerbet.	21
3. PROCESOS A NIVEL LABORATORIO.	22

4. APLICACIONES.	24
4.1 Aspectos económicos.	29
5. COPOLIÉSTERES ELASTOMÉRICOS.	33
5.1 Aspectos económicos.	35
5.2 Riesgos Potenciales	37
5.3 Usos y aplicaciones.	37
6. OBTENCIÓN DE ALCOHOLES Y GLICOLES.	38
6.1 Hidratación de $\alpha$ -olefinas.	42
6.1.1 Utilizar compuestos de molibdeno VI como catalizador.	42
6.1.2 Utilizar el bis (trifluoroacetilacetato) de $\text{Co}^{\text{II}}$ en cantidades catalíticas.	43
6.1.3 Preparar el catalizador $\text{trans Pt}(\text{HCl})(\text{PET}_3)_2$ y reaccionarlo con $\text{NaOH}$ y un surfactante <i>in situ</i> con el alqueno.	44
6.1.4 Producción de alcoholes por hidratación de olefinas.	46
6.2 Hidrogenación catalítica de diésteres para obtener glicoles.	47
6.2.1 Proceso para producir alcoholes a partir de ésteres de ácidos carboxílicos no aromáticos.	47
6.2.2 Proceso mejorado para la preparación de alcoholes grasos saturados e insaturados y dioles a partir de grupos carbonilo.	49
6.2.3 Composiciones catalíticas y su uso en la hidrogenación de ácidos carboxílicos.	52
6.2.4 Hidrogenación catalítica de ésteres dicarboxílicos.	53

6.2.5 Reducción de ácidos carboxílicos con 2-propanol sobre zirconia-titania.	54
6.3 Esterificación de $\alpha$ -olefinas y posterior hidrólisis del éster para obtener alcohol.	55
6.4 Ozonólisis de alquenos y posterior reducción para obtener alcoholes.	58
6.4.1 Reducción catalítica de ozónidos. Síntesis de alcoholes a partir de olefinas.	58
6.4.2 Un método conveniente para la reducción de ozónidos a alcoholes con el complejo Borano-Sulfuro de Dimetilo.	60
7. PLASTIFICANTES.	61
<b>III. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.</b>	63
<b>1. Hidratación de <math>\alpha</math>-olefinas con compuestos de molibdeno.</b>	64
1.1 Análisis termodinámico de las reacciones de hidratación.	68
<b>2. Hidrogenación del adipato de dimetilo para la obtención del 1,6-hexanodiol.</b>	69
2.1 Equipo experimental.	69
2.2 Guía de operación.	70
2.3 Procedimiento experimental y resultados.	73
2.4 Cálculo del glicol obtenido.	78
2.4.1 Resultados.	81
2.5 Determinación del punto de fusión.	82
2.6 Análisis de los cromatogramas.	82



2.7 Separación de la mezcla de productos por destilación.	85
2.8 Análisis del comportamiento de la temperatura de la reacción	89
2.9 Análisis del comportamiento de la concentración de en la reacción.	91
<b>IV. CONCLUSIONES</b>	93
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	95
<b>APÉNDICE A</b>	i
<b>APÉNDICE B</b>	vi
<b>APÉNDICE C</b>	xii
<b>APÉNDICE D</b>	xxxvii

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Producción de alcoholes plastificantes en Estados Unidos, Europa Occidental y Japón.	18
Tabla 2.2	Composición y datos típicos de mezclas de alcoholes con varios números de carbono.	26
Tabla 2.3	Usos de alcoholes grados plastificante.	28
Tabla 2.4	Producción de alcoholes.	29
Tabla 2.5	Capacidad mundial de alcoholes C <sub>6</sub> -C <sub>18</sub> en 1980.	30
Tabla 2.6	Alcoholes plastificantes, consumo, producción y capacidad instalada en 1980 en miles de ton.	31
Tabla 2.7	Producción de alcoholes plastificantes en 1980 (10 <sup>3</sup> ton) sin considerar 2-etilhexanol.	31
Tabla 2.8	Precios y productores de alcoholes plastificantes (1989).	32
Tabla 2.9	Precios y volumen de producción del 2-etil hexanol.	32
Tabla 2.10	Consumo de cope's por uso (ton/año).	36
Tabla 2.11	Plastificantes usados comúnmente.	62
Tabla 3.1	Hidratación de $\alpha$ -olefinas a partir de compuestos de molibdeno IV	65
Tabla 3.2	Reacciones de hidratación.	67
Tabla 3.3	Condiciones de operación.	75
Tabla 3.4	Composición de los catalizadores empleados.	75
Tabla 3.5	Hidrogenaciones realizadas.	78

<b>Tabla 3.6</b>	<b>Rendimiento del alcohol obtenido.</b>	<b>81</b>
<b>Tabla 3.7</b>	<b>Destilaciones realizadas.</b>	<b>88</b>
<b>Tabla 3.8</b>	<b>Intervalos de los cortes de destilación.</b>	<b>89</b>

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 2.1	Consumo de COPE'S en los E.U.A. y Europa.	36
Gráfica 3.1	Conversión contra temperatura.	90
Gráfica 3.2	Selectividad contra temperatura.	90
Gráfica 3.4	Conversión contra catalizador.	91
Gráfica 3.5	Selectividad contra catalizador.	92

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Metiléster, proceso con catalizador suspendido.	13
Figura 2.2	Metiléster, proceso con catalizador en lecho fijo.	13
Figura 2.3	Acidos grasos, proceso con catalizador suspendido.	14
Figura 3.1	Equipo de reacción.	70
Figura 3.2	Equipo de destilación	86

# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

En la fabricación de alcoholes grasos, el éster del ácido carboxílico correspondiente se hidrogena. La materia de partida son aceites o grasas naturales, las cuales primero se transesterifican con ésteres metílicos y se reducen a alcoholes, ya sea con sodio o por hidrogenación catalítica.

Las hidrogenaciones de monometilésteres son procesos ya desarrollados y empleados en otros países, cuyas condiciones de operación son muy riesgosas debido a las altas presiones que se manejan 17,250-20,00 kPa. (2,500-3,000 psi.). El proceso de operación puede ser continuo o discontinuo y utiliza catalizadores a base de cromito de cobre. Las temperaturas de reacción se encuentran entre 240 y 300° C.

Son tres los procesos de hidrogenación de mayor uso en el mundo<sup>1a</sup>: El proceso con metil éster y catalizador suspendido, operado por Procter and Gamble, Henkel y Kao; el proceso con metil éster con catalizador en lecho fijo operado por Henkel y Oleofina; el proceso con ácidos grasos y catalizador suspendido desarrollado por Lurgi y operado por varias firmas. Cada proceso utiliza un catalizador de cromito de cobre o de cobre-zinc el cual es modificado de acuerdo a las necesidades de cada productor.

Por ello es de suma importancia encontrar unas condiciones de operación menos drásticas que permitan desarrollar dicho proceso de manera eficiente y más segura y sobre todo viable de realizarse a futuro en nuestro país evitando así la importación de los mismos.

En lo que respecta a la producción de alcoholes grado plastificantes (C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>) como el 2etil-hexanol, en México se ha visto limitada, debido al cierre de una empresa líder en el ramo de los alcoholes, por lo que la producción de plastificantes en base a dicho alcohol también ha disminuido.

Por lo que se planteó la necesidad de obtener dichos alcoholes mediante otros procesos como pueden ser la hidratación de alquenos entre otros.

El objetivo principal del proyecto es determinar la tecnología básica y de proceso, así como los parámetros y condiciones de operación óptimos (temperatura, presión, catalizadores, etc.) en las cuales puede llevarse a cabo la transformación de productos petroquímicos básicos (anhídridos, alquenos, o diésteres de diácidos), en productos intermedios como ésteres, alcoholes y/o glicoles, que en la actualidad tienen gran demanda en la industria textil, de materiales plásticos, etc. y que actualmente no se producen en nuestro país.

El proyecto abarca principalmente reacciones de hidrogenación e hidratación, probando algunos catalizadores y variando las condiciones de operación con la finalidad de obtener alcoholes específicos de gran interés en la producción de plastificantes y glicoles para producir posteriormente copoliésteres elastoméricos de gran valor comercial.

Se plantean dos reacciones principales de acuerdo a la importancia y aplicación de los productos.

I.- Hidrogenación de compuestos orgánicos diésteres, como el adipato de dimetilo a 1,6-hexanodiol. Se pretenden utilizar algunos catalizadores comerciales

proporcionados por Catalizadores Salthmon, así como la preparación de otros reportados en la literatura como posibles rutas de obtención. Estos glicoles son empleados en la obtención de copoliésteres elastoméricos utilizados en la industria textil, automotriz y electrónica entre otras.

2.- Hidratación de  $\alpha$ -olefinas como son 1-octeno, 1-noneno etc. para obtener los alcoholes secundarios correspondientes. Estos últimos son empleados en la obtención de plastificantes.

Cabe hacer mención que actualmente los alcoholes de cadena larga lineal (más de seis carbonos) no se producen en el país ya que la planta de Celanese que producía el 2-etilhexanol, cerró sus operaciones por lo poco costeable del proceso de aldocondensación que empleaba; por lo que cualquier ruta alternativa aliviaría de manera inmediata el mercado de consumo, principalmente el de los plastificantes.

Los resultados que se logren mediante estos procedimientos constituirán una alternativa económica que puede beneficiar a la industria de los plastificantes y copoliésteres en México.

El presente trabajo consta de tres capítulos importantes:

II. Marco teórico. En este capítulo se hizo una revisión bibliográfica exhaustiva donde se examinaron las posibles rutas para la obtención de alcoholes sus pros y sus contras, así como un análisis económico sobre la producción de alcoholes plastificantes y su utilidad en la formulación de la resina de poli(cloruro de vinilo) (PCV).



III. Desarrollo Experimental y Resultados. En este capítulo se explica la metodología que se llevo a cabo para realizar tanto las reacciones de hidratación de alquenos así como las de hidrogenación de ésteres. Los balances de materia, así como los análisis que permiten determinar el avance de las reacciones. Además, se muestran las tablas de comportamiento de los distintos catalizadores y las condiciones de operación con el catalizador seleccionado.

IV. Conclusiones. Se indican cuales fueron las mejores condiciones de operación, cual fue el catalizador que dio la mejor conversión tanto para las hidrogenaciones como para las hidrataciones de alquenos y se analiza también los resultados obtenidos con los catalizadores preparados .

## CAPITULO II

### MARCO TEÓRICO

#### 1. GENERALIDADES

Los alcoholes son compuestos en los cuales se encuentra un grupo oxhidrilo unido a un carbón saturado con una hibridación  $sp^3$ . Los alcoholes tienen un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno, y son capaces de formar puentes de hidrógeno fuertes, es por ello que los alcoholes tienen puntos de ebullición altos con respecto a la mayoría de los compuestos orgánicos de pesos moleculares similares. El punto de ebullición del etanol es  $64.5^\circ\text{C}$ , y cada  $-\text{CH}_2-$  adicional en la cadena aumenta el punto de ebullición aproximadamente en  $20^\circ\text{C}$ .

Entre más larga sea la cadena de un alcohol mayor será su liposolubilidad y por lo tanto el alcohol será más insoluble en agua y más soluble en aceites. Hasta  $\text{C}_{10}$  los alcoholes son líquidos incoloros. Los alcoholes mayores son sólidos, sustancias cerosas, estos son solubles en alcoholes menores como el etanol y metanol así como en dietil éter. El 1-hexanol y el 1-octanol tienen solubilidad apreciable en agua, la cual decae al aumentar el peso molecular del alcohol.

Los alcoholes se pueden elaborar a partir de una gran variedad de grupos funcionales como alquenos, ácidos carboxílicos, ésteres y cetonas, etc.

Industrialmente, los alcoholes más importantes son el etanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-metil-1-propanol, alcoholes plastificantes ( $\text{C}_6$ - $\text{C}_{11}$ ) y los alcoholes grasos ( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ ) usados para detergentes. También se emplean como solventes y diluyentes

de pinturas así como para intermediarios en la manufactura de ésteres, como agentes de flotación y lubricantes entre otros.<sup>2</sup>

Los alcoholes alifáticos monohídricos de seis o más átomos de carbono son conocidos como alcoholes superiores. Los alcoholes de más de 12 átomos de carbono, se obtuvieron inicialmente a partir de grasas, ceras y aceites naturales, por lo que se les denominó alcoholes grasos. La composición de éstos últimos varía pero en general son una mezcla de alcoholes primarios de cadena lineal saturados e insaturados conteniendo un número par de carbonos<sup>1b</sup>.

La materia prima más común para la obtención de los alcoholes son los ésteres metílicos de los ácidos grasos o los ácidos grasos disueltos en ésteres metílicos o en alcoholes con el mismo número de carbonos en la cadena que de ácido graso.

Los alcoholes superiores pueden clasificarse en :

- a) Plastificantes, alcoholes con de 6 a 11 átomos de carbono.
- b) Detergentes, alcoholes con 12 o más átomos de carbono.

Los alcoholes superiores con mayor importancia comercial son los alcoholes primarios; los alcoholes secundarios tienen usos especiales más limitados. Los alcoholes tipo de plastificantes son materiales de cadena ramificada obtenidos principalmente por procesos petroquímicos.

Los productos comerciales de la familia de alcoholes de 6 a 10 átomos de carbono tipo plastificantes, se pueden conseguir ya sea como materiales puros o como mezclas de isómeros, ya que los alcoholes puros tienen un precio relativamente alto.

Con los alcoholes mayores se pueden llevar a cabo las mismas reacciones que con los alcoholes primarios y secundarios de bajo peso molecular, sin embargo la reactividad disminuye conforme aumenta el peso molecular o las ramificaciones en la molécula.

En cuanto al almacenamiento de estos productos, los alcoholes plastificantes son más estables que los alcoholes detergentes. Los alcoholes superiores no son corrosivos al acero al carbón; el equipo apropiado para manejar gasolinas o solventes también lo es para los alcoholes. Es preferible empaquetar los alcoholes sólidos en bolsas de plástico en presentación de hojuelas, en lugar de almacenarlos fundidos en tanques.

En lo que se refiere a sus propiedades toxicológicas, los alcoholes superiores se encuentran entre los productos químicos menos tóxicos.

## **2. PROCESOS INDUSTRIALES.**

Los procesos con los que se pueden obtener alcoholes a nivel industrial son los siguientes<sup>2a</sup>:

1. Síntesis a partir de monóxido de carbono e hidrógeno.
2. Síntesis oxo (combinada principalmente con hidrogenación del aldehído formado inicialmente; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>).
3. Hidrogenación de aldehídos, ácidos carboxílicos o ésteres.
4. Condensación aldólica de aldehídos menores e hidrogenación de alquenes.
5. Oxidación con compuestos de trialkilaluminio (proceso Ziegler).

6. Hidratación de olefinas (C<sub>2</sub>- C<sub>4</sub>).
7. Hidrocarbonilación mediante el proceso Reppe
8. Hidrocarboximetilación.
9. Procesos de fermentación (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>).
10. Proceso Guerbet.

## **2.1 SÍNTESIS A PARTIR DE MONÓXIDO DE CARBONO E HIDRÓGENO**

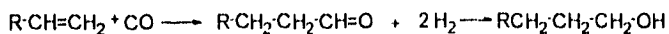
En escala comercial sólo el metanol se prepara a partir del gas de agua. Los procesos Synol, Isobutylos y Oxyl dan una mezcla de compuestos que principalmente contienen oxígeno y alcohol.

## **2.2 SÍNTESIS OXO (COMBINADA PRINCIPALMENTE CON HIDROGENACIÓN DEL ALDEHIDO FORMADO INICIALMENTE; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)**

El proceso Oxo o hidroformilación se descubrió en Alemania en 1938<sup>2b</sup>. En 1990 la capacidad mundial basada en ésta tecnología era de 4 millones de toneladas por año. Mediante este proceso se pueden obtener alcoholes con 3 a 20 átomos de carbono. En este proceso en los cuales las olefinas reaccionan con el gas de agua para formar aldehidos, los cuales son posteriormente hidrogenados.

Las estructuras y por lo tanto las propiedades de los alcoholes mayores (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) son función del proceso oxo y de la olefina empleada. Todos los productos oxo son alcoholes primarios y contienen un átomo más de carbono que la alimentación original.

Con el proceso Shell, el cual se desarrolló en 1963 y que se usa en los Estados Unidos, se produce principalmente 1-butanol. En este proceso la actividad de hidrogenación del catalizador de cobalto ( $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ ), permite que se hidrogene directamente en un paso el aldehído formiato.



El catalizador que utiliza el proceso Shell permite disminuir la formación de i-butiraldehído favoreciéndose la del n-butiraldehído, este intermedio es el que se transforma en el n-butanol. El proceso tiene un rendimiento del 90%.

### 2.2.1 OLEFINAS COMO FUENTES DE ALIMENTACIÓN.

La alimentación escogida depende de las propiedades deseadas para el alcohol, la disponibilidad de la olefina y del aspecto económico.

Las alimentaciones más usadas son:

a) Propileno: El 2-etilhexanol se obtiene casi totalmente a partir de propileno, solamente una pequeña porción se obtiene de etileno y de acetaldehído.

b) Olefinas poligas: El Propileno y los butenos se polimerizan con ácido fosfórico a  $200^\circ\text{C}$  y 3040-6080 kPa. ( 440-880 psi.) para dar una mezcla de olefinas ramificadas de más de  $\text{C}_{15}$ , usadas principalmente para producir alcoholes plastificantes (alcohol isooctílico, alcohol isononílico y alcohol isodecílico). Como las olefinas son ramificadas, los alcoholes obtenidos también lo son. Esta fuente la utilizan compañías como ICI, Nissan y U.S. Steel Chemical, entre otros.

c) Otras olefinas dimerizadas: Las olefinas para alcoholes grado plastificantes se producen por dimerización de isobuteno,  $C_4H_8$  y n-buteno. Estos octenos altamente ramificados producen el alcohol isononílico ramificado. Esta fuente de olefinas ha sido usada por BASF, Nippon Oxocol entre otras compañías.

### 2.3 HIDROGENACIÓN DE ALDEHIDOS, ÁCIDOS CARBOXÍLICOS O ÉSTERES.

Los aldehidos pueden ser hidrogenados en presencia de catalizadores homogéneos o heterogéneos<sup>2b</sup>. Los sistemas homogéneos solo son ventajosos cuando material de partida contiene azufre, ya que éste envenena al catalizador heterogéneo.

Los catalizadores heterogéneos se usan tanto en fase gaseosa a temperaturas de 90 a 180°C y presiones de 2,500 kPa. (362 psi) como en la fase líquida a 80 a 220°C y presiones mayores de 30,000 kPa. (4,350 psi).

En la fabricación de alcoholes grasos, el éster metílico del ácido carboxílico correspondiente se hidrogena. Las materia prima son los aceites o las grasas naturales, las cuales primero se transesterifican a ésteres metílicos y se reducen a alcoholes, ya sea con sodio o por hidrogenación catalítica.

La hidrogenación de los ácidos grasos o los ésteres de los ácidos grasos requiere de condiciones más drásticas que para los aldehidos. El proceso de operación puede ser continuo o discontinuo y utiliza catalizadores de cobre-óxido de cromo, el cual puede estar suspendido o en lecho fijo. Las temperaturas de reacción se encuentran entre 240 y 300°C.

Son tres los procesos de hidrogenación de mayor uso en el mundo<sup>1a</sup>: el proceso con metil éster y catalizador suspendido, operado por Procter and Gamble, Henkel y Kao; el proceso con metil éster con catalizador en lecho fijo operado por Henkel y Oleofina; el proceso con ácidos grasos y catalizador suspendido desarrollado por Lurgi y operado por varias firmas. Cada proceso utiliza un catalizador de cromito de cobre o de cobre-zinc el cual es modificado de acuerdo a las necesidades de cada productor.

El catalizador se obtiene por una reacción de nitrato de cobre y óxido crómico con amoníaco, seguido por un filtrado al vacío del precipitado, un lavado con agua y luego tostándolo con aire. El material resultante es un polvo negro muy fino. Algunas veces se adiciona bario, manganeso u otros iones metálicos para mejorar su estabilidad, también se pueden adicionar sílica u otros agentes que hagan más resistentes los recortes cilíndricos de producto extruído para utilizarse en lecho fijo.

El hidrógeno empleado en la reducción debe de ser de alta pureza con la finalidad de evitar que el catalizador se envenene con impurezas tales como sulfuros y dióxido de carbono, así como para evitar cargas extras de gases inertes en el sistema.

*Hidrogenación de los ésteres metílicos:* El metil éster seco, hidrógeno y catalizador suspendido se alimentan en contracorriente a una serie de cuatro reactores verticales operados a 250-300°C y 20,700 kPa. (3000 psi). Los reactores son tubos vacíos sin agitación diseñados para proporcionar el tiempo de residencia adecuado, el mínimo de retromezclado y una altura razonable de columna. El catalizador fresco (aproximadamente 3% del éster alimentado) se adiciona junto con el catalizador reciclado al alcohol graso en el primer reactor. Ver figura 2.1<sup>c</sup>.



Aparte de ser un agente reductor, el hidrógeno proporciona la fuente principal de calor y de agitación para la reacción, y su flujo transporta la mezcla de éster, alcohol y catalizador de un reactor a otro. Se alimentan aproximadamente 30 moles de hidrógeno por mol de éster. La corriente de producto del último reactor que contiene alcohol graso, metanol, hidrógeno, catalizador y éster no reaccionado, entra en un separador por gravedad donde la porción de vapor formada por hidrógeno metanol y algo de alcohol va hacia arriba. La corriente del fondo con el alcohol crudo y el catalizador se enfría por intercambio con una corriente de alimentación de éster, se depresiona posteriormente y el catalizador es separado. La mayoría del catalizador suspendido se recicla y solo se elimina una pequeña porción para adicionar una cantidad fija de catalizador fresco.

*Proceso con éster metílico en un lecho fijo:* Un gran exceso de hidrógeno se mezcla con el metil éster, parte del cual se vaporiza y pasa a través de uno o más lechos fijos a 200-250°C y una presión de 20,700 kPa. (3000 psi). Al salir del reactor la mezcla se enfría, se separa la fase gaseosa, la cual es recirculada, y se obtiene la fase líquida de metanol y alcohol graso. La fase líquida se depresiona en un tanque de flasheo, el cual elimina el metanol; el alcohol que queda en fase líquida ya no necesita una purificación posterior. Ver figura 2.2<sup>1d</sup>.

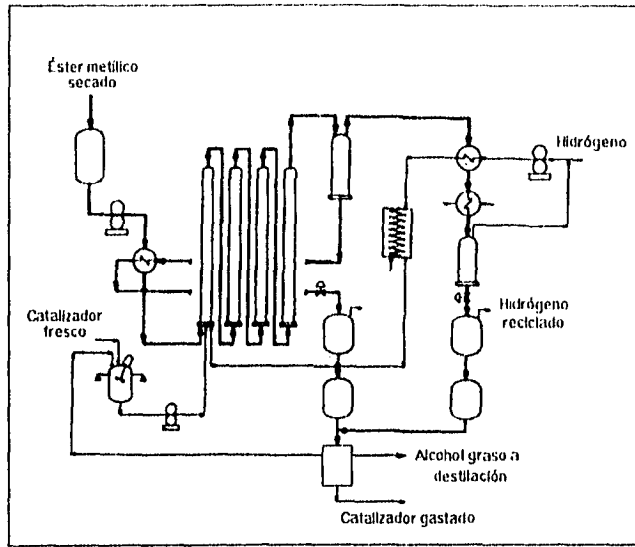


Fig. 2.1. METIL ÉSTER, PROCESO CON CATALIZADOR SUSPENDIDO

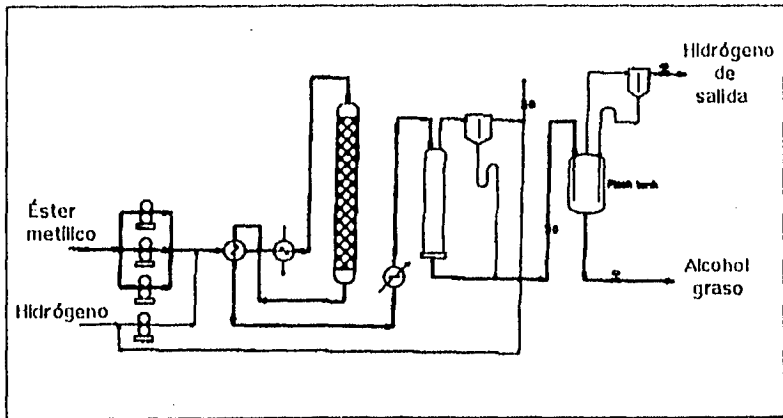


Fig. 2.2 METIL ÉSTER, PROCESO CON CATALIZADOR EN LECHO FIJO.

*Hidrogenación de ácidos grasos:* El proceso con ácidos grasos y catalizador suspendido opera a 315°C y una presión de 31,000 kPa. (4500 psi). El proceso utiliza un reactor largo con baffles internos y un sistema complejo de flujo. Primero el alcohol grasso previamente preparado reacciona con el ácido alimentado para obtener éster, así se elimina una mol de agua. Posteriormente el éster grasso reacciona con el hidrógeno obteniéndose dos moles de alcohol grasso por mol de éster. Una mol se elimina del reactor y la otra se recicla para reaccionar con el ácido grasso alimentado. En dos etapas de enfriamiento y separación, el exceso de hidrógeno se separa del efluente del reactor para recircularse, el agua reaccionada es separada y el catalizador junto con el alcohol grasso se recupera. Posteriormente el catalizador se separa en una centrifuga para recircularse. Por último el alcohol grasso crudo se destila. Ver figura 2.3<sup>1c</sup>.

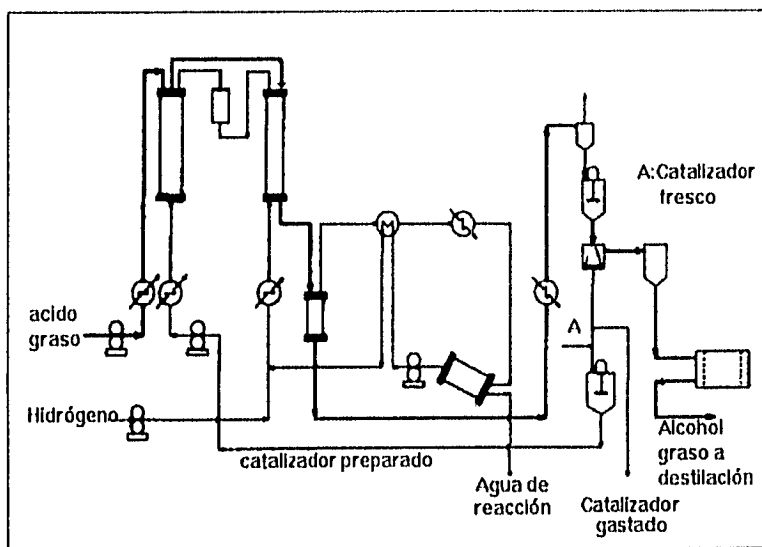


Fig. 2.3. ÁCIDOS GRASOS, PROCESO CON CATALIZADOR SUSPENDIDO.

## 2.4 CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE ALDEHIDOS MENORES E HIDROGENACIÓN DE ALQUENALES.

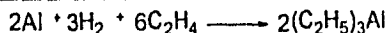
En la industria la única fuente de aldehidos para condensación aldólica es el proceso oxo. Después de que se eliminan los subproductos y los isoaldehidos, la condensación se cataliza con ácidos o bases. Debido a que la reactividad de cada aldehido depende del largo de la cadena y del grado de ramificación presentes, las condiciones de reacción se adaptan a cada compuesto individualmente.

## 2.5 OXIDACIÓN CON COMPUESTOS DE TRIALQUILALUMINIO ( PROCESO ZIEGLER ).

Con el proceso Ziegler<sup>1r</sup>, basado en reacciones descubiertas en los años cincuenta, se producen predominantemente alcoholes primarios pares de cadena lineal. Este proceso denominado Alfol, permite obtener a partir de etileno los mismos productos que constituyen los alcoholes grasos naturales.

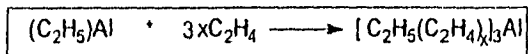
El proceso transcurre en cuatro etapas. En la primera se prepara el reactivo de trietil aluminio. Para ello, aluminio en polvo muy fino se trata con trietil aluminio y se hidrogena a 110°-140°C y 5,000-22,000 kPa. (725-3190 psi) para dar hidruro de dietil aluminio; el cual al reaccionar con etileno a 100° y 25 bars produce el trietilaluminio.

### *Preparación del trietilaluminio*



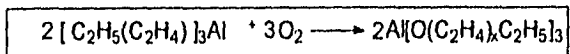
La segunda etapa es la formación de la cadena mediante una reacción fuertemente exotérmica, la cual se lleva a cabo a 120°C y una presión de etileno de 10,000-14,000 kPa. (1,450-2,030 psi). Esta reacción se combina en determinados casos con una etapa de transalcoholación, en la cual los trialquilaluminios se hacen reaccionar con alfa olefinas de 12 a 16 átomos de carbono, con la finalidad de conseguir una distribución de longitud de cadena más estrecha para la mezcla de alcoholes producidos.

#### *Crecimiento de la cadena*



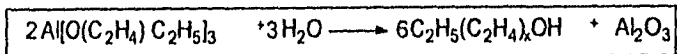
El tercer paso de la síntesis Alfol es la oxidación, en la cual las combinaciones de trialquilaluminio se oxidan con aire extremadamente seco a 50-100°C, en una reacción exotérmica para dar los alcoholes correspondiente.

#### *Oxidación*



En la última etapa, los alcoholatos de aluminio se saponifican con ácido sulfúrico diluido, o con agua, a alcoholes y sulfato de aluminio puro disuelto ó hidróxido de aluminio muy puro, respectivamente.

#### *Hidrólisis*



La selectividad en alcohol alcanza el 85-95%. La mezcla de alcoholes y agua se separa en dos fases y se elimina el agua; por último la fase orgánica se destila fraccionadamente.

En base a este proceso llamado Ziegler, se han desarrollado dos procesos comerciales; uno por Conoco en operación en los Estados Unidos desde 1962 y otro por la Ethyl Corporation desde 1964. Las diferencias principales entre ambos procesos son la distribución de cadena larga y la linealidad de los alcoholes producidos.

PROCESO ALFOL ALCOHOL, (Proceso Conoco). La reacción de crecimiento de cadena se lleva a cabo a temperatura lo más bajo posible con la finalidad de prevenir reacciones no deseadas que darían la formación de olefinas. Los alcoholes resultantes son prácticamente lineales. En éste proceso se pueden obtener un amplio rango de alcoholes de  $C_2$  a  $C_{28}$ .

PROCESO CON CRECIMIENTO LINEAL DE CADENA CONTROLADO. La Ethyl Corporation ha desarrollado exitosamente un proceso que obtiene alcoholes  $C_{12}$ - $C_{14}$  predominantemente. Los alcoholes obtenidos son 95% lineales.

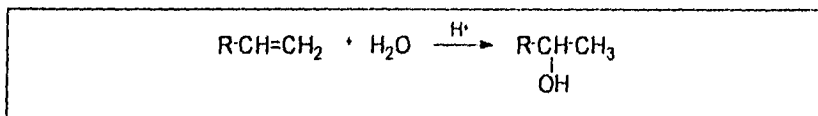
En la tabla 2.1<sup>2c</sup> se muestra la composición de la mezcla de alcoholes de cada proceso.

**TABLA 2.1. PRODUCCIÓN DE ALCOHOLES PLASTIFICANTES EN ESTADOS UNIDOS, EUROPA OCCIDENTAL Y JAPÓN (TON)**

	PROCESOS	ESTADOS UNIDOS	EUROPA OCCIDENTAL	JAPON	TOTAL	%
2 ETILHEXANOL	OXO SINTESIS/ALDOL COND	167	602	250	1019	60
C <sub>6</sub> -C <sub>11</sub> RAMIFICADOS	OXO SINTESIS	186	240	41	467	28
C <sub>7</sub> -C <sub>11</sub> LINEALES	OXO SINTESIS	73	25	11	109	6
C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> LINEALES	PROCESO ZIEGLER	52	30	-	82	5
C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> LINEALES	FUENTES NATURALES	-	10	5	15	1
		478	907	307	1692	100

## 2.6 HIDRATACIÓN DE OLEFINAS (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>).

Uno de las maneras de hidratar alquenos es mediante la adición catalizada por ácidos de agua al doble enlace, preparando así alcoholes secundarios y terciarios. Entre los ácidos más usados como catalizador se encuentran el ácido sulfúrico y el fosfórico. La adición sigue la regla de Markovnikov. Se emplean dos variantes para la hidratación de alquenos.



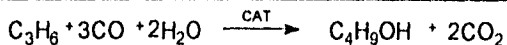
a) En el proceso indirecto, la reacción en fase líquida se lleva a cabo en dos pasos. En el primero, la olefina reacciona con el ácido sulfúrico para formar mono y dialquilsulfatos, los cuales después de diluirlos con agua son hidrolizados al alcohol. Sin embargo éste proceso es caro debido a que se requiere la reconcentración de ácido sulfúrico.

b) En el proceso directo, la hidratación ocurre en fase gaseosa. Como la reacción es exotérmica y hay una reducción de volumen, la formación de alcohol es

favorecida con alta presión y baja temperatura. En éste caso la conversión es incompleta y el reciclaje de gas es costoso.

## 2.7 PROCESO REPPE.

El proceso Reppe de hidrocarbonilación de olefinas con monóxido de carbono y agua usando sales de amonio de tetracarbonil dihidro hierro como catalizador da alcoholes como producto.



Al igual que en el proceso Oxo, también hay formación de productos ramificados.

La única planta que obtenía butanol a partir de propeno (Japan Butanol Co.) con capacidad de 30,000 Ton /año cerró hace varios años.

## 2.8 HIDROCARBOXIMETILACIÓN

La hidrocarboximetilación es una variante del proceso Reppe mediante la cual las olefinas mayores reaccionan con monóxido de carbón y metanol en presencia de un catalizador de cobalto - piridina. Los productos son ésteres de ácidos carboxílicos que contienen un átomo más de carbón en la cadena de la olefina original. Este proceso no tiene ninguna importancia comercial hasta el momento.



## 2.9 PROCESOS DE FERMENTACIÓN (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)

La fermentación es probablemente el proceso más antiguo para obtener etanol y aun se práctica en gran escala. La obtención de butanol-acetona mediante la fermentación de carbohidratos como materia prima es un proceso que ya no tiene la importancia de años atrás.

### 2.9.1 FERMENTACIÓN DE MAÍZ.

Durante la segunda guerra mundial Weizmann<sup>4</sup> desarrollo un proceso de obtención de acetona y butanol a partir de granos, especial maíz. Este proceso emplea la bacteria *Clostridium acetobutylum* y se obtienen dos partes de butanol por una de acetona. Utilizando diferente estrato basado en melazas se logró mejorar la relación de alcohol /acetona siendo esta de 3/1. Este proceso dejó de usarse ante la competencia en costos de la obtención de butanol vía derivados del petróleo. La ultima planta de producción de butanol vía fermentación cerró en 1977 en los Estados Unidos. Sin embargo sigue siendo utilizado en países como Brasil, Sudáfrica y China entre otros.

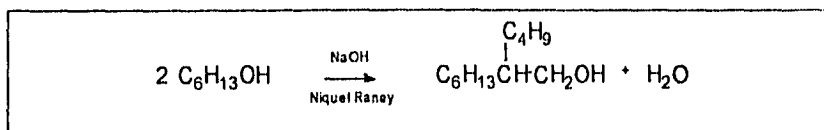
Taya y Massahito<sup>3</sup> emplearon como sustrato la glucosa. Ellos notaron que la acumulación de butanol y acetona inhibía el crecimiento de la *Clostridium acetobutylum*. Se utilizó un sustrato con un 40% en volumen de alcohol oleico con la finalidad de extraer el butanol y la acetona producida y permitir que la fermentación siguiera su cauce. Este alcohol fue el solvente menos tóxico para las células.

Weizmann<sup>4</sup> describe el proceso de la siguiente manera: Se prepara una biomasa esterilizada con cualquier grano y se inocula en un cultivo de bacteria donde dura de 3 a 4 días a una temperatura de 30 a 37°C. La masa sin futuras esterilizaciones es inoculada con una amylobacteria, la cual normalmente no produce ninguna fermentación activa. La fermentación continua por 48-60 hrs. Posteriormente el producto se destila y se obtiene la mezcla de butanol-acetona, la cual es separada mediante destilación fraccionada. Se obtiene entre un 15 a 20% de rendimiento del peso del grano usado. También es factible introducir la biomasa esterilizada junto con la bacteria con la finalidad de ahorrar tiempo en el proceso.

Datta<sup>5</sup> encontró que el rendimiento de alcohol podía ser mayor si se añade al sistema hierro y ácido butírico.

## 2.10 PROCESO GUERBET.

En el proceso Guerbet<sup>18</sup> los alcoholes primarios saturados se dimerizan a alcoholes primarios  $\alpha$ -ramificados. La reacción se lleva a cabo normalmente refluendo el alcohol en presencia de un agente de condensación alcalino y un catalizador de hidrogenación-deshidrogenación.



El agua y las pequeñas cantidades de hidrógeno producido son removidas continuamente. El rendimiento de alcoholes diméricos es del 80%. Para propósitos industriales se prefieren hidróxidos de metales alcalinos. Usando éste proceso los alcoholes de cadena corta pueden convertirse en alcoholes con 10 o 20 átomos de

carbono. Como ejemplos se encuentra la fabricación del 2-hexildecanol y el 2-octildodecanol, los cuales tienen aplicación en cosméticos.

La reacción se lleva a cabo a temperatura mayores de 200°C bajo condiciones de presión autógena usando catalizadores a base de hidróxidos o alcóxidos de metales alcalinos. La formación de subproductos como ácidos carboxílicos es indeseada; por lo que son empleados nuevos catalizadores como el  $\text{MgO-K}_2\text{CO}_3\text{-CuC}_2\text{O}_2$ .

Debido a que la mayoría de los alcoholes ramificados se preparan más fácilmente por otros métodos, el proceso Guerbet no ha sido utilizado en gran escala a nivel industrial.

Otro proceso de interés comercial es la epoxidación de alfa olefinas lineales y su subsecuente hidrogenación ya sea a alcohol plastificante o detergente.

### **3. PROCESOS A NIVEL LABORATORIO**

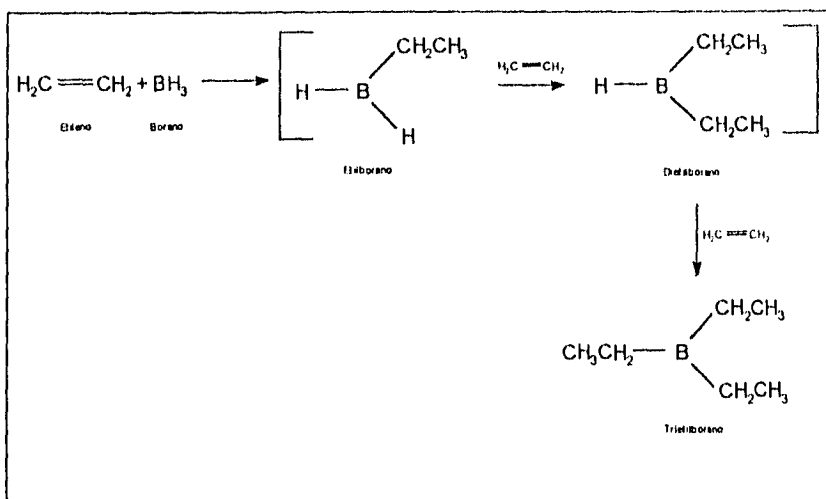
Los alcoholes se pueden preparar a partir de una gran variedad de grupos funcionales como alquenos, halogenuros de alquilo, cetonas, ésteres, aldehídos entre otros.

Los alcoholes pueden producirse por hidratación de alquenos. La hidratación directa de los alquenos con ácido acuoso es una reacción poco eficaz en el laboratorio; por lo que a nivel laboratorio se emplean preferentemente dos métodos indirectos: La hidroboración-oxidación, la cual genera un producto anti

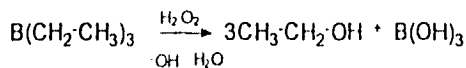
Markovnikov; y la oximercuración-reducción que genera un producto de hidratación Markovnikov. Estas reacciones se aplican a la mayoría de los alquenos.

**3.1 Hidroboración<sup>27</sup>:** La hidroboración implica la adición a un enlace B-H del borano  $\text{BH}_3$  a un alqueno para producir un organoborano intermediario. Dado que el  $\text{BH}_3$  tiene tres hidrógenos, la adición se lleva a cabo tres veces formándose un trialquilborano  $\text{R}_3\text{B}$ .

Ejemplo de esto es la hidratación del etileno:

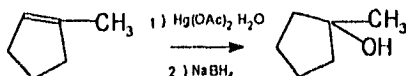


La mezcla posteriormente se trata con agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) acuosa en solución básica, ocurriendo una oxidación donde el enlace carbono-boro se rompe, adicionándose un grupo hidroxilo y produciéndose tres equivalente de alcohol, con una sustitución Markovnikov.



El inconveniente de esta reacción a nivel industrial es que se necesita de una tercera parte de borano para obtener tres moles de alcohol y este ya no es recuperable como tal sino como hidróxido de boro.

3.2 *Oximercuración*<sup>27</sup>: En la práctica la mayoría de los alquenos se hidratan mejor por el método de oximercuración. Un alqueno se trata con acetato mercuríco [Hg(OAc)<sub>2</sub>] en tetrahidrofurano (THF) acuoso como solvente, ocurriendo una adición electrofílica al doble enlace. El compuesto organomercuríco intermediario se trata con borohidruro de sodio NaBH<sub>4</sub> para dar el alcohol en posición Markovnikov; es decir el grupo oxidrilo se une al átomo de carbono más sustituido y el hidrógeno al menos sustituido.



#### 4. APLICACIONES

Cerca del 70 % de los alcoholes rango plastificante son utilizados para preparar plastificantes para policloruro de vinilo (PCV) y otras resinas. De esta cantidad el 80% se usa como diéster del ácido ftálico como el ftalato de 2-etilhexilo (DOP) o ftalato de diisodecilo (DIDP).

Otros plastificantes hechos a partir de estos alcoholes son los diésteres del ácido adípico, ácido azelaico y ácido sebáico, junto con los triésteres del ácido

fosfórico y del ácido trimelítico. Los adipatos y azelatos se emplean como materiales especiales en ciertas aplicaciones, en los cuales el plástico tiene contacto con los alimentos y en áreas donde la flexibilidad a bajas temperaturas es importante, tales como interiores de automóviles. También se utilizan como lubricantes sintéticos, líquidos de frenos o líquidos hidráulicos.

Las mezclas de alcoholes  $C_6$ ,  $C_8$  y  $C_{10}$  se ofrecen al mercado por las compañías Condea y Ethyl Corporation, bajo el nombre comercial de Alfol 610 y Epal 610 respectivamente.

Los alcoholes que se hacen reaccionar con el anhídrido ftálico para obtener ftalatos son apropiados como plastificantes para recubrimientos, piel sintética, cloruro de polivinilo en hojas o películas así como en pastas anticorrosivas.

Las mezclas de 1-hexanol y 1-octanol sirven como agentes espumantes en flotación de carbón.

A partir de la corriente de olefinas  $C_6/C_8/C_{10}$  de Ethyl Corporation, la compañía Monsanto produce los alcoholes correspondientes con un átomo más de carbón mediante la síntesis oxo.

Shell produce también mezclas de alcoholes  $C_7$ ,  $C_9$  y  $C_{11}$  los cuales se venden en los Estados Unidos con el nombre de Neodol 91 y como Dobanal 91 en Europa. Las fracciones de  $C_7/C_9$  y  $C_9/C_{11}$  se venden con los nombres de Linevol 79 y Linevol 911 respectivamente. Datos de estas mezclas se presentan en la tabla 2.2<sup>2f</sup>.

Aproximadamente 70-80% de estos alcoholes se procesan como plastificantes, la mayoría como ftalatos los cuales reemplazan al DOP (diocetil ftalato) el cual ocupa la mayor parte del mercado de los plastificantes.

**TABLA 2.2. COMPOSICIÓN Y DATOS TÍPICOS DE MEZCLAS DE ALCOHOLES CON VARIOS NÚMEROS DE CARBONO**

PRODUCTOR	NOMBRE COMERCIAL	DISTRIBUCIÓN DE LARGO	RANGO DE	DENSIDAD	CONTENIDO	CONTENIDO DE
		DE CADENA	EBULICIÓN	20°C: g/cm <sup>3</sup>	MAXIMO DE AGUA	N ALCOHOL
		% EN PESO DE ALCOHOL	°C		% EN PESO	% EN PESO APROX
MONSANTO	OXO ALCOHOL 7911	C <sub>7</sub> 30-34 C <sub>8</sub> 35-43 C <sub>11</sub> 27-31	178-288	0.826-0.832	0.01	65-70
	OXO ALCOHOL 7900	C <sub>7</sub> 41-49 C <sub>8</sub> 51-59 C <sub>11</sub> MAX 1	NO DISPONIBLE	0.825-0.831	0.01	
	OXO ALCOHOL 1100	C <sub>11</sub> APROX 99	243-274	0.831-0.837	0.01	
ICI	ALPHANOL 79	C <sub>7</sub> /C <sub>8</sub> /C <sub>9</sub> MEZCLA	177-202	0.835	0.02	
CONDEA	ALFOL 810	C <sub>8</sub> 20 C <sub>8</sub> 35 C <sub>10</sub> 44	165-235	0.826	0.3	100
	ALFOL 810	C <sub>8</sub> 43 C <sub>10</sub> 55	195-240	0.827	0.2	100
SHELL	DOBANOL 91	C <sub>9</sub> /C <sub>11</sub> MEZCLA	225-248	0.835	0.1	80
	LINEVOL 79	C <sub>7</sub> 44, C <sub>8</sub> 36, C <sub>9</sub> 20	183-214	0.827-0.833	0.1	80
	LINEVOL 911	C <sub>8</sub> 20, C <sub>10</sub> 50, C <sub>11</sub> 30	228-248	0.833-0.839	0.1	80
ETHYL CORP	EPAL 610	C <sub>8</sub> 17 C <sub>8</sub> 36 C <sub>10</sub> 47	183-242	0.825	0.08	100
	EPAL 810	C <sub>8</sub> 1 C <sub>8</sub> 45 C <sub>10</sub> 54	205-240	0.827	0.02	100
HENKEL	LOROL 810	C <sub>8</sub> 0-5 C <sub>8</sub> 50-66 C <sub>10</sub> 30-40 C <sub>17</sub> 3-8	no disponible	0.827	0.02	100
UGINE KUHLMANN	LINOPOL 7-11	C <sub>7</sub> 33-36 C <sub>8</sub> 38-44 C <sub>11</sub> 21-28	183-245	0.827-0.83	< 0.1	70
	ACROPOL 91	C <sub>8</sub> 50-53 C <sub>11</sub> 47-50	215-248	0.830-0.834	< 0.1	70

Estos ésteres de ácidos dicarboxílicos se usan exclusivamente como plastificantes para PCV. Los ésteres lineales muestran mayor resistencia a la oxidación, menor volatilidad que el DOP y mejores propiedades a temperaturas bajas. Ejemplo de esto es el Santicer 711 (ftalato) y Santicer 97 (adipato) los cuales han desplazado al DOP en interiores de automóviles, debido a su baja volatilidad impidiendo así que se empañen las ventanas.

Otras aplicaciones dependen de sus propiedades solventes. Los alcoholes con números nones, tienen mejores propiedades solventes y humectantes que los alcoholes pares.

El octanol se utiliza en la fabricación de agentes limpiadores de carburadores y el decanol se emplea en un detergente para algodón.

Las mezclas de alcoholes se emplean como solventes o solubilizadores de pinturas, en el área de imprenta, como componentes en auxiliares textiles y pesticidas, para extracción de hormonas y en el campo de los surfactantes, como agentes antiespumantes. Aplicaciones de ellos se presentan en la tabla 2.3.<sup>1h</sup>

Las mezclas de nonanol son componentes típicos para la preparación de DINP (ftalato de diisononilo). Las mezclas de alcoholes C<sub>9</sub> se preparan vía síntesis oxo a partir del 1-buteno y 2-buteno o de isobuteno dimérico. Debido a que el isobuteno tiene más demanda en la producción de metil terbutil éter (MTBE), la materia prima es ahora más barata.

El nonanol a partir de isobuteno es el único alcohol que consiste principalmente en 3,5,5-trimetil-1-hexanol; los demás alcoholes son mezclas de



alquilos ramificados. El alcohol isononílico, contiene 80% dimetil-1-heptanol y 20 % de trimetil-1-hexanol.

**TABLA 2.3. USOS DE ALCOHOLES GRADO PLASTIFICANTE<sup>1</sup>**

INDUSTRIA	USO COMO ALCOHOL	USO COMO DERIVADO
PLASTICOS	POLIMERIZACION EN EMULSION	PLASTIFICANTE, RETARDANTE A LA FLAMA, ESTABILIZADOR DE CALOR, INICIADOR DE POLIMERIZACION
PETROLEO Y LUBRICACION	ANTIESPUMANTE	LUBRICANTE, GRASAS, FLUIDO HIDRAULICO ADITIVO PARA DIESEL
AGRICULTURA	ESTABILIZADOR, HERBICIDA, FUNGICIDA	SURFACTANTE, INSECTICIDA, HERBICIDA
MINERIA	SOLVENTE, EXTRAYENTE	EXTRAYENTE, SURFACTANTE
TEXTILE	ANTIESPUMANTE, AGENTE NIVELADOR, ANTIESPUMANTE	SURFACTANTE
RECUBRIMIENTOS	SOLVENTE, SUAVIZADOR	SURFACTANTE, AGENTE DE SECADO SOLVENTE
MANEJO DE METALES	SOLVENTE, LUBRICANTE, RECUBRIMIENTO PROTECTOR	LUBRICANTE, SURFACTANTE
PROCESAMIENTO QUIMICO	ANTIESPUMANTE, SOLVENTE	SOLVENTE
ALIMENTOS		SABORIZANTES
COSMETICOS	INGREDIENTE DE PERFUMES	

El alcohol isononílico es un solvente de alto punto de ebullición muy usado para grasas, aceites, ceras y resinas. Se usa en la industria de las pinturas como solvente. En solventes a base de nitrocelulosa actúa como solvente latente; la adición de pequeña cantidad ayuda al mezclado con hidrocarburos. En pinturas a base de resinas alquidálicas o urea-formaldehído, se mejora la viscosidad y las propiedades de flujo; en pinturas horneadas se evita la formación de ampollas en la pintura.

El alcohol isononílico es el primero en la serie de los alcoholes oxo usados para síntesis industrial de surfactantes. Los sulfatos o fosfatos de isononil neutralizado se usan como agentes humectantes en la industria textil.

Los fosfatos también tienen aplicación como buenos plastificantes a bajas temperaturas y como aditivos retardantes a la flama.

#### 4.1 ASPECTOS ECONÓMICOS.

El significado económico del alcohol puede verse en la producción de alcoholes en millones de toneladas de 1980 de la tabla 2.4<sup>2g</sup>.

**TABLA 2.4. PRODUCCIÓN DE ALCOHOLES**

Metanol	12	Alcoholes C <sub>6</sub> -C <sub>11</sub>	2
Etanol	4	Alcoholes C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub>	0.6
Alcoholes C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub>	2	Alcoholes C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	0.4

Como resultado del desarrollo de nuevos procesos competitivos de gasificación, se espera usar en mayor proporción como materia prima para la producción de gas de síntesis a partir del cual se produce metanol y alcoholes de C<sub>3</sub> a C<sub>16</sub>.

Dos terceras partes de los alcoholes superiores pueden considerarse como plastificantes (C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>) y una tercera como detergentes (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>).

Cerca del 75% de la capacidad de producción disponible esta siendo utilizada; 85% de los alcoholes producidos son de consumo nacional en los países productores y cerca de 15% se exporta principalmente a Asia. El 2-etilhexanol es el alcohol plastificante más importante con 69% del mercado. Debido a la insuficiente producción en los Estados Unidos y a un deficiente suministro de materia prima en Japón se ha ocasionado una escasez del producto. Por lo que los otros alcoholes entre C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub> han ganado terreno, principalmente en los Estados Unidos. La capacidad mundial de producción de alcoholes se presenta en la tabla 2.5<sup>28</sup>.

**TABLA 2.5. CAPACIDAD MUNDIAL DE ALCOHOLES C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> EN 1980**

	ALCOHOLES (10 <sup>3</sup> ton)				
	C <sub>6</sub> -C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	TOTAL	%
CAPACIDAD MUNDIAL	2000	615	410	3025	100
A BASE DE PETROQUIMICOS	1980	510	164	2654	88
FUENTES NATURALES	20	105	246	371	12

La producción de alcoholes grado plastificante en los Estados Unidos se estimaba en 690,000 toneladas en 1988, 44% del cual era 2-etilhexanol. El volumen de la mayoría de los alcoholes ramificados, ha permanecido estático, aunque el volumen de 2-etilhexanol se ha duplicado y el volumen de los alcoholes lineales también ha crecido. Una gran parte de estos materiales se usan en plastificantes para PCV (poli (cloruro de vinilo)), así que la producción de estos alcoholes depende de las variaciones en la industria del PCV. El consumo de alcoholes se muestra en la tablas 2.6 y 2.7<sup>2h</sup>.

**TABLA 2.6. ALCOHOLES PLASTIFICANTES, CONSUMO PRODUCCIÓN Y CAPACIDAD INSTALADA EN 1980 EN 10<sup>3</sup> TON**

	EUROPA OCCIDENTAL	ESTADOS UNIDOS	JAPON	TOTAL
<b>CONSUMO</b>				
2-ETILHEXANOL	425	193	297	915
ALCOHOLES DE C <sub>6</sub> -C <sub>11</sub>	215	259	55	529
	640	452	352	1444
<b>PRODUCCION</b>				
2-ETILHEXANOL	602	167	250	1019
ALCOHOLES DE C <sub>6</sub> -C <sub>11</sub>	305	311	57	673
	907	478	307	1692
<b>CAPACIDAD</b>				
2-ETILHEXANOL	808	215	333	1356
ALCOHOLES DE C <sub>6</sub> -C <sub>11</sub>	435	379	83	897
	1243	594	416	2253

**TABLA 2.7. PRODUCCIÓN DE ALCOHOLES PLASTIFICANTES EN 1980 (10<sup>3</sup> TON) SIN CONSIDERAR 2-ETILHEXANOL**

	ESTADOS UNIDOS	EUROPA	JAPON	TOTAL	%
ALCOHOL HEXILICO (NO ZIEGLER)	7	-	-	7	1
ALCOHOL HEPTILICO	-	-	28	28	4
ALCOHOL ISOCTILICO	32	105	-	137	22
ALCOHOL ISONONILICO	66	50	3	119	19
ALCOHOL ISODECILICO	59	75	6	140	22
ALCOHOL LINEAL C <sub>8</sub> -C <sub>11</sub>	125	25	16	166	26
ALCOHOL TRIDECILICO	23	10	3	36	6
<b>TOTAL</b>	<b>312</b>	<b>265</b>	<b>56</b>	<b>633</b>	<b>100</b>

Los costos de producción de los alcoholes grado plastificante obtenidos por el proceso oxo o el proceso Ziegler, dependen fuertemente en los costos del etileno o del propileno, los cuales a su vez dependen del costo del petróleo crudo y del gas natural.

El desarrollo a futuro de los alcoholes plastificantes y de los ftalatos producidos a partir de ellos se encuentra relacionado con el desarrollo del PCV, ya que el 50% del ftalato se mezcla con el polimero. En los países occidentales se espera poco crecimiento.

**TABLA 2.8. PRECIOS Y PRODUCTORES DE ALCOHOLES PLASTIFICANTES**  
(1989)

MATERIAL	PRECIO DOLAR/KG	PRODUCTOR
HEXANOL	1.74	ETHYL VISTA
4METIL-2PENTANOL	1.32	UNION CARBIDE
OCTANOL	2.01	ETHYL VISTA
OCTANOL GRADO PERFUME	3.09	
ALCOHOL ISOCTILICO	0.97	EXXON
2-ETILHEXANOL	0.93	BASF EASTMAN SHELL CHEMICAL TENN- USS UNION CARBIDE
DECANOL	1.34	ETHYL VISTA
DECANOL GRADO PERFUME	1.65	

**TABLA 2.9. PRECIOS Y VOLUMEN DE PRODUCCIÓN**  
DEL 2-ETILHEXANOL

AÑO	PRECIO DOLAR/KG	VOLUMEN 10 <sup>3</sup> TON/AÑO
1988	0.73	337
1987	0.6	300
1986	0.55	259
1985	0.6	243
1984	0.71	245
1983	0.71	175

Los siguientes factores serán indicativo de la influencia de los alcoholes en el mercado:

1) Cambios en el costo de la materia prima. Esto favorece al n-buteno como alimentación en el detrimento del etileno.

2) La reducción del mercado para los ftalatos lineales y la tendencia hacia vinilos más suaves favorece el uso del DIDP (ftalato de diisodocilo)

3) La tendencia hacia los plastificantes de mayor calidad que el DOP hará que se cambie el uso del 2-etilhexanol y del alcohol isoocílico hacia alcoholes mayores.

4) La tendencia a la reducción de la temperatura de procesamiento de los productos de PCV.

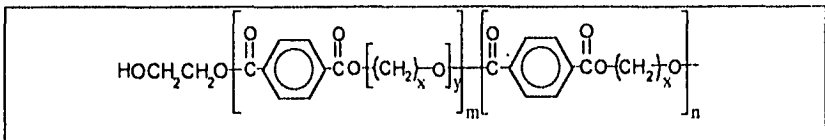
5) Regulaciones ambientales tan estrictas durante el procesamiento (plastificantes volátiles) promueve la tendencia hacia plastificantes menos volátiles.

Los precios de los alcoholes y su comportamiento en los últimos años se muestra en la tablas 2.8 y 2.9<sup>li</sup>.

## **5. COPOLIÉSTERES ELASTOMÉRICOS.**

Los copoliésteres elastoméricos son copolímeros que pertenecen al grupo de los elastómeros termoplásticos del tipo ingeniería y son formados por la combinación aleatoria de segmentos blandos y segmentos duros. El segmento blando o amorfo fluye arriba de su temperatura de transición vítrea  $T_g$  impartiendo

características elásticas al copolímero en el rango de uso del elastómero, mientras que el segmento duro es la porción sólida que le transfiere al copolímero estabilidad dimensional en el rango de uso del termoplástico. Estos copolímeros, son sintetizados por una reacción de policondensación entre el segmento duro que puede ser: el tereftalato/isoftalato de bis(2-hidroxi-etileno) (TBHE/IBHE), el tereftalato/isoftalato de bis(2-hidroxitetrametileno) (TBHTM /IBHTM), 2,6-naftalen dicarboxilato de bis (2-hidroxi-etileno/tetrametileno), entre otros. y el segmento blando que puede ser: el poli-(oxietileno)-glicol (POEG), el poli-(oxipropileno)-glicol (POPG), el poli-(oxitetrametileno)-glicol (POTMG), entre otros. La estructura química del copoliéster elastomérico es la siguiente:



Donde:

$$x = 2, 3 \text{ ó } 4$$

$$y = 10 \text{ a } 50$$

$$m, n = 1, 2, 3, \dots$$

Los segmentos duros influyen en la síntesis, peso molecular, velocidad de cristalización, recuperación elástica, y resistencia a la elongación y al rasgado. La velocidad de cristalización es una característica que limita la velocidad de producción y la capacidad de la planta, y es extremadamente importante en los procesos de alta velocidad tales como el moldeamiento por inyección. Esta característica, esta en función principalmente del segmento duro o cristalino<sup>29,30</sup>.

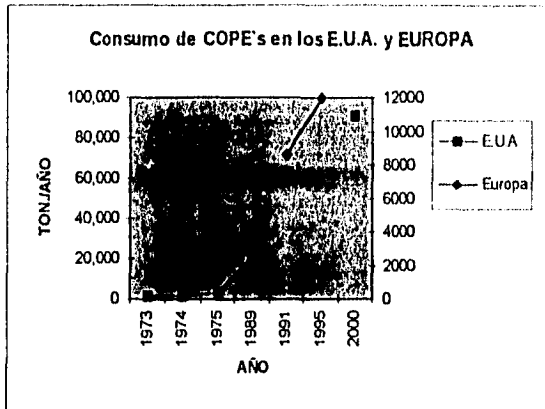
Los copoliésteres elastoméricos son procesados por las técnicas más convencionales: extrusión, moldeado por inyección y moldeado por soplado. Gracias a la buena estabilidad y a la velocidad rápida de cristalización, estos copoliésteres elastoméricos poseen excelentes propiedades de procesamiento y una gran versatilidad.

## 5.1. ASPECTOS ECONÓMICOS

Los copoliésteres elastoméricos han sido introducidos comercialmente en el mercado de los elastómeros termoplásticos del tipo ingeniería con mucho éxito por varias manufactureras de Estados Unidos, Europa y Japón. En los Estados Unidos, se pronosticó un crecimiento en el consumo de los copoliésteres elastoméricos de 21,000 ton./año en 1989 (8.5% del mercado total de elastómeros termoplásticos) a 91,000 ton./año en los próximos 10 años. En Europa, se pronosticó un crecimiento del 10% anual de 8,600 ton./año en 1991 a 12,000 ton./año en 1996. En la Gráfica No.1, se muestra el comportamiento en el consumo de los copoliésteres elastoméricos hasta el año 2000 y en la Tabla 2.10<sup>32</sup>, se muestra el comportamiento en el consumo por uso de 1983 a 1988. Por otro lado, los precios en 1991 para la mayoría de los copoliésteres elastoméricos estaban en el rango de 4.95 a 7.70 dólares/kg. y estos competían con otros elastómeros termoplásticos de ingeniería como son: las copoliamidas (7.50 a 16.25 dólares/kg.) y los poliuretanos (4.50 a 6.60 dólares/kg.).



Gráfica No. 2.1



**TABLA 2.10. CONSUMO DE COPE'S POR USO (TON./AÑO)<sup>32</sup>.**

USO	ESTADOS UNIDOS		EUROPA	JAPON	
	<u>1983</u>	<u>1988</u>	<u>1988</u>	<u>1983</u>	<u>1988</u>
AUTOMOTRIZ	1,400	5,500	750	480	1,300
ELECTRICO				240	500
TUBOS	2,300	2,300	1,500-1,750		
MANGUERAS	1,400	1,400	1,000-1,250		
CABLES				360	500
INDUSTRIAL	1,800	3,200	1,250-1,750	120	200
OTROS					

## 5.2 RIESGOS POTENCIALES

Los copoliésteres elastoméricos al igual que las fibras y plásticos de poliéster no son peligrosos bajo condiciones ordinarias y se descomponen ligeramente bajo condiciones de procesamiento. El peligro potencial puede darse de los ingredientes agregados o de las condiciones inadecuadas de procesamiento. La dosis letal de un copoliéster elastomérico sin ingredientes es mayor de 2.5 kg. de copoliéster/kg. del peso humano.

## 5.3 USOS Y APLICACIONES.

Dentro de los usos de los copoliésteres elastoméricos se encuentran<sup>31</sup> las aplicaciones médicas en especial los parches transdérmicos y las venas artificiales, donde la permeabilidad a la medicina o el oxígeno así como la resistencia química son esenciales; se usa también en prendas médicas en estos materiales forma una barrera para prevenir que los fluidos del cuerpo penetren la tela, pero permitiendo transpiración.

En muchos casos se están reemplazando el látex de guantes y condones por copolímeros estirénicos en bloque, ya que se pueden formar productos con paredes más delgadas.

En lo que respecta al área deportiva se fabrican recubrimientos para pelotas de volley-ball y foot-ball.

En el área automotiva son utilizados como parte de los instrumentos del tablero y en defensas para camiones y carros.

Los copoliésteres elastoméricos termoplásticos son muy versátiles. Son resistentes al calor y a los productos químicos, poseen una amplia resistencia a la tensión, un módulo flexible y un amplio rango de temperaturas para su uso<sup>32</sup>.

Otras aplicaciones incluyen teclas para computadoras, accesorios para industria y casa, conectores etc.

## **6. OBTENCIÓN DE ALCOHOLES Y GLICOLES.**

Se hizo una revisión bibliográfica sobre las rutas de obtención de alcoholes en bancos electrónicos de información, encontrándose entre otras:

6.1- Hidratación de alfa olefinas.

6.2- Hidrogenación catalítica de diésteres para obtener glicoles.

6.3- Esterificación de alfa olefinas y posteriormente hidrólisis del éster para obtener alcohol.

6.4- Ozonólisis de alquenos y posterior reducción para obtener alcoholes.

En el proceso de **hidratación de alquenos** como ruta para la obtención de alcoholes se encontró lo siguiente:

a) Las rutas descritas en los libros de texto<sup>27,28</sup> como son la reacción con ácido sulfúrico en caliente y la hidroboración requiere de cantidades

estequiométricas del reactivo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{BH}_3$ ) con respecto al alqueno a reaccionar por lo que son poco viables industrialmente.

b) Las hidrataciones descritas en la literatura y patentadas en la mayoría de los casos, corresponden a alquenos de cadenas pequeñas no mayores a cuatro carbonos, cuyo fin principal es obtener alcoholes o éteres, utilizados para aumentar de esta manera el octanaje en gasolinas.

Una de estas patentes es la presentada por Marles et al<sup>6</sup> donde el proceso de hidratación de olefinas ligeras tales como etileno, propileno, butenos, pentenos, hexenos y heptenos o sus mezclas para dar alcoholes o éteres es posible usando zeolitas como el tipo MCM-22 como catalizador. Las condiciones de reacción incluyen temperaturas entre 100° y 250° C y presiones entre 490 y 19,600 kPa. (70-2,840 psi) con la finalidad de mantener una fase líquida así como una relación molar agua /olefina entre 1 y 20 y los tiempos de reacción pueden estar entre 20 minutos o 20 horas, cuando se opera el proceso en batch.

La zeolita MCM-22 tiene una composición molar  $\text{X}_2\text{O}_3:n\text{YO}_2$  donde X es un elemento como Al, B, Fe o Ga, preferentemente Al, Y es un elemento como Si o Ge, preferentemente Silicio y n se encuentra entre 20 y 40.

Esta zeolita puede estar impregnada con diversos cationes tales como  $\text{H}_2$ , metales raros y metales de grupos IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB. Siendo además estable térmicamente.

Comparada con otras zeolitas se obtienen rendimientos entre 20-50% pero con mayor selectividad hacia el alcohol.

Sin embargo, también se encontraron técnicas de hidratación de alquenos que requería de catalizadores y por lo tanto pequeñas cantidades del mismo con la posibilidad de separarlo y utilizarlo en reacciones posteriores. Dentro de estas reacciones se encuentran:

6.1.1 Utilizar compuestos de molibdeno VI como catalizador. Compuestos como  $\text{MoF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , oxalato de molibdeno, acetilacetato de molibdeno entre otros.

6.1.2 Utilizar el bis(trifluoroacetilacetato) $\text{Co(II)}$  en cantidades catalíticas junto con 2- propanol y el alqueno.

6.1.3 Preparar el catalizador  $\text{trans Pt(HCl)(PEt}_3)_2$  y reaccionarlo con  $\text{NaOH}$  y un surfactante *in situ* con el alqueno.

6.1.4 Utilizar resinas de intercambio iónico para alquenos de cadena larga mayores de 4 carbonos.

Dentro de la hidrogenación catalítica de diésteres para obtener glicoles se encontraron las siguientes alternativas:

6.2.1 Hidrogenar diésteres con catalizadores de cromito de cobre a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$  y presiones entre 13,800 y 34,500 kPa. (2,000 y 5,000  $\text{lb/in}^2$ ). Para esto se consiguieron distintas muestras de catalizador con diferentes composiciones proporcionadas por Catalizadores Sallmon.

6.2.2 Hidrogenar diésteres preparando un catalizador de Co-Sn-B; con el cual las condiciones de reacción no son tan severas y la presión de reacción se encuentra entre 100- 10,000 kPa. (10-100 atmósferas).

6.2.3 Hidrogenar diésteres preparando un catalizador de Ti-O-Cu. Las condiciones de reacción de este catalizador son temperaturas de 250°C y presión de 13,800 kPa. (2,000 lb/in<sup>2</sup>).

6.2.4 Hidrogenación catalítica de ésteres dicarboxílicos con  $H_4Ru_4(CO)_8(PBu_3)_4$  y  $H_4Ru_4(CO)_8(PPh_3)$

6.2.5 Reducción de ácidos carboxílicos o ésteres con 2 propanol sobre zirconia-titanía.

En lo que respecta a la esterificación de alfa olefinas y posteriormente su hidrólisis para obtener el alcohol la ruta encontrada fue:

6.3.1 Esterificar el alqueno con amberlite 15 y ácido acético a presión atmosférica a reflujo y a una temperatura de 100-115°C para después hidrolizar el éster.

En el proceso de ozonólisis del alqueno y posteriormente su reducción para obtener alcohol, se encontraron dos alternativas:

6.4.1 Ozonolizar el alqueno para después reducirlo con un complejo formado por  $BH_3$ -DMS a temperatura ambiente durante 24 horas aproximadamente.

6.4.2 Ozonolizar el alqueno para después reducirlo en dos pasos primero con hidrógeno a 0-15°C con paladio y presiones entre 103 y 345 kPa. (15-50 psi) o con níquel Raney y presiones entre 345 y 2,070 kPa. (50-300 psi) y la segunda etapa a 30-35°C con catalizadores de paladio y presiones entre 345 y 1,035 kPa. (50-150 psi) o a temperaturas de 80-100° C con níquel Raney a presiones entre 41,400 y 6,900 kPa. (60-1000 psi).

A continuación se presentan los resúmenes de las rutas investigadas.

## **6.1- HIDRATACIÓN DE ALFA OLEFINAS.**

### **6.1.1 UTILIZAR COMPUESTOS DE MOLIBDENO VI COMO CATALIZADOR.**

Stephen N. Massie<sup>7</sup> descubrió un método para la obtención de alcoholes a partir de la hidratación de alfa olefinas, tratando estas con agua y con compuestos hexavalentes de molibdeno. Las reacciones de hidratación se llevaron a cabo con temperaturas comprendidas entre 0 y 300°C, preferentemente entre 25-250°C y un rango de presión entre 101 y 13,800 kPa (14.699 y 1,998.65 psi) La presión puede generarse introduciendo aire, oxígeno o un gas inerte como el nitrógeno, con la finalidad de mantener la mayor parte del reactivo en fase líquida.

La olefina se trata con un exceso de agua en una relación entre 1.5:1 y 10:1 moles de agua/mol de compuesto olefinico.

El nonanol a partir de isobuteno es el único alcohol que consiste principalmente de 3,5,5- trimetil-1-hexanol, los demás alcoholes son mezclas de alquilos ramificados. El alcohol isononílico, contiene 80% dimetil-heptanol y 20% de trimetil-1-hexanol.

Entre los compuestos de molibdeno probados están: Molibdatos de amonio, de bario, de cadmio, de calcio, de cobre, de fluor, etc. y también complejos de compuestos de molibdeno con ácidos orgánicos polibásicos como oxalato de molibdeno VI y acetilacetonato de molibdeno VI. El criterio principal es que el molibdeno se encuentre en estado hexavalente.

Ejemplo de lo anterior son las siguientes reacciones descritas por Massie<sup>7</sup>:

Se colocan 80 gr de 1-deceno, 1.0 gr de  $\text{MoF}_6$  y 40 gr de agua en un recipiente a una presión de 3,600 kPa. (525 lb/in<sup>2</sup>) y una  $T=150^\circ\text{C}$ , durante 4 horas, obteniéndose el 1-decanol. Se adicionan 60 gr de estireno, 1.0 gr de oxalato de molibdeno y 40 gr de agua en un recipiente a una presión de 3,600 kPa (525 lb/in<sup>2</sup>) y una  $T=150^\circ\text{C}$ , durante 8 horas. En esta patente<sup>7</sup> no se reportan porcentajes de conversión de los alcoholes formados.

#### **6.1.2 UTILIZAR EL BIS(TRIFUOROACETILACETONATO) DE COBALTO(II) EN CANTIDADES CATALÍTICAS.**

La formación de alcoholes a partir de olefinas mediante el tratamiento con oxígeno (oxidante) y 2-propanol (reductor) es posible usando como catalizador bis(acetilacetonato) de cobalto (II) pero el rendimiento de alcohol es bajo debido a los subproductos como parafinas y cetonas.



El mejoramiento de la selectividad en la formación de alcoholes se observó analizando el efecto de los diferentes ligandos de los complejos de Co (II)

En este trabajo realizado por Satoshi Inoki y Koji Kato<sup>8</sup> se probaron diferentes ligandos encontrándose que el bis(trifluoroacetilacetato) de Co (II) es un excelente catalizador para la formación selectiva de alcohol.

Las condiciones de reacción fueron 1-deceno (20 mmol) complejo de cobalto (II) (0.40 mmol) calentados en 10 ml de 2-propanol a 75°C bajo atmósfera de O<sub>2</sub>.

Esta ruta se ha probado solo con cantidades muy pequeñas y al momento de escalarla, la cantidad necesaria de 2-propanol sería muy grande para obtener solo una mínima cantidad del 1-decanol por lo que no se considera una ruta viable industrialmente.

### **6.1.3 PREPARAR EL CATALIZADOR TRANS $Pt(HCl)(PEt_3)_2$ Y REACCIONARLO CON NaOH Y UN SURFACTANTE *IN SITU* CON EL ALQUENO.**

La hidratación catalítica directa de alquenos terminales a alquenos primarios sería una ruta barata para sintetizar alcoholes industriales.

La mezcla de reacción consiste en agua (0.30 ml), alqueno (0.50 ml), solución acuosa de sosa (1.0 M, 0.20 ml), complejo  $PtHCl(PMe_3)$  (7.7 mg o 0.02 mmol) preparado con anterioridad<sup>9</sup> y complejo  $NEt_3(CH_2Ph)Cl$  (10 mg 0,05 mmol) como surfactante<sup>10</sup>.

Esta mezcla se coloca en ampollitas de vidrio previamente desoxigenadas y selladas; las cuales son agitadas y calentadas a temperatura constante.

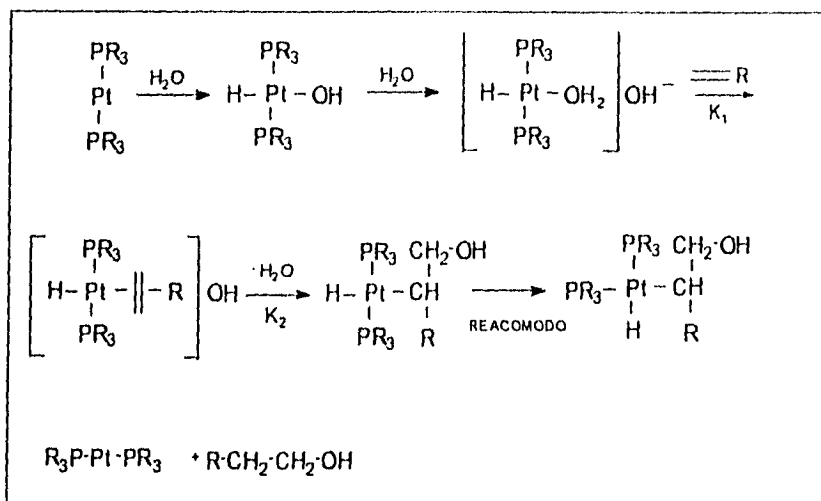
El 1-hexeno se hidrata a 60°C dando n-hexanol con una velocidad de 6.9 ciclos por hora; en el caso del n-dodecanol a 100°C, la velocidad de conversión es de 8.3 ciclos por hora.

La selectividad a la adición Markovnikov se atribuye al control estérico de la adición de hidróxido a la olefina.

La estabilidad y la velocidad de la hidratación de olefinas es independiente del aumento de la concentración de OH<sup>-</sup> en la reacción y además es de primer orden con respecto a la concentración del alqueno.

Este procedimiento de hidratación solo es válido para alquenos terminales, ya que con los alquenos intermedios no reacciona.

El mecanismo consistente en hidruros marcados, indica que hay una migración de éstos a la olefina formando un n-alkil-ligando, seguido de un ataque nucleofílico al platino por el hidróxido y la eliminación reductiva para dar un alcohol terminal.



Este método de obtención de alcoholes solo ha sido probado a microescala.

#### 6.1.4 PRODUCCIÓN DE ALCOHOLES POR HIDRATACIÓN DE OLEFINAS

En esta patente francesa<sup>11</sup> se indica la preparación de un catalizador sólido a base de sílice impregnada con ácido ortofosfórico y secado entre 100 y 150 °C, sometido a un tratamiento térmico entre 220 y 250 °C.

También se menciona la preparación de un catalizador que se calcina a una temperatura de 700 a 1,100 °C con la finalidad de eliminar sustancias solubles en agua.

Este catalizador se puede emplear para la reacción catalítica en fase vapor de una olefina de 2 a 10 átomos de carbono con agua en fase vapor.

Las reacciones se llevan preferentemente entre 200 y 300°C durante 4 horas. Se muestran conversiones de etileno a etanol del 4.8 % y de propileno a propanol con conversiones de 1.15% durante 10 horas de reacción.

## **6.2- HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE DIÉSTERES PARA OBTENER GLICOLES .**

### **6.2.1 PROCESO PARA PRODUCIR ALCOHOLES A PARTIR DE ÉSTERES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS NO AROMÁTICOS.**

El proceso de obtención de alcoholes a partir de ácidos carboxílicos mediante reducción de estos es un proceso muy caro y tedioso usando sodio metálico, por eso se empezaron a buscar en los años treinta otras alternativas. Una de ellas es el cromito de cobre obtenido a partir de nitrato de cobre y cromato de amonio<sup>12</sup>, el cual es particularmente útil para hidrogenaciones en fase líquida.

Un ejemplo de aplicación del cromito de cobre se encuentra en la hidrogenación del adipato de dietilo (p.eb. 144-145<sup>o</sup>/29mm). Se colocan 252 gr (1.25 moles) de adipato de dietilo, 20 gr de cromito de cobre en un tubo de acero inoxidable con capacidad de 400 cc, el cual se cierra y se adiciona hidrógeno hasta alcanzar 13,800 kPa. (2,000 psi). La agitación se inicia y se calienta tan rápido como se pueda hasta 255°C, luego se adiciona más hidrógeno hasta una presión de 20,700 kPa. (3,000 lb/in<sup>2</sup>). La temperatura se mantiene y periódicamente se añade hidrógeno para mantener la presión entre 1,757.5 y 2,109 kg/ cm<sup>2</sup> 17,200 y 20,700 kPa. (2,500 y 3,000 lb/in<sup>2</sup>). Después de 2.5 horas la absorción es lenta la temperatura se

disminuye a 240°C y se deja que la hidrogenación continúe hasta que se absorba completamente el hidrógeno. El reactor se enfría, se depresiona y el contenido se filtra para recuperar el catalizador, se lava cuatro veces con 25 cc de alcohol al 95 %.

Se añaden 50 cc de sosa al 40 % a la solución alcohólica y se pone a reflujo por 2 horas. El solvente se destila a 95°C y el residuo se transfiere a un aparato de extracción continua con éter. El éter se destila y después de eliminar el agua y el alcohol, el glicol se destila a vacío.

El rendimiento es de 125 a 132 gr que corresponde a un 85-90% de la cantidad teórica cargada.

En estos procesos de hidrogenación es preferible usar un exceso de 5 a 10 moles de hidrógeno por mol de éster.

La reducción catalítica de ésteres a alcoholes requiere el uso de temperaturas y presiones apreciablemente mayores que las hidrogenaciones comunes. El rango de temperaturas preferidas es entre 240-400°C. La presión debe exceder 2,500 kPa. (25 atm.), mientras que las presiones adecuadas están entre 5,060-25,300 kPa. (50 -250 atmósferas).

Conforme disminuye la presión es evidente que la conversión de alcohol disminuirá de acuerdo con la ley de acción de masas.

El catalizador puede inactivarse si se reduce de óxido cúprico a cobre siendo la evidencia de esto el cambio de coloración de negro a rojo. Esa desactivación se favorece en presencia de agua, ácidos o amonía en la mezcla de reacción<sup>2</sup>.

La reducción del catalizador de cobre puede minimizarse al estar promovido con óxido de manganeso, zinc, magnesio, cromo o bario.

Un proceso británico comprende la producción de  $\alpha$  y  $\omega$  dioles de una mezcla de ácidos adipico, glutárico y succínico, los cuales son subproductos de la oxidación del ciclohexanol. Estos ácidos se esterifican para posteriormente ser hidrogenados con catalizadores a base de cromito de cobre y obtener los respectivos dioles. Las condiciones de operación se encuentran entre 180 y 220°C y una presión de 5,000 a 25,000 kPa. absolutos (50 a 250 bars absolutos<sup>13</sup>).

### **6.2.2 PROCESO MEJORADO PARA LA PREPARACIÓN DE ALCOHOLES GRASOS SATURADOS E INSATURADOS Y DIOLES A PARTIR DE GRUPOS CARBONILO.**

Desphande *et al*<sup>14</sup> trabajaron con diversas combinaciones de catalizadores con la finalidad de encontrar un catalizador que pudiera hidrogenar ésteres, encontrando así que el catalizador a base de Ru-Sn-B podría dar el alcohol correspondiente; tal es el caso del succinato de dimetilo el cual puede ser convertido a 1,4-butanodiol con este catalizador<sup>15,16</sup>.

Sin embargo estos catalizadores de hidrogenación son muy caros por lo que el objetivo de la invención de Narasimhan<sup>17</sup> es proporcionar un catalizador nuevo y barato para hidrogenar grupos carbonilos de compuestos saturados e insaturados; proporcionar el método de preparación del catalizador, así como también un procedimiento mejorado para la preparación de alcoholes y dioles a partir de grupos carbonilos por hidrogenación catalítica.

El proceso empleado puede ser batch o continuo. Los alcoholes obtenidos son aislados posteriormente por destilación.

El catalizador comprende metal de cobalto, un metal del grupo IV A y boro. La relación atómica del Co/metal grupo IVA es 1:0.05 a 1:4 y la relación Co/B es de 1:0.03 a 1:2.

El soporte puede ser alumina, sílica-alumina, carbón activado, titanio o zeolita de sodio.

Las relaciones preferibles para el catalizador son Co/metal del grupo IV A 1:0.01 a 1:2 y Co/B 1:0.01 a 1:1. La relación molar del cobalto metálico al soporte es de 3:100 a 40:100, dando mejores resultados de 5:100 a 25:100.

El mejor catalizador comprende Co-Sn-B en alumina donde la relación Co/Sn es 1:1 y el total de cobalto es 25% en peso.

En cuanto al método de preparación del catalizador empleado se muestra lo siguiente:

i) Mezclar una solución acuosa del compuesto de cobalto, con una solución acuosa del compuesto del metal del grupo IV.

ii) Reducir la mezcla con  $\text{NaBH}_4$ .

iii) Separar el sólido de la mezcla de reacción por filtración.

iv) Lavar el sólido con agua destilada primero y luego con alcohol absoluto.

v) Secar el sólido.

Si se desea obtener catalizador soportado, el mezclado del catalizador con el soporte, se hace de la siguiente manera:

i) Añadir la solución acuosa del compuesto de cobalto al soporte permitiendo reposar la mezcla por 12 horas.

ii) Reducir la mezcla con  $\text{NaBH}_4$ .

iii) Separar el sólido de la mezcla de reacción por filtración.

iv) Lavar el sólido con alcohol absoluto.

v) Secar el sólido.

vi) Añadir la solución acuosa del compuesto del metal de grupo IV A y dejar reposar 12 horas.

vii) Reducir con  $\text{NaBH}_4$ .

viii) Separar los sólidos de la mezcla de reacción por filtración.

ix) Lavar el sólido con agua destilada primero y luego con alcohol absoluto.

x) Secar el sólido.

Se pueden manejar cloruros, nitratos o complejos de amonio del metal del grupo IV A usado. El alcohol para lavar puede ser etanol o metanol. El secado puede llevarse a cabo en un evaporador al vacío a temperatura ambiente.



### **Ejemplo 1.**

Se ponen 5 g de acetato de hexilo y 500 mg de Co-Sn-B/alumina se colocan en un autoclave. Este se cierra y se purga con hidrógeno para remover el aire, se presiona después a 2,500 kPa. (25 atmósferas). La temperatura se eleva a 270 °C durante 6 horas y se mantiene agitando, después se enfría a temperatura ambiente y se analiza la muestra. La conversión es de 99% con una cantidad de alcohol y etanol del 90%. La relación de acetato de hexilo/H<sub>2</sub> es 1:10.

### **Experimento 2.**

Usando dimetil succinato con las mismas cantidades del ejemplo anterior y a temperatura de 200°C. La conversión fue del 90% con 80% de 1,4 butilenglicol y 10% de tetrahidrofurano.

La ventaja es que este es un proceso con alta selectividad hacia los alcoholes, se puede llevar a cabo en proceso batch o continuo, el catalizador es barato y se lleva a cabo a temperaturas entre 160 y 280°C y presiones entre 100 y 10,130 kPa. (10 y 100 atm).

## **6.2.3 COMPOSICIONES CATALÍTICAS Y SU USO EN LA HIDROGENACIÓN DE ÉSTERES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS**

Irick et al<sup>18</sup> consideraron que la mezcla química de cobre y óxido de titanio era un mejor catalizador para hidrogenar ésteres, obteniendo así mejores conversiones, mejor selectividad al alcohol y menor presión; aproximadamente debajo de 17,200 kPa. (2,500 lb/in<sup>2</sup>).

La mezcla de Ti-O-Cu puede contener entre 1 y 75% de óxido de cobre (CuO) pero las mejores composiciones contienen entre 8.8 y 44% en peso de óxido de cobre.

Los ingredientes esenciales de la mezcla cobre- óxido de titanio está dada por la fórmula:  $Cu_xTi_yO_z$

Donde X, Y, y Z son relaciones atómicas y se encuentran dentro de los siguientes rangos: x = 0.09 a 0.44, Y= 0.91 a 0.56, Z=1.91 a 1.56.

El catalizador puede tener o ser depositado en otros materiales. El éster puede ser alifático, aromático o cicloalifáticos y contener hasta 40 átomos de carbono.

El proceso de hidrogenación puede llevarse a cabo como proceso batch, semicontinuo o continuo y las mejores condiciones de operación se encuentran a temperaturas entre 250 y 300°C y presiones entre 4,100 y 13,800 kPa (600 y 2,000 psi).

#### **6.2.4 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE ÉSTERES DICARBOXÍLICOS.**

El complejo de rutenio con compuestos carbonilo del tipo  $H_4 Ru_4(CO)_{12-x}L_x$ , donde el ligando puede ser tributil fosfina (PBu<sub>3</sub>) y trifenil fosfina (PPh<sub>3</sub>), se informó como catalizador de hidrogenación de ácidos carboxílicos alifáticos, sin embargo al formarse el alcohol este se esterifica inmediatamente, no permitiendo así la reducción del ácido ya que el éster no se reduce a las mismas condiciones que este.

En base a lo anterior se probaron diferentes ligandos en el complejo de rutenio en ésteres dicarboxílicos. Se probó el dimetil oxalato con diferentes precursores como  $H_4Ru_4(CO)_8(PBu_3)_4$  y  $H_4Ru_4(CO)_8(PPh_3)_4$ .

En la presencia del ligando tetra(tributilfosfina) se obtuvieron conversiones del 100% y con el ligando tetra(trifenilfosfina), parece ser totalmente inactivo.<sup>19</sup>

Se utilizó el  $H_4Ru_4(CO)_8(PBu_3)_4$  para hidrogenar diferentes sustratos empezando con el malonato de dietilo dando un 38% de conversión. Conforme aumentaba el número de carbonos en el diéster empleado la conversión era menor, llegando a un 7 % del glicol cuando se hidrogenaba succinato de dimetilo y en el caso de la hidrogenación de glutarato de dimetilo la conversión fue nula.

Se observó que en la reducción de ésteres de compuestos alifáticos o aromáticos, la conversión disminuía rápidamente conforme la distancia entre los dos grupos funcionales en el sustrato aumentaba. Indicando esto la poca factibilidad de obtener un glicol en caso de hidrogenar el adipato de dimetilo.

#### **6.2.5 REDUCCIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS CON 2-PROPANOL SOBRE ZIRCONIA-TITANIA.**

Kyoko Takahashi *et al*<sup>20, 21</sup> reportan el catalizador de zirconia-titanio para la reducción de ésteres o ácidos carboxílicos de cadena larga con 2-propanol al alcohol correspondiente a presión atmosférica.

El catalizador se prepara mediante el tratamiento de una solución acuosa de oxiclورو de zirconia y tetracloruro de titanio con hidróxido de sodio acuoso o

hidróxido de amonio, secando el precipitado y se calcina a 300 °C por 5 horas. La reducción se lleva a cabo en un reactor de vidrio (7 mm de diámetro) con un lecho fijo de catalizador (flujo de nitrógeno de 60 cm<sup>3</sup>/min). Una solución del ácido carboxílico o el éster y el 2-propanol se alimenta al reactor por medio de un microalimentador. El producto se analiza por medio de un cromatógrafo de gases. Se determinó que la actividad catalítica es dependiente de la relación Ti/Zr y que la relación atómica del Zr al Ti de 1/0.5 da la máxima actividad y selectividad en la formación del alcohol.

El mejor rendimiento se obtuvo al hidrogenar el ácido decanoico y obtener el 85% de 1-decanol.

Se observó que conforme aumentaba la cadena de carbono en el reactante la conversión disminuía.

### **6.3- ESTERIFICACIÓN DE $\alpha$ -OLEFINAS Y POSTERIOR HIDRÓLISIS DEL ÉSTER PARA OBTENER ALCOHOL.**

La esterificación de una  $\alpha$ -olefina con un ácido carboxílico y su posterior hidrólisis puede ser una ruta factible para preparar los correspondiente alcoholes secundarios.

La preparación de ésteres a partir de olefinas es conocida ampliamente. Solo en pocas y raras ocasiones, se utiliza este proceso para dar ésteres saturados comerciales. Los ésteres resultantes son de bajo peso molecular, tipo monoéster que frecuentemente se usan en lacas.

Sin embargo, durante los pasados 20 años, se incrementó la demanda de ésteres de pesos moleculares superiores en una variedad de aplicaciones. Un ejemplo típico es el uso de ácidos de ésteres mono y dibásicos de alto peso molecular, como plastificantes para resinas de vinilo. En 1960 un total de aproximadamente 1,178 millones de toneladas de este tipo de ésteres fueron consumidas en esta aplicación<sup>31</sup>.

La literatura química está repleta con ejemplos de esterificación de olefinas, pero en la mayoría de los casos los ésteres así obtenidos no son adecuados para muchas aplicaciones.

Los factores más importantes involucrados en la esterificación directa de olefinas para obtener ésteres de alto peso molecular, son los siguientes: Efecto de la estructura de la olefinas, efecto del componente ácido y los requerimientos de un catalizador.

Desde el punto de vista teórico, el ácido usado para la esterificación vía olefina puede ser de bajo peso molecular, extremadamente fuerte ( $K_a = 1.5 \times 10^{-1}$  hasta  $10^{-3}$ ) y soluble en la olefina a esterificar.

En cuanto al catalizador, este puede ser de dos tipos: Los ácidos protónicos fuertes como el ácido perclórico y los ácidos de Lewis como el  $BF_3$ , ambos poseen la misma actividad catalítica para la esterificación directa de olefinas y de hecho, son los dos más efectivos catalizadores que se han encontrado para llevar a cabo la reacción.

El ácido perclórico es el catalizador preferido, debido a la cantidad necesaria, el costo y la actividad catalítica. Este ácido es único como catalizador para medios orgánicos, ya que es uno de los más fuertes generadores de protones que se conocen.

El anión perclorato es extremadamente grande y posee una amplia distribución de la carga negativa. No solo el ácido es un donador extremadamente fuerte de protones, sino que previene cualquier interacción entre el anión y el doble enlace de la olefina<sup>34</sup>.

El catalizador para la esterificación de la olefina debe tener características estructurales similares al ácido perclórico para promover la reacción.

Debido al riesgo en el manejo del ácido perclórico a nivel industrial; por destruir fácilmente el acero inoxidable y ser explosivo, se pensó en sustituir el catalizador para las esterificaciones; por lo que se utilizaron resinas de intercambio iónico en especial la Amberlyst 15 y la Amberlite IR-120 PLUS.

La esterificación de la olefina involucra la adición a un doble enlace carbono-carbono, originalmente el estudio estaba concentrado en olefinas en las que el doble enlace estuviese sin tener problemas de sustituyentes pesados ni voluminosos. Esto limitó la elección de olefinas de los tipos: **I** ( $RCH=CH_2$ ) y **II** ( $RCH=CHR$ )<sup>34</sup>.

Las olefinas del tipo **I** y **II** llevan a la reacción a obtener ésteres de alto peso molecular. Tomando en cuenta estos tipos de olefinas, se incluyeron olefinas del tipo **III** ( $R_2C=CH_2$ ), **IV** ( $R_2C=CHR$ ) y **V** ( $R_2C=CR_2$ ), en los cuales algunos de los átomos de hidrógeno de carbono del doble enlace fueron desplazados por sustituyente alquilo en los átomos de carbono del doble enlace, proporcionando bajos rendimientos.

Se establece el siguiente criterio de las olefinas a tratar: la olefina debe ser  $C_6$  o superior, se prefiere predominantemente del tipo **I** y **II** y debe contener un mínimo de diluyentes no reactivos, debe ser fácil de conseguir, y que muestre una ventaja

económica sobre el alcohol como materia prima para la preparación del éster, y el éster producido debe tener una utilidad potencial como plastificante.

Las olefinas pueden sufrir esterificaciones directas no obstante de la presencia de diluyentes no reactivos. Normalmente, los diluyentes presentes en las olefinas a partir de tales fuentes pueden incluir hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos<sup>33</sup>.

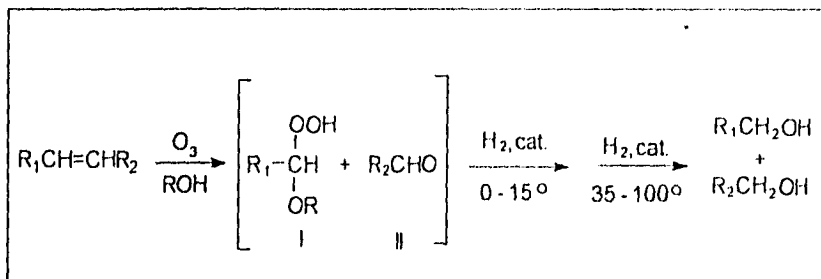
Este proceso de esterificación para su posterior hidrólisis esta siendo probado en el laboratorio como una tesis de licenciatura dirigida por una servidora. Hasta el momento se han determinado que la mejor relación de reactivos noneno/ácido acético es 1:4 y la cantidad de catalizador necesario es 10% en peso dando conversiones entre 40 y 45%, quedando pendiente la hidrólisis del éster.

## **6.4 OZONÓLISIS DE ALQUENOS Y POSTERIOR REDUCCIÓN PARA OBTENER ALCOHOLES.**

### **6.4.1 REDUCCIÓN CATALÍTICA DE OZÓNIDOS. SÍNTESIS DE ALCOHOLES A PARTIR DE OLEFINAS.**

R. Winslow White y Stella W. King<sup>22</sup> descubrieron que la obtención de alcoholes a partir de olefinas es posible mediante la ozonólisis del doble enlace del alqueno y la posterior reducción del ozónido formado. Esta última etapa es una hidrogenación catalítica en dos pasos, primero a temperatura ambiente y 13,800 kPa. (2,000 psi.) y posteriormente a 130-150 °C.

La siguiente secuencia de reacción llevada a cabo bajo condiciones controladas, nos proporciona un método general de síntesis de alcoholes con excelentes rendimientos:



La ozonólisis se lleva a cabo entre  $-78^\circ\text{C}$  y  $20^\circ\text{C}$  produciendo una mezcla formada de alcoxihidroperóxido I y aldehído II. La primera etapa de reducción del componente I ocurre exotérmicamente a 103 - 345 kPa (15-50 psi) sobre un catalizador de platino o a 345 - 2,100 kPa (50-300 psi) sobre níquel Raney; la mezcla de reacción de esta etapa es enfiada entre 0 y  $15^\circ\text{C}$  para evitar la descomposición del radical libre de I al ester correspondiente  $R_1CO_2R_2$ . Después de la reducción del hidroperóxido, la etapa final de hidrogenación se lleva a cabo a 35 -  $50^\circ\text{C}$  y 345 - 1,035 kPa (50 - 150 psi) con catalizador de platino o a 80 -  $100^\circ\text{C}$  y 400 - 6700 kPa (60 - 1,000 psi) con níquel Raney.

Después de 4 horas, la reducción se termina y el catalizador es removido mediante una filtración, los productos se aíslan removiéndolos con solvente a vacío, sin ninguna purificación posterior.

Se reporta también que mediante esta técnica se pueden obtener conversiones de alquenos cíclicos como el ciclopenteno y ciclohexeno a el 1,5 pentanodiol y el 1,6 hexanodiol respectivamente.



Se concluye que con este procedimiento se pueden obtener conversiones de olefinas a alcoholes y a glicoles en gran escala y altos rendimientos generalmente mayores del 80 %.

#### **6.4.2 UN MÉTODO CONVENIENTE PARA LA REDUCCIÓN DE OZÓNIDOS A ALCOHOLES CON EL COMPLEJO BORANO-SULFURO DE DIMETILO.**

Se han probado distintos agentes de reducción para convertir ozónidos a alcoholes. Sin embargo, el hidruro de litio aluminio ( $\text{LiAlH}_4$ ) no puede usarse cuando se encuentran otros grupos funcionales y el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) aún cuando es un buen agente reductor tiene el inconveniente de ser soluble en agua siendo difícil la separación de los alcoholes producidos que también son solubles.

Por otro lado se reporta el complejo de borano-sulfuro de dimetilo ( $\text{BH}_3\text{-DMS}$ ) como un agente reductor de ozónidos, en una solución de cloruro de metileno<sup>23</sup>, realizando la reacción en una sola etapa.

El método se ha probado con diversos sustratos entre ellos ciclohexeno y 1-deceno para dar el 1,6-hexanodiol y el 1-nonanol con 81% y 82% de conversión respectivamente.

#### **Procedimiento General**

En un matraz de 100 ml con fondo redondo, equipado con un condensador de dedo frío, un tubo de entrada de ozono y un agitador magnético, se cargan 35 ml de cloruro de metileno y 3.5 mmol de un alqueno; la solución se enfría a  $-78^\circ\text{C}$  con un

baño de hielo seco y acetona. La corriente de un generador de ozono se burbujea en la solución de cloruro de metileno por una hora, hasta que se observa el color azul del ozono en exceso.

Después la mezcla se enfría a temperatura ambiente y el nitrógeno se burbujea por 10 minutos. Posteriormente de 0.5 a 14 mmol del complejo de borano se añaden con una jeringa por varios minutos y la mezcla de reacción se deja reposar entre 21 a 24 horas a temperatura ambiente.

Un mililitro de ácido clorhídrico (HCl) al 5% se añade y la mezcla resultante se agita por una hora. Posteriormente se añade  $\text{NaHCO}_3$  sólido hasta que una pequeña cantidad del floculado permanece en suspensión durante 30 minutos.

La mezcla de reacción se filtra y se concentra en un evaporador rotatorio para aislar los productos.

## 7. PLASTIFICANTES

Un plastificante es un material aditivo que es compatible con una resina y la reblandece o disminuye su fragilidad. Su finalidad principal es cambiar las propiedades mecánicas. Algunas veces los aditivos reducen el costo del material y en la actualidad ya son una industria importante<sup>26</sup>.

La mayoría de las resinas presentan una transición de sólido a gel suave en forma repentina a medida que el contenido de plastificante se incrementa sobre cierto valor crítico o cuando la temperatura aumenta ligeramente. En consecuencia, sólo pocos polímeros pueden ser plastificados con éxito, aún si se dispone de un plastificante compatible.

Los plastificantes más ampliamente usados se muestran en la tabla 2.11<sup>26</sup>.

**Tabla 2.11.** Plastificantes usados comúnmente

Ftalato de di-2-etilhexilo
Ftalato de di-n-octilo
Ftalato de di-i-octilo
Ftalato de di-i-decilo
Ftalato de di-n-undecilo
Trimelitato de tri-2-etilhexilo
Adipato de di-2-etilhexilo
Ésteres fosfatados
Parafinas cloradas

Cerca del 80% del consumo de plastificantes se utilizan dentro de un polímero muy común, el poli(cloruro de vinilo).

Para algunas aplicaciones, el plastificante comprende el 50% de la formulación, en el caso del PCV, la temperatura de transición vítrea puede ser reducida de 80 °C de un polímero sin plastificar hasta abajo de los 0 °C. Por razones de compatibilidad, los plastificantes no son usados dentro de polímeros altamente cristalinos.

Un número de criterios son considerados para seleccionar un plastificante, incluyendo costos, compatibilidad, estabilidad y funcionamiento. El funcionamiento se refiere a como el plastificante permanece dentro del polímero, ya que puede ser vaporizado al calentarse o puede ser extraído si el plástico se pone en contacto con un solvente o lubricante, etc.

## CAPITULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

En este capítulo se explicaran las técnicas experimentales que se llevaron a cabo para obtener el 2-nonanol y el 1,6-hexanodiol. Se mencionará el sistema de reacción usado, las condiciones de operación, los catalizadores empleados, así como los análisis cualitativos y cuantitativos que se realizaron para determinar el grado de avance de la reacción y los productos obtenidos.

Por otro lado, se muestran las tablas de resultados y el criterio para establecer las mejores condiciones de reacción para la obtención de glicoles; así como la discusión de los resultados.

Se analizaron dos rutas de reacción en el desarrollo experimental de esta tesis que son:

1. Hidratación de  $\alpha$ -olefinas con compuestos de Molibdeno.
2. Hidrogenación de adipato de dimetilo con la finalidad de obtener el 1,6-hexanodiol.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable con serpentín interno de enfriamiento y una capacidad de 640 ml. La temperatura se midió con un termómetro de -10 a 400°C, el calentamiento se proporcionó con una mantilla de calentamiento conectada a un reostato y con una parrilla eléctrica con agitación magnética. La medición de presión se realizó con un manómetro de 0 a

3000 lb/in<sup>2</sup> conectado al reactor, el cual indicaba la presión de suministro y consumo de hidrógeno al sistema de reacción.

## **1. HIDRATACIÓN DE $\alpha$ -OLEFINAS CON COMPUESTOS DE MOLIBDENO.**

Las actividades que se realizaron para llevar a cabo la reacción de hidratación de olefinas<sup>7</sup> son las siguientes:

1. Colocar 80 g de noneno en un reactor de acero inoxidable de alta presión.
2. Añadir 50 g de agua.
3. Añadir 1 g de catalizador de molibdeno; en este caso se probaron molibdato de sodio, óxido de molibdeno, molibdato de amonio y acetil acetato de molibdeno
4. Presionar a 40 kg/cm<sup>2</sup> (3,922.4 kPa.) antes de llegar a la temperatura de reacción..
5. Elevar la temperatura hasta 150°C. Para otros casos se elevó la temperatura 165, 175, 185 y 220°C con un tiempo de reacción de 7 a 10 horas.

En la tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos con diversos catalizadores de Molibdeno, a distintas temperaturas y tiempos de reacción. En dichos experimentos no se observó la obtención de 2-nonanol, solamente se

observaron trazas en la corrida 6 la cual fue acidificada con ácido sulfúrico, por lo que se procedió a aumentar la temperatura de reacción a 200 °C.

**Tabla 3.1. HIDRATACIÓN DE ALFA OLEFINAS A PARTIR DE COMPUESTOS DE MOLIBDENO VI**

No.	noneno/H <sub>2</sub> O	Catalizador	Temperatura	Presión	Tiempo	Índice de Iodo
1	400/200 g	5 Mo(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	150 °C	48 kg/cm <sup>2</sup>	5 hr	188.1
2	80/40 g	1 Mo(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	175 °C	60 kg/cm <sup>2</sup>	5 hr	168.5
3	80/40 g	1 MoNa <sub>6</sub>	181 °C	60 kg/cm <sup>2</sup>	5 hr	180.5
4	80/40 g	1 MoO <sub>3</sub>	189 °C	60 kg/cm <sup>2</sup>	5 hr	179.7
5	80/40 g	1 Mo(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> pH 3	165 °C	52 kg/cm <sup>2</sup>	8 hr	177.66
6	80/40 g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 2	167 °C	52 kg/cm <sup>2</sup>	7.5 hr	no concuerda

Para detenninar el grado de conversión se utilizaron dos técnicas:

1. Cálculo del índice de iodo por el método de Wij, el cual indica el número de dobles enlaces presentes en la reacción e indirectamente el avance de reacción (Apéndice A).

2. Análisis cromatográfico con detector de infrarrojo donde se determina la presencia de sustancias adicionales a los reactivos originales en porcentos de área y de que sustancia se trata (Apéndice C).

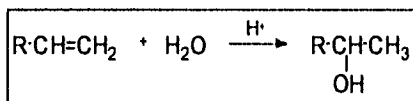
Para preparar la muestra se añadieron 4 ml de metanol a viales previamente secos para evitar que entre agua al equipo de infrarrojo y dañe las celdas y 1 ml de la muestra a analizar.

El análisis cromatográfico de las muestras se llevo a cabo en un cromatógrafo de gases H.P. Modelo 5890 encontrándose la presencia de alcohol solamente en las reacciones 5 y 6. Cabe mencionarse que aunque los índices de iodo mostraban una pequeña conversión en las demás reacciones no se detectó la presencia de alcohol cromatográficamente, lo que indica que el noneno pudo haberse dimerizado.

El índice de iodo del noneno puro es de      de modo que la diferencia entre este valor y el índice de iodo obtenido después de llevarse a cabo la reacción, dividido entre el índice de iodo original nos indica el porcentaje de avance de la misma.

Utilizando el procedimiento de cálculo que se describe en el apéndice A, se concluyó que se obtuvo la mayor conversión de un 21% para la reacción 15.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Se realizó nuevamente una hidratación pero en esta ocasión con 1-octeno que debe reaccionar en una forma similar, y se utilizó como catalizador un gramo de acetilacetato de molibdeno, la reacción se realizó en esta ocasión a 240°C y 3,920 kPa (40 kg/cm<sup>2</sup>) durante 10 horas, indicando la presencia del 2-octanol, aunque en pequeña cantidad.

Las reacciones llevadas a cabo utilizando como catalizador acetilacetato de molibdeno se muestran en la tabla 3.2.

En lo que respecta al análisis termodinámico para determinar el posible avance de la reacción a las condiciones dadas, se encontró después de varios cálculos que la constante de equilibrio era muy pequeña y que la concentración de 2-octanol no era muy significativa, por lo que la hidratación de alquenos de más de seis carbonos es un procedimiento casi imposible.

**Tabla 3.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA HIDRATACIÓN DE 1-NONENO Y 1-OCTENO**

REACCION	NONENO/ OCTENO(g)	AGUA (gramos)	CATALIZADOR (gramos)	TEMPERATURA (oC)	PRESION (kg/cm2)	TIEMPO (horas)
7	79.9*	40	1	155	52	12
8	80*	40	1	152	95	4
9	80	50	1	210	60	10
10	80	50	1	240	80	8
11	80	50	1	240	80	12
13	72	62	1	220	105	7.3
14	80.1	53	1	220	120	6
15	80.1	50.4	1.5	200	20	27
16	80.2	50.4	1	220	52	8

En todas las corridas la conversión a alcohol fue pequeña, siendo la mayor de 21% correspondiente a la corrida 15.



## 1.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LAS REACCIONES DE HIDRATACIÓN

Después de efectuadas las reacciones de hidratación a distintas temperaturas y encontrar que la conversión hacia el alcohol era mínima no excediendo del 20%; se procedió a realizar el análisis termodinámico que corroborara los resultados obtenidos. Dicho análisis se presenta en el apéndice B.

En dicho análisis se calcularon a 150, 185, 200, 220 y 240°C, capacidades caloríficas, entalpías de formación, entropías absolutas, así como energía libre de Gibbs, constante de equilibrio y conversión máxima esperada tanto para el 2-nonanol como para el 2-octanol.

En base a este análisis se comprobó que la conversión máxima posible de alcanzar es 22.55% para el 2-nonanol a 220°C y de 24.6% para el 2-octanol a la misma temperatura.

Este dato concuerda con el índice de iodo efectuado a la reacción de hidratación de octeno que duró 27 horas en donde el índice obtenido fue de 163.39 correspondiente a una conversión del 21.14%. Por lo que se verifican los resultados obtenidos experimentalmente los cuales indicaban una baja conversión la cual es difícil de aumentar.

En base a estos resultados se concluyo la poca viabilidad de obtener alcohol por esta técnica y se procedió a analizar la ruta de hidrogenación de diésteres para obtener glicoles.

## **2. HIDROGENACIÓN DEL ADIPATO DE DIMETILO PARA LA OBTENCIÓN DE 1,6-HEXANODIOL.**

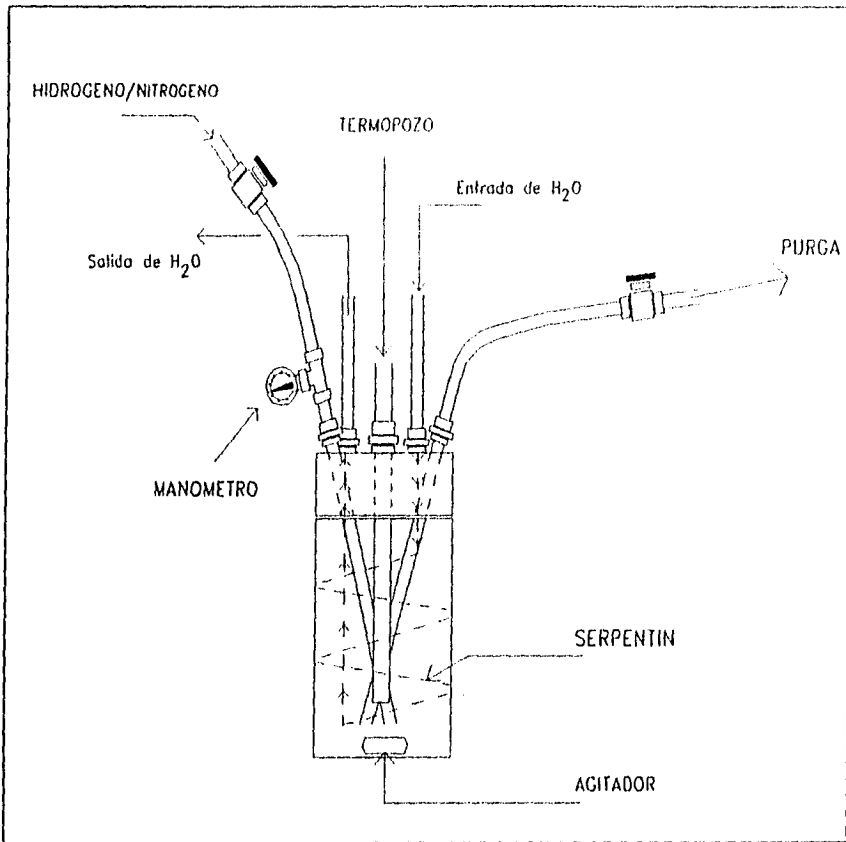
### **2.1 EQUIPO EXPERIMENTAL.**

La reacción se lleva a cabo en un sistema que consta de :

1. Reactor de acero inoxidable con tapa de cuerda y capacidad de 640 ml.
2. Serpentin de enfriamiento interno.
3. Válvula de suministro de gases, nitrógeno y/o hidrogeno.
4. Tanques de suministro de gases, hidrógeno y nitrógeno.
5. Válvula de purga.
6. Manómetro de 0 a 3,000 lb/in<sup>2</sup>.
7. Parrilla de calentamiento externo con agitación magnética.
8. Mantilla de calentamiento.
9. Reostato de suministro de energía a la mantilla.

El sistema antes descrito se muestra en la figura 3.1.

Figura 3.1



## 2.2 GUÍA DE OPERACIÓN

Todas la reacciones efectuadas se llevaron a cabo mediante la siguiente guía de operación del reactor, desarrollado en base a los primeros resultados positivos de ésta fase experimental.

1. Se lava el reactor con agua y jabón y posteriormente con acetona; una vez seco el reactor se coloca en la tapa un sello de teflón.

2. Se verifica que el reactor esté completamente seco para no envenenar el catalizador.

3. Se cargan los reactivos y el catalizador.

4. Se coloca un agitador magnético.

5. Se cierra el reactor y se conecta a la alimentación de  $N_2$ , alineándose las válvulas.

6. Se revisa si existen fugas con  $N_2$ .

7. Se purga 4 veces con nitrógeno sin exceder  $10 \text{ kg/cm}^2$  de presión, y luego se purga dos veces más hidrógeno. Las purgas de gases se hicieron directamente a las conexiones que daban a la atmósfera.

8. Se empieza a calentar el sistema mediante la parrilla al 100% de su capacidad y el reostato en 100 al llegar a  $200^\circ\text{C}$  se reaprieta el reactor.

9. Se coloca el reactor en la mantilla, se conecta a la alimentación de nitrógeno o hidrógeno\*, a la purga y al agua de enfriamiento; no se abren las llaves.

10. Se alinean las válvulas; dependiendo de la reacción se presiona a 25, 40, 100 o  $120 \text{ kg/cm}^2$ .

11. Se coloca el termómetro en el termopozo.

12. Se inicia la agitación, se prende el calentamiento de la parrilla al 100% de su capacidad y el reostato en 100, 20°C antes de llegar a la temperatura de reacción de coloca en 5 el calentamiento y 80 el reostato, con la finalidad de mantener constante la temperatura de reacción.

13. Se monitorea la reacción cada 10 minutos anotando la temperatura y la presión del reactor, así como las lecturas de la parrilla y el reostato.

14. Se represiona el reactor en las hidrogenaciones cuando se alcanza una presión entre 50 y 70 kg/cm<sup>2</sup> ya que el consumo de hidrógeno en la reacción hará que la presión disminuya.

NOTA: Después de presionar, purgar la línea hacia una cubeta de agua con la finalidad de que no quede gas en la línea que va al tanque de suministro, la purga debe hacerse lentamente con la finalidad de no acumular gases en el ambiente.

En caso de una sobrepresión se deben realizar las siguientes actividades:

1. Abrir el agua de enfriamiento.

2. Se apagan las fuentes de calentamiento.

3. Se purga la salida de muestreo al aire, para reducir la presión.

### 2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.

La estrategia que se llevó a cabo en el desarrollo de este trabajo fue la siguiente:

1. A las condiciones de reacción establecidas en investigación previa de 260° y 11,800 kPa (120 kg/cm<sup>2</sup>) se probaron los distintos catalizadores proporcionados por Salmón para determinar el que mejor conversión y selectividad al alcohol nos daba.

2. Se procedió a utilizar el mejor catalizador y variar las temperaturas de reacción hasta encontrar la óptima.

3. Se dejó fija la temperatura óptima y se procedió a variar la cantidad de catalizador en cada reacción para determinar de igual manera el que mejor selectividad y conversión al alcohol se obtuviera.

El procedimiento para la hidrogenación se llevo a cabo de la siguiente manera:

1. Colocar 60.0 g de adipato de dimetilo en un reactor de acero inoxidable previamente seco.

2. Añadir 5 g de catalizador a base de cromito de cobre. Variar en cada reacción los distintos catalizadores proporcionados por Catalizadores Salmón para determinar cual produce una mejor conversión y selectividad al alcohol.

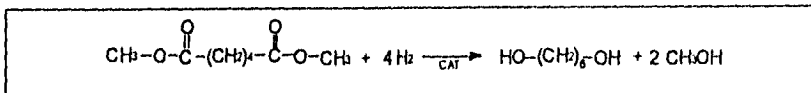
3. Elevar la temperatura hasta 250°C. Para otros casos se utilizaron temperaturas de 200, 230, 260 y 270° C.

La concentración inicial de catalizador (5g) y la temperatura de reacción de 260°C fueron determinados en experimentación previa utilizando como catalizador cromito de cobre proporcionado por Aldrich. Por lo que se determinó que con cantidades de catalizador de 3 gramos y temperatura de 240°C no hay reacción.

El tiempo de reacción fue de 7 a 12 horas.

4. Presionar a 120 kg/cm<sup>2</sup> (11,767.2 kPa.) con Hidrógeno

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente :



Las condiciones de operación de las reacciones realizadas, así como los catalizadores probados se presentan en la tabla 3.3.

El análisis de muestras se llevo a cabo en un cromatógrafo de gases antes mencionado. La composición de los catalizadores utilizados en base a la literatura proporcionada por Catalizadores Salhmon se muestra en la tabla 3.4<sup>33a</sup>

Tabla 3.3. CONDICIONES DE OPERACIÓN

No. REACCION	CATALIZADOR	TEMPERATURA	PRESION	% CONV.	%REND.	SELECTIVIDAD AL GLICOL	tiempo REACCION
2	Cu-1152 T	260	120	57.56*	0	0	9 HRS
4	Cu-1152 T	260	125	57.94*	0	0	12 HRS
5	Cu-1950 P	260	125	76.33**	37.33	48.91	10 HRS
6	Cu-1890 P	260	140	53.54/75.33**	19.66	26.00	10 HRS
7	Cu-1160 P	260	115	0	0	0	8 HRS
8	Co-Sn-B	265	154	26.90*	0	0	8 HRS

\* Conversión calculada en base al consumo de H<sub>2</sub>.

\*\* Conversión calculada en base al adipato de dimetilo recuperado.

Tabla 3.4. COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS

CLAVE	% COBRE	%CROMO	%BARIO	% MANGANESO
Cu-1152 T	29	26	0	0
Cu-1160 P	35	30	8	0
Cu-1890 P	--	--	--	--
Cu-1950P	36	33	0	3

Para el catalizador Cu-1890P no se dispuso de información técnica.

Los catalizadores se encuentran estabilizados con bario o manganeso<sup>33</sup>; la presencia de estos elementos retardan la reducción del catalizador. Hay dos categorías generales de catalizadores a base de cromito de cobre: adicionados y no adicionados.



La serie Cu-1100 es la serie adicionada que contiene bario mientras la serie Cu-1900 está adicionada con manganeso. Ambas series se recomiendan para hidrogenación y reacciones de hidrogenólisis.

Las series Cu-1800 y Cu-0200 son series no adicionadas usadas generalmente para dehidrogenación y alquilación.

Los catalizadores de cromito de cobre se encuentran en dos presentaciones; polvo para reacciones en suspensión y tabletas o extruidos para reacciones en lecho fijo.

Se llevaron a cabo reacciones con distintas muestras de catalizadores y se encontró en base al análisis anterior que el catalizador que mejores resultados daba es el Cu-1950P proporcionado por Catalizadores Salmson.

También, en base a la literatura de Narashiman (17) se procedió a preparar un catalizador a base de cobalto, estaño y boro, el cual era reportado como catalizador de hidrogenaciones a bajas presiones no mayores de 9800 kPa. (100 kg/cm<sup>2</sup>) y por lo tanto más seguras de operar; el procedimiento empleado fue el siguiente :

1. Se pesan 11.9 g de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y se disuelven en 50 g de agua.

2. Se pesan 2.4 g de  $\text{SnCl}_4$  y se disuelven en 50 g de agua.

3. La solución turbia de cloruro de estaño se mezcla con la solución de sulfato de cobalto.

4. Se añaden 10 g de alumina. Se deja reposar 16 h con agitación ocasional.

5. Se disuelven 12 g de  $\text{NaBH}_4$  en 50 g de agua y se añaden gota a gota a la solución mixta por una hora con agitación.

6. La mezcla de reacción se filtra y se lava 3 veces con 20 ml de agua destilada y un último lavado con 20 ml de etanol.

7. El sólido se seca en un evaporador a temperatura ambiente, durante 24 horas.

El catalizador resultante tiene una relación Co/Sn de 1:1 y el contenido total de cobalto es de 25%.

Se emplearon 5 g de catalizador en 60 g de adipato de dimetilo a 260 °C y con una presión máxima de 9,800 kPa. ( $100 \text{ kg/cm}^2$ ), sin embargo después de 10 horas de reacción, no se encontró presencia de glicol alguno en el producto.

En las hidrogenaciones que se llevaron a cabo anteriormente se observó que el catalizador que mayor conversión y selectividad hacia el alcohol daba es el Cu-1950P, por lo que se procedió a determinar que temperatura de reacción era la que mayor conversión nos daba. Se llevaron reacciones a 220, 250, 260 y 270°C. La presión original de reacción era 11,800 kPa ( $120 \text{ kg/cm}^2$ ) sin embargo conforme se terminaba el tanque de hidrógeno las presiones de reacción disminuyeron hasta 9,800 kPa ( $100 \text{ kg/cm}^2$ ). En la tabla 3.5 se muestra un resumen de las reacciones realizadas.

\* Solo en caso de hidrogenaciones.

Tabla 3.5. HIDROGENACIONES REALIZADAS

REACCION	FECHA	CATALIZADOR	CANTIDAD	TEMPERATURA °C	PRESION kg/cm <sup>2</sup>	TIEMPO DE REACCION
5	14/JULIO	1950P	5 g	260	123	10 hr
6	18/JULIO	1890P	5 g	260	117	10 hr
7	20/JULIO	1160P	5 g	260	115	8 hr
8	24/JULIO	Co-Sn-B	5 g	270	140	7.5 hr
9	26/JULIO	1950P	5 g	260	110	13 hr
10	28/JULIO	1950P	5 g	260	105	12 hr
11	1/AGOSTO	Co-Sn-B	5 g	260	105	7 hr
12	10/AGOSTO	1950P	5 g	260	125	4 hr
13	11/AGOSTO	1950P	5 g	250	120	6 hr
14	15/AGOSTO	1950P	5 g	250	103	8 hr
15	17/AGOSTO	1950P	5 g	220	103	5 hr
16	18/AGOSTO	1950P	5 g	270	100	11 hr
17	24/AGOSTO	1950P	6 g	240	120	10.5 hr
18	28/AGOSTO	1950P	6 g	240	120	10 hr
19	5/SEPTIEMBRE	1950P	4 g	250	110	12 hr
20	13/SEPTIEMBRE	1950P	7 g	235	110	9 hr
21	15/SEPTIEMBRE	1950P	6 g	250	120	11.5 hr
22	25/SEPTIEMBRE	1950P	6 g	250	120	7 hr
23	27/SEPTIEMBRE	1950P	7 g	250	120	11 hr
24	4/OCTUBRE	1950P	5 g	250	120	10 hr
25	11/OCTUBRE	1950P	7 g	250	120	11 hr
26	16/OCTUBRE	1950P	5 g	250	115	10 hr
27	18/OCTUBRE	1950P	7 g	250	115	8 hr

## 2.4 CÁLCULO DE GLICOL OBTENIDO.

Una vez terminada la reacción el procedimiento de purificación del producto fue el siguiente:

1. Se apaga el calentamiento tanto de la mantilla como de la parrilla.
2. Se abren las llaves de enfriamiento de agua, se espera que el reactor llegue a 40° C para evitar que el metanol formado se escape del reactor evaporándose al abrirlo.
3. Se depresiona el sistema.
4. Se saca el producto del reactor procurando recuperar todo el catalizador que se deposita en el serpentín.
5. Se pesa el producto obtenido.
6. Se filtra el producto al vacío.\*
7. En caso de no filtrarse totalmente el catalizador se procedió a centrifugar la suspensión a 15000 R.P.M. durante 15 minutos, para así asegurar una separación completa. En caso de no hacer la separación de fases inmediatamente después de reaccionado, el producto obtenido puede ser de color verde agua indicando la presencia de iones cobre disueltos. Los productos de las reacciones de Co-Sn-B fueron de color rosa pálido indicando presencia de iones Cobalto<sup>2+</sup>.
8. Una pequeña muestra del producto obtenido se disuelve en metanol para analizarla en el cromatógrafo H.P. 5890.
9. El resto del producto obtenido se destila separando cada uno de los corte por diferencia en el punto de ebullición.

\* En las primeras reacciones se adicionó una cierta cantidad de metanol con la finalidad de bajar la viscosidad de la muestra y poder filtrar al vacío, dicha cantidad se eliminó del balance de materia del producto obtenido. Sin embargo, esto interfería un poco con el total de productos obtenidos, ya que en la reacción se obtiene metanol y por consiguiente se prefirió centrifugar mejor la muestra.

La conversión de la reacción se determinó de la siguiente manera para cada reacción:

$$\text{CONVERSIÓN} = \text{MASA DEL ADIPATO RECUPERADO} / \text{MASA TOTAL RECUPERADA}$$

El rendimiento de alcohol se obtuvo como:

$$\text{RENDIMIENTO} = \text{MASA DE GLICOL OBTENIDA} / \text{MASA DE PRODUCTOS DE REACCIÓN OBTENIDA}$$

Por último la selectividad del alcohol se determinó como:

$$\text{SELECTIVIDAD} = \text{RENDIMIENTO DEL GLICOL} / \text{CONVERSIÓN DEL ADIPATO DE DIMETILO.}$$

En caso de que los puntos de ebullición del producto a destilar estuvieran muy cercanos, se procedió a analizar los corte obtenidos para determinar que porcentaje de glicol se obtuvo y de esta manera junto con el análisis cromatográfico determinar el balance de materia.

## 2.4.1 RESULTADOS

Los resultados de los balances realizados se presentan en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. RENDIMIENTO DE ALCOHOL OBTENIDO

REACCION NUMERO	CANTIDAD CARGADA gr	CANTIDAD RECUPERADA gr	CONVERSION %	RENDIMIENTO %	SELECTIVIDAD %
5	60	51.97	76.33	74.97	98.23
6	60	50.23	93.77	38.17	40.71
8	50.4	29.81	66.25	0	0
9	60	43.77	81.93	17.11	20.88
10	60	38.6	97.6	24.46	25.06
11	50.4	19.2	78	0	0
12	60.5	38.57	42.36	0	0
13	60.2	42.3	6.23	0	0
14	60.2	23.2	94.08	69.96	74.37
15	60.4	48.2	2.2	0	0
16	60.4	47.6	78.08	3.94	5.046
17	60	45.9	12.16	0	0
18	60	35.65	31.74	29.37	7.13
19	60.5	33.1	89.71	47.6	53.05
20	60.5	49.91	65	0	0
21	60	52.6	89.04	0	0
22	60	41.2	65	0	0
23	60	48.3	70.53	0	0
24	60	31.8	84.44	22.2	26.31
25	60	52.1	54.88	0	0
26	60	38.3	69.71	0	0
27	60	57	98.1	43.3	44.14

En base de los resultados anteriores como ya se mencionó el mejor catalizador fue el Cu-1950P al obtener la mejor conversión y selectividad.

## 2.5 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN.

De las muestras de glicoles obtenidos se procedió a tomar una pequeña muestra de los cristales y determinar el punto de fusión en un Fisher; de esta manera se determinó la pureza del glicol y se comprobó que el alcohol obtenido fuese el 1-6 hexanodiol.

El punto de fusión informado se encuentra entre 41-42°C.

El punto de fusión experimental se encontró en un intervalo de

NUMERO DE REACCION	INTERVALO °C
5	39-41
6	38-38
9	36-37
10	39-42
13	40-43
16	40-42
19	40-42

## 2.6 ANÁLISIS DE LOS CROMATOGRAMAS.

### BALANCES CROMATOGRÁFICOS DE LAS REACCIONES

Reacción 5. Los cristales de glicol formados tienen 86.6% de pureza; a las 7 horas la conversión era de 74.23%.

Reacción 8. Al destilar se obtuvieron 5 cortes, al analizar los cortes 3, 4 y 5 se concluyó:

El tercer corte fue adipato de dimetilo, el cuarto corte fue adipato de dimetilo y cetonas y el quinto corte fueron monometilésteres del ácido adípico por lo que con este catalizador no se obtuvieron glicoles.

Reacción 12. Se muestra un 40% de conversión pero solo se obtuvo un 0.08% de alcohol, el resto es monometiléster del ácido adípico.

Reacción 13. Se obtuvo una conversión única del 6.23% por lo que se concluye que le faltó tiempo de reacción; no se obtuvo el glicol.

Reacción 14. Se obtienen glicoles impuros 54.46% corresponde al glicol y 45.54% corresponde al adipato de dimetilo.

Reacción 15. Se obtuvo adipato de dimetilo sin reaccionar en un 97.79%.

Reacción 16. Se muestra una conversión del 77.4%, sin embargo al analizar los compuestos se encontró únicamente la presencia de monometiléster del ácido adípico, por lo que no se obtuvo el glicol a esas condiciones.

Reacción 17. Reaccionó solamente el 12.16% obteniéndose monometiléster del ácido adípico.

Reacción 18. Al destilar la muestra no se encontró un corte de glicol puro; sin embargo al analizarlo cromatográficamente el quinto corte contenía un 7.13% del glicol.

Reacción 19. Se encontró un 89.71% de conversión con un rendimiento al glicol del 47.60%, el resto fue convertido a monometiléster del ácido adípico.



Reacción 20. Se encontró un 65% de conversión consistente principalmente en monometiléster del ácido adipico.

Reacción 21. Se encontró un 89.04 % de conversión consistente principalmente en monometiléster del ácido adipico. No encontrándose el glicol deseado.

Reacción 22. Se encontró un 64.5% de conversión sin obtener el glicol deseado solo el monometiléster del ácido adipico.

Reacción 23. Se encontró un 70.53% de conversión sin obtener el glicol deseado.

Reacción 24. Se encontró un 84.44% de conversión con una selectividad al alcohol de 26.31%.

Reacción 25. Se encontró un 54.86% de conversión sin obtener el glicol deseado. Los picos del cromatograma muestran adipato de dimetilo junto a un pico no analizado correctamente por el IR, pero que correspondería al monometiléster del ácido adipico.

Reacción 26. Se encontró un 69.71% de conversión, no se obtuvo el glicol.

Reacción 27 Se encontró un 98.1% de conversión con una selectividad al glicol de 44.14%.

La conversión de las reacciones 13 y 17 se determinaron únicamente cromatográficamente indicando que no había glicol en ellas; en muchas ocasiones el

olor dulce del corte indicaba una posible presencia del glicol y un olor amargo indicaba la presencia del ácido; sin embargo, en los cortes donde había duda se inyectaban determinando así el glicol existente.

Cabe hacer mención que en las reacciones 20 a 23 se cambió el empaque de teflón de 1/16 por uno más grueso de 1/8 de espesor evitando así cualquier pequeña fuga posible; sin embargo no se obtuvo glicol en dichas reacciones. Abriendo ligeramente la válvula de venteo se logra un desplazamiento de la reacción hacia la derecha ya que se elimina mínimamente el metanol formado y se obtiene de esta manera el glicol correspondiente.

## **2.7 SEPARACIÓN DE LA MEZCLA DE PRODUCTOS POR DESTILACIÓN.**

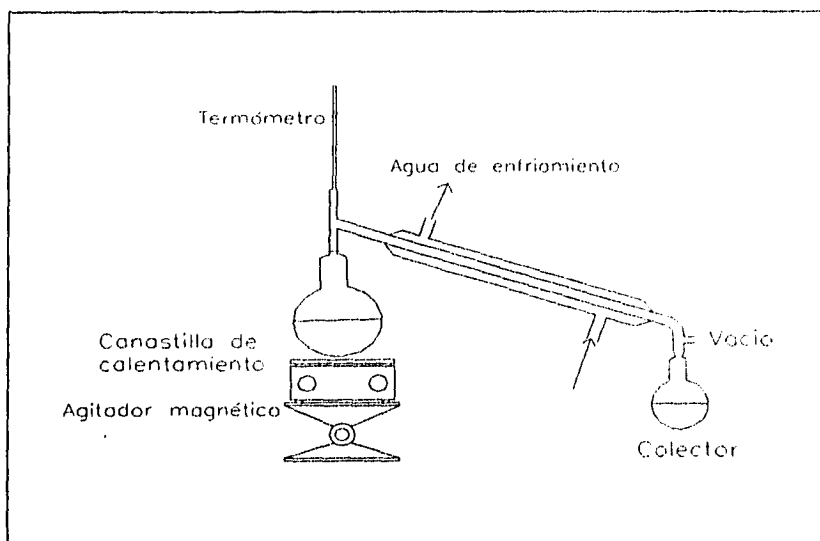
El equipo de destilación consta de :

- 1) Un matraz bola para contener la mezcla del producto.
- 2) Una conexión para termómetro y refrigerante.
- 3) Un refrigerante a base de agua con recirculación.
- 4) Diversos colectores y conexiones.
- 5) Una mantilla de calentamiento.
- 6) Un reostato.

## Guía de operación:

1. Montar el aparato de destilación como se muestra en la figura 3.2.

Figura 3.2



2. Verter la mezcla de productos en el matraz, colocando piedras de ebullición o un agitador magnético. La masa total de la mezcla debe de estar pesada previamente.
3. Encender el reostato y empezar el calentamiento al 60 %.
4. Realizar los cortes de la destilación, esperando a que la temperatura permanezca constante en algún valor, recibiendo el destilado en un colector previamente pesado.

5. Dejar un margen de variación de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  en la temperatura de destilación de cada corte. Al concluir cada uno de estos cambiar el colector e iniciar otro corte. Pesarse y cuantificar la masa de cada corte.

6. Si no se pueden alcanzar temperaturas mayores de  $200^{\circ}\text{C}$ , aislar el equipo con lana de vidrio. El último corte se alcanza con temperaturas mayores de  $260^{\circ}\text{C}$ ; ya que a esta temperatura se han separado todos los productos de interés.

7. Mantener en todo momento el agua de enfriamiento en circulación y utilizar goggles o lentes de seguridad.

NOTA. Los intervalos de temperatura de ebullición de los posibles compuestos presentes son:

COMPUESTO	TEMPERATURA $^{\circ}\text{C}$
METANOL	65-75
AGUA	90-95
ADIPATO DE DIMETIL	220-235

El resumen de las destilaciones efectuadas y de las temperaturas de los cortes se muestran en las tabla 3.7 y 3.8.

Tabla 3.7. DESTILACIONES REALIZADAS EN GRAMOS.

REACCION	CORTE 1	CORTE 2	CORTE 3	CORTE 4	CORTE 5	CORTE 6	TOTAL
5	0.9	0	17.1	27.87	0	0	45.87
6	13.26	0	8.88	23.02	0	0	45.16
7	2.42	1.07	9.985	22.736	4.05	0	40.261
8	1.233	2.219	1.99	3.633	3.04	14.31	26.425
9	9.83	0.6	0.4	12.561	15.08	0	38.471
10	7.2	1.82	0.7	7.143	10.951	0	27.814
12	2.097	1.29	0.65	16.34	4.967	12.39	37.734
14	2.21	2.41	0.47	15.712	2.245	0	23.047
15	0.641	33.91	7.44	0	0	0	41.991
16	7.43	0.6	10.564	4.39	17.23	0	40.214
18	4.65	0.25	6.27	3.3	21.88	0	36.35
19	5.34	0.8	10.73	15.07	0	0	31.94
20	8.06	0.8	17.48	22.29	0	0	48.63
21	6.52	1	0.53	5.5	4.81	31.55	49.91
22	2.5	0.56	0.23	14.68	22.4	0	40.37
23	7.9	0.6	0.4	13.95	24.5	0	47.35
24	2.7	1.6	2.64	6.91	2.2	15.2	31.25
25	5.4	0.6	23.52	5.1	16.95	0	51.57
26	1.55	0.5	11.8	24.2	0	0	38.05
27	19.5	2.61	1.1	24.53	8.9	0	56.64

**Tabla 3.8. INTERVALOS DE LOS CORTES DE DESTILACIÓN**

REACCION	CORTE 1 °C	CORTE 2 °C	CORTE 3 °C	CORTE 4 °C	CORTE 5 °C	CORTE 6 °C
5	79-84	190-200	230-150			
6	75-89	200-240	240-			
7	62-78	100-110	190-210	230-245	245-	
8	80-90	157-165	210-215	238-245	250-260	260-
9	60-80	80-120	145-170	230-245	250-260	
10	67-85	95-120	220-230	248-260	260-	
11	91-98	220-225	235-240	250-		
12	70-88	93-110	120-130	228-230	250-300	300-
13						
14	82-65	70-81	90-140	200-245	250-	
15	86-100	220-230	250-			
16	64-80	100-160	230-260	270-300	300-	
17						
18	65-80	100-120	220-245	250-270	270-	
19	63-100	200-235	238-250	260-		
20	64-80	180-220	240-280	280-		
21	65-70	100-120	150-220	230-240	245-255	260-
22	65-80	100-110	125-130	225-235	255-	
23	65-80	85-100	170-180	225-240	260-	
24	65-75	90-120	215-240	245-250	250-260	265-
25	85-75	90-190	210-225	245-265	275-	
26	65-110	180-200	220-240	255-		
27	60-80	90-200	200-225	230-255	265-	

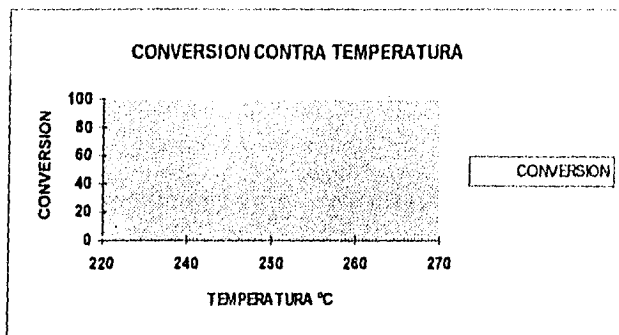
## 2.8 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA TEMPERATURA DE LA REACCIÓN.

Del balance de materia efectuado a las distintas reacciones se encontró el siguiente comportamiento de la temperatura a la selectividad y conversión al glicol.

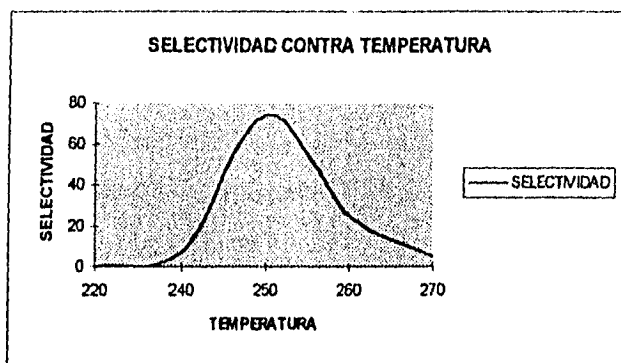
Se encontró que la conversión llegaba a un máximo de 97.6% a 260°C y después a 270°C disminuye; por otra parte el comportamiento hacia la selectividad del alcohol es distinta, en este caso la mayor selectividad fue de 74.37% a 250°C y

entre estas temperaturas la selectividad disminuí. Este comportamiento se muestra en las gráficas 3.1 y 3.2.

Gráfica 3.1



Gráfica 3.2

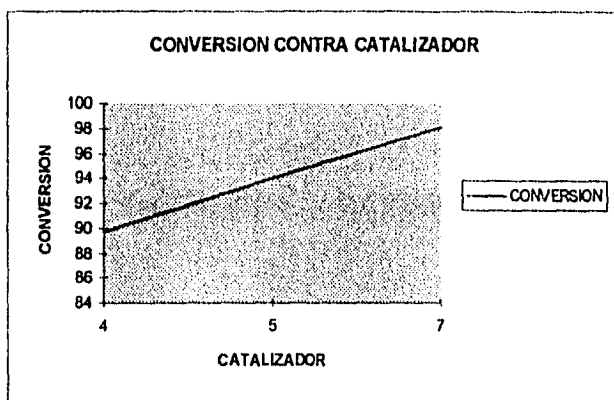


## 2.9 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR EN LA REACCIÓN.

Después de determinar la temperatura óptima de reacción, se procedió a variar la cantidad de catalizador 1950P, el cual había sido determinado como el mejor anteriormente, se hicieron las reacciones a 250°C utilizando 4, 5, 6 y 7 gramos de catalizador en 60 g de adipato de dimetilo; dentro de los resultados encontrados se ve que a mayor concentración de catalizador menor tiempo de reacción. Por otra parte en cuanto a la conversión esta aumenta conforme aumenta la cantidad de catalizador, obteniéndose un 98.1% con 7 gramos, sin embargo el comportamiento de la selectividad es distinto, en este caso la mejor selectividad se sigue dando con 74% al usar 5 gramos de catalizador contra el 44% obtenido con 7 gramos de catalizador.

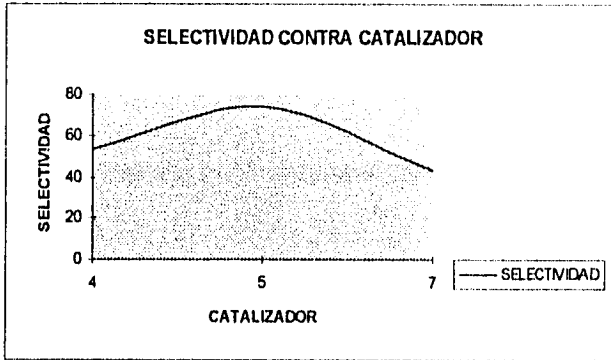
El comportamiento de la variación de catalizador contra, conversión y selectividad se muestra en las gráficas 3.4 y 3.5.

Gráfica 3.4.





Gráfica 3.5



## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES

En este capítulo se muestran las conclusiones obtenidas tanto para la reacción de hidratación como para la reacción de hidrogenación.

Dentro de las conclusiones obtenidas se encuentran las siguientes:

1. La hidratación de alquenos de cadenas pequeñas, no mayores a 4 átomos de carbono, es un proceso muy utilizado para obtener alcoholes que a su vez son materia prima para producir éteres, (ejemplo metil ter-butil éter) los cuales se emplean para aumentar el octanaje en las gasolinas.

2. La hidratación de alquenos de más de 5 átomos de carbono es un proceso difícil de obtener lográndose conversiones no mayores del 20%.

3. Se comprobó que el octeno puede hidrolizarse con acetilacetato de molibdeno a 200°C y 40 kg/cm<sup>2</sup> (569 psi) durante 27 horas obteniendo una conversión del 20%.

4. Es posible hidrogenar adipato de dimetilo a presiones entre 100 y 140 kg/cm<sup>2</sup>, que son menores a las empleadas comúnmente.

5. El catalizador con el que mejor conversión y selectividad a alcohol se obtuvo es el Cu-1950P proporcionado por catalizadores Sallunon.

6. La mejor conversión se obtuvo con el 11% del adipato de dimetilo a reaccionar es decir 7/60g, sin embargo la mejor selectividad al alcohol se obtuvo con 5 g de catalizador.

7. El catalizador preparado de Co-Sn-13 no dio la selectividad al glicol y solo se obtuvo una conversión del 30 %.

8. La mayor selectividad al alcohol se da a 250°C, 120 Kg/cm<sup>2</sup> y 5 gr de catalizador.

9. El proceso de hidrogenación debe ser semicontinuo o continuo para favorecer el desplazamiento de la reacción hacia la derecha por la eliminación de uno de los productos y de esta manera obtener la mayor cantidad posible de glicol.

10. Se cumplió el objetivo de la tesis en lo que respecta a la hidrogenación de diésteres ya que se pudo obtener por una técnica más accesible el glicol deseado. Además se logró determinar la condiciones de operación óptimas para obtener la mayor selectividad al glicol, esto incluyendo la determinación del catalizador empleado en dichas reacciones.

11. En lo que respecta a la hidratación de  $\alpha$ -olefinas se vio la dificultad de hidratar alquenos de cadenas largas; por lo que esta técnica no es adecuada para la obtención de alcoholes.

## BIBLIOGRAFÍA.

1. Kirk Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, Vol. I, 4<sup>a</sup> Edición, la pag. 880, 1b pag. 865, 1c pag. 881, 1d pag. 883, 1e pag. 884, 1f pag. 894, 1g pag. 909, 1h pag. 889, 1i pag. 872-873.

2. Ullman's, Enciclopedia de la Industria Química, Vol. A1, 2 pag 279, 2a pag. 282, 2b pag. 283, 2c pag. 285, 2d pag.286, 2e pag.285, 2f pag. 289, 2g pag. 294, 2h pag 295.

3. Taya Massahito, "*Production of Butanol by Clostridium Acetobutylicum in extractive fermentation system,*" Kagaku Kogaku, 1988, 52(6) pag. 408-10.

4. C. Weizman y A. Hamlyn., "*Acetone and butyl alcohol by fermentation,*" U.S. 1,329,214 Jan 27.

5. Datta, Rathin, Lenin, Christopher J. "*Butanol manufacture by fermentation using Clostridium Acetobutylicum,*" U.S. 825,492, Feb. 86.

6. David O. Marler et al, "*Process for the hydration of olefins cross reference to related applications,*" U.S. Patent 5,105,023, (1992).

7. S. N. Massie, "*Preparation of Alcohols,*" U.S. Patent 3,705,912 (1972).

8. S. Inoki, et al, "*Bis(Trifluoroacetylacetonato)cobalt (II). Catalyzed Oxidation-Reduction Hydration of Olefins, Selective Formation of Alcohols from Olefins,*" Chemistry Letters, (1989), pag. 515-518.

9 C. M. Jensen and W. C. Trogler, "*Catalytic Hydration of Terminal Alkenes to Primary Alcohols,*" Science 233, (1986), Pag 1069-1071.

10. D. L. Packett et al, "*Syntheses, Structures, and Mechanism of Formation of trans-Chlorohydrobis(trimethylphosphine)platinum(II) and trans-Dihydrobis(trimethylphosphine)platinum(II). Energetics of Cis-Trans Isomerization,*" Inorganic Chemistry, (1985), Vol 24, pag. 3578-3583.

11. Akio Mitsutani et Yoshito Hamamoto, "*Production d' alcohols par hydratation d' olefines,*" Fr.Patent 1,457,018, (1964).

12. Wilbur A. Lazier, "*Process for Producing Alcohols from Esters of Non-Aromatic Carboxylic Acids,*" U.S. Patent 2,079,414, (1937).

13. A. Reginal, Curry "Production of  $\alpha$ ,  $\omega$  diols from Dicarboxylic Acids," G.B. Patent 2,169,896 A, (1986).

14 V. M. Deshpande, W. R. Patterson and C. S. Narasimhan, "Studies on Ruthenium -Tin Boride Catalysts y Characterization," J. of Catalysts 121, (1990), pag. 165-173.

15. V. M. Deshpande, K. Ramnarayan and C. S. Narasimhan, "Studies of Ruthenium-Tin Boride Catalysts II," J. of Catalysis 121, (1990), pag. 174-182.

16. C. S. Narasiinhan , V. M. Deshpande and K. Ramnarayan, "Mixed Ruthenium-Tin Boride Catalysts for Selective Hydrogenation of Fatty Acid Esters to Fatty Alcohols," Eng. Chem. Res. 28, (1989), pag. 1110-1112.

17. C. S. Narasimhan, "An Improved Process for the Preparation of Saturated and Unsaturated Fatty Alcohols and Diols from Carbonyl Compounds," IN Patent 168627, (1988).

18. Irick, J. R. et al, "Catalyst Compositions and the Use of in the Hydrogenation of Carboxylic Acid Esters," U.S. Patent 4,929,777, (1990).

19. Ugo Matteoli et al, "Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Dicarboxylic Acid Esters," J. of Molecular Catalysis 22, (1984), pag. 353-362.

20. Kyoko Takahashi et al., "Reduction of Carboxylic Acid with 2-propanol over Hydrous Zirconium Oxide," Chemistry Letters (1989), pag. 1141-1144.

21. Kyoko Takahashi et al., "Reduction of Carboxylic Acid with 2-propanol aver Zirconia Titania," Chemistry Letters, (1993), pag. 839-840.

22. R. Winslow White, Stella W. King, Joseph L. O'Brien, "Catalytic Reduction of Ozonides I. Synthesis of Alcohols from Olefines," Tetrahedron Letters No.39, (1971), pag. 3587-3589.

23. L. A. Flippin, D. W. Gallangher and K. Jalali-Araghi, "A Convenient Method for the Reduction of Ozonides to Alcohols with Borane-Dimethyl Sulfide Complex," J. Org. Chem. 54, (1989), pag. 1430-1432.

24. J. R. Porington, "A Textbook of Inorganic Chemistry", 6ta Ed., Ed. Mc. Millan, London (1953).

25. Harold A. Witteoff y Bryan G. Reuben, "*Productos Químicos Orgánicos Industriales*," Vol 2 Ed. Limusa, 1<sup>ra</sup> edición, pag. 345-346.
26. Néstor N. López Castillo, "*Reciclaje terciario del Poli-(tereftalato de etileno)*. *Técnicas Químicas de Depolimerización*," Tesis Maestría, México D.F., (1995) pag. 23-25.
27. McMurry, John, "*Química Orgánica*," 3a. ed., Grupo Editorial Iberoamérica, E.U.A., 1994, pag. 211-213.
28. Solomons, T.W. Graham, "*Química Orgánica*," Limusa-Noriega, E.U.A., 1971, pp. 1125.
29. Perego, G., Cesari, M y Vitali, R., "*Structural Investigations of segmented Block Copolymers. II. The Morphology of Poly (ether ester)s based on Poly(tetramethylene oxide) Soft Segments Comparison Between Poly (ether ester)s and Poly(etheresteramide)s*," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 29, 1157-1169 (1984).
30. Adams R.K. y Hoeschele, G. K., "*Thermoplastics Polyester Elastomers*," *Thermoplastic Elastomers*, Chap 8, 163-196, Julio 1987.
31. Pavia, Michael, "*TPE Film and Sheet Use Grows in Diverse Markets*," *Modern Plastics International* ( Octubre 1992).
32. Toensmeir Patrick A., "*Why Copolyesters are the Rising Star in the TPE Market*," *Modern plastic international* . Enero 1991.
33. Raether and Gamrath, "*Acid-Olefin Esterification Process for o-phthalate esters plasticizers from olefin*," Julio (1964) pags. 66-75.
34. Raether, Lauck, Gamrath, "*Acid-Olefin Esterification*," *Ind. Eng. Chem.*, Vol 2, No. 2, Junio (1963), pag. 133-138.
35. Reid, Robert C.; Prausnitz, John M. y Sherwood, Thomas K. "*The properties of gases and liquids*". 3a. edición. Mac Graw-Hill. U.S.A. 1977.
36. Smith, J.M. y Van Ness, H.C. "*Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*". 4a. edición. Mc Graw-Hill. Mexico, 1993.

## APÉNDICE A PARÁMETROS DE MEDICIÓN

### A. Índice de yodo.

El índice de yodo ( I.I.) es un parámetro que indica la cantidad de dobles ligaduras en un compuesto o mezcla ya que es directamente proporcional a ellos.

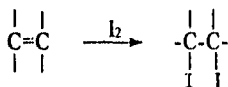
El índice de yodo puede definirse de la siguiente manera:

$$I.I. = \frac{W_{\text{reaccionado}}}{W_{\text{muestra}}} \times 100$$

donde:

$W_{\text{reaccionado}}$ : es el peso del yodo que reaccionó con las dobles ligaduras de la muestra.

$W_{\text{muestra}}$ : es el peso de la muestra en gramos a analizar.



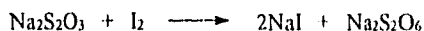
Para los aceites existen dos métodos:

El de Hanus (A.O.A.C. 920.158).

El de Wijs (A.O.A.C. 920.159, A.S.T.M. D-1959-85). En este trabajo se empleó el de Wijs para cadenas de carbono mayores de 6.

Una muestra del producto de la esterificación se lava con hidróxido de sodio al 10 %, separando las fases, la fase orgánica se pone a secar hasta 120 °C, cierta cantidad del producto se disuelve en un solvente adecuado en este caso  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (cloruro de metileno) para Wijs, se le agrega una solución de  $\text{ICl}$  (yodo monocloruro para Wijs) 0.1 N donde hay un exceso de yodo para la cantidad supuesta de dobles

ligaduras. Se deja reposar 30 minutos en la oscuridad. Se añade posteriormente una solución de KI (yoduro de potasio) al 15 % que se halla en exceso también, para eliminar el Cl (cloro) presente y liberar I<sub>2</sub> en su lugar, el cual se disuelve en la solución de KI. Se agrega agua y se titula con Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tiosulfato de sodio) 0.1 N, que reacciona con el yodo sobrante de la reacción de adición a las dobles ligaduras. Se corre un blanco sin muestra.



Para el cálculo se emplea la siguiente fórmula:

$$\text{I.I.} = \frac{(\text{B}-\text{V}) * \text{N} * 12.7}{\text{Wm}}$$

donde: N = normalidad de la solución de tiosulfato.

B = volumen gastado de tiosulfato en el blanco (ml).

V = volumen gastado de tiosulfato en la muestra (ml).

Wm = peso de la muestra (gr).

De la fórmula (1) se puede deducir:

$$\text{I.I.} = \frac{25400 (\text{núm. } >\text{C}=\text{C}<)}{\text{Mm}}$$

donde: >C=C< = número de dobles ligaduras por molécula.

Mm = peso molecular de la muestra.



## Método de Wijs.

### Descripción:

Este método de número de yodo es usado en general para determinaciones de dobles ligaduras, excepto para ciertos tipos de materiales, tales como el Tall oil, lanolina, aceite de recino, aceite de hígado de bacalao y aceite de linaza. Este método no se aplica para dobles enlaces conjugados.

### Principio:

El número de yodo se basa en la capacidad de una unión de carbono-carbono para añadir un halógeno y es, por consiguiente, una medida del grado de insaturación. Este número es expresado en términos de gramos de yodo absorbido por 100 gr. de muestra.

Para acelerar la absorción del yodo, la reacción es llevada a cabo en la presencia del cloro en la forma de una solución de monoclورو de yodo en ácido acético glacial. El yodo no reaccionado es titulado con solución de tiosulfato de sodio.

El número de yodo teórico es calculado mediante la fórmula:

$$\text{No. I.} = \frac{\text{No. de átomos de carbono no saturados} * 126.9 * 100}{\text{Peso molecular}}$$

Cálculos para el índice de yodo:

$$\text{No. I.} = \frac{(A-B) * N * F}{W_m}$$

donde: A = ml. de tiosulfato gastados para el blanco.

B = ml. de tiosulfato gastados para la muestra.

N = Normalidad del tiosulfato.

Factor = 12.69.

Números de yodos esperados según la siguiente tabla:

No. de yodo esperado	Peso muestra en gr.
0-5	5.0
5-10	3.0
10-20	1.5
20-30	1.0
30-50	0.6
50-100	0.3
100-150	0.2
150-200	0.15

### B. Índice de acidez.

El valor de la acidez es equivalente a la cantidad de grupos funcionales ácidos presentes en una muestra. Puede definirse así:

$$\text{Acidez} = \frac{\text{mg KOH}}{W_{\text{muestra}}}$$

donde: mg KOH = peso en mg de KOH que reacciona con la muestra.

$W_{\text{muestra}}$  = peso de la muestra en gr.

El método que se emplea en el presente trabajo es un método alcalimétrico (A:S.T.M. D-2849), con hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 N y azul de bromotimol como indicador. La muestra se disuelve en alcohol etílico desnaturalizado antes de la titulación.

Para los cálculos se usa la fórmula:

$$\text{Acidez} = \frac{V * N * 56.1}{Wm}$$

donde: N= normalidad del NaOH

V = Volumen en ml. gastados de NaOH.

de la fórmula (1) se puede deducir lo siguiente:

$$\text{Acidez} = \frac{56.1 (\text{Núm. g.a.}) \%}{Mm}$$

donde: núm. g.a.= núm. de grupos ácidos por molécula.

% = Concentración en por ciento en peso del ácido en la muestra.

Mm = Peso molecular del ácido de la muestra.

**APÉNDICE B**  
**ANÁLISIS TERMODINÁMICO**

El análisis termodinámico para verificar el comportamiento de la reacción de hidratación se realizó de la siguiente manera:

Se procedió a calcular la entalpía de formación a 25 °C ( $\Delta H^\circ$ ), capacidad calorífica y entropía absoluta a 25 °C ( $S^\circ$ ), mediante el método de contribuciones de Benson<sup>35 pag 240</sup>. Este procedimiento se aplicó tanto a la reacción de obtención del 2-nonanol como para el 2-octanol. Dichos datos se presentan en la tabla B1 y B2, siguiendo la notación original de Benson.

**TABLA B1. CONTRIBUCIONES DE BENSON PARA OCTENO Y NONENO**

	$\Delta H^\circ$ Kcal/Mol	$S^\circ$ Cal/Mol °K	Cp 400 °K Cal/Mol	Cp 500 °K Cal/Mol	Cp 600 °K Cal/Mol
Cd-(H <sub>2</sub> )	6.26	27.61	6.36	7.51	8.5
Cd-(C)(H)	8.59	7.97	5.03	5.81	6.5
C-(Cd)(C)(H <sub>2</sub> )	-4.76	9.8	6.86	8.32	9.49
Cd-(H <sub>2</sub> )	-4.95	9.42	6.95	8.25	9.35
Cd-(H <sub>2</sub> )	-10.08	7.84	7.84	9.4	10.79

**TABLA B2. CONTRIBUCIONES DE BENSON PARA OCTANOL Y NONANOL**

	$\Delta H^\circ$ Kcal/Mol	$S^\circ$ Cal/Mol °K	Cp 400 °K Cal/Mol	Cp 500 °K Cal/Mol	Cp 600 °K Cal/Mol
2C-C(H <sub>2</sub> )	-10.08	30.41	7.84	9.4	10.79
6-C-(C <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> )	-4.95	9.42	6.95	8.25	9.35
C-C <sub>2</sub> (O)(H)	-7.2	-11	6.64	8.1	8.73
O-C-(H)	-37.9	29.07	4.45	4.82	5.23

Posteriormente se procedió a calcular las distintas capacidades caloríficas a las temperaturas de 150,185, 200, 220 y 240 °C interpolando los valores presentados en la tabla anterior. Dichos datos se presentan en tablas B3 y B4.

**TABLA B3. DATOS TERMODINAMICOS PARA EL 1-OCTENO Y 1-NONENO**

	$\Delta H$	$S^\circ$	$C_p 423^\circ C$	$C_p 458^\circ C$	$C_p 473^\circ C$	$C_p 493^\circ C$	$C_p 513^\circ C$
Cd-(H <sub>2</sub> )	6.26	27.61	6.6245	7.027	7.1995	7.4295	7.6387
Cd-(C)(H)	8.59	7.97	6.9094	7.1824	7.2994	7.4554	5.8997
C-(Cd)(C)(H <sub>2</sub> )	-4.76	9.8	7.1958	7.7068	7.9258	8.2178	8.3321
5 C-(C <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> )	-4.95	9.42	7.249	7.704	7.899	8.159	8.393
C-(C)(H <sub>2</sub> )	-10.08	7.84	8.1488	8.7448	8.9788	9.2908	9.5807
NONENO	-25.46	122.89	65.1735	69.181	70.8985	72.2907	77.9052
OCTENO	-20.51	113.47	57.9245	61.477	62.9995	64.1317	68.6144

**TABLA B4. DATOS TERMODINAMICOS PARA EL 2-OCTANOL Y EL 2-NONANOL**

	$\Delta H$	$S^\circ$	$C_p 423^\circ C$	$C_p 458^\circ C$	$C_p 473^\circ C$	$C_p 493^\circ C$	$C_p 513^\circ C$
2C-C(H <sub>2</sub> )	-10.08	30.41	8.1988	8.7448	8.9788	9.2908	9.5807
8-C-(C <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> )	-4.95	9.42	7.249	7.704	7.899	8.159	9.3379
C-C <sub>2</sub> (O)(H)	-7.2	-11	6.9758	7.4868	7.7058	7.9978	8.1819
O-C-(H)	-37.9	29.07	4.5351	4.6646	4.7201	4.7941	4.8733
NONANOL	-94.96	135.41	71.4025	76.1102	77.7775	81.6676	80.2034
OCTANOL	-90.01	125.99	64.1535	69.0702	69.8785	73.5086	70.8655
AGUA	68.315	16.718	1	1	1	1	1

Con estos datos se procedió a calcular la entalpía y la entropía de ambas reacciones de la siguiente manera:

$$\Delta H^\circ \text{ reacción} = (\Delta H^\circ \text{ 2-nonanol}) - (\Delta H^\circ \text{ noneno}) - (\Delta H^\circ \text{ agua}) -$$

$$\Delta S^\circ \text{ reacción} = (\Delta S^\circ \text{ 2-nonanol}) - (\Delta S^\circ \text{ noneno}) - (\Delta S^\circ \text{ agua})$$

Posteriormente los datos se calcularon a la temperatura deseada mediante:

$$\Delta H^{\circ} \text{ reacción}_T = \Delta H^{\circ} \text{ reacción}_{250C} - \Delta C_p (T - 298 \text{ }^{\circ}\text{K})$$

$$\Delta S^{\circ} \text{ reacción}_T = \Delta S^{\circ} \text{ reacción}_{250C} - \Delta C_p \ln(T/298 \text{ }^{\circ}\text{K})$$

$$\text{donde } \Delta C_p = (C_p \text{ 2-nonanol}) - (C_p \text{ noneno}) - (C_p \text{ agua})$$

Con la entalpía y la entropía de la reacción se calculó la energía libre de Gibbs para ambas reacciones de hidratación y con dicho valor se calculó la constante de equilibrio de la reacción a distintas temperaturas con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^{\circ} \text{ reacción} = \Delta H^{\circ} \text{ reacción} - T \Delta S \text{ reacción}$$

$$K = \exp(-\Delta G^{\circ}/RT)$$

Dichos valores se encuentran tabulados en la tablas B5 y B6.

**TABLA B5. CONSTANTES DE EQUILIBRIO PARA LA HIDRATACIÓN DEL OCTENO.**

TEMPERATURA	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	K
150	-531.37	-2.36	466.91	0.5737
185	-236.32	-1.649	518.914	0.5654
200	-156.61	-1.483	544.647	0.56
220	364.72	0.01906	355.32	0.8957
240	-905.88	-3.492	885.509	0.41907

En los experimentos descritos en el capítulo 3 se utilizaron 80 g de noneno (0.6299mol) 80 g de octeno ( 0.7079 mol) y 50 g de agua (2.777 mol).

Utilizando  $\epsilon$ , que es una *coordenada de reacción*, la cual caracteriza el avance de la reacción se determinaron las fracciones mol que se esperaría tanto para el alqueno como para el agua y el alcohol, el número de moles de cada compuesto después de efectuarse la reacción está dada por:

$$\eta_{\text{noneno}} = 0.6299 - \epsilon$$

$$\eta_{\text{agua}} = 2.777 - \epsilon$$

$$\eta_{\text{nonanol}} = \epsilon$$

y por consiguiente las fracciones mol de cada uno de ellos se calcula como :

$$X_{\text{noneno}} = 0.6299 - \epsilon / (3.4069 - \epsilon) \quad X_{\text{agua}} = 2.777 - \epsilon / (3.4069 - \epsilon)$$

$$X_{\text{nonanol}} = \epsilon / (3.4069 - \epsilon)$$

En forma similar para la reacción de hidratación del octeno se obtienen los siguientes resultados:

$$X_{\text{octeno}} = 0.7079 - \epsilon / (3.4849 - \epsilon) \quad X_{\text{agua}} = 2.777 - \epsilon / (3.4849 - \epsilon)$$

$$X_{\text{octanol}} = \epsilon / (3.4849 - \epsilon)$$

Dado que la reacción se lleva a cabo en fase líquida y considerando su comportamiento en forma ideal, las actividades  $a_i$  pueden considerarse igual a las concentraciones  $x_i$  y por lo tanto mediante la ley de acción de masas, la constante de equilibrio puede definirse también como:

$$K_{\text{nonanol}} = X_{\text{nonanol}} / (X_{\text{nonanol}})(X_{\text{agua}}) \quad \text{y}$$

$$K_{\text{octanol}} = X_{\text{octanol}} / (X_{\text{octanol}})(X_{\text{agua}})$$

Sustituyendo los valores de las fracciones mol en la ecuación de constantes de equilibrio y acomodando las ecuaciones resultantes son de segundo grado, donde solo resta calcular el valor de la *coordenada de reacción*:

Para el nonanol la ecuación a resolver es:

$$K(\epsilon^2 - 3.4069\epsilon + 1.7492) - 3.4069\epsilon + \epsilon^2 = 0$$

Para el octanol la ecuación a resolver es:

$$K(\epsilon^2 - 3.4869\epsilon + 1.9718) - 3.4869\epsilon + \epsilon^2 = 0$$

Las *coordenada de reacción* calculada se sustituye en las relaciones de composición obteniendo así las fracciones en el equilibrio tanto para el 2-octanol como para el 2-nonanol.

Dichos resultados se muestran en las tablas B6 y B7.

**TABLA B6. COORDENADA DE REACCIÓN Y FRACCIÓN MOL PARA EL 2-NONANOL**

TEMPERATURA	K	$\epsilon$	X
150°C	0.5737	0.1987	0.0619
185°C	0.5654	0.1967	0.0612
200°C	0.56	0.1955	0.06
220°C	0.6957	0.2255	0.07
240°C	0.41907	0.1599	0.0499



**TABLA B7. COORDENADA DE REACCIÓN Y FRACCIÓN MOL PARA EL 2-OCTANOL.**

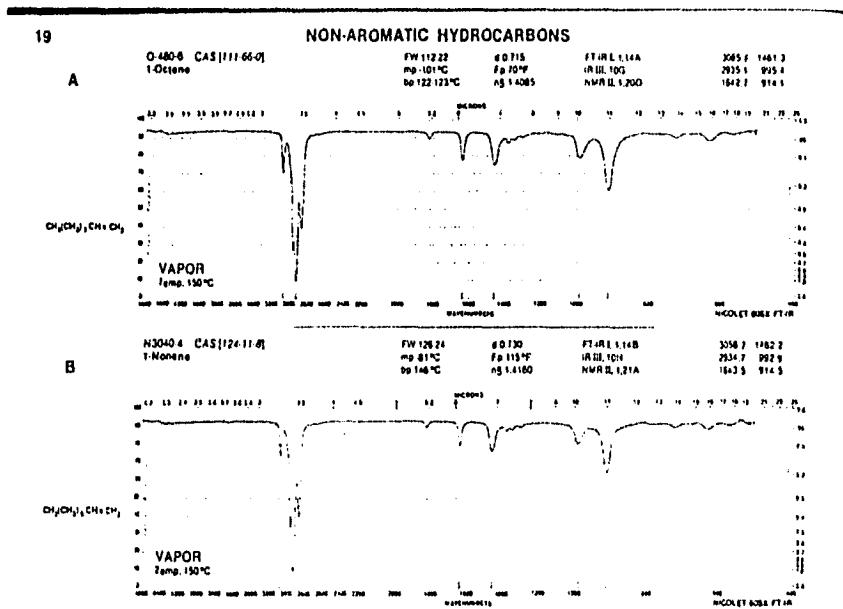
TEMPERATURA	K	e	X
150°C	0.5606	0.2165	0.0661
185°C	0.589	0.2201	0.6737
200°C	0.549	0.2133	0.0651
220°C	0.6819	0.2467	0.0761
240°C	0.4098	0.1729	0.0521

La conversión obtenida coincide con la obtenida experimentalmente, por lo tanto la reacción de hidratación es poco viable para obtener conversiones altas del alcohol deseado.

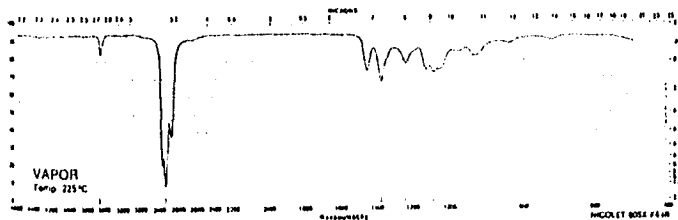
## APÉNDICE C

En este apéndice se muestran los cromatogramas y los espectros de infrarrojo tanto para la reacción de hidratación de octeno como para la reacción de hidrogenación del adipato de dimetilo.

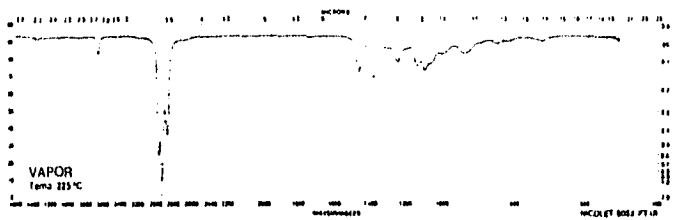
En la figura C.I se muestran los espectros de infrarrojo correspondientes al 1-octeno, 1-noneno, 2-octanol, 2-nonanol, adipato de dimetilo y 1-6 hexanodiol.



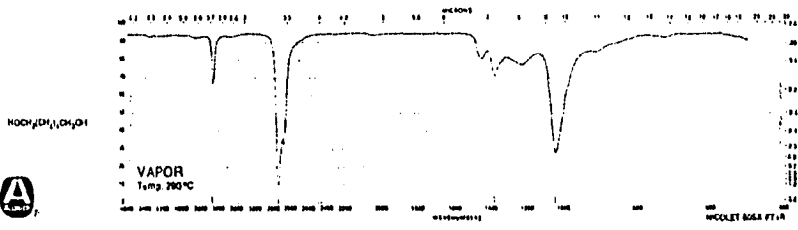
O 450 4 CAS [1128 31 8] FW 130.23 Fg 1.607F FTIR L 1 1268 3655.6 1302.7  
 2 Octanol bp 176-181°C nD 1.4250 2919.3 1215.1  
 00819 1482.0 1093.2



00192191 C 00192191 C 00192191 C



D 24011-7 CAS [629 11 8] FW 118.18 Fg 2.157F IR 10 82F 3628.8 1950.9  
 1,8 Hexanediol mp 43-45°C bp 250°C 2938.0 1355.0



En cuanto al análisis de los cromatogramas se describe el más representativos para la hidratación:

Alle12.D en este cromatograma el primer pico corresponde al octeno no reaccionado. El pico 2 corresponde al 2-octanol obtenido, esto se puede verificar analizando el espectro de IR que proporciona el equipo de infrarrojo acoplado al cromatógrafo, donde se muestra la presencia de dicho alcohol con un índice de correlación de 0.06; o sea que el producto obtenido realmente es el 2-octanol.

Por el análisis de áreas de dicho cromatograma se ve que se obtiene 6.73% del alcohol deseado, teniendo esta muestra 15 horas de reacción.

En el cromatograma A19.D el pico 2.25 corresponde al metanol de la dilución y el pico 3.58 corresponde al 2-octanol obtenido con un índice de correlación de 0.26.

En lo que respecta a la hidrogenación del adipato de dimetilo se analizaron varias muestras siendo las más representativas las siguientes:

El cromatograma A1Cu1950.D es de una muestra de los cristales obtenidos en la reacción donde al analizarlos se muestra que los picos 1 y 2 corresponden al 1,6-hexanodiol tal y como los muestran los IR obtenidos, el resto de los picos corresponden a diferentes ésteres del ácido adípico ya que el adipato de dimetilo no es 100% puro.

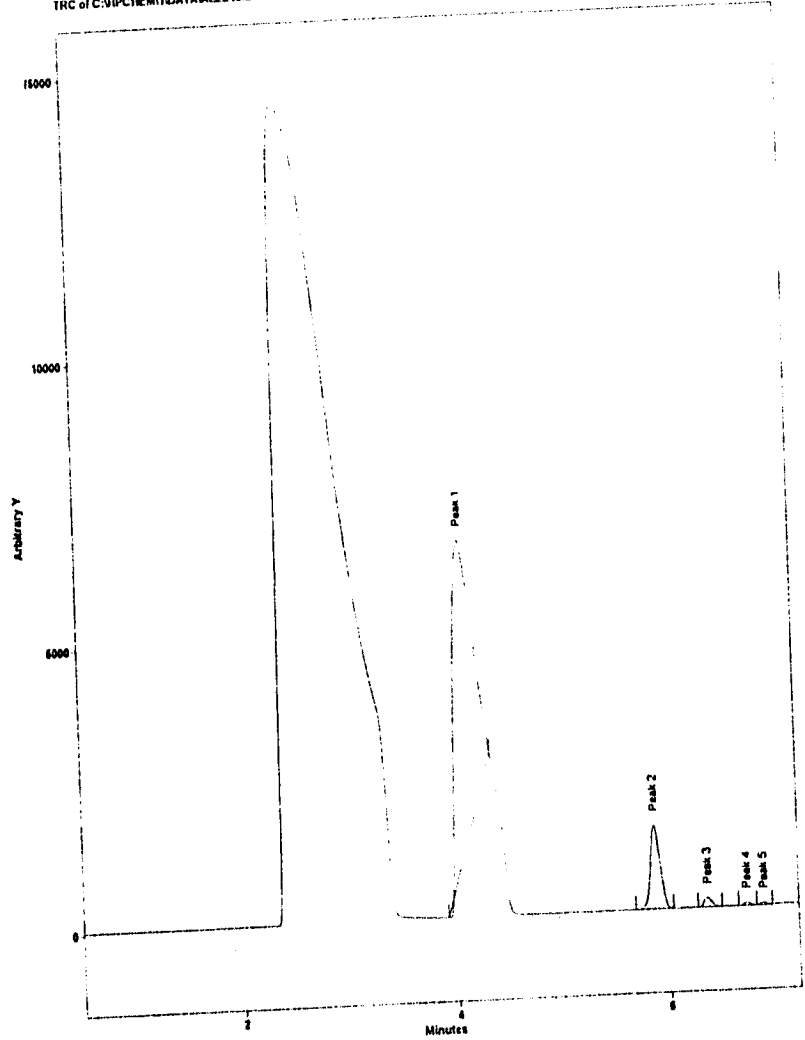
En Alec14.D se muestran doce picos correspondiendo los picos 1 y 2 mayoritariamente al 1,6 hexanodiol y el pico 3 corresponde al adipato de dimetilo no

En Alec14.D se muestran doce picos correspondiendo los picos 1 y 2 mayoritariamente al 1,6 hexanodiol y el pico 3 corresponde al adipato de dimetilo no reaccionado, al igual que el resto de los picos correspondientes a otros ésteres del ácido adípico.

En AL1.D se muestra el cromatograma del 1,6-hexanodiol obtenido, el cual se encuentra presente en el pico 1 correspondiendo los picos 2,3,4,5, a ésteres del ácido adípico.

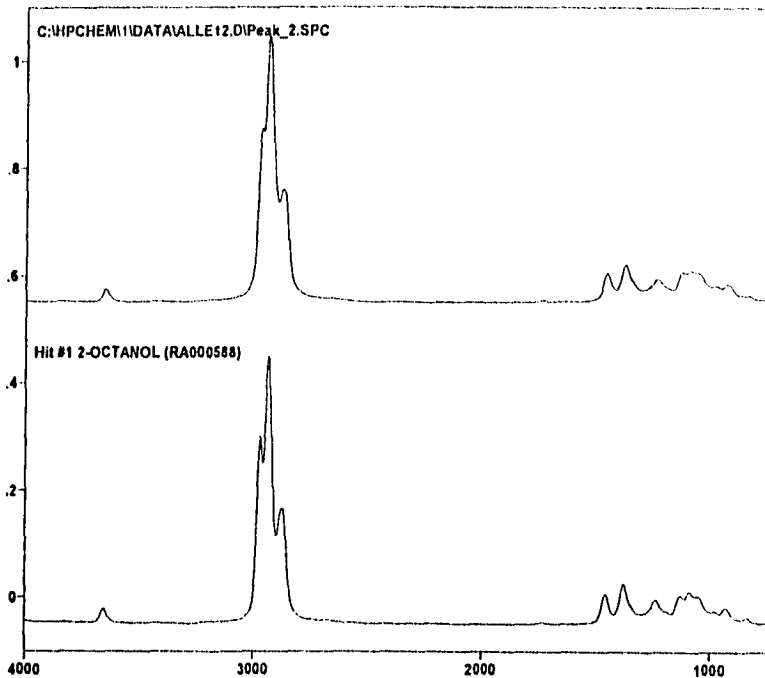
La muestra Alec.D corresponde al análisis de una muestra concentrada sin dilución de previa, donde se ve la presencia de metanol en el pico 2.16 y del hexanodiol en el pico 4.17.

Se muestra además el IR correspondiente al monometil éster del ácido adípico producto presente en todas las reacciones donde hubo conversión pero no se obtuvo el glicol deseado.



Search Method for C:\IPCHEM1\DATA\ALLE12.D\Peak\_2.IDS  
Sample Name = Peak\_2.SPC  
Search Date = 12/07/95 13:43  
Mask Used = None

Text Search = None  
Peak Search = Forward  
Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
Custom Search = None



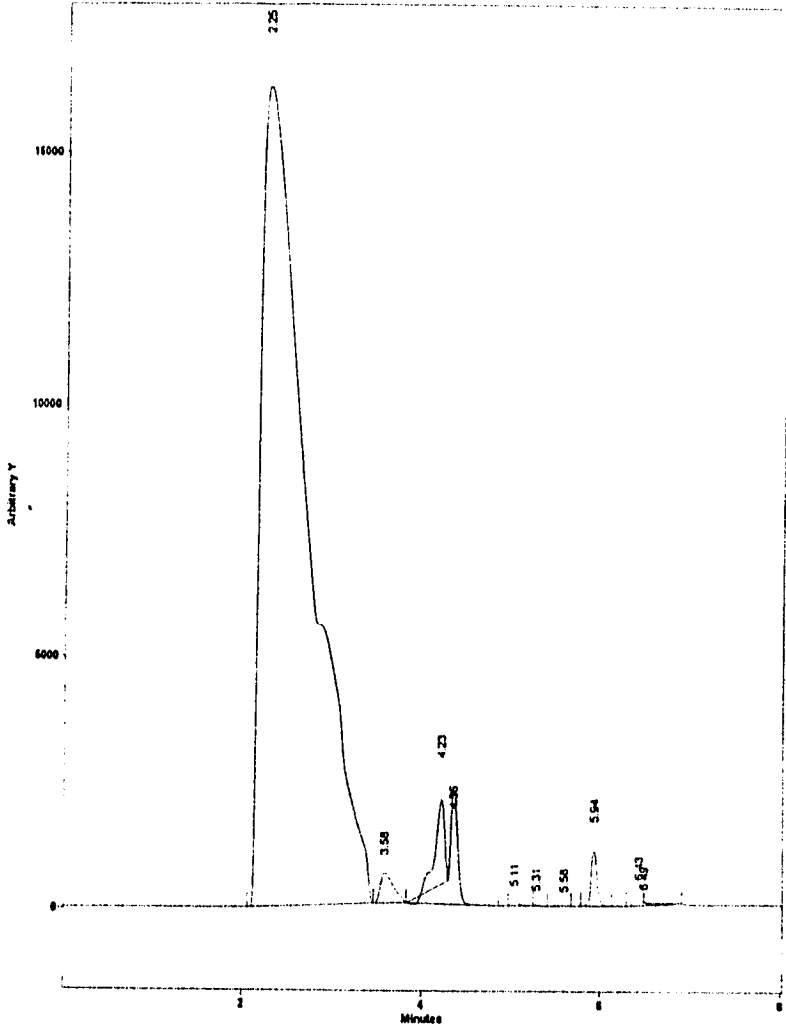
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#688	.06444	1	2-OCTANOL
EPA_REVA.LIB#149	.07902	2	2-NONANOL
EPA_REVA.LIB#309	.10196	3	2-HEPTANOL
EPA_REVA.LIB#814	.12082	4	3-OCTANOL
EPA_REVA.LIB#777	.13886	5	4-DECANOL

xvii

TRC of C:\HP\CHEM1\DATA\ALS.D





Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\AL9.D\3.58.IDS

Sample Name = 3.58.SPC

Search Date = 20/11/95 9:29

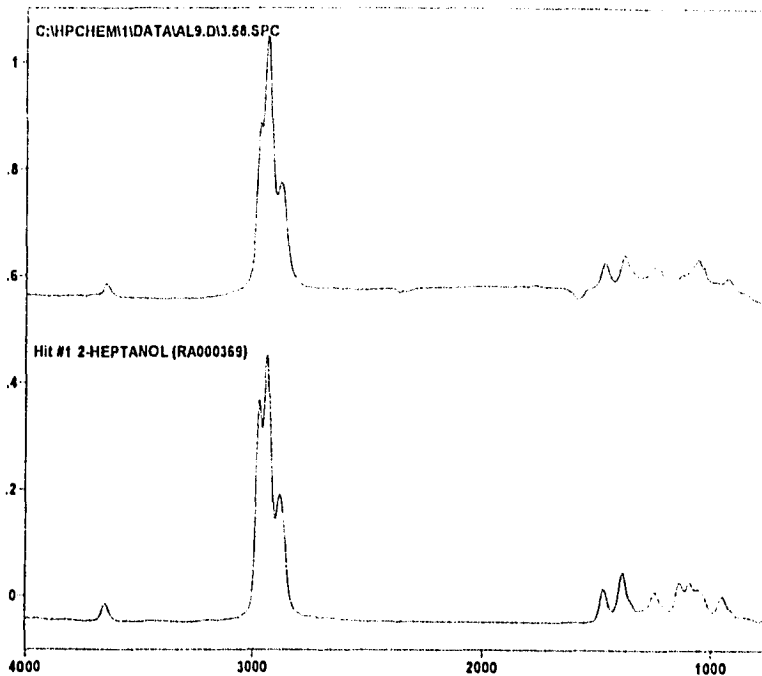
Mask Used = None

Text Search = None

Peak Search = Forward

Full Spectrum Search = Euclidian Distance

Custom Search = None

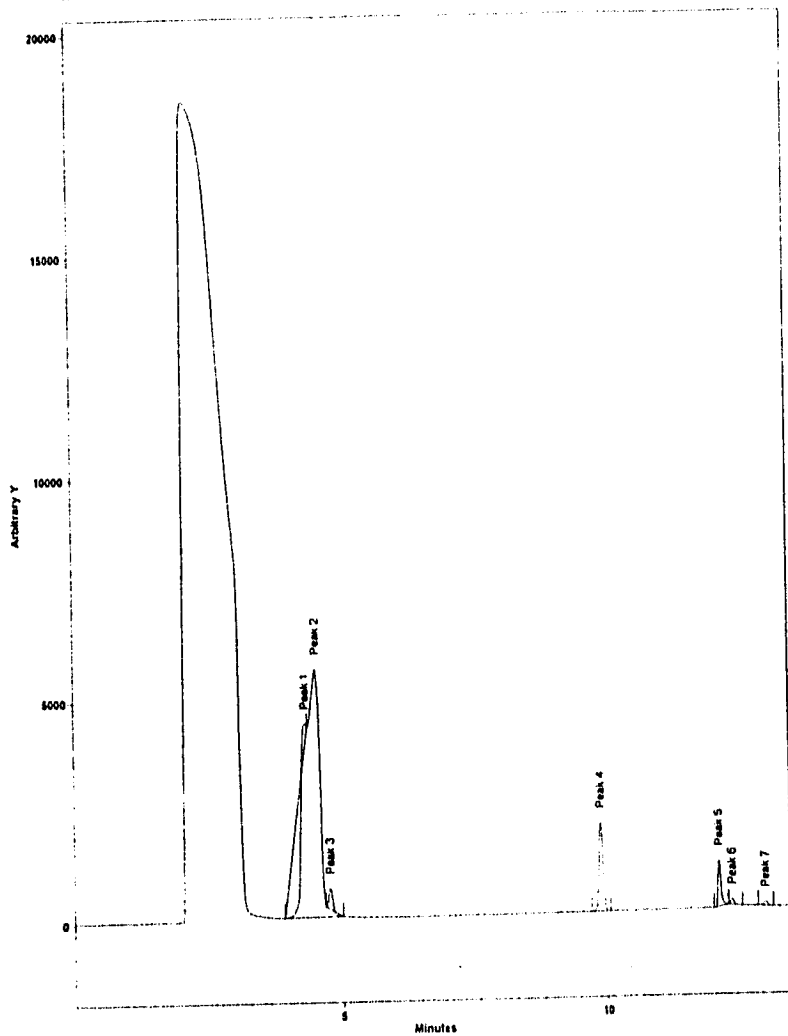


Hit List

Wavenumber (cm-1)

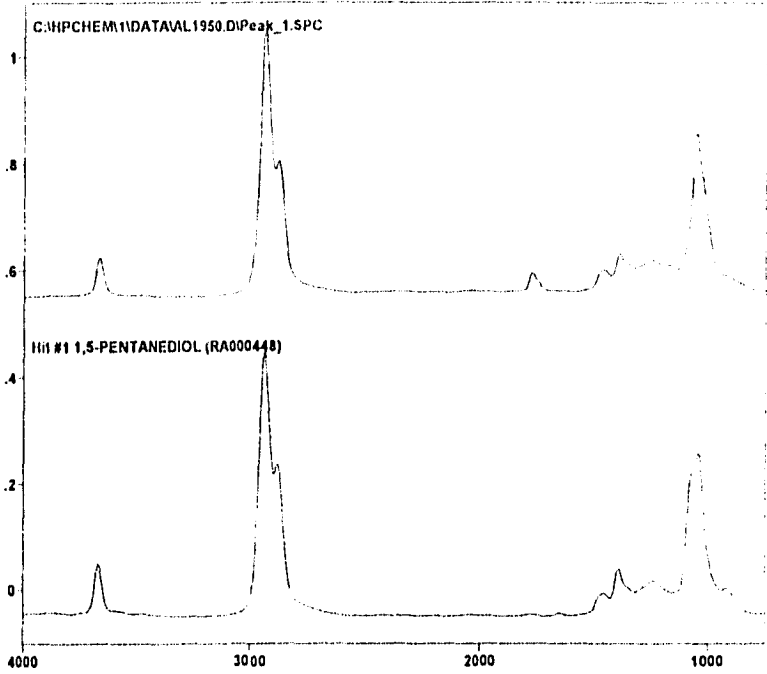
Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#369	.26213	1	2-HEPTANOL
EPA_REVA.LIB#134	.26574	2	2-OCTENE
EPA_REVA.LIB#588	.26931	3	2-OCTANOL
EPA_REVA.LIB#2797	.27283	4	1-NONEN-4-OL
EPA_REVA.LIB#1771	.27973	5	2-NONANOL, 5-ETHYL

N/A



Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\AL1950.D\Peak\_1.IDS  
 Sample Name = Peak\_1.SPC  
 Search Date = 20/11/95 9:17  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = Forward  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



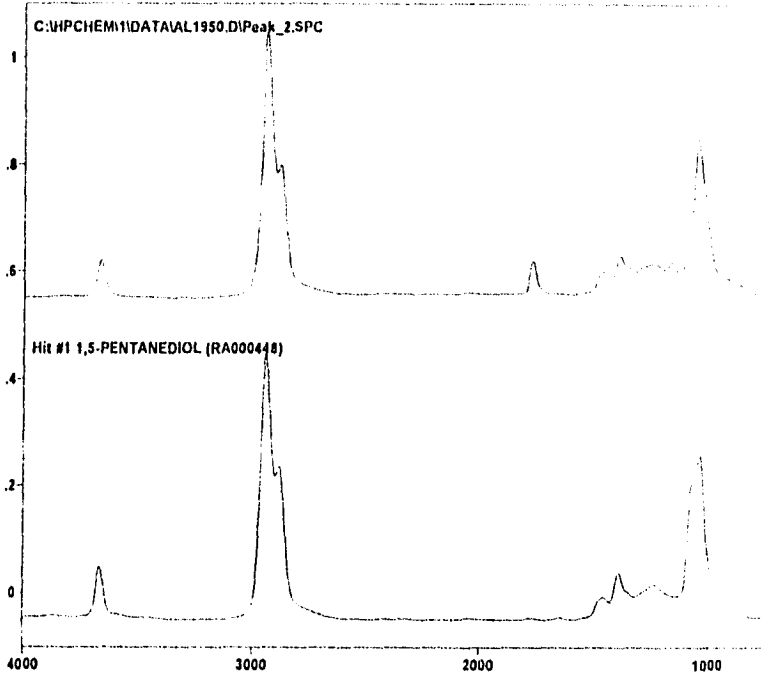
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#448	.13975	1	1,5-PENTANEDIOL
EPA_REVA.LIB#332	.19764	2	1,5-PENTANEDIOL, 3 METHYL
EPA_REVA.LIB#2005	.25632	3	5-HEXEN-1-OL
EPA_REVA.LIB#82	.28887	4	HEXAMETHYLENE CHLOROHYDRIN
EPA_REVA.LIB#2492	.30387	5	HEPTANENITRILE, 7-HYDROXY

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\1950.D\Peak\_2.IDS  
 Sample Name = Peak\_2.SPC  
 Search Date = 20/11/05 9:17  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = Forward  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



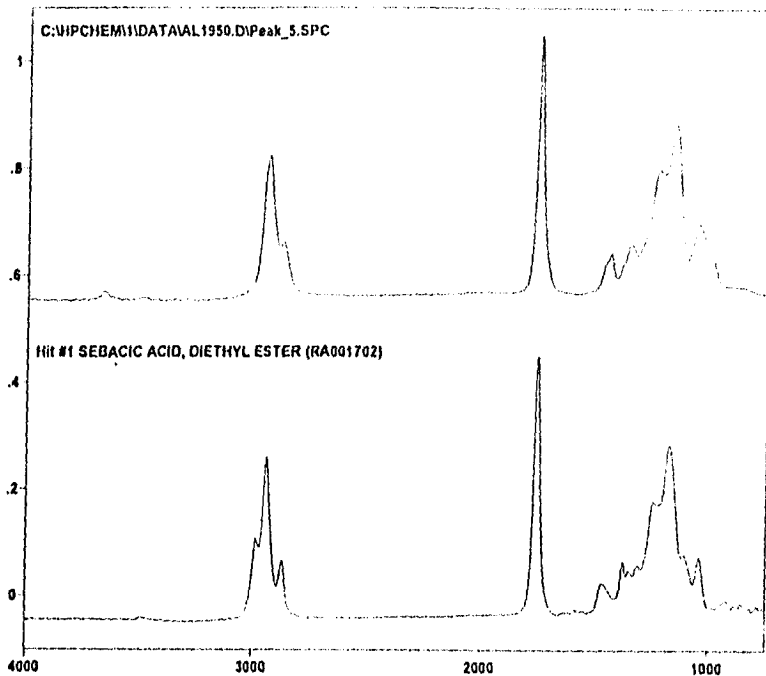
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA_LIB#448	.15784	1	1,3-PENTANEDIOL
EPA_REVA_LIB#332	.21097	2	1,5-PENTANEDIOL, 3-METHYL
EPA_REVA_LIB#2005	.26684	3	5-HEXEN-1-OL
EPA_REVA_LIB#82	.29535	4	HEXAMETHYLENE CHLOROHYDRIN
EPA_REVA_LIB#2492	.30719	5	HEPTANENITRILE, 7-(HYDROXY

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\1950.D\Peak\_5.IDS  
 Sample Name = Peak\_5.SPC  
 Search Date = 2011/05 09:18  
 Mask Used = None

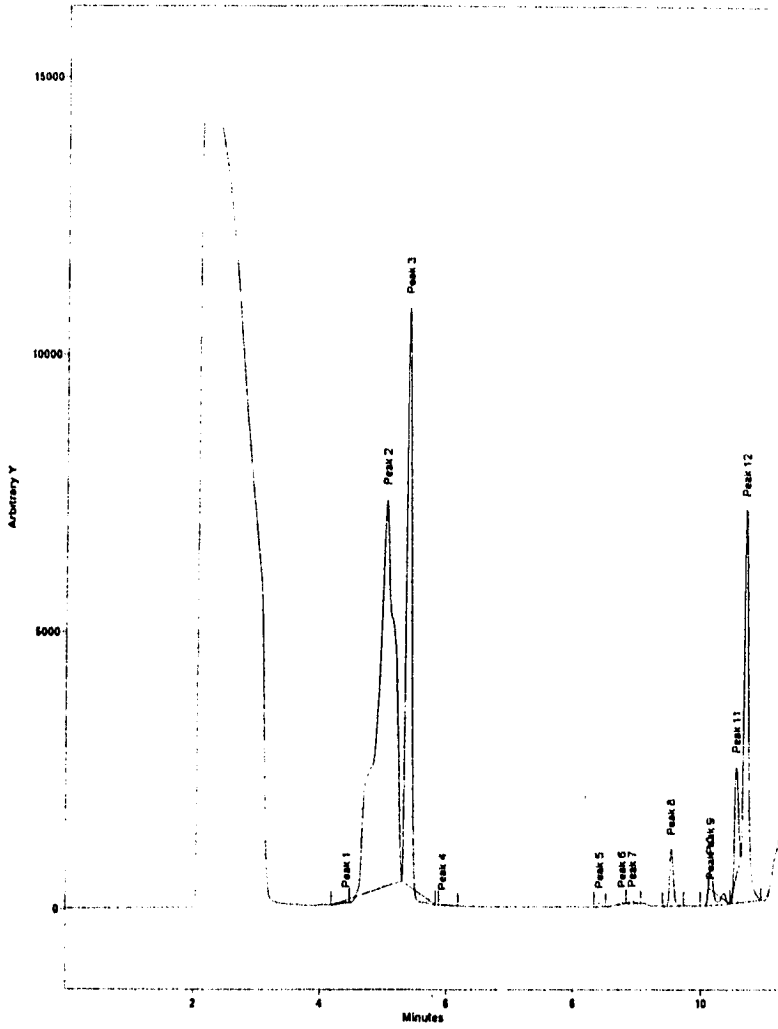
Text Search = None  
 Peak Search = Forward  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



Hit List

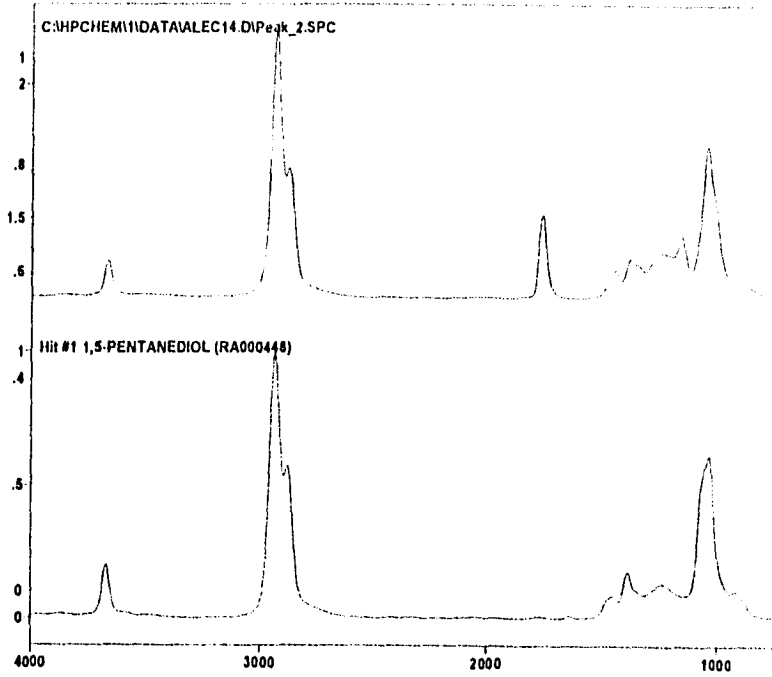
Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#1702	.18234	1	SEBACIC ACID, DIETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#183	.21799	2	SEBACIC ACID, DIMETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1899	.23549	3	AZELAIC ACID, DIBUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#358	.2388	4	ADIPIC ACID, DIPROPYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1824	.24212	5	SUCCINIC ACID, DIPENTYL ESTER



Search Method for C:\HPCHEM\11DATA\ALEC14.D\Peak\_2.IDS  
 Sample Name = Peak\_2.SPC  
 Search Date = 20/11/95 9:13  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = Forward  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 C1



Hit List

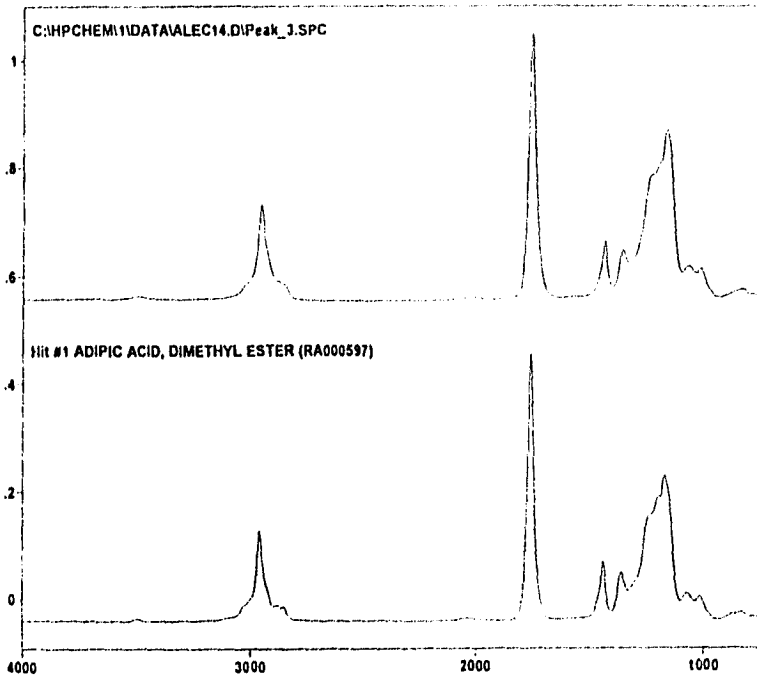
Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#448	.0015	1	1,5-PENTANEDIOL
EPA_REVA.LIB#332	.00258	2	1,5-PENTANEDIOL, 3-METHYL
EPA_REVA.LIB#2005	.00284	3	5-HEXEN-1-OL
EPA_REVA.LIB#82	.00273	4	HEXAMETHYLENE CHLOROHYDRIN
EPA_REVA.LIB#2482	.00323	5	HEPTANENITRILE, 7-HYDROXY

XXV

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\ALEC14.D\Peak\_3.SPC  
 Sample Name = Peak\_3.SPC  
 Search Date = 20/11/95 8:52  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = Forward  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



Hit List

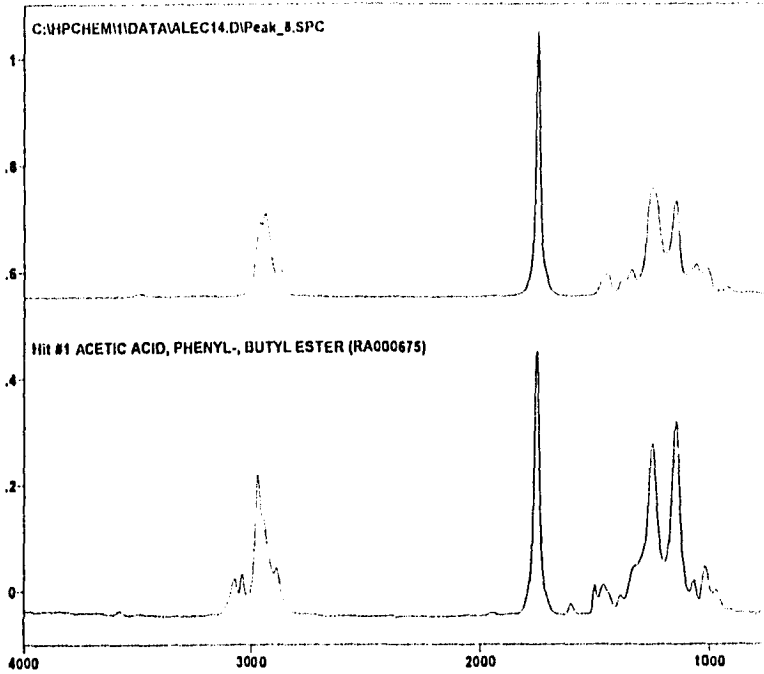
Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA.REV.LIB#597	.10346	1	ADIPIC ACID, DIMETHYL ESTER
EPA.REV.LIB#2588	.20284	2	PROPIONIC ACID, 3-(METHYLTHIO)-, MET
EPA.REV.LIB#705	.21954	3	SUCCINIC ACID, METHYL-, DIMETHYL EST
EPA.REV.LIB#913	.2427	4	CITRIC ACID, TRIBUTYL ESTER, ACETATE
EPA.REV.LIB#574	.2427	5	ADIPIC ACID, DIETHYL ESTER



Search Method for C:\IPCHEM\1\DATA\A\EC14.D\Peak\_8.IDS  
 Sample Name = Peak\_8.SPC  
 Search Date = 20/11/95 8:53  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = Forward  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#675	.34349	1	ACETIC ACID, PHENYL-, BUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#161	.35386	2	ADIPIC ACID, DIISOBUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1133	.36062	3	ACETIC ACID, PHENYL-, ISOPENTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1699	.37373	4	AZELAIC ACID, DIISOBUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2323	.37373	5	MALONIC ACID, ISOBUTYL-, DIETHYL ESTER

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\ALEC14.D\Peak\_9.IDS

Sample Name = Peak\_9.SPC

Search Date = 20/11/05 8.54

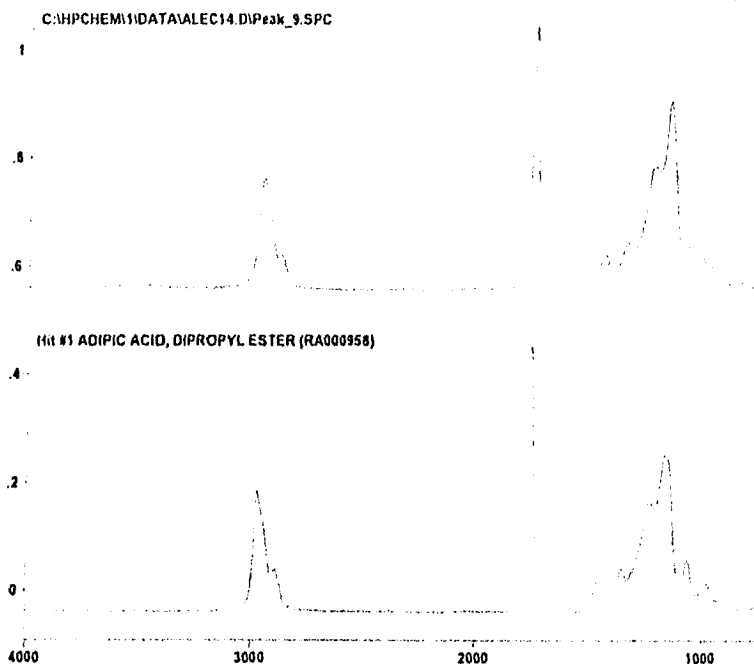
Mask Used = None

Text Search = None

Peak Search = Forward

Full Spectrum Search = Euclidian Distance

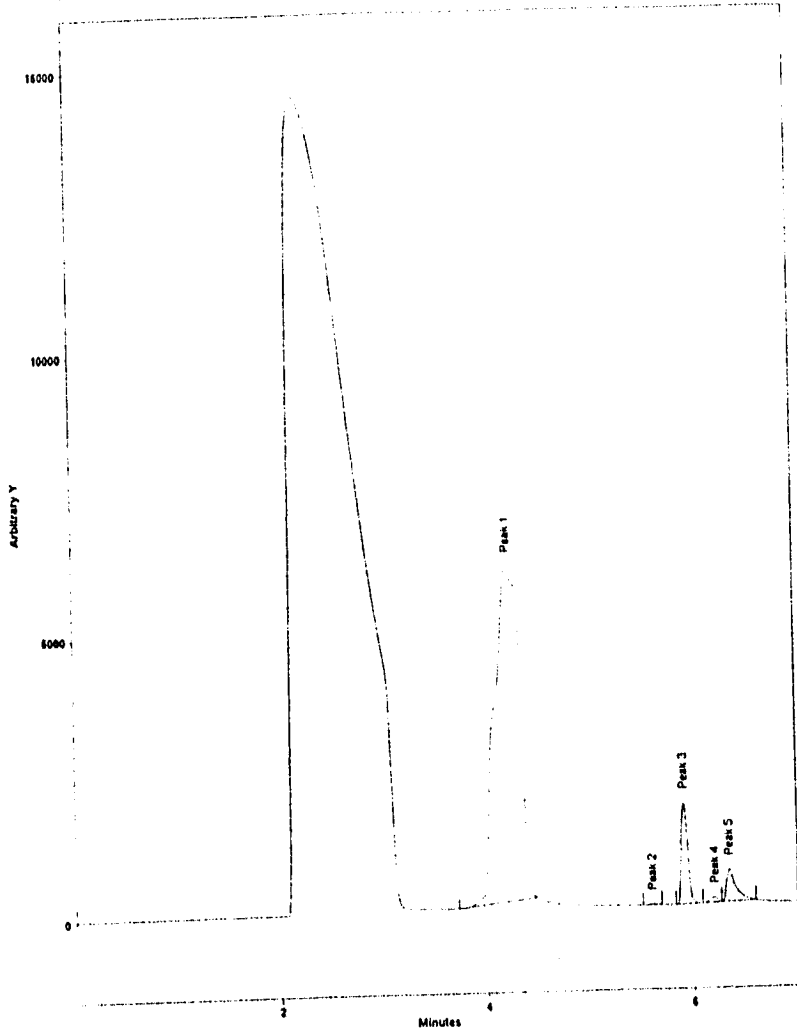
Custom Search = None



Hit List

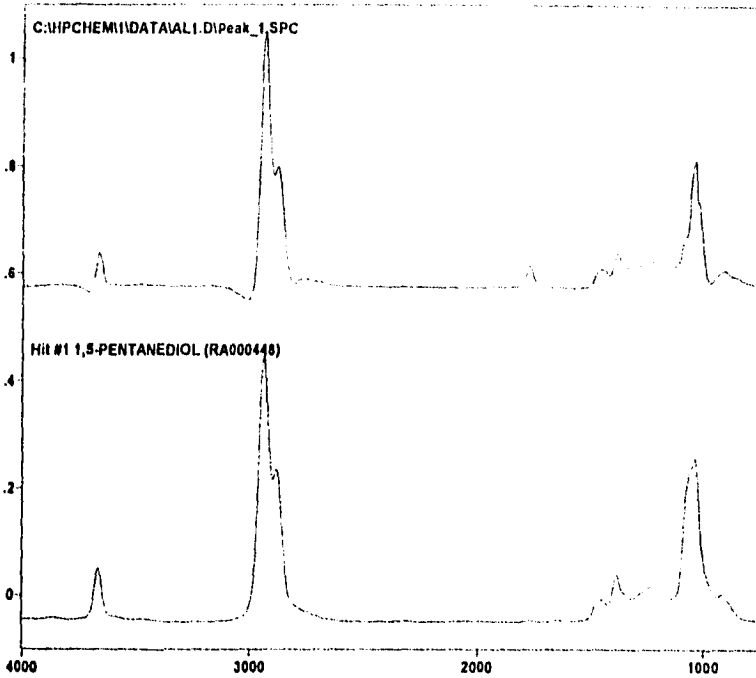
Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVALIB#958	.14398	1	ADIPIC ACID, DIPROPYL ESTER
EPA_REVALIB#574	.19935	2	ADIPIC ACID, DIETHYL ESTER
EPA_REVALIB#101	.19935	3	ADIPIC ACID, DIISOBUTYL ESTER
EPA_REVALIB#1624	.22772	4	SUCCINIC ACID, DIPENTYL ESTER
EPA_REVALIB#1856	.22772	5	SUCCINIC ACID, DIPROPYL ESTER



Search Method for C:\HPCHEM\DATA\AL1.D\Peak\_1.IDS  
 Sample Name = Peak\_1.SPC  
 Search Date = 9/08/95 9:48  
 Mask Used = None

Test Search = None  
 Peak Search = Forward  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



Hit List

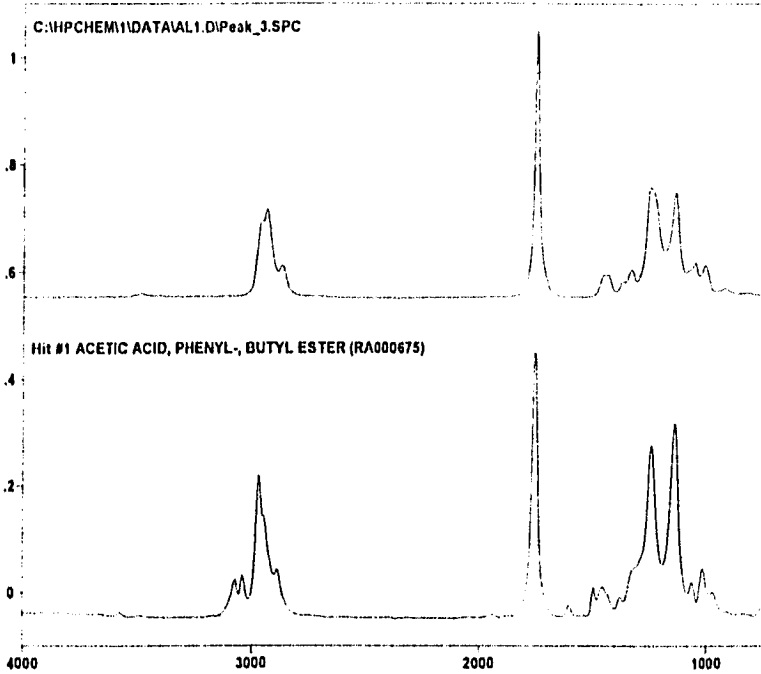
Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#448	.32812	1	1,5-PENTANEDIOL
EPA_REVA.LIB#332	.26917	2	1,5-PENTANEDIOL, 3-METHYL
EPA_REVA.LIB#82	.37158	3	HEXAMETHYLENE CHLOROHYDRIN
EPA_REVA.LIB#2005	.37875	4	5-HEXEN-1-OL
EPA_REVA.LIB#2492	.39497	5	HEPTANENITRILE, 7-HYDROXY

xxx

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\AL1.D\Peak\_3.IDS  
 Sample Name = Peak\_3.SPC  
 Search Date = 9/08/95 9:48  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = Forward  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



Hit List

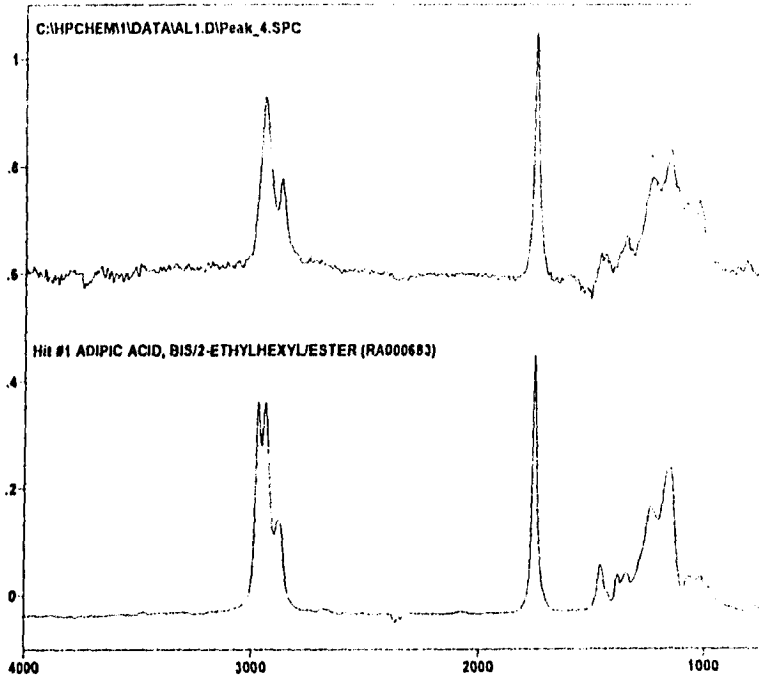
Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA.REVA.LIB#675	.32778	1	ACETIC ACID, PHENYL-, BUTYL ESTER
EPA.REVA.LIB#181	.3383	2	ADIPIC ACID, DIISOBUTYL ESTER
EPA.REVA.LIB#1133	.3451	3	ACETIC ACID, PHENYL-, ISOPENTYL ESTER
EPA.REVA.LIB#1699	.35839	4	AZELAIC ACID, DIISOBUTYL ESTER
EPA.REVA.LIB#2323	.36488	5	MALONIC ACID, ISOBUTYL-, DIETHYL ESTER

XXXI

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\1.D\Peak\_4.DS  
 Sample Name = Peak\_4.SPC  
 Search Date = 9/08/95 9:49  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = Forward  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



Hit List

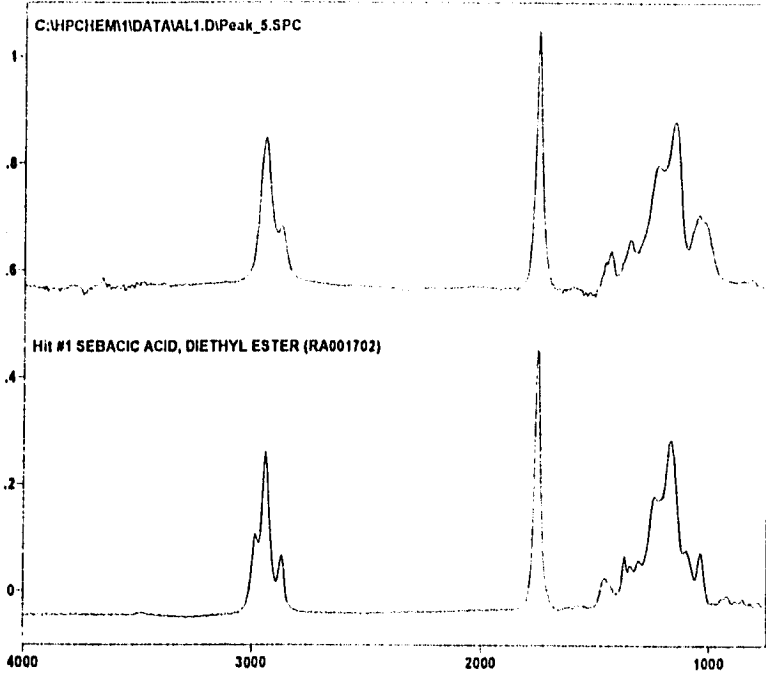
Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#683	.31327	1	ADIPIC ACID, BIS(2-ETHYLHEXYL)ESTER
EPA_REVA.LIB#1727	.4089	2	10-UNDECENOIC ACID, ETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1428	.41052	3	OCTANOIC ACID, ETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1975	.41212	4	CITRIC ACID, TRIPENTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#184	.42948	5	SEBACIC ACID, DIBUTYL ESTER

xxxxi

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\AL1.D\Peak\_5.IOS  
 Sample Name = Peak\_5.SPC  
 Search Date = 9/08/95 9:49  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = Forward  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None

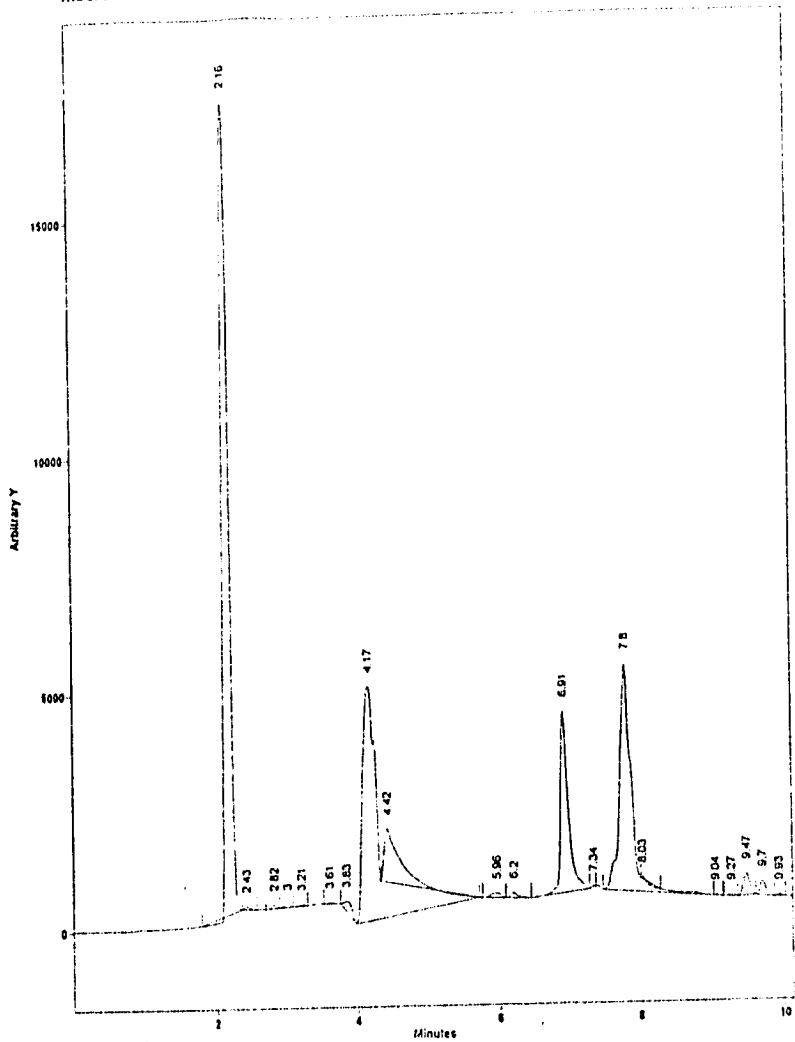


Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#1702	.21565	1	SEBACIC ACID, DIETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#183	.23621	2	SEBACIC ACID, DIMETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1699	.2427	3	AZELAIC ACID, DIBUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#184	.25518	4	SEBACIC ACID, DIBUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1316	.26412	6	CITRIC ACID, TRIPENTYL ESTER

XXXX

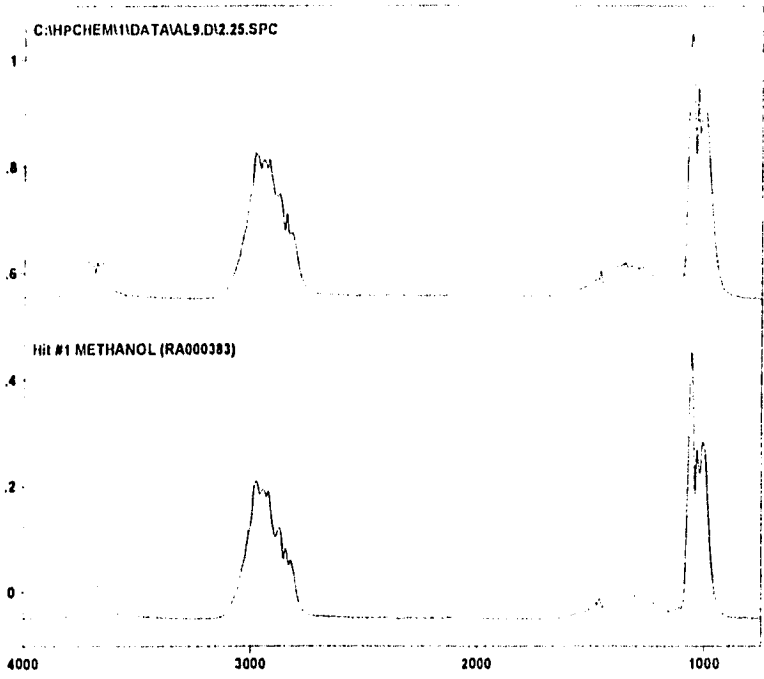


11111



Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\AL9.D\2.25.IDS  
 Sample Name = 2.25.SPC  
 Search Date = 28/11/95 9:28  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = Forward  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None

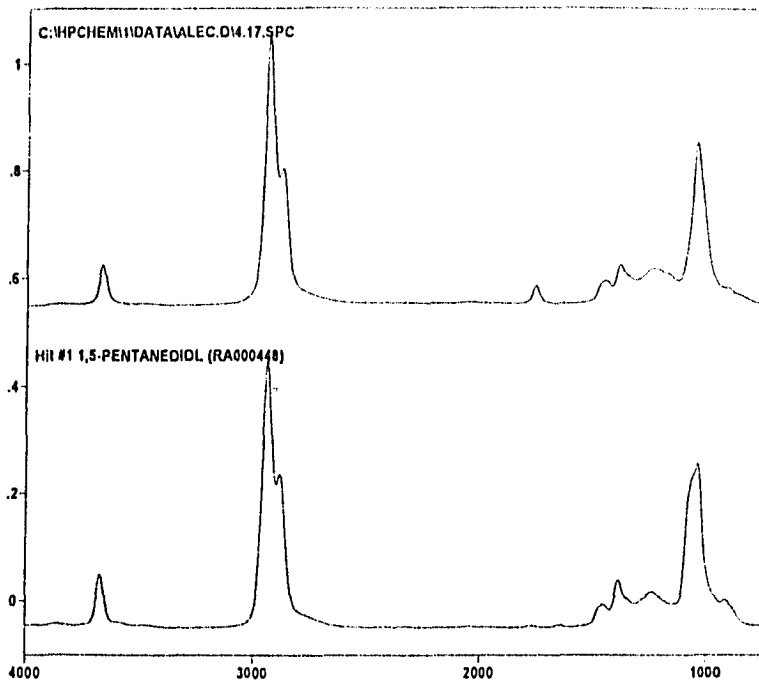


Hit List		Wavenumber (cm-1)	
Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#383	.1105	1	METHANOL
EPA_REVA.LIB#499	.45589	2	ETHYL ALCOHOL
EPA_REVA.LIB#1788	.49757	3	1,2-CYCLOBUTANEDIMETHANOL, TRANS
EPA_REVA.LIB#2795	.50215	4	ETHANOL, 2-MERCAPTO
EPA_REVA.LIB#1748	.50818	5	ETHANOL, 2,2PR-THIOI

XXV

Search Method for C:\IPCHEM\1\DATA\A\LEC.D\4.17.10S  
 Sample Name = 4.17.SPC  
 Search Date = 16/08/95 17:03  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = Forward  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#448	.12671	1	1,5-PENTANEDIOL
EPA_REVA.LIB#332	.19371	2	1,5-PENTANEDIOL, 3 METHYL
EPA_REVA.LIB#2005	.2571	3	5-HEXEN-1-OL
EPA_REVA.LIB#82	.28355	4	HEXAMETHYLENE CHLORDIHYDRIN
EPA_REVA.LIB#2492	.28977	5	HEPTANENTRILE, 7 HYDROXY

0001

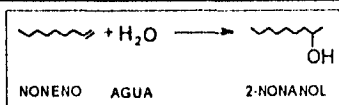
## APÉNDICE D

En este apéndice se muestran las tablas más significativas de la recopilación de datos de las reacciones de hidratación de octeno y de la reacción de hidrogenación del adipato de dimetilo, así como un concentrado general de las reacciones de hidrogenación realizadas.

Los datos recopilados en las reacciones fueron los siguientes:

- Tiempo de lectura cada 10 minutos.
- Hora en la que se llevó a cabo la reacción.
- Temperatura de reacción.
- Presión de la reacción.
- Lectura tanto de la parrilla y reostato para control de calentamiento.

Las tablas se presentan primero para la hidratación, para la hidrogenación y el concentrado de reacción.



U.N.A.M.

INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

LABORATORIO DE POLIMEROS

REACCION DE HIDRATACION

REACCION 9

ELABORO: AEEMR

FECHA: 29/08/95

CANTIDAD DE NONENO

80 g

CANTIDAD DE AGUA

50 g

ml

CANTIDAD DE CAT.:

1 g

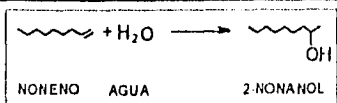
ml

ALCOHOL PRODUCIDO:

g

ml

TIEMPO	TEMPERATURA	PRESION	PARRI/REOST
240	220	70	0/30
250	210	70	0/30
260	205	60	0/60
270	190	60	2/70
280	190	60	2/70
290	190	60	4/70
300	200	60	4/60
310	215	60	4/30
320	215	60	4/30
330	210	60	4/30
340	209	60	4/30
350	195	60	4/30
360	195	60	4/30
370	194	60	4/70
380	196	60	4/70
390	204	60	4/60
400	207	60	4/60
410	210	60	4/50
420	209	60	4/30
430	205	60	4/30
440	198	60	4/30
450	197	60	4/50
460	195	60	4/60
470	196	60	4/60



U.N.A.M.

INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

LABORATORIO DE POLIMEROS

REACCION DE HIDRATACION

REACCION 9

ELABORO: AEM

FECHA: 29/08/95

CANTIDAD DE NONENO

80 g

CANTIDAD DE AGUA

50 g ml

CANTIDAD DE CAT.:

1 g ml

ALCOHOL PRODUCIDO:

g ml

TIEMPO	TEMPERATURA	PRESION	PARRI/REOST
0	197	80	4/85
10	208	80	4/80
20	206	80	4/60
30	204	80	4/65
40	201	80	4/70
50	200	80	4/75
60	198	80	4/80
70	199	80	4/80
80	200	80	4/80
90	199	80	4/80
100	205	80	4/70
110	205	80	4/70
120	206	80	4/70
130	205	80	4/68
140	202	80	4/65
150	202	80	4/70
160	198	80	4/70
170	192	80	4/70
180	190	60	4/80
190	190	40	4/90
200	187	40	4/90
210	188	40	4/90
220	220	70	2/60
230	225	70	2/60

	<b>U.N.A.M.</b>	
	INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)	
	LABORATORIO DE POLIMEROS	
	REACCION DE HIDROGENACION	
ELABORO: AEMR-MMO		FECHA: 15/08/95

**REACCION 14**

CANTIDAD DE DIESTER	60.2	g		
CANTIDAD DE HIDROG.		g	0	ml
CANTIDAD DE CAT.:	(Cu 1950P)	5.0	g	ml
ALCOHOL PRODUCIDO:	0	g	0	ml

TIEMPO	TEMPERATURA	PRESION	PARRI/REOST
0	212	100	5/80
10	238	93	5/80
20	254	85	5/80
30	258	75	5/80
40	252	75	5/80
50	253	95	5/80
60	248	80	5/75
70	248	80	5/75
80	240	75	5/75
90	243	70	5/75
100	248	65	5/78
110	248	63	5/78
120	256	60	5/75
130	252	95	5/70
140	248	90	5/70
150	246	80	5/70
180	246	74	5/80
180	248	70	5/80
190	254	65	5/80
210	252	87	5/78
230	248	75	5/72
240	248	67	5/72
250	246	65	5/72
270	252	61	5/72

	<b>U.N.A.M.</b> FACULTAD QUIMICA DEPTO. DE INGENIERIA QUIMICA REACCION DE HIDROGENACION ELABORO: AEMR-MMO      FECHA: 15 / 08 / 95
--	--

REACCION 14

CANTIDAD DE DIESTER	60.2	g			
CANTIDAD DE HIDROG.		g	0	ml	
CANTIDAD DE CAT.:	(CuCrO <sub>3</sub> , 1950P)	5.0	g	0	ml
ALCOHOL PRODUCIDO:	0	g	0	ml	

	TIEMPO	TEMPERATURA	PRESION	PARRI/REOST
	280	250	92	5/72
	300	250	85	5/72
	310	250	77	5/72
	320	248	76	5/74
	330	249	74	5/74
	340	250	75	5/74
	350	250	70	5/75
	360	250	69	5/80
	370	250	100	5/74
	390	248	97	5/78
	400	247	95	5/78
	410	246	95	5/78
	420	246	93	5/78
	430	250	93	5/78
	440	250	93	5/78
	450	246	90	5/78
	460	248	90	5/78
	470	250	90	5/78
	480	250	90	5/78
	490	250	90	5/78

CONCENTRADO DE TEMPERATURAS DE REACCION

TIEMPO	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
0	220	220	248	260	190	250	120	240	250	190	212	120
10	239	240	254	260	220	258	240	260	260	238	238	196
20	246	242	254	264	252	259	250	261	260	252	254	200
30	250	248	260	262	260	261	260	264	260	251	258	180
40	256	259	260	260	260	-	261	264	260	250	252	208
50	260	259	260	260	260	264	260	264	260	250	253	228
60	260	259	261	260	262	264	258	261	264	248	248	222
70	260	259	260	261	261	264		261	268	248	248	220
80	260	259	261	262	260	264	262	260	265	250	240	218
90	260	259	262	263	260	262	262	260	262	250	243	218
100	260	259	264	264	260	260	261	261	260	252	248	220
110	260	261	263	264	260	258	260	261	260	254	248	221
120	259	262	261	260	260	258	260	261	260	256	256	221
130	259	258	258	259	280	262	260	261	258	250	252	222
140	259	258	259	257	280	264	256	260	258	245	248	222
150	259	257	259	259	260	262	260	260	258	246	246	220
160	260	259	260	260	260	260	264	259	260	250	246	220
170	260	261	261	260	260	258	261	260	264	242	248	218
180	261	261	263	262	260	252		260	260	242	254	222
190	261	261	262	262	260	256		260	260	246	252	220
200	261	261	262	263	260	260		262	258	256	248	220
210	261	262	262	260	260	260	254	260	256	240	248	
220	261	261	261	258	260	260	256	260	260	242	248	
230	261	261	261	258	260	260	259	258	260	252	252	
240	261	261	260	260	260	260	260				250	
250	261	261	280	260	190	259	260				250	
260	261	258	280	262	216	259	261				250	
270	261	258	260	262	230	260	261				248	
280	261	260	261	260	240	261	261				249	
290	261	259	261	260	248	261	260				250	
300	261	265	261	260	266	261	259				250	
310	261	265	261	260	270	261	259				250	
320	261	230	261	260	270	261	260				250	
330	261	256	256	261	270	262	260				248	
340	261	256	260	262	268	262	262				247	
350	263	250	264	260	268	261	261				246	
360	263	254	262	260	270	260	260				246	
370	261	258	260	260	276	260	260				250	
380	258	259	260	260	280	257	260				250	

111



390	259	260	260	260	281	258	260				246	
400	259	260	261	260	280	260	263				248	
410	259	260	261	260	279	260					250	
420	258	258	262	260	278	200	262				250	
430	259	256	262	260	278	204	220				250	
440	260	256	260	260	280	238	240					
450	260.5	256	260	260	280	258	248					
460	260.5	264	259	260	283	259	254					
470	261	262	260	260	281	260	260					
480	260.5	262			278	261	260					
490	260.5	262			276	268	258					
500	261	264			278	268	252					
510	224	262			280	261	259					
520	249	260			286	260	259					
530	260	259			284	261	259					
540	262	260				260	259					
550	263	260					259					
560	262	262				265	263					
570	261	262				266	263					
580	260	262				261	261					
590	260	261				260	260					
600	260	260				260	256					
610	260	260				260	256					
620	260	262				260	258					
630	260					260	260					
640	260					260	260					
650	262					260						
660	262					260						
670	260					262						
680	260					262						
690	260					262						
700	260					262						
710	260					262						
720	260					262						
730	260					260						
740	260					260						
750						256						
760						260						
770						260						



11X

274	238	260	254	232	251	248	246	250	250	250	248
274	239	262	252	226	251	251	248	250	250	250	249
266	240	264	250	224	252	252	248	250	250	250	250
268	234	240	248	218	232	255	250	250	250	260	250
276	232	246	250	226	248		252	250		268	250
268	230	244	252	235	250		252	250		258	250
268	228	244	254	236	250		254	250		258	248
268	232	242	252	235	254		254	250		260	246
270	236	242	252	235	254		254	254		260	248
	238	242	252		250		254	240		258	248
	238	242	252		250		254	238		256	
	238	238	252		250		252	244		256	
	238	240	251		249		254	250		256	
	234	240	251		250		256	252		254	
	234	244	251		249			252		252	
	238	250	251		250			254		252	
	238	250	251		250			256		250	
	238	250	251		251			254		248	
					251			252		248	
					252			248		247	
					253			246		246	
					254			246		245	
					252			254			
					253			254			
					254			250			
					252			250			
					252			244			
					250			244			
					250			248			
					250			252			
								252			
								250			
								252			
								252			
								252			
								252			
								252			
								255			
								260			