



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE
REACCIÓN DE LA HIDROGENACIÓN DEL
TEREFTALATO DE DIOCTILO (DOTP)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

CÉSAR LEÓN FELIPE RAMÍREZ BARAJAS



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: MARTHA EUGENIA ALBORES VELASCO

VOCAL: Profesor: MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

SECRETARIO: Profesor: AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

1er. SUPLENTE: Profesor: MARTHA AGUILAR MARTÍNEZ

2° SUPLENTE: Profesor: NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 212 EDIFICIO E
FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA, MEXICO D.F.

ASESOR DEL TEMA: DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

SUPERVISOR TÉCNICO: DR. NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO

SUSTENTANTE: CÉSAR LEÓN FELIPE RAMÍREZ BARAJAS

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, por brindarme lo más valioso que se le puede dar a un ser humano: conocimiento.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, por la beca que me otorgó durante mi servicio social.

Al Departamento de Superación Académica de la facultad de Química, por aceptarme como parte del Sub-Programa 127.

Al Dr. M. Javier Cruz Gómez, por abrirme las puertas del laboratorio 212, donde aprendí muchísimo durante mi estancia en éste; asimismo, por sus, aportaciones y sugerencias durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Néstor Noé López Castillo, por su apoyo, confianza y orientación a lo largo de los últimos dos años, por compartirme su conocimiento y experiencia, pero más importante, por su amistad, para mi invaluable.

A la Dra. Aida Gutiérrez y a la Dra. Martha Albores, por sus valiosas sugerencias y aportaciones a este trabajo.

A Luis Arturo Torres, por su ayuda en la revisión bibliográfica, proporcionándome algunos artículos.

A mis compañeros de la Facultad, por su apoyo a lo largo de la carrera, sin el cual, hubiese sido mucho más difícil concluir este viaje. En especial a Hirata y Víctor, quienes hicieron de los últimos semestres los mejores que pasé en la carrera.

DEDICATORIA

Para mis padres, son mi ejemplo a seguir, es por ambos que soy quien soy; sin su apoyo, comprensión y cariño nada de esto hubiera sido posible.

Para mis hermanas, a quienes quiero con todo mi ser.

Para mi hermano, quien, sin que lo sepa, motiva cada uno de mis pasos.

Para Brenda, la mujer a la que amo, mi consentida, con quien he pasado los momentos más felices de mi vida.

Para mis abuelos Felipe y Elena, por haberme querido tanto.

Para toda la familia Ramírez, desde Debo hasta Gus, por enseñarme lo esencial que es la unidad familiar,

Para mi tía Reyna y mi abuelo Luis, porque valen más las ganas de vivir que unos cuantos años.

Para mi tía Elena, por su eterna alegría y su infinita determinación para salir adelante.

Para mis amigos de la prepa, Isra y Carlos, porque a lo largo de más de 6 años han demostrado ser leales, sinceros e incondicionales.

ÍNDICE

	PAG
ÍNDICE	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	v
INDICE DE GRÁFICOS	vii
ABREVIATURAS	viii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 OBJETIVOS	4
1.2.1 OBJETIVO GENERAL	4
1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES	4
1.3 HIPÓTESIS	5
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 REACCIONES DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN	6
2.1.1 REDUCCIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS	7
2.1.2 REDUCCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS	12
2.1.3 HIDROGENACIÓN DE DERIVADOS FTÁLICOS	16
2.2 POLÍMEROS	17
2.2.1 PLÁSTICOS	18
2.2.3 POLI(CLORURO DE VINILO) (PVC)	19
2.2.3.1 ANTECEDENTES	20
2.2.3.2 PRODUCCIÓN	20
2.1.3.3 APLICACIONES	22
2.3 ADITIVOS PARA POLÍMEROS	24
2.3.1 PLASTIFICANTES	25
2.3.1.1 PLASTIFICACIÓN	26
2.3.1.2 FTALATOS	27
2.3.1.3 PROBLEMAS DE SALUD RELACIONADOS AL USO DE FTALATOS	29
2.3.1.4 VENTAJAS DE LOS PLASTIFICANTES ALIFÁTICOS SOBRE LOS PLASTIFICANTES AROMÁTICOS	32

2.4 TEREFTALATO DE DIOCTILO (DOTP)	32
2.5 HIDRÓGENO	33
2.5.1 REACTIVIDAD	33
2.5.2 USOS	35
2.5.3 PRECAUCIONES	35
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	37
3.1 SISTEMA DE CARGA DE HIDRÓGENO AL REACTOR	38
3.1.1 DISEÑO DEL ARREGLO DEL SISTEMA DE CARGA DE HIDRÓGENO	38
3.1.2 GUÍA DE OPERACIÓN DEL SISTEMA DE CARGA DE HIDRÓGENO AL REACTOR	40
3.2 METODOLOGÍA DE LA HIDROGENACIÓN DEL TEREFTALATO DE DIOCTILO (DOTP)	43
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
3.3.1 IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DOTP	46
3.3.2 CUANTIFICACIÓN DEL DOTP REACCIONADO	50
3.3.3 RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN	51
3.3.4 RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DE LA MASA DEL CATALIZADOR	60
3.3.5 RESULTADOS DEL AUMENTO EN LA PRESIÓN DE CARGA DE HIDRÓGENO AL REACTOR	65
3.3.6 MAXIMIZACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE DOTP	68
3.4.6 ANÁLISIS DE OTRAS VARIABLES EN LA HIDROGENACIÓN DEL DOTP	74
4. CONCLUSIONES	84
5. BIBLIOGRAFÍA	88
APÉNDICE A MEMORIA DE CÁLCULO PARA GASES REALES	A1
APÉNDICE B CONDICIONES DE REACCIÓN Y RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS	B1
APÉNDICE C COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LAS REACCIONES	C1
APÉNDICE D CROMATOGRAMAS	D1

ÍNDICE DE FIGURAS

	PAG
Figura 2.1. Reducción de un compuesto carbonílico conjugado a alcohol saturado.	9
Figura 2.2. Reducción de compuestos carbonílicos con NaBH ₄ .	10
Figura 2.3. Reducción catalítica de compuestos carbonílicos.	11
Figura 2.4. Reducción de ciclohexanona a ciclohexanol con sodio metálico.	11
Figura 2.5. Hidrogenación catalítica de algunos compuestos aromáticos.	13
Figura 2.6. Hidrogenación catalítica del naftaleno y antraceno.	14
Figura 2.7. Hidrogenación de compuestos aromáticos con grupo carbonilo utilizando K ₅ PPdW ₁₁ O ₃₉ /C al 10% como catalizador.	15
Figura 2.8. Reducción de benceno con litio metálico.	15
Figura 2.9. Hidrogenación del ftalato de dimetilo (DMT) con un catalizador de Ru/C al 0.5%.	16
Figura 2.10. Poli(cloruro de vinilo).	20
Figura 2.11. Polimerización del cloruro de vinilo.	21
Figura 2.12. Estructura química de los ftalatos.	28
Figura 2.13. Tereftalato de dioctilo.	32
Figura 3.1. Sistema de carga de hidrógeno al reactor.	39
Figura 3.2. Reactor Parr utilizado para la hidrogenación del tereftalato de dioctilo (DOTP).	44
Figura 3.3. Cromatograma del DOTP puro.	47
Figura 3.4. Espectro de masas del DOTP puro.	48
Figura 3.5. Análisis de las señales en el espectro de masas del DOTP puro.	49
Figura 3.6. Espectro infrarrojo del DOTP puro.	49
Figura 3.7. Cromatograma del producto de la reacción 2.	55

Figura 3.8. Espectro de masas del primer producto.	56
Figura 3.9. Espectro de masas del segundo producto	57
Figura 3.10. Espectro de masas del tercer producto.	59
Figura 3.11. Cromatograma del producto de la reacción 9.	67
Figura 3.12. Cromatograma del producto de la reacción 11.	72
Figura 3.13. Espectro infrarrojo de los isómeros del 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo.	73

ÍNDICE DE TABLAS

	PAG
Tabla 2.1. Compuestos que involucran al grupo carbonilo.	7
Tabla 2.2. Tipos de compuestos carbonílicos reductibles con LiAlH_4 .	8
Tabla 2.3. Selectividad de los hidruros metálicos para la reducción de diferentes compuestos carbonílicos.	10
Tabla 2.4. Usos de los plásticos denominados como commodities.	19
Tabla 2.5. Consumo por tipo de aditivo para polímeros en EUA en 2002.	25
Tabla 2.6. Propiedades del DOTP comercial.	33
Tabla 2.7. Propiedades físicas del hidrógeno.	34
Tabla 3.1. Variación de la temperatura y presión durante la reacción 1.	52
Tabla 3.2. Características bajo las cuales se realizaron las reacciones 1, 2 y 3.	53
Tabla 3.3. Resultados de los cálculos realizados para las reacciones 1, 2 y 3.	54
Tabla 3.4. Comparación de las conversiones obtenidas para las reacciones 1, 2 y 3.	56
Tabla 3.5. Características bajo las cuales se realizó la reacción 4.	61
Tabla 3.6. Características bajo las cuales se realizaron las reacciones 5, 6 y 8.	63
Tabla 3.7. Resultados de los cálculos realizados para las reacciones 4, 5, 6 y 8.	63
Tabla 3.8. Comparación de las conversiones obtenidas para las reacciones 4, 5, 6 y 8.	64
Tabla 3.9. Características bajo las cuales se llevó a cabo la reacción 9.	66
Tabla 3.10. Resultados de los cálculos realizados para la reacción 9.	66
Tabla 3.11. Comparación de las conversiones obtenidas para la reacción 9.	67
Tabla 3.12. Características bajo las cuales se realizaron las reacciones 10 y	69

11.

Tabla 3.13. Resultados de los cálculos realizados para las reacciones 10 y 11.	72
Tabla 3.14. Características bajo las cuales se realizaron las reacciones 7 y 12.	75
Tabla 3.15. Resultados de los cálculos realizados para las reacciones 7 y 12, y comparación con los resultados obtenidos para las reacciones 4 y 9.	75
Tabla 3.16. Resultados de los cálculos realizados para la reacción 13, y comparación con los resultados obtenidos para la reacción 9.	77
Tabla 3.17. Resultados de los cálculos realizados para la reacción 14, y comparación con los resultados obtenidos para la reacción 9.	79
Tabla 3.18. Resultados obtenidos del tiempo y temperatura de inicio de la hidrogenación de DOTP para todas las reacciones.	83

ÍNDICE DE GRÁFICOS

	PAG
Gráfico 3.1. Curva de calibración del DOTP.	51
Gráfico 3.2. Variación de la conversión de DOTP con respecto a la masa de catalizador.	65
Gráfico 3.3. Variación de la presión con respecto al tiempo de reacción (Reacción 9).	69
Gráfico 3.4. Variación de la presión con respecto al tiempo de reacción (Reacción 10).	70
Gráfico 3.5. Variación de la presión con respecto al tiempo de reacción (Reacción 11. Segunda carga).	70
Gráfico 3.6. Variación de la presión con respecto al tiempo de reacción (Reacción 14).	78
Gráfico 3.7. Variación de la presión con el tiempo de reacción para la reacción 9.	80
Gráfico 3.8. Comparación de la presión observada durante la reacción 9 y la presión calculada si no hubiera reacción.	82

ABREVIATURAS

DOTP	Tereftalato de dioctilo
DEHP	Ftalato de <i>bis</i> -2-etilhexilo
DINP	Ftalato de isononilo
PVC	Poli(cloruro de vinilo)
H ₂	Hidrógeno
LiAlH ₄	Hidruro de litio y aluminio
NaBH ₄	Borohidruro de sodio
Na	Sodio
Li	Litio
Ru	Rutenio
Pt	Platino
Pd	Paladio
IR	Infrarrojo
°C	Grados Centígrados, unidad de temperatura
K	Kelvin, unidad de temperatura absoluta
h	Horas, unidad de tiempo
T _g	Temperatura de transición vítrea
HCl	Ácido clorhídrico
ppm	Partes por millón, unidad de concentración
mL	Mililitro, unidad de volumen
L	Litro, unidad de volumen
m ³	Metro cúbico, unidad de volumen
g	Gramo, unidad de masa

cp	Centipoise, unidad de viscosidad
psig	Libra/pulgada ² , unidad de presión sistema inglés
Pa	Pascal, unidad de presión
atm	Atmósfera, unidad de presión
KJ	Kilojoule, unidad de energía
W	Watt, unidad de potencia
min	Minutos, unidad de tiempo

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

Gran parte del desarrollo tecnológico alcanzado por el ser humano durante el último siglo se debe al descubrimiento, a la masificación de la producción y a la infinidad de aplicaciones de los polímeros sintéticos. En la actualidad resulta casi imposible imaginarse un mundo sin polímeros; existe un número enorme de productos de uso cotidiano que los involucran, tales como materiales para construcción, recipientes para almacenamiento, ropa y calzado, utensilios de cocina, artículos electrónicos, muebles y botellas, solo por nombrar algunos.

Una parte muy importante en el desarrollo de la industria de los polímeros han sido los aditivos que éstos requieren. Todos los polímeros que son comerciales tienen aditivos, los cuales son necesarios para obtener un material que sea susceptible de ser utilizado finalmente. La cantidad que existe de opciones disponibles de estos aditivos es impresionante, dependiendo del uso final que se le vaya a dar al polímero; una de estas opciones son los plastificantes, utilizados principalmente para facilitar el procesamiento del polímero con el cual son mezclados, así como para mejorar su flexibilidad una vez terminado.

Los plastificantes han sido utilizados por el hombre a lo largo de toda su historia, los primeros ejemplos del uso de los plastificantes se remontan a las civilizaciones más antiguas. Las primeras evidencias de civilización que existen son principalmente figuras de barro. Algunas figuras encontradas tienen incluso más de 20,000 años de antigüedad; para poder moldear el barro se utilizaba agua, por lo que sin saberlo, las primeras civilizaciones ya empleaban un plastificante. Por otra parte, los egipcios utilizaban una mezcla de aceite de cedro, cera, natrón y goma natural para preservar la piel durante el proceso de momificación, ya que durante el proceso, es necesario secar el cuerpo a momificar, lo que hacía que la piel se volviera muy frágil y como consecuencia, se partiera.

Muchos ejemplos como éstos pueden ser encontrados a lo largo de la historia, todos ellos surgiendo por la necesidad de suavizar o procesar más fácilmente un material. Sin embargo, todos estos desarrollos fueron aislados y no se llevó un registro de la información y mucho menos un intercambio de ésta.

En la era moderna, el uso de los plastificantes comenzó a mediados de 1860, cuando se añadió aceite de ricino a la nitrocelulosa. Aún cuando los plastificantes naturales como el agua, el alcanfor, algunos aceites, resinas naturales y otros han sido utilizados desde hace siglos, no fue sino hasta el inicio del siglo XX que se empezaron a emplear materiales sintéticos para plastificar resinas y polímeros.

El principal motivo del uso de los plastificantes sintéticos fue el descubrimiento del poli(cloruro de vinilo), (PVC), el cual, por si solo, es un material bastante rígido. La masificación de la producción del PVC se debe a que éste se logró plastificar, dando como resultado un material flexible y mucho más fácil de procesar, pudiéndosele dar de esta forma una infinidad de aplicaciones comerciales. A finales de la década de los 30, se introdujeron al mercado los plastificantes ftálicos, los cuales son ésteres derivados del ácido ftálico, debido a que éstos tienen una menor toxicidad en relación a los plastificantes utilizados en un principio. En la actualidad, los dos plastificantes sintéticos más producidos a nivel mundial son el ftalato de di-2-etilhexilo (DEHP) y el ftalato de di-isononilo (DINP), ambos utilizados principalmente para productos de PVC.

En el mercado actual, el PVC es ampliamente utilizado, tanto en medicina y en productos alimenticios, como en la construcción civil, empaques, calzados, juguetes y artículos para niños, cables y alambres, recubrimientos y en la industria automotriz, así como en otros sectores. Los plastificantes ftálicos han sido utilizados durante muchos años y tienen una historia de ser seguros, sin embargo el uso de los ftalatos en empaques y recipientes para comida y medicinas ha sido causa de gran preocupación en los últimos años, ya que los ftalatos migran desde los empaques hacia la comida o medicinas. Además, existe preocupación sobre los efectos que pueden tener otras formas de exposición a estos compuestos, como la inhalación o el contacto con la piel.

Dado su uso generalizado en varias aplicaciones, los ftalatos han sido sujetos a un examen minucioso en materia de salud y seguridad. Aún es poco claro cuál es el peligro que estas sustancias representan para la salud humana, sin embargo, se han estado llevando a cabo estudios desde hace algunos años en otras especies, mostrando que algunos ésteres del ácido ftálico son tóxicos, afectando el sistema reproductivo y el sistema endócrino de los animales sometidos a prueba.

Las acusaciones que diferentes organizaciones ambientales y de salud han hecho en contra de los plastificantes ftálicos, y su subsecuente difusión por los medios, ha ocasionado que algunos gobiernos, principalmente en Europa, tomen acciones para regular la producción y el uso de dichos plastificantes. Los plastificantes ftálicos representan aproximadamente el 93% de los plastificantes utilizados para el PVC; ya que el PVC se ha mostrado como un producto indispensable, ha tomado gran interés el desarrollo de nuevas ideas para modificar la estructura química de los ftalatos, de tal forma que se mantengan sus propiedades plastificantes y se evite tener cualquier tipo de efecto nocivo para la salud humana y para el medio ambiente.

El presente trabajo es una propuesta en la cual se planea modificar la parte aromática en la estructura de los plastificantes ftálicos, transformándolos en plastificantes alifáticos, mediante un proceso de hidrogenación catalítica, y determinar las condiciones de operación a las cuales se puede llevar a cabo la reacción, sentando así las bases para la posible industrialización del proceso con el fin de solucionar un problema de interés general.

En este trabajo de investigación se presenta, en primer lugar, toda la información y conocimientos que se tienen para poder desarrollarlo adecuadamente. Todo ello se presenta en el segundo capítulo, el cual ayudará a determinar la ruta de la investigación y la interpretación de los resultados que de ella se obtengan.

Posteriormente, en el tercer capítulo, se presenta el desarrollo experimental. Éste se refiere a la metodología empleada para poder lograr los objetivos. Además, se presentan los resultados alcanzados durante el desarrollo de la investigación y la interpretación y el análisis de ellos.

Finalmente, en el cuarto capítulo, se presentan las conclusiones de este trabajo, así como las sugerencias y recomendaciones para los trabajos futuros relacionados.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

- Llevar a cabo la hidrogenación selectiva del anillo aromático en la estructura del tereftalato de dioctilo (DOTP), así como determinar las condiciones de reacción más adecuadas que permitan obtener la mayor conversión de DOTP a 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo.

1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Llevar a cabo una revisión bibliográfica exhaustiva para encontrar los métodos que permitan lograr la hidrogenación selectiva del anillo aromático de los plastificantes ftálicos. Así como hacer un estudio de la problemática actual entorno a éstos.
- Diseñar el arreglo del sistema en el cual se llevará a cabo la reacción de hidrogenación, así como desarrollar el procedimiento de operación de dicho sistema, con el fin de minimizar los riesgos que la experimentación presente.
- Determinar las condiciones más adecuadas de operación del sistema de reacción, que permitan obtener la mayor conversión de tereftalato de dioctilo (DOTP) a 1,4-ciclohexandicarboxilato de dioctilo.
- Caracterizar los productos obtenidos como resultado de la reacción y analizar la posibilidad de que el proceso sea llevado a nivel industrial.

1.3 HIPÓTESIS

Si se logran determinar las condiciones de temperatura, presión y cantidad de catalizador que permitan llevar a cabo la hidrogenación selectiva del tereftalato de dioctilo (DOTP) a 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo, mediante un proceso de hidrogenación catalítica utilizando como catalizador rutenio soportado en carbón, con una conversión alta (mayor al 80%), se estarán sentando las bases para la industrialización de un proceso que se mostraría como una alternativa para solucionar el problema actual entorno a los plastificantes ftálicos.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta la información relacionada con el trabajo de investigación, para que de esta forma, se pueda describir, explicar y predecir el comportamiento de los fenómenos contenidos dentro de este trabajo, estableciendo los parámetros que permitan llegar a resultados más satisfactorios y de una aplicación más amplia.

Esta sección trata de ser lo más breve y sencilla posible, cubriendo la mayor parte de los aspectos relacionados con la investigación, sin que en el proceso se sacrifique profundidad y contenido valioso de la información.

El contenido del marco teórico está compuesto, en primer lugar, por los aspectos relacionados con las reacciones de reducción, tanto de los compuestos carbonílicos como de los compuestos aromáticos, para poder seleccionar la técnica adecuada para la hidrogenación del tereftalato de dioctilo (DOTP). Posteriormente se presenta la información acerca de los polímeros y de los aditivos que a éstos se les agregan, así como de la problemática actual con respecto a los plastificantes ftálicos. Enseguida se muestra una breve información sobre el DOTP y el hidrógeno, haciendo énfasis en la seguridad y el manejo de éste último.

2.1. REACCIONES DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

Los términos de oxidación y reducción son utilizados para describir un gran número de reacciones, sin embargo, estos términos resultan, en ocasiones, difíciles de definir con precisión en el contexto de la química orgánica. Las definiciones inorgánicas tradicionales llevan consigo cambios en la valencia de un elemento o una pérdida o ganancia de electrones de una especie, situación que no es aplicable para todas las reacciones orgánicas.

Una definición útil de oxidación para compuestos orgánicos es la ganancia de

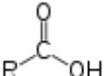
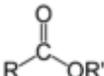
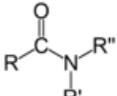
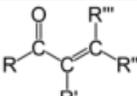
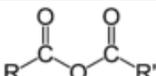
oxígeno o la pérdida de hidrógeno; inversamente, la reducción de un compuesto orgánico es la pérdida de oxígeno o la ganancia de hidrógeno. De esta forma, las reacciones de hidrogenación, es decir, la adición de hidrógeno a una molécula, son reducciones.

Visto desde otra perspectiva, en la hidrogenación de un compuesto orgánico, el hidrógeno molecular se oxida para pasar de un estado de oxidación 0 a un estado de oxidación +1 una vez que éste se ha adicionado a la molécula orgánica, reduciéndola de esta forma.

2.1.1. REDUCCIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS

El grupo carbonilo es un grupo funcional que consiste en un átomo de carbono con un doble enlace a un átomo de oxígeno. Es característico de compuestos como aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas entre otros, como se puede ver en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Compuestos que involucran al grupo carbonilo

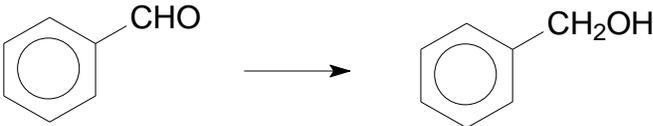
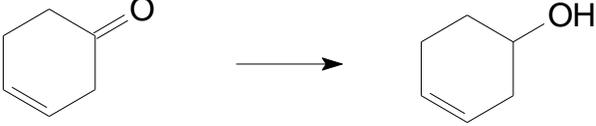
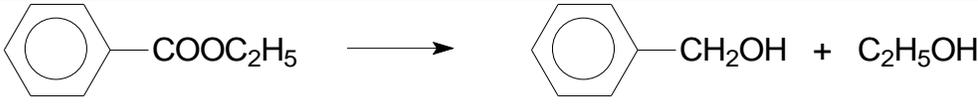
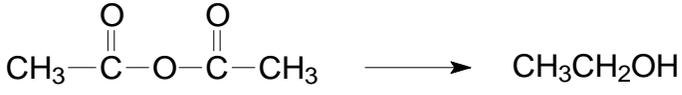
COMPUESTO	ESTRUCTURA
Aldehído	
Cetona	
Ácido carboxílico	
Éster	
Amida	
Enona	
Anhídrido	

A continuación se muestran algunas vías por las cuáles se pueden reducir ciertos compuestos carbonílicos.

- Reducción con hidruro de litio y aluminio

El hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4) es el reactivo más ampliamente utilizado a escala laboratorio para transformar compuestos carbonílicos en alcoholes, éste puede reducir incluso ácidos carboxílicos a sus correspondientes alcoholes primarios. La tabla 2.2 muestra los compuestos carbonílicos que pueden ser reducidos por acción del hidruro de litio y aluminio.

Tabla 2.2. Tipos de compuestos carbonílicos reductibles con LiAlH_4

Compuesto carbonílico	Reacción
Aldehído	 <chem>c1ccccc1C=O >> c1ccccc1CO</chem>
Cetona	 <chem>C1CCC(CC1)C=O >> C1CCC(CC1)O</chem>
Ácido carboxílico	 <chem>CCC(=O)O >> CCCO</chem>
Éster	 <chem>c1ccccc1C(=O)OCC >> c1ccccc1CO + CCO</chem>
Anhídrido	 <chem>CC(=O)OC(=O)C >> CCO</chem>

Generalmente, la reacción se efectúa a temperatura ambiente, o incluso a temperaturas menores, en un disolvente etéreo. Se utiliza un disolvente etéreo ya que el hidruro de litio y aluminio reacciona con los alcoholes y el agua, liberando hidrógeno. El reactivo es bastante selectivo y generalmente no reacciona con los grupos no carbonílicos

presentes en la molécula a reducir, sin embargo, un compuesto carbonílico conjugado suele ser transformado en el alcohol saturado en vez del alcohol alílico correspondiente (Figura 2.1). Este tipo de reducciones indeseables se evitan llevando a cabo la reacción a menor temperatura.

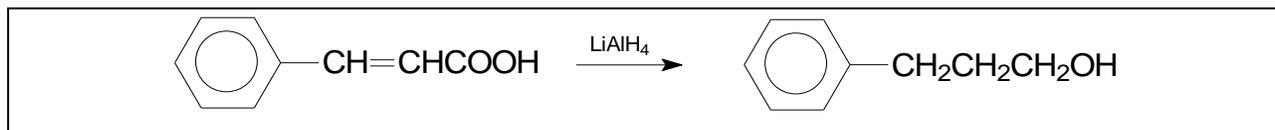


Figura 2.1. Reducción de un compuesto carbonílico conjugado a alcohol saturado

- Reducción con otros hidruros

Aunque el hidruro de litio y aluminio es un reactivo sumamente útil, éste presenta ciertos inconvenientes en su utilización, debido principalmente a su reactividad. Además, este hidruro reacciona con toda clase de compuestos carbonílicos, haciéndolo un reactivo poco selectivo, por ejemplo, frente a aldehídos y cetonas.

Se puede utilizar una amplia gama de hidruros metálicos, que cubren una gran escala de reactividad y especificidad. Entre estos hidruros se encuentra el borohidruro de sodio (NaBH_4), que a diferencia del hidruro de litio y aluminio, no reacciona de forma inmediata con el agua o alcoholes, por lo que pueden realizarse reducciones en estos solventes. Asimismo, este hidruro resulta muy apto para las reducciones de aldehídos y cetonas en presencia de ácidos y ésteres, ver figura 2.2.

En la tabla 2.3 se compara la actividad reductora de varios hidruros cuando se ponen en contacto con compuestos carbonílicos. Como se puede observar, la reactividad del borohidruro de litio (LiBH_4) es intermedia entre la que presenta el NaBH_4 y el LiAlH_4 . El poder reductor del hidruro de litio y tri-(t-butoxi)aluminio ($\text{LiAlH}(\text{OtBu})_3$) es semejante al del NaBH_4 . Finalmente, el diborano (B_2H_6) se diferencia del NaBH_4 en que reduce a los ácidos carboxílicos, pero no a los cloruros de ácido.

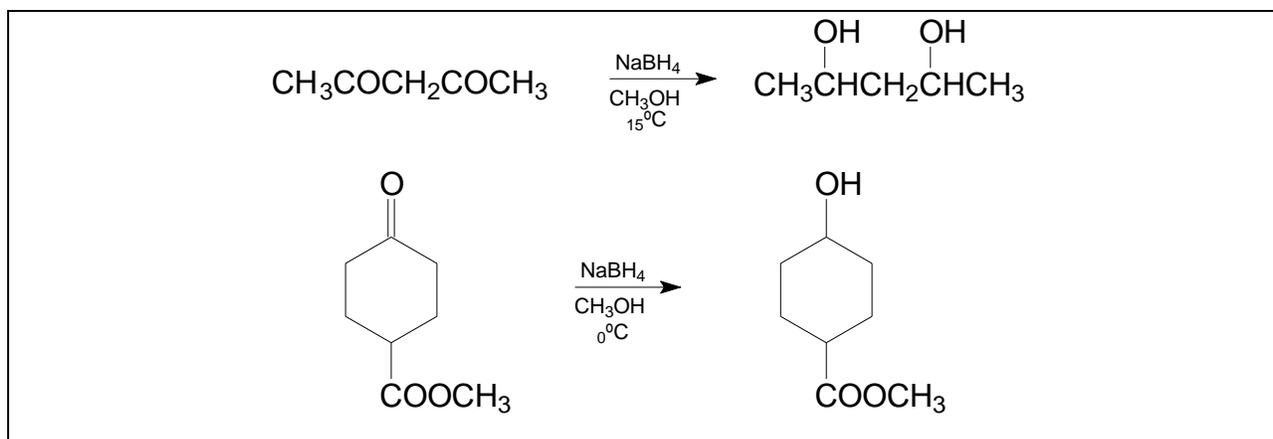
Figura 2.2. Reducción de compuestos carbonílicos con NaBH_4

Tabla 2.3. Selectividad de los hidruros metálicos para la reducción de diferentes compuestos carbonílicos

Compuesto carbonílico	Hidruro				
	LiAlH_4	NaBH_4	LiBH_4	$\text{LiAlH}(\text{OtBu})_3$	B_2H_6
Aldehído	+	+	+	+	+
Cetona	+	+	+	+	+
Ácido carboxílico	+	-	-	-	+ rápido
Éster	+	-	+	-	+ lento
Cloruro de ácido	+	+	+	+	-

- Reducción catalítica

Antes de la introducción de los hidruros metálicos, como agentes reductores, el proceso empleado para la reducción de un grupo carbonilo era la reducción catalítica. A nivel laboratorio, las reducciones con hidruros han desplazado casi por completo a las catalíticas, ya que estas últimas requieren de condiciones de presión y temperatura muy altas. Sin embargo, a escala industrial, el proceso catalítico sigue siendo muy útil debido al alto precio de los hidruros metálicos. En la figura 2.3 se muestran algunas de las reacciones de reducción de compuestos carbonílicos mediante reducción catalítica.

Puede decirse, como regla general, que los hidruros metálicos reducen, normalmente, los dobles enlaces carbono-oxígeno con mayor facilidad que los dobles enlaces carbono-carbono, mientras que en las reducciones catalíticas sucede lo contrario. Esta situación permite reducir selectivamente compuestos que tienen ambos grupos funcionales en su estructura.

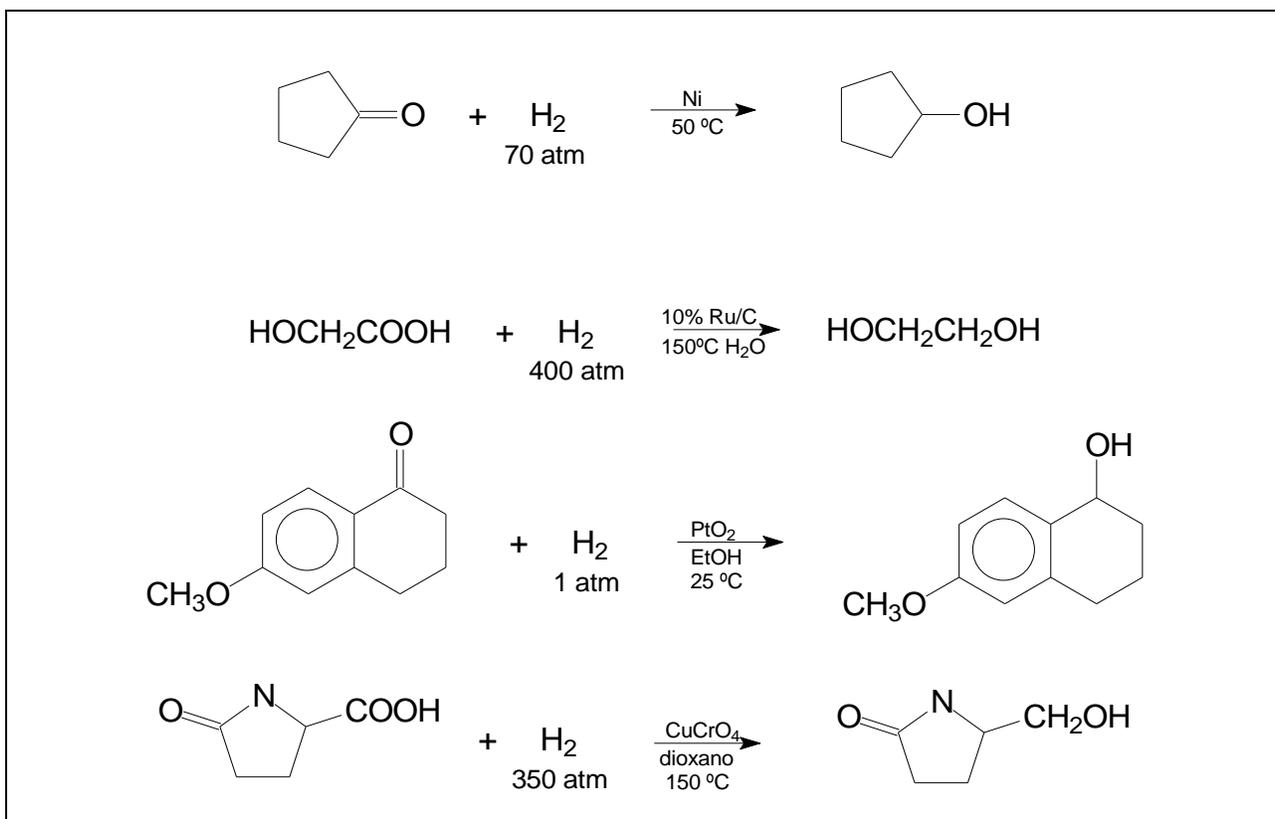


Figura 2.3. Reducción catalítica de compuestos carbonílicos

Reducción con metales alcalinos

El sodio metálico disuelto en alcohol es un agente reductor de cetonas que resulta muy efectivo. La reducción de cetonas con metales conduce al alcohol más estable, mientras que la reducción en condiciones similares de un éster conduce a un alcohol primario (Figura 2.4).

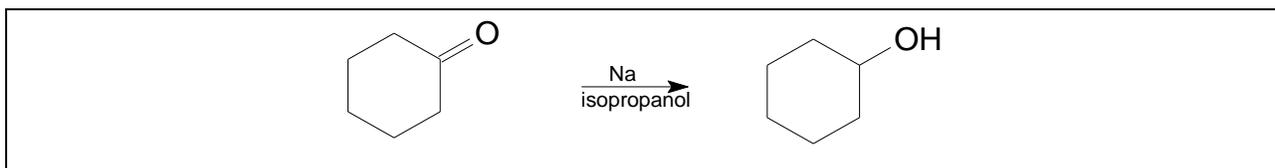


Figura 2.4. Reducción de ciclohexanona a ciclohexanol con sodio metálico

El proceso de reducción de compuestos carbonílicos con metales alcalinos, al igual que la hidrogenación catalítica, ha perdido importancia a nivel laboratorio, dada la

accesibilidad de los hidruros metálicos, utilizándose en la actualidad solo en raras ocasiones. Sin embargo, la reducción con sodio/alcohol sigue teniendo importancia significativa a nivel industrial, debido principalmente al bajo costo del sodio. Un proceso muy importante que utiliza este proceso es la reducción de triglicéridos a alcoholes primarios.

2.1.2. HIDROGENACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

En un inicio, la palabra aromático se usó para describir sustancias fragantes como el benzaldehído (cerezas, durazno, almendras), el tolueno (bálsamo de tolú) y el benceno (destilado de carbón). En la actualidad, el término aromático se emplea para referirse al benceno y a los compuestos relacionados estructuralmente con él.

Los hidrocarburos aromáticos simples, utilizados como materia prima para elaborar productos más complejos, provienen de dos fuentes principales, el carbón y el petróleo. El carbón está formado en mayor medida por grandes arreglos de anillos insaturados. Por otra parte, el petróleo consiste principalmente de alcanos y contiene pocos compuestos aromáticos, sin embargo, durante el proceso de refinación se forman compuestos aromáticos.

Como se mencionó anteriormente, la hidrogenación de un compuesto es una reacción de reducción. En el caso de los compuestos aromáticos, la hidrogenación consiste en saturar el anillo de benceno para obtener el compuesto alifático correspondiente. La adición de hidrógeno a los dobles enlaces del anillo aromático es mucho más difícil que la hidrogenación de alquenos, dienos o alquinos. Además, a diferencia de lo que sucede con los compuestos carbonílicos, la hidrogenación del anillo de benceno en un compuesto aromático no se puede llevar a cabo con hidruros metálicos. Sin embargo, existen otros métodos por los cuales se puede hidrogenar selectivamente el anillo de benceno en los compuestos aromáticos; a continuación se describen brevemente.

- Hidrogenación catalítica

La mayoría de las reacciones de hidrogenación se producen mediante la adición

directa de hidrógeno diatómico a alta presión y temperatura, en presencia de un catalizador metálico. Los anillos aromáticos son inertes a la hidrogenación catalítica en condiciones que reducirían los enlaces de alquenos, dienos y alquinos. Los catalizadores de níquel, platino y paladio, utilizados para la saturación de alquenos no afectan a los anillos aromáticos en condiciones normales de presión y temperatura, por lo que es posible reducirlos selectivamente en presencia de anillos aromáticos.

Para lograr la hidrogenación del anillo aromático, es necesario usar ya sea un catalizador de platino ordinario con hidrógeno gaseoso a varios cientos de atmósferas de presión, o utilizar otro tipo de catalizador como el rodio o el rutenio, los cuales permiten la hidrogenación a condiciones menos críticas. En las reacciones de hidrogenación que se llevan a cabo por esta ruta, no se pueden aislar compuestos intermedios cíclicos diénicos o alquénicos, ya que en las condiciones necesarias para la reducción del sistema aromático, estos intermediarios se hidrogenan rápidamente. En la figura 2.5 se muestran algunas reacciones que se pueden llevar a cabo mediante hidrogenación catalítica.

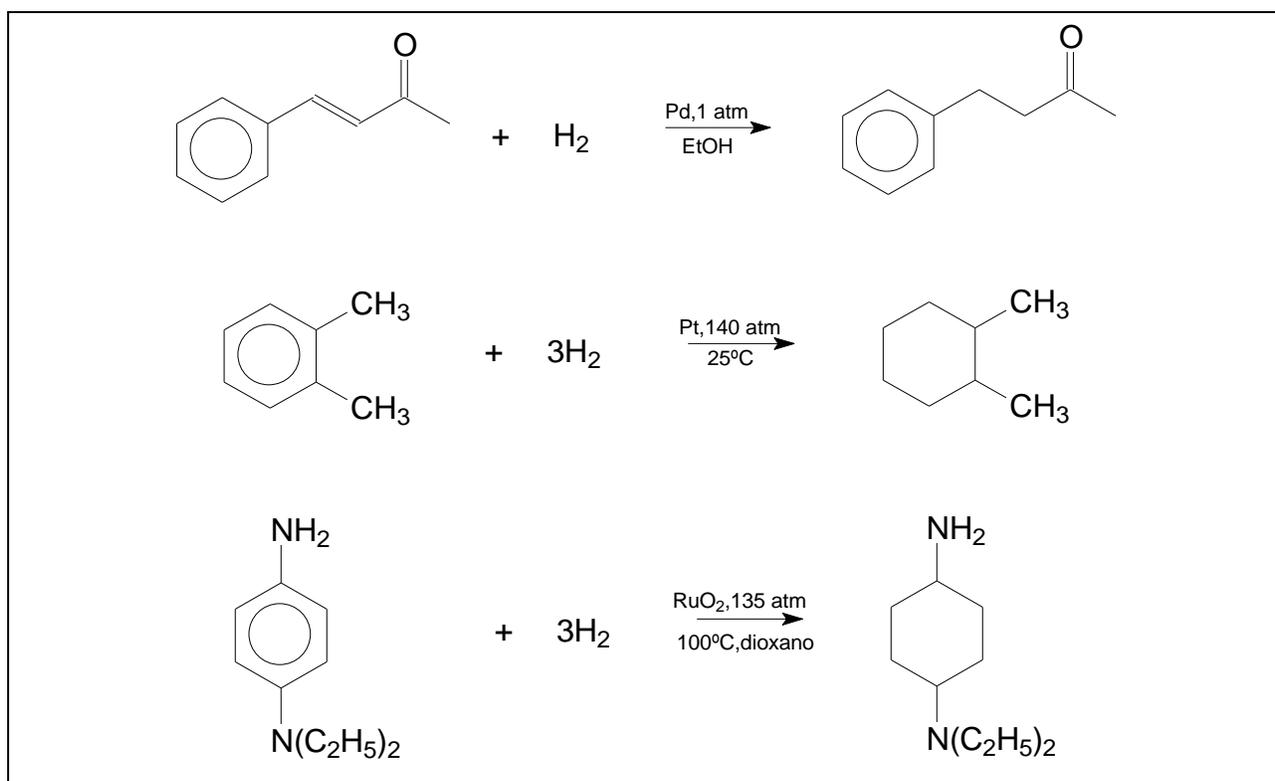


Figura 2.5. Hidrogenación catalítica de algunos compuestos aromáticos

En sistemas aromáticos con más de un ciclo, frecuentemente, un anillo se hidrogena con más facilidad que los demás. Por ejemplo, el naftaleno puede reducirse selectivamente a tetralina, mientras que el antraceno puede formar el 9,10-dihidroderivado (Figura 2.6). En ambos casos, el empleo de condiciones más bruscas de reacción lleva a la hidrogenación total de los compuestos.

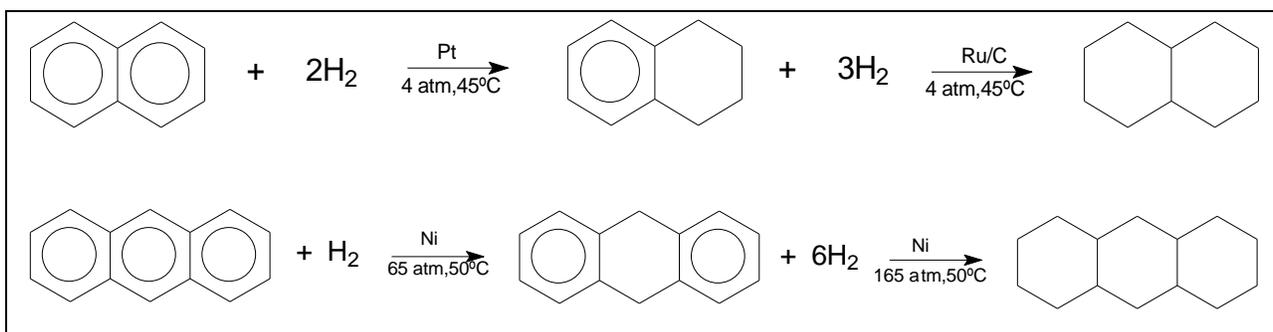


Figura 2.6. Hidrogenación catalítica del naftaleno y antraceno

La hidrogenación selectiva de compuestos aromáticos sustituidos con alquenos no presenta mucho problema, sin embargo, la hidrogenación selectiva de aromáticos se vuelve más complicada cuando existen uno o más grupos carbonilo en la molécula. Si se utilizan catalizadores de platino o paladio, en condiciones en las cuales se reduce el benceno, esto es, a presión y temperatura alta, no solo se reduce el anillo aromático, sino que también se reduce el grupo carbonilo, formando el alcohol correspondiente.

Para este fin, es necesario utilizar otro tipo de catalizadores, tales como el rutenio o el rodio. Además son necesarias condiciones de reacción de más de 50 bares y más de 100 °C. Generalmente se logra hidrogenar el anillo aromático sin reducir el grupo carbonilo de la molécula. Por otra parte, se han desarrollado catalizadores más complejos, que también permiten la reducción selectiva de aromáticos; un ejemplo son los polioxometalatos de paladio, los cuales permiten la reducción de compuestos aromáticos que tienen grupos carbonilo alejados de la molécula de benceno, como la 1-fenil-2-propanona. En compuestos donde el grupo carbonilo está junto a la molécula de benceno, como los ftalatos, el producto es un compuesto completamente hidrogenado (Figura 2.7). Sin embargo, estos catalizadores no son empleados para procesos industriales, ya que su costo y el tiempo de reacción necesario para tener conversiones altas son muy elevados.

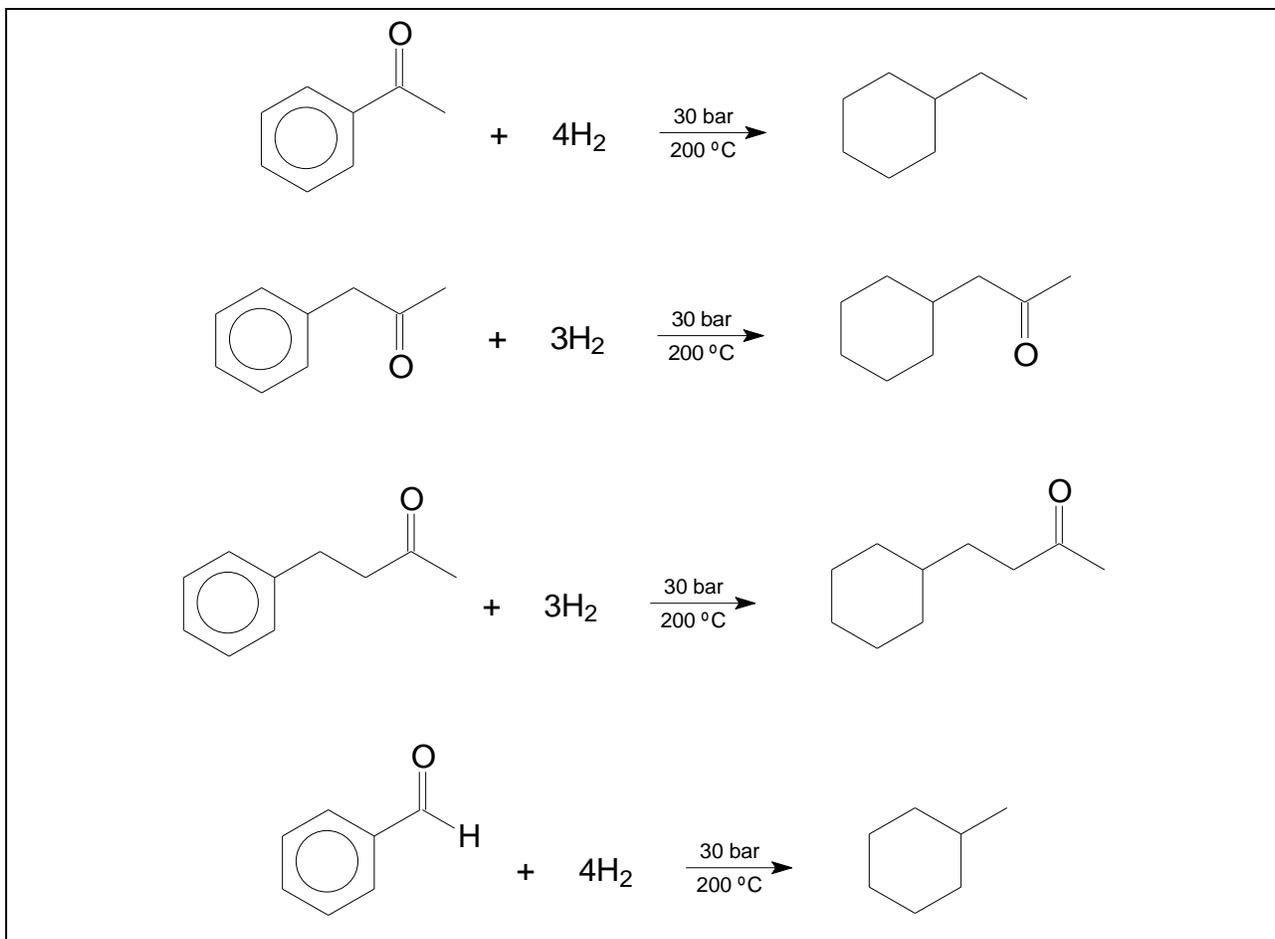


Figura 2.7. Hidrogenación de compuestos aromáticos con grupo carbonilo utilizando $\text{K}_5\text{PPdW}_{11}\text{O}_{39}/\text{C}$ al 10% como catalizador. Tiempo de reacción: 4 horas.

– Reducción con metales alcalinos

Si bien los anillos aromáticos son menos reactivos que los alquenos mediante hidrogenación catalítica, son más reactivos hacia la reducción por metales alcalinos. Por ejemplo, el tratamiento del benceno con litio o sodio metálicos en un solvente líquido mixto de amoníaco y etanol provoca la rápida reducción del anillo aromático para obtener 1,4-ciclohexadieno (Figura 2.8).

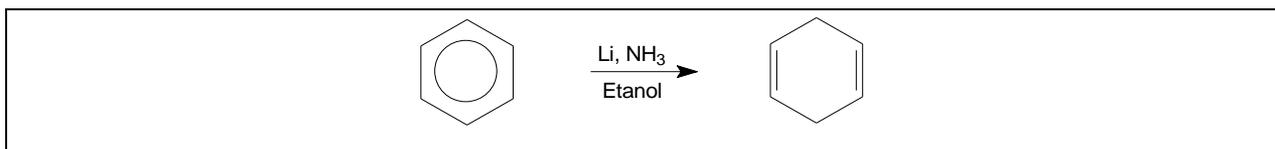


Figura 2.8. Reducción de benceno con litio metálico

Los bencenos que se encuentran sustituidos con alquilo, algunas veces producen mezclas isoméricas de ciclohexadienos, sin embargo, los metoxibencenos se reducen limpiamente a un isómero único. El ciclohexadieno formado no se puede seguir reduciendo utilizando metales alcalinos.

2.1.3 HIDROGENACIÓN DE DERIVADOS FTÁLICOS

Son pocos los procesos encontrados en la literatura que permiten la hidrogenación selectiva del anillo aromático de los compuestos ftálicos. El desarrollo de estos procesos ha tomado interés debido a que se ha encontrado que los plastificantes utilizados para PVC, en su gran mayoría ftalatos, tienen efectos nocivos para la salud y el ambiente. Se ahondará sobre el tema más adelante.

Los procesos encontrados son prácticamente los mismos. Los derivados ftálicos se hidrogenan utilizando hidrógeno a altas presiones, normalmente entre 50 y 200 bares; además, el proceso se lleva a cabo a temperaturas que van de los 150 a los 300 °C. Los catalizadores utilizados son metales del grupo VII de la tabla periódica, siendo el rodio y el rutenio los catalizadores que permiten la hidrogenación a menor presión (Figura 2.9). El tiempo de reacción varía dependiendo del porcentaje en masa del metal en el catalizador, de la temperatura y la presión, y normalmente éste se encuentra en un rango entre 4 y 8 horas.

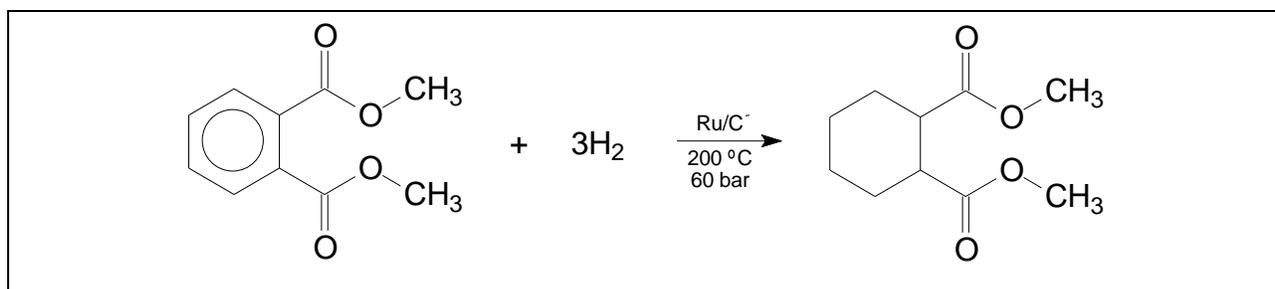


Figura 2.9. Hidrogenación del ftalato de dimetilo (DMT) con un catalizador de Ru/C al 0.5%

2.2. POLÍMEROS

Los polímeros son moléculas de gran tamaño constituidas por unidades simples repetitivas. El nombre se deriva de los vocablos griegos πολυ (*poly*) que significa “muchos”, y μέρος (*meros*) que significa “parte”. También se les conoce como macromoléculas. Los polímeros son sintetizados a partir de moléculas más pequeñas conocidas como monómeros. Ejemplos de polímeros ampliamente utilizados por el hombre son: el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poli(tereftalato de etileno) (PET), el poliestireno (PS) y el policloruro de vinilo (PVC).

La lana, la seda y la celulosa, son polímeros naturales que se han empleado profusamente desde hace siglos. Sin embargo, fue hasta finales del siglo XIX cuando aparecieron los primeros polímeros sintéticos. En un principio, éstos se obtenían a través de la modificación de polímeros naturales, por ejemplo, la vulcanización del caucho a mediados del siglo XIX. El primer polímero totalmente sintético se obtuvo hasta 1909, cuando el químico belga Leo Hendrik sintetizó la baquelita a partir de formaldehído y fenol. A la baquelita le siguieron otros polímeros como el poliestireno y el poli(cloruro de vinilo). A partir de la Segunda Guerra Mundial, la industria de los polímeros tomó gran interés, logrando un desarrollo de nuevas técnicas de obtención de polímeros. El día de hoy, las aplicaciones que tienen los polímeros son innumerables e incluso han llegado a sustituir muchos materiales que se utilizaban anteriormente; por ejemplo, las botellas en las que se almacenan las bebidas, que antes eran de vidrio, ahora son, en su mayoría, de PET; asimismo, los sistemas de tuberías de edificios y casas ahora son muy frecuentemente de PVC, cuando antes eran de acero, hierro o cobre.

Los polímeros se pueden clasificar de distintas formas. Dependiendo de cual sea su origen, los polímeros se pueden clasificar en: naturales, como el hule o caucho natural; semi-sintéticos, como la nitrocelulosa o el caucho vulcanizado; o sintéticos, como el nylon, el poliestireno, el polietileno, etc. En 1929, Carothers los clasificó dependiendo de su mecanismo de polimerización. Así, los clasificó en: polímeros de condensación, donde la polimerización implica a cada paso la formación de una molécula de baja masa molecular, por ejemplo el agua; y polímeros de adición, donde la polimerización no implica la liberación de ninguna molécula de baja masa molecular.

Una clasificación muy importante de los polímeros es la que se hace dependiendo del comportamiento que éstos tengan una vez que se eleva la temperatura, de esta forma, los polímeros se clasifican en: termoplásticos, si es que el polímero fluye al ser calentado y se endurece al ser enfriado; y termoestables, si el polímero se descompone físicamente en lugar de fluir al aumentar su temperatura.

Finalmente, los polímeros se pueden clasificar atendiendo a sus propiedades y a los usos finales que éstos tienen. Los elastómeros son polímeros con poca rigidez, capaces de deformarse con un mínimo esfuerzo y regresar a su forma original al eliminar el esfuerzo. Los plásticos, son aquellos que ante un esfuerzo suficientemente intenso se deforman irreversiblemente, no pudiendo retomar su forma inicial. Las fibras presentan más resistencia a un esfuerzo aplicado, lo que permite confeccionar tejidos cuyas dimensiones permanecen estables. Por último, los recubrimientos y adhesivos son sustancias que se agregan a la superficie de otros materiales para otorgarles ciertas propiedades, por ejemplo, resistencia a la corrosión, o en el caso de los adhesivos, les otorgan a los materiales la capacidad de unirse a otro(s) cuerpo(s) por contacto superficial. Del consumo mundial de polímeros, aproximadamente el 56% son plásticos, el 18% fibras, el 11% elastómeros sintéticos y 15% adhesivos y recubrimientos.

2.2.1. PLÁSTICOS

Desde la década de los 80's, el consumo mundial de plástico superó el consumo de hierro y acero. El incremento constante del consumo de plástico tiene muchas razones; los plásticos pesan menos y generalmente son más resistentes a la corrosión que los metales, además, pueden ser manufacturados y procesados con costos de energía menores a los generados por la producción de metales o vidrio.

Los plásticos se dividen en dos categorías principalmente: los commodities y los plásticos de ingeniería. Los commodities se caracterizan por tener bajo costo y ser producidos en enormes cantidades. Los plásticos de ingeniería tienen un costo más alto y su producción es a una menor escala, sin embargo, estos últimos tienen gran durabilidad y mejores propiedades mecánicas.

Los commodities son principalmente cuatro: el polietileno, de alta y baja densidad, el polipropileno, el poliestireno y el poli(cloruro de vinilo). Éstos representan cerca del 90% de toda la producción de polímeros termoplásticos. La tabla 2.4 muestra algunos de los usos más importantes que se les da a los commodities.

Por otra parte, el 99% del mercado de los polímeros de ingeniería se encuentra repartido entre el poli(formaldehído), la poliamida, policarbonatos, el poli(óxido de fenileno) y el poliéster. Éstos plásticos tienen aplicaciones en la industria de transporte (automóviles, camiones, aviones), en la industria de construcción y maquinaria, y en la industria eléctrica y de electrónicos principalmente.

Tabla 2.4. Usos de los plásticos denominados como commodities

PLÁSTICO	USOS
Polietileno de baja densidad (LDPE)	Películas para envolver, aislamiento de cables, juguetes, botellas, recubrimientos
Polietileno de alta densidad (HDPE)	Tuberías, botellas, ductos, películas, aislamiento para cables
Poliestireno (PS)	Empaques (espuma y películas), artículos para el hogar, juguetes, electrónicos.
Poli(cloruro de vinilo) (PVC)	Construcción, tuberías rígidas, pisos, aislamiento de cables, juguetes.

2.2.2. POLI(CLORURO DE VINILO), (PVC)

El poli(cloruro de vinilo) (PVC por su nombre en inglés, *polyvinyl chloride*) (Figura 2.10) es un polímero termoplástico, producto de la polimerización del cloruro de vinilo. La resina que se obtiene es un material sólido blanco que comienza a reblandecer alrededor de los 80 °C y se descompone sobre los 140 °C. A partir de esta resina se puede obtener una gama enorme de productos, dependiendo de los aditivos que se le agreguen.

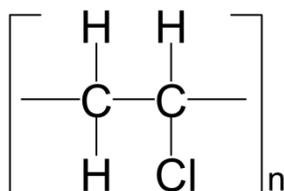


Figura 2.10. Poli(cloruro de vinilo)

En el mercado actual, el PVC ocupa el tercer lugar en producción, solamente detrás del polietileno y del polipropileno; se estima que la producción mundial de PVC alcance las 40 millones de toneladas para el año 2016.

2.2.3.1 ANTECEDENTES

El PVC fue descubierto accidentalmente, por lo menos dos veces, durante el siglo XIX, primero en 1835 por Henri Victor Regnault, y posteriormente en 1872 por Eugen Baumann. En ambas ocasiones, el polímero apareció como un sólido blanco dentro de los frascos de cloruro de vinilo que habían sido expuestos al sol. A principios del siglo XX, el químico ruso Ivan Ostromislensky y el alemán Fritz Klatte intentaron usar el PVC en productos comerciales, sin embargo, las dificultades de procesamiento del polímero rígido y, en ocasiones, quebradizo no les permitió hacerlo.

Fue hasta el año de 1926, cuando la compañía B.F. Goodrich desarrolló un método para plastificar el PVC al mezclarlo con varios aditivos; el resultado fue un material flexible más fácil de procesar, el cual adquirió casi de inmediato una infinidad de aplicaciones comerciales. Para el año de 1938, la producción de PVC ya se realizaba a gran escala, alcanzando su mayor desarrollo tecnológico y de comercialización en la década de los 80's.

2.2.3.2. PRODUCCIÓN

El poli(cloruro de vinilo) es resultado de la polimerización del cloruro de vinilo, como se muestra en la figura 2.11. Las resinas de PVC se pueden producir mediante cuatro procesos diferentes: polimerización en suspensión, en emulsión, en masa y en solución.

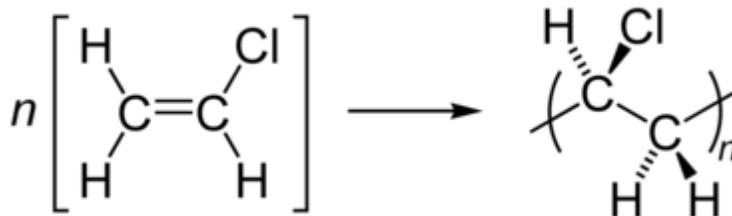


Figura 2.11. Polimerización del cloruro de vinilo

La polimerización en suspensión es, por mucho, la técnica más utilizada para la producción de PVC, poco más del 60% de la producción mundial se lleva a cabo por esta vía.

En este proceso se lleva a cabo generalmente en reactores intermitentes de acero inoxidable, la tendencia actual es utilizar reactores de 15,000 kilogramos. En la producción de resinas por este medio se emplean como agentes de suspensión algunos derivados celulósicos y poli(alcohol vinílico) en un medio acuoso con agua purificada o aireada. Como catalizador se utilizan regularmente peróxidos orgánicos. El contenido del reactor se mantiene mezclado constantemente para mantener la suspensión y asegurar un tamaño de partícula uniforme de la resina de PVC.

La reacción es exotérmica, por lo que es necesario un sistema de enfriamiento para mantener el contenido del reactor a la temperatura apropiada. Ya que el PVC tiene una mayor densidad que el cloruro de vinilo, el volumen de la mezcla se contrae, por lo que se añade agua continuamente para mantener la suspensión.

Una vez que la reacción ha terminado, al PVC resultante se le remueve el exceso de cloruro de vinilo (el cual se recicla para ser utilizado en la siguiente carga) y se centrifuga para remover el exceso de agua. Finalmente, el PVC se seca en una cama de aire caliente. El polvo resultante es almacenado. En condiciones normales de operación, el PVC resultante contiene menos de una parte por millón de cloruro de vinilo, y las partículas de PVC tienen un tamaño que va de los 120 a los 150 μm .

Otros procesos de producción, como la polimerización en emulsión y la polimerización en micro-suspensión, producen PVC con un tamaño de partícula menor (10-15 μm) a las producidas mediante polimerización en suspensión.

Al PVC resultado de la polimerización se le conoce como PVC no-modificado. Antes de que el PVC pueda ser transformado en los productos finales, casi en todas las ocasiones, es necesario agregarle una o varias sustancias conocidas como aditivos, las cuales modifican alguna característica del polímero. El PVC es el polímero que más aditivos requiere; dependiendo de cuál sea la sustancia que se le agregue, éste tiene diferentes aplicaciones.

2.2.3.3. APLICACIONES

- Material de construcción

La principal aplicación que tiene el PVC es como material de construcción, debido en gran parte a su bajo costo y su excelente durabilidad; el PVC tiene una vida útil de aproximadamente 50 años. Además, es muy resistente a ambientes agresivos y posee buenas propiedades eléctricas y de aislamiento sobre un amplio intervalo de temperaturas. Debido a estas características, el PVC se utiliza como: aislamiento para cables y alambres, marcos de puertas y ventanas, ductos y tuberías, membranas de revestimiento, tejados, tapices de paredes, losetas, etc. En los últimos años, el PVC ha reemplazado, casi en su totalidad, a los metales utilizados para drenaje como el cobre y el hierro. Más del 50% de la producción mundial de PVC se utiliza como tubería, principalmente para la distribución de agua, debido a su bajo peso, su alta resistencia y su poca reactividad con el agua.

- Juguetes

Cuando al PVC se le añade un plastificante, se vuelve un material flexible, lo que le permite ser utilizado para la fabricación de juguetes. Entre los juguetes hechos de PVC se encuentran: muñecas, patos de baños, artículos inflables, piscinas para niños, pelotas y artículos para bebés. Aún cuando los juguetes de PVC tienen un costo mucho más bajo que los fabricados con otros polímeros, la producción de juguetes hechos de este material

ha disminuido en los últimos años debido a la preocupación que causa la toxicidad de los plastificantes que se usan, principalmente la de los ftalatos.

- Automóviles

Dentro de la industria automotriz, el PVC se utiliza para fabricar los paneles para puertas, tableros, asientos, molduras, cables, perfiles para sello de ventanas, filtros para aire y aceite, etc. El PVC aumenta la vida útil de un vehículo; en 1970. un vehículo duraba poco más de 11 años, en la actualidad, su vida útil es de 20 años. Además, el PVC es muy importante en los componentes que absorben el shock en caso de un impacto al vehículo.

- Empaque

Muchos de los empaques de los productos que se consumen a diario son hechos de PVC. Algunos de estos empaques son: garrafrones y botellas para agua purificada, botellas para aceite comestible, vinagre, jugos, así como envases para productos farmacéuticos, cosméticos y limpiadores. También es usado para películas de empaque de carne, frutas y vegetales, empaques para medicinas, etc.

- Medicina

Se han realizado estudios que demuestran que el uso del PVC como material para las bolsas que almacena plasma y sangre, permite prolongar hasta en un 30% la vida útil de estas sustancias. Además, productos como guantes quirúrgicos, jeringas, bolsas para sueros y equipo para diálisis son fabricados con PVC.

- Otras aplicaciones

El PVC tiene un gran número de aplicaciones más. Es utilizado en agricultura para fabricar mangueras de riego y películas de invernadero; en electrónica como recubrimiento de todo tipo de cables; además, muebles, calzado, tarjetas de crédito, señalamientos viales, persianas, álbumes fotográficos, entre otros artículos.

2.3. ADITIVOS PARA POLÍMEROS

La gran mayoría de los polímeros comerciales contienen aditivos. Los aditivos son sustancias que se agregan a los polímeros para modificar una propiedad específica de éstos, de tal forma que se obtenga un material susceptible a ser utilizado.

Los aditivos deben contar con ciertas características; entre otras, un aditivo debe dispersarse fácilmente en el polímero y facilitar el procesamiento de éste. Por otra parte, muchos de los aditivos utilizados migran del polímero hacia el ambiente después de un tiempo determinado o en ciertas condiciones, por lo que el aditivo debe ser lo menos tóxico posible.

Existe una gran gama de aditivos, de acuerdo al efecto que éstos tienen sobre el polímero al cual son agregados, los aditivos se pueden clasificar de la siguiente forma:

- Retardantes a la flama: son utilizados para reducir la inflamabilidad de un material o para demorar la propagación de las llamas a lo largo y a través de la superficie de éste.
- Estabilizadores (antioxidantes): inhiben o retardan el proceso de degradación del material debido a las impurezas (catalizadores o iniciadores) que permanecen en el material después de su proceso de purificación.
- Espumantes: disminuyen la densidad del polímero.
- Plastificantes: se añaden para mejorar su facilidad de procesamiento e incrementar su flexibilidad; éstos pueden disminuir la viscosidad del polímero fundido, así como la temperatura de transición vítrea.

Además de los aditivos arriba mencionados, existen otros tipos, como los absorbedores de luz ultravioleta, aditivos antiestáticos, antibacteriales, modificadores de viscosidad, modificadores de impacto, modificadores térmicos, etc. En la tabla 2.5 se muestra el consumo, por tipo de aditivo, en EUA.

Tabla 2.5. Consumo por tipo de aditivo para polímeros en EUA en 2002

Tipo de aditivo	% del consumo total de aditivos (por volumen)	% del consumo total de aditivos (por costo)
Plastificantes	59	32
Retardantes a la flama	12	14
Modificadores de impacto	8	10
Estabilizadores al calor	6	12
Lubricantes	6	6
Antioxidantes	3	9
Peróxidos orgánicos	2	6
Otros estabilizadores	1	3
Otros	3	8

2.3.1. PLASTIFICANTES

Los plastificantes son aditivos que se agregan a los polímeros con el fin de incrementar su flexibilidad, su elongación o para facilitar su procesamiento. La adición de un plastificante generalmente causa una reducción en las fuerzas de cohesión intermoleculares a lo largo de las cadenas del polímero al que son agregados, de esta forma, las cadenas pueden moverse con mayor facilidad entre sí y la rigidez del polímero se ve reducida. La industria de los plastificantes es sumamente importante, tan solo en 2005 se produjeron cerca de 6 millones de toneladas de plastificantes.

Los plastificantes son usualmente moléculas orgánicas inertes, con puntos de ebullición altos y presiones de vapor bajas. Éstos se clasifican comúnmente dependiendo de su composición química, algunos ejemplos son: los adipatos, los benzoatos, los epóxidos, los fosfatos, los ftalatos, los ésteres, los sebacatos, etc. Los ésteres son utilizados ampliamente debido a las interacciones físicas favorables que éstos tienen con los polímeros de elevado peso molecular, permitiéndole a los plastificantes formar una unidad física homogénea con mayor facilidad. Algunos plastificantes tienden a evaporarse y concentrarse si se encuentran en un lugar cerrado; el olor de los carros nuevos es

generado precisamente por la evaporación de los plastificantes en el interior del carro.

2.3.1.1. PLASTIFICACIÓN

Aún cuando los plastificantes se han utilizado desde mediados del siglo XIX, las primeras teorías que se desarrollaron para explicar el proceso de plastificación aparecieron hasta mediados del siglo XX. Estas teorías, a pesar de no poder explicar todos los fenómenos que ocurren durante la plastificación, proporcionan las bases para entender el proceso. Incluso después del desarrollo de nuevas teorías, las teorías clásicas se siguen usando en algunos casos. A continuación se describen de una forma muy general tres teorías clásicas de plastificación, a partir de las cuales se han desarrollado teorías más complejas.

- *Teoría de la lubricidad*

La teoría de la lubricidad fue desarrollada durante los años 40 por Kirkpatrick, Clark y Houwin. De acuerdo a esta teoría, un polímero “seco” (sin plastificante) es rígido, ya que existe fricción entre sus cadenas, por lo que éstas están unidas en una red. La función de un plastificante es reducir la fricción intermolecular que existe entre las moléculas del polímero. Cuando el polímero es calentado para poder ser plastificado, estos enlaces se debilitan y las pequeñas moléculas de plastificante son capaces de introducirse entre las cadenas. La teoría de la lubricidad ha sido presentada de muchas formas, sin embargo, todas concuerdan con la idea de que para flexionar un polímero, sus moléculas tienen que deslizarse entre ellas. Por lo tanto, el plastificante actúa como lubricante para las moléculas del polímero, permitiendo que estas puedan deslizarse con facilidad.

- *Teoría del gel*

La teoría del gel fue desarrollada por Aiken casi simultáneamente a la teoría de la lubricidad. Ésta considera a los polímeros como una estructura tridimensional, como un panal de abeja, la cual se mantiene unida por un determinado número de puntos de contacto entre las cadenas. La rigidez de los polímeros se debe principalmente a la resistencia de sus estructuras tridimensionales, en lugar de las fricciones internas, como es

establecido en la teoría de la lubricidad. De acuerdo a la teoría del gel, existe un equilibrio de solvatación-desolvatación entre las moléculas de plastificante y polímero. La función del plastificante consiste en reducir los puntos de unión que existen en las estructuras tridimensionales de los polímeros, permitiendo así que el polímero sea deformado sin romperse.

- *Teoría del volumen libre*

La teoría del volumen libre fue desarrollada por Fox y Flory unos años después que las dos anteriores. De acuerdo a esta teoría, el volumen libre de un polímero puede describirse como el espacio interno vacío que está disponible para el movimiento de las cadenas del polímero. Ha sido probado que el volumen libre de un polímero se incrementa en gran proporción cuando éste llega a su temperatura de transición vítrea (T_g). La T_g es la temperatura a la cuál empiezan a ocurrir movimientos moleculares significativos. Este movimiento, que corresponde a un incremento significativo en el volumen libre del polímero, puede ser debido al movimiento de la misma cadena, de sus extremos, o de las cadenas adyacentes.

Ya que los plastificantes tienen una masa molecular baja, en comparación con la masa del polímero, al ser agregados al plástico se incrementa el volumen libre por unidad de volumen del material, debido a que no se está agregando una gran masa con las moléculas pequeñas del plastificante, sin embargo, éstas ocasionan que el volumen libre entre las cadenas del polímero sea mayor.

Si se utiliza una molécula pequeña de polímero como plastificante, ésta tiene una menor temperatura de transición vítrea que la resina a la cual se le está agregando, por lo que la T_g de la mezcla será menor, permitiendo al polímero resultante comportarse, a una menor temperatura, de una forma en la que el polímero puro sólo podría comportarse a altas temperaturas.

2.3.1.2. FTALATOS

Los ftalatos son los plastificantes más utilizados a nivel mundial, representando poco

más del 80% del total de los plastificantes usados. En el año 2005, la producción global de plastificantes fue de 13 mil millones de libras aproximadamente.

Son principalmente utilizados en el poli(cloruro de vinilo), (PVC). Más del 90% del volumen total producido de plastificantes está destinado al PVC, ya que en su forma pura es un polímero rígido y quebradizo. Pocos polímeros interactúan tan favorablemente con los plastificantes como el PVC; no solo es capaz de recibir grandes concentraciones de plastificante, además, es capaz de retener el plastificante mucho mejor que la mayoría de los polímeros. De no ser por el uso de los plastificantes, el PVC tendría muy pocas aplicaciones comerciales. Al agregar los ftalatos, el PVC se suaviza y puede tener una infinidad de aplicaciones.

Los ftalatos son ésteres derivados del ácido ftálico (ver figura 2.12), son líquidos incoloros parecidos al aceite vegetal con un ligero aroma, estos compuestos son solubles en algunos disolvente orgánicos como la acetona y algunos alcoholes.

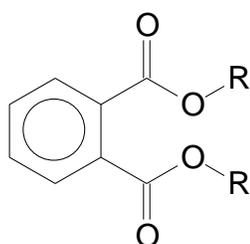


Figura 2.12. Estructura química de los ftalatos

Los ftalatos son usados en una gran variedad de productos como agentes controladores de viscosidad, agentes gelantes, estabilizadores, dispersantes, lubricantes y emulsificadores. Los productos en los cuales se aplican son, entre otros, adhesivos y pegamentos, materiales de construcción, ceras, pinturas, productos alimenticios y textiles y en productos médicos, como bolsas para almacenar sangre. Además, los ftalatos son usados frecuentemente en recipientes para comida, cortinas de baño, perfumes, cosméticos, jabón líquido y spray para cabello.

Los ftalatos más comercializados son el ftalato de *bis*-2-etilhexilo, (DEHP) y el ftalato de isononilo, (DINP). El DEHP ha sido el plastificante más utilizado, y aún es el plastificante que se utiliza para productos médicos de PVC, sin embargo, debido a la evidencia que existe sobre su toxicidad, el DEHP ha sido reemplazado por el DINP para los productos infantiles.

2.3.1.3. PROBLEMAS DE SALUD RELACIONADOS AL USO DE FTALATOS

Los ftalatos son liberados fácilmente al ambiente ya que no existe un enlace covalente entre los plastificantes y los polímeros en los cuales se mezclan. Conforme el plástico se vuelve viejo y se empieza a degradar, se acelera la liberación de los plastificantes. Los ftalatos en el ambiente se biodegradan fácilmente y generalmente no persisten por mucho tiempo, sin embargo, en ambientes cerrados, la concentración de los ftalatos suele ser mayor. A temperaturas altas, la concentración de los ftalatos es mayor. El ser humano se encuentra comúnmente expuesto a los ftalatos. Ya que éstos no están unidos químicamente al PVC, pueden migrar y/o evaporarse hacia los alimentos. Los ftalatos con menor peso molecular, tales como el ftalato de dietilo y el ftalato de dibenzilo pueden ser absorbidos por la piel.

Debido al número de aplicaciones de los plastificantes ftálicos, estos han sido sometidos a numerosos estudios para determinar el efecto que tienen al entrar en contacto con los humanos. Se ha encontrado que los ftalatos son un problema para la salud cuando éstos entran en contacto directo con los fluidos corporales.

Ejemplos de los tipos de procedimientos en los cuales existe riesgo de que ocurra absorción o ingestión son las transfusiones de sangre, entubamiento para respiración o el uso de catéteres. Cuando el PVC es utilizado para las bolsas en las cuales se almacena la sangre, el plastificante pasa a formar parte del fluido, y el DEHP se solubiliza en la albumina o en la lipoproteína del plasma. La elección del PVC para almacenar sangre se debe al incremento en la supervivencia de los glóbulos rojos cuando estos se almacenan en PVC en vez de vidrio. Estudios realizados en los 90's mostraron que el DEHP de las bolsas de PVC contamina la sangre durante 24 horas después de que éstas han sido llenadas, liberando hasta 2.5 miligramos de DEHP por cada litro de sangre por hora, por lo que un

adulto podría recibir una dosis, de una bolsa de este tipo, de cerca de 300 miligramos en total o 5 miligramos por kilogramo de masa corporal.

Estudios realizados en animales de laboratorio han mostrado que existe evidencia directa de que algunos plastificantes ftálicos, en específico, tienen efectos cancerígenos. Debido a que los plastificantes son fácilmente miscibles en los fluidos corporales, como plasma y saliva, existe la posibilidad de que los humanos los ingieran o absorban durante procedimientos médicos comunes. Se cree que una vez que son absorbidos, los plastificantes se acumulan en el tejido graso de los humanos, y por lo tanto, pueden ser teratogénicos (provocan malformaciones congénitas). Poco se sabe sobre la habilidad del cuerpo para metabolizarlos una vez que son ingeridos y/o absorbidos.

Los resultados obtenidos en estudios con ratas de laboratorio han mostrado que existe una relación entre los ftalatos y malformaciones en ratas macho, los estudios muestran que el DEHP y el DINP son compuestos proliferadores de peroxisomas, estos compuestos causan mutaciones y crecimiento espontáneo de células, en particular, se cree que son hepatocancerígenas, sin embargo, estudios realizados en monos no mostraron efecto alguno en hígado y riñones. Los resultados de estos estudios aún no son conclusivos para permitir o prohibir el uso de los ftalatos, sin embargo, existen casos que relacionan los ftalatos con problemas de salud en los seres humanos.

- Evidencias

En Puerto Rico se han reportado numerosos casos de niñas entre 2 y 6 años con un crecimiento anormal del busto. Actualmente, esta anomalía afecta a 8 de cada 1000 niñas en la isla. Inicialmente, la enfermedad se atribuyó al uso de pesticidas, sin embargo, los estudios realizados en la sangre de las niñas mostró, en el 68% de los casos niveles altos de ftalatos, mientras que los estudios realizados en las niñas con un desarrollo normal mostraron una concentración alta de ftalatos en la sangre solo en el 17% de los casos. La concentración de ftalatos se debe a que Puerto Rico importa gran parte de la comida que consume, la cual viene empacada en recipientes de plástico, los cuales al estar sometidos al clima tropical de la isla, liberan el plastificante que contienen.

Por otra parte, en 2004, un grupo danés encontró relación entre los plastificantes DEHP y ftalato de butilbenzilo, (BBz), y algunas alergias en niños menores a 3 años. Asimismo en 2008, estudios en Bulgaria relacionaron a los ftalatos con problemas respiratorios en niños menores de 5 años.

De la misma forma en que existen estudios que demuestran que los ftalatos tienen efectos nocivos en la salud de los humanos, agencias defensoras de los ftalatos han realizado estudios en los cuales aseguran que los ftalatos no presentan ningún efecto, principalmente debido a que la exposición de los humanos a estos compuestos es muy poca, en comparación con la exposición necesaria para causar efectos en ratas.

Aún no ha sido posible concluir nada en concreto sobre los efectos que los ftalatos tienen sobre la salud, ni sobre las cantidades a las que los seres humanos están expuestos, ya que no hay una manera confiable y consistente de medir cuanto plastificante emigra del polímero hacia el ambiente. Pese a esto, los gobiernos de algunos países han decidido tomar medidas regulatorias para el uso de ciertos ftalatos.

En 2003, la Union Europea restringió el uso de seis ftalatos en juguetes para niños, incluyendo el DEHP y el DINP; la restricción establece que ningún juguete puede tener más del 0.1% en masa de ftalatos. A esta restricción se unió Estados Unidos en el año 2008. Por otra parte, en enero de 2010, el ministro de consumo australiano anunció la prohibición de cualquier artículo con más de 1% en masa de DEHP, debido a que investigaciones hechas relacionaron a este compuesto con problemas reproductivos.

Como respuesta a las medidas regulatorias tomadas, varias empresas ya han elegido ser precavidas y dejar de utilizar los ftalatos en muchos de sus productos, algunos ejemplos son Evenflo, Gerber, Disney, Hasbro y Matel.

Ante esta situación, se han buscado alternativas para sustituir a los ftalatos, sin embargo, estas son significativamente más caras y su desempeño técnico no es tan bueno, además, aún no es claro si estas alternativas representan realmente una reducción en el riesgo a la salud.

2.3.1.4. VENTAJAS DE LOS PLASTIFICANTES ALIFÁTICOS SOBRE LOS PLASTIFICANTES AROMÁTICOS

Además de la ventaja toxicológica que tienen los plastificantes alifáticos sobre sus homólogos aromáticos, los ciclohexancarboxilatos presentan otras ventajas. Comparados con los ftalatos, los ciclohexancarboxilatos, obtenidos como resultado de la hidrogenación de los ftalatos homólogos, presentan una viscosidad y una densidad menores, lo que lleva a una mejor flexibilidad a bajas temperaturas del polímero plastificado, mientras que otras propiedades, como la dureza o las propiedades mecánicas, son idénticas a las obtenidas cuando se plastifica al polímero con ftalatos. Además, los ciclohexancarboxilatos pueden ser mezclados con el polímero más fácilmente, lo que se vería reflejado en una mayor rapidez de producción del plástico y un menor consumo de energía durante el proceso de plastificación.

2.4. TEREFTALATO DE DIOCTILO (DOTP)

El tereftalato de dioctilo, (DOTP), (ver figura 2.13), también conocido como tereftalato de bis(2-etil-hexilo), es un plastificante primario para resinas de PVC. Debido a las medidas regulatorias que se han tomado en contra del ftalato de bis(2-etilhexilo) (DEHP o DOP), el DOTP se ha utilizado como sustituto de éste. El DOTP tiene algunas ventajas sobre el DOP, por ejemplo, presenta una menor migración al ambiente, es menos volátil y brinda mayor estabilidad al PVC. Sin embargo, el DOTP resulta más difícil de mezclar con el PVC.

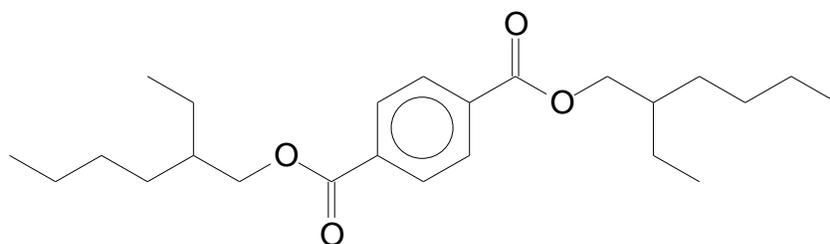


Figura 2.13. Tereftalato de dioctilo (DOTP)

La tabla 2.6 muestra algunas de las propiedades físicas más importantes del DOTP comercial.

Tabla 2.6. Propiedades del DOTP comercial

Apariencia	Líquido claro
Densidad a 20 °C (g/mL)	0.983
Viscosidad a 25°C (cp)	63
Punto de flama (°C)	234
Humedad máxima (% H ₂ O)	0.05

2.5. HIDRÓGENO

El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica. En condiciones normales de presión y temperatura, es un gas incoloro, inodoro e insípido, no metálico y altamente inflamable, compuesto de moléculas diatómicas, H₂. Con una masa atómica de 1,00794u, el hidrógeno es el elemento químico más ligero y es, también, el elemento más abundante, constituyendo aproximadamente el 75% de la materia visible del universo. En la tabla 2.7 se muestran algunas de las propiedades físicas del hidrógeno.

El hidrógeno elemental es muy escaso en la Tierra y es producido industrialmente a partir de hidrocarburos como el metano. La mayor parte del hidrógeno elemental se obtiene "in situ", es decir, en el lugar y en el momento en el que se necesita. El hidrógeno puede obtenerse a partir del agua por un proceso de electrólisis, pero resulta un método mucho más caro que la obtención a partir del gas natural.

2.5.1. REACTIVIDAD

El hidrógeno es la sustancia más inflamable que se conoce. A temperaturas ordinarias el hidrógeno es una sustancia poco reactiva, a menos que haya sido activado de alguna manera; por ejemplo, por un catalizador de platino. A temperaturas elevadas se vuelve una sustancia muy reactiva.

Tabla 2.7. Propiedades físicas del hidrógeno

HIDRÓGENO	
Estado	Gas
Punto de fusión	14 K
Punto de ebullición	20,2 K
Punto de inflamabilidad	255 K
Entalpía de vaporización	0,44936 kJ/mol
Entalpía de fusión	0,05868 kJ/mol
Presión de vapor	209 Pa a 23 K
Temperatura crítica	23,97 K
Presión crítica	1,293·10 ⁶ Pa
Volumen molar	22,42 x 10 ⁻³ m ³ /mol
Electronegatividad (Pauling)	2,2
Calor específico	1,4304 x 10 ⁴ J/(K·kg)
Conductividad térmica	0,1815 W/(K·m)

Aunque por lo general se encuentra en su forma diatómica, el hidrógeno molecular se disocia a temperaturas elevadas en átomos libres. El hidrógeno atómico es un agente reductor poderoso, aún a temperatura ambiente, éste reacciona con los óxidos y los cloruros de muchos metales, entre ellos la plata, el cobre, el plomo, el bismuto y el mercurio, para producir los metales libres. Reduce a su estado metálico algunas sales, como los nitratos, nitritos y cianuros de sodio y potasio. Reacciona con ciertos elementos, tanto metales como no metales, para producir hidruros, como el hidruro de sodio, NaH, el hidruro de potasio, KH, el ácido sulfhídrico, H₂S y el trihidruro de fósforo, PH₃.

El hidrógeno atómico produce peróxido de hidrógeno, H₂O₂, si entra en contacto con oxígeno. Con compuestos orgánicos, reacciona para generar una mezcla compleja de productos; con etileno, C₂H₄, por ejemplo, los productos son etano, C₂H₆, y butano, C₄H₁₀. El calor que se libera cuando los átomos de hidrógeno se recombinan para formar las

moléculas de hidrógeno es aprovechado para obtener temperaturas muy elevadas en soldadura de hidrógeno atómico.

El hidrógeno reacciona con oxígeno para formar agua; esta reacción es muy lenta a temperatura ambiente; pero si se agrega un catalizador, como el platino, o se presenta una chispa eléctrica, la reacción se lleva a cabo con mucha violencia. Los óxidos de muchos metales son reducidos por el hidrógeno a temperaturas elevadas para obtener el metal libre o un óxido más bajo. Además, reacciona a temperatura ambiente con las sales de los metales menos electropositivos y los reduce a su estado metálico. En presencia de un catalizador adecuado, el hidrógeno reacciona con compuestos orgánicos no saturados adicionándose al enlace doble.

2.5.2. USOS

Históricamente, el principal uso que se le ha dado al hidrógeno es para la producción de amoníaco, haciéndolo reaccionar con nitrógeno. Además de la producción de amoníaco, el hidrógeno es utilizado en las operaciones de refinación del petróleo, como los procesos de hidrocraqueo e hidrodeshulfuración.

Otro proceso que consume grandes cantidades de hidrógeno es la hidrogenación catalítica de aceites vegetales insaturados para transformarlos en grasas sólidas. Asimismo, la manufactura de muchos compuestos orgánicos requiere de hidrógeno.

Finalmente, el hidrógeno también se emplea como combustible de cohetes, en combinación con oxígeno o flúor; y como un propulsor de cohetes impulsados por energía nuclear.

2.5.3. PRECAUCIONES

El hidrógeno es extremadamente inflamable, muchas de sus reacciones pueden causar fuego y/o explosiones. La mezcla del gas con el aire es explosiva, sin embargo, el hidrógeno es más ligero que el aire, por lo que si se tiene un ambiente bien ventilado, el hidrógeno se disipa rápidamente en la atmósfera.

El hidrógeno es un gas inodoro, por lo que al trabajar con éste, se debe estar seguro de que no existen fugas. Si se producen pérdidas del gas desde su contenedor, se alcanza rápidamente una concentración peligrosa, la cual podría ser no apreciable. Altas concentraciones de hidrógeno causan un ambiente deficiente de oxígeno y los individuos expuestos pueden presentar dolores de cabeza, zumbido de oídos, mareos, somnolencia, inconsciencia, náuseas, vómitos y disminución de todos los sentidos.

El calentamiento puede provocar combustión violenta o explosión. Reacciona violentamente con el aire, oxígeno, halógenos y oxidantes fuertes provocando riesgo de incendio y explosión. Los catalizadores metálicos, tales como platino y níquel, facilitan enormemente estas reacciones.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

En este capítulo se describe a detalle el trabajo experimental que se llevó a cabo durante esta investigación, los resultados que se obtuvieron a partir de éste y su análisis.

El desarrollo experimental es de suma importancia durante un trabajo de investigación, éste permite establecer los pasos que se deben de seguir para llegar a un objetivo establecido. A su vez, en algunos casos, permite realizar modificaciones a los métodos o técnicas de trabajo ya establecidas y/o desarrollar nuevas, que permitan llegar al objetivo planteado de una manera más eficiente.

En primer lugar, se describen los criterios que se tomaron en cuenta para el diseño del sistema de carga de hidrógeno al reactor, el cual se utilizó para todas las reacciones; se explicará la función que tiene cada una de sus partes y el porqué de su arreglo. Además, se llevó a cabo el desarrollo de la guía de operación del sistema de carga de hidrógeno, explicando a detalle cada uno de los pasos que se deben de seguir para minimizar el riesgo que tiene el uso del hidrógeno.

Posteriormente, se describe la metodología empleada para realizar las reacciones de hidrogenación del tereftalato de dioctilo (DOTP), partiendo de una técnica establecida en la bibliografía, así como las modificaciones que se le fueron haciendo con base en los resultados obtenidos. Con ello se determinaron las condiciones de reacción que permiten una mayor conversión de DOTP a ciclohexandicarboxilato de octilo.

Finalmente, se explica la metodología usada para llevar a cabo el análisis del producto obtenido. Primero mediante cromatografía de gases, y una vez que el producto ha sido purificado, mediante espectrometría de infrarrojo (IR).

En resumen, en este capítulo, se describirá lo más detalladamente posible el trabajo realizado en el laboratorio, mencionando las particularidades que se fueron presentando durante el desarrollo experimental y el porqué de las modificaciones y ajustes que se

hicieron durante el trabajo. Asimismo, después de haber descrito a detalle la metodología empleada, se mostrarán los resultados que se obtuvieron de los trabajos experimentales y su análisis.

3.1. SISTEMA DE CARGA DE HIDRÓGENO AL REACTOR

Como se acaba de mencionar, la primera parte de la investigación es el diseño del arreglo del sistema de carga de hidrógeno que se utilizó para todas las reacciones. De igual forma, se llevó a cabo el desarrollo de la guía de operación del sistema, la cual describe paso a paso, y de la forma más detallada posible, la metodología que se debe seguir para realizar la carga de hidrógeno al reactor, de tal forma que los riesgos que existen por el manejo de hidrógeno se minimicen.

Esta etapa del proyecto es quizá la más importante, ya que de ella depende no sólo el buen desarrollo del presente trabajo de investigación, sino también, la integridad física del lugar de trabajo y de las personas que en éste se encuentran.

3.1.1. DISEÑO DEL ARREGLO DEL SISTEMA DE CARGA DE HIDRÓGENO

La reducción de la parte aromática del DOTP involucra hidrógeno puro. El hidrógeno es un gas altamente inflamable, además, es capaz de formar mezclas explosivas con el aire si éste llega a concentrarse en un ambiente cerrado. Una vez concentrado, basta una pequeña chispa para provocar una explosión violenta. Por este motivo, el diseño del arreglo del sistema de carga de hidrógeno debe hacerse de manera muy minuciosa.

A continuación se señalan los criterios que se utilizaron para el diseño del arreglo del sistema de carga de hidrógeno:

1. Al momento de su adquisición, el tanque de hidrógeno tiene una presión de 2000 psi, por lo que es necesario el uso de un regulador de presión conectado inmediatamente al tanque. El regulador de presión permite tener un mejor control de la presión de hidrógeno que será cargada al reactor.

2. El sistema de tubería, que conecta el regulador de presión al reactor, debe tener una línea de purga. Esta línea de purga debe estar dirigida hacia el exterior del lugar de trabajo, es decir, a la atmósfera. La salida de la línea debe de estar por lo menos un metro por fuera de la ventana, para evitar que el hidrógeno regrese al lugar de trabajo.
3. El material que se utilice para el sistema de tubería debe estar diseñado para soportar condiciones de alta presión. Por ningún motivo se debe utilizar material no especializado para esta función. Además cada una de las conexiones debe de estar en perfecto estado para evitar fugas de hidrógeno a través de ellas.

Tomando en cuenta estos criterios, se diseñó el arreglo para el sistema de carga de hidrógeno al reactor que se muestra en la figura 3.1.

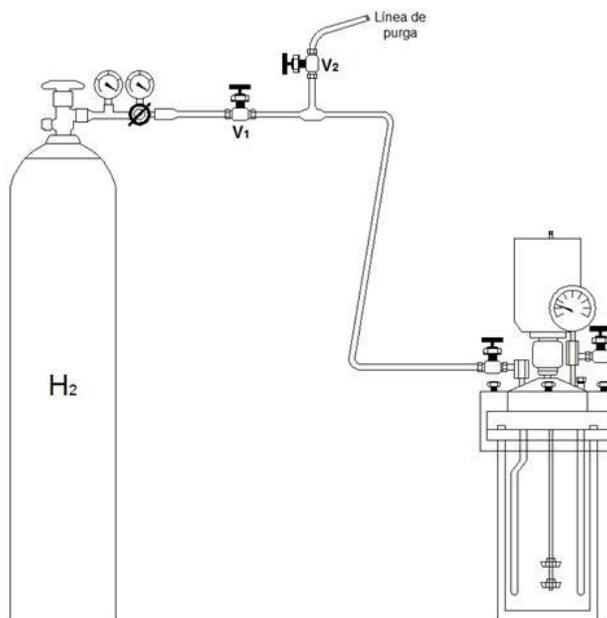


Figura 3.1. Sistema de carga de hidrógeno al reactor

Como se puede observar, el tanque de hidrógeno está conectado inmediatamente a un regulador de presión, después del cual se encuentra una válvula (V_1). Esta válvula es la primera válvula de control del sistema, misma que permite el flujo de hidrógeno hacia la tubería. Posteriormente, la línea que está después de la válvula (V_1) se bifurca. La primera de las líneas después de la bifurcación es la que se dirige al reactor, ésta se conecta

directamente a la entrada de gas del reactor. La segunda línea está dirigida hacia fuera del laboratorio, y es la que permite la purga del hidrógeno contenido en la tubería una vez que el reactor haya sido cargado. Esta línea de purga cuenta con una válvula (V_2), la cual deberá estar cerrada mientras se cargue el reactor, y abierta al momento de la purga.

El material del sistema debe ser especializado, capaz de soportar altas presiones. Las especificaciones de la tubería, las válvulas, y las conexiones que se utilizaron para el arreglo se muestran en seguida:

- *Tubería*: Tubo sin soldadura de acero inoxidable. Diámetro externo: ¼ de pulgada. Espesor de pared: 0.065 pulgadas.
- *Válvulas*: Válvula de aguja de caudal medio y alta presión de acero inoxidable. Presión máxima: 5000 psi. Rango de temperatura: -65 a 100 °F. Modelo en ángulo. Entrada de 1/4 pulgada.
- *Te (bifurcación)*: Unión te de acero inoxidable. Tres conexiones para tubo de ¼ de pulgada de diámetro externo. Limpieza ultrasónica. Recubrimiento con plata. Tuerca con Krytox.

Al momento de ensamblar las conexiones, es muy importante que cada una de ellas tenga cinta teflón para evitar fugas.

3.1.2. GUÍA DE OPERACIÓN DEL SISTEMA DE CARGA DE HIDRÓGENO AL REACTOR

La guía de operación del sistema de carga de hidrógeno al reactor es la serie de indicaciones a seguir para llevar a cabo la carga de hidrógeno de una manera segura. Es muy importante que esta guía se siga de forma rigurosa antes de llevar a cabo la hidrogenación del plastificante, ya que, como se mencionó anteriormente, no seguir paso a paso las indicaciones podría provocar un accidente grave.

La guía de operación se divide en cuatro partes. La primera de ellas se refiere a la revisión previa del estado en el que se encuentran todos los componentes del sistema de carga de hidrógeno, así como la revisión de su correcto funcionamiento; realizando pruebas con un gas inerte, con el cual no se corra riesgo alguno. La segunda parte es la purga del

reactor con nitrógeno, esta purga se lleva a cabo con el fin de remover todo el aire contenido en el reactor, evitando así que se formen mezclas explosivas aire-hidrógeno; además, para el caso de la reacción de hidrogenación, el agua contenida en el ambiente podría provocar reacciones secundarias no deseadas. En la tercera parte se mencionan los pasos a seguir para la carga de hidrógeno, desde el ensamble del sistema de hidrogenación al cilindro de hidrógeno, hasta el desensamble del reactor, una vez que éste ha sido cargado con hidrógeno. Finalmente, la cuarta parte describe la forma en la que el reactor se debe despresurizar una vez que la hidrogenación del plastificante ha terminado.

GUÍA DE OPERACIÓN DE CARGA Y DESCARGA DE HIDRÓGENO

a) Revisión estructural y funcional de los componentes del sistema

- Revisar que el estado físico de cada una de las partes del sistema (regulador, tubería, tuercas, válvulas, conexiones, reactor) se encuentre en perfectas condiciones. De no ser así, debe ser reemplazada.
- Revisar que cada una de las conexiones entre las partes del sistema (tanque-regulador, regulador-tubo, tubo-válvula, etc.) cuente con cinta teflón, incluyendo las válvulas e instrumentación del reactor.
- Conectar el sistema de carga de hidrógeno a un cilindro de nitrógeno o aire comprimido. Presurizar el reactor hasta la presión máxima que se alcanzará en las reacciones de hidrogenación.
- Con una esponja y jabón, buscar fugas en cada una de las conexiones del sistema de tubería, así como en las válvulas e instrumentación del reactor. En caso de que existan fugas, asegurarse de que la conexión se encuentre bien apretada. Si después de apretar la conexión sigue habiendo fuga, despresurizar el sistema, colocar más cinta teflón y volver a presurizar. Si la fuga persiste, es necesario cambiar la pieza.
- La reacción no se debe llevar a cabo por ningún motivo si existe alguna fuga, por mínima que ésta sea.

b) Purga del reactor con nitrógeno.

- Una vez que el reactor esté cargado con el plastificante, el catalizador y el disolvente (en caso de ser necesario), cerrar las válvulas del reactor.
- Conectar una línea que se dirija del regulador del cilindro de nitrógeno a la válvula de alimentación de gas del reactor. Es muy importante que la conexión se haga en la válvula de alimentación de gas y no en la de salida de gas.
- Abrir la llave del tanque de nitrógeno.
- Abrir el regulador a una presión ligeramente mayor a la atmosférica (20 lb/in² aproximadamente).
- Abrir la válvula de alimentación de gas del reactor.
- Abrir la válvula de salida de gas del reactor.
- Dejar correr el nitrógeno por aproximadamente 10 minutos.
- Cerrar la válvula de despresurización del reactor y acto seguido cerrar la válvula de alimentación del gas.
- Una vez cerradas las válvulas del reactor, éstas no deben ser abiertas por ningún motivo. Si alguna de las válvulas se abre, será necesario purgar de nuevo el reactor.
- Cerrar la llave del tanque de nitrógeno.
- Desconectar el reactor de la línea. El nitrógeno remanente en la línea y en el regulador de presión saldrá.
- Cerrar el regulador.

c) Carga de hidrógeno al reactor.

- Conectar el regulador al tanque de hidrógeno. El regulador debe estar cerrado.
- Conectar el sistema de carga de hidrógeno al regulador. Es importante que esta conexión también tenga cinta teflón.
- Asegurarse que todas las válvulas de la tubería estén completamente cerradas.
- Conectar el reactor a la línea por la cual se le alimentará el hidrógeno. La conexión se hará en la válvula de alimentación de gas.
- Abrir la llave del tanque de hidrógeno.
- Abrir el regulador hasta alcanzar la presión deseada para la carga.

- Abrir la válvula V_1 .
- Abrir la válvula de alimentación de gas del reactor hasta que éste alcance la presión deseada.
- Una vez alcanzada la presión deseada, cerrar la válvula de alimentación de gas del reactor.
- Cerrar la llave del tanque de hidrógeno.
- Abrir muy ligeramente la válvula V_2 para que el hidrógeno salga por la ventana. Esperar hasta que los manómetros (el que indica la presión en el tanque y el que indica la presión del regulador) marquen cero.
- Cerrar el regulador de presión.
- Desconectar el reactor del sistema de tubería.
- Las válvulas del reactor no deben abrirse por ningún motivo.

d) Despresurización del reactor

- Una vez que la reacción ha terminado y que el reactor se haya enfriado, éste se conecta a una línea dirigida hacia el exterior del laboratorio. Es muy importante que la conexión se realice en la válvula de salida de gas del reactor.
- Abrir ligeramente la válvula de salida de gas del reactor. La presión debe de disminuir lo más lento posible.
- Una vez que la presión ha disminuido totalmente, se desconecta la línea conectada a la válvula de salida de gas.
- El reactor puede abrirse.

3. 2. METODOLOGÍA DE LA HIDROGENACIÓN DEL TEREFTALATO DE DIOCTILO, (DOTP)

A continuación se describe la metodología que se siguió para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación del plastificante, así como las modificaciones que se le hicieron y el porqué de ellas.

Las reacciones se realizaron en un reactor Parr de 2L (Figura 3.2). Las aspas del sistema de mezclado del reactor no alcanzan el fondo del reactor, por lo que fue necesario medir el volumen mínimo de líquido que se debe de cargar al reactor para que exista agitación dentro de éste. Esta medición se realizó con el fin de cargar la menor cantidad posible de plastificante, para que de esta forma, haya más volumen libre para el hidrógeno que será cargado, y lograr así, que la presión de hidrógeno necesaria para hidrogenar el plastificante sea menor.

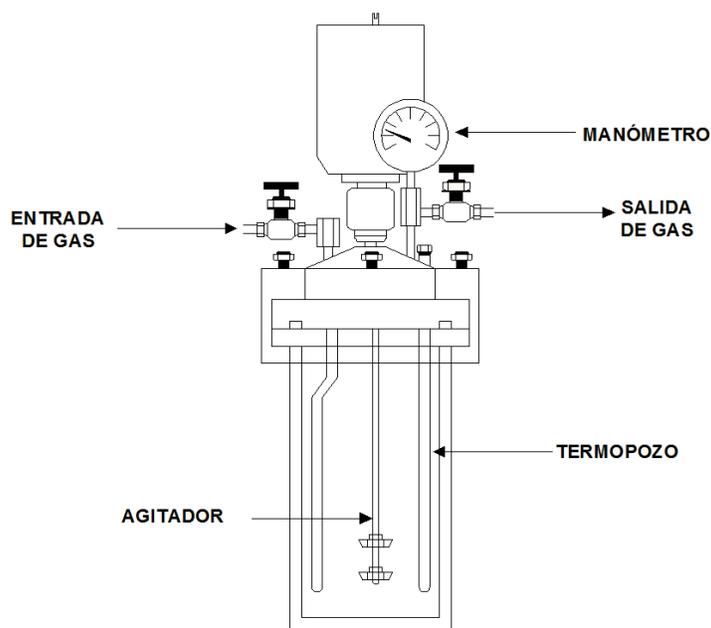


Figura 3.2. Reactor Parr utilizado para la hidrogenación del tereftalato de dioctilo (DOTP)

Además para disminuir aún más la presión necesaria de hidrógeno, se hace uso de un disolvente para el DOTP. El uso del disolvente permitió llegar al volumen mínimo necesario del reactor con una menor cantidad de plastificante.

La metodología se describe de una manera muy general, ya que la temperatura, la presión de carga, la cantidad del catalizador y el tiempo de reacción varían dependiendo del experimento llevado a cabo. Por lo tanto, solo se especifican la cantidad del plastificante y el volumen de disolvente cargados al reactor. El catalizador que se utilizó es rutenio (Ru) soportado en carbón en polvo. La concentración del rutenio es el 5% en peso del catalizador.

– Metodología 1 (Reacciones 1,2,3)

1. Se pesaron 348 g de DOTP y se pusieron en el reactor Parr de 2L.
2. Se pesó la cantidad necesaria del catalizador y se agregó al reactor.
3. Se agregaron 50 mL de acetona al reactor.
4. Una vez cerrado el reactor, éste se purgó con nitrógeno y posteriormente se cargó con hidrógeno a la presión requerida, de la manera especificada en la guía de operación del sistema de carga de hidrógeno.
5. El reactor se colocó en su chaqueta de calentamiento y se elevó la temperatura hasta la temperatura de reacción.
6. Pasado el tiempo de reacción, el reactor se retiró de su chaqueta de calentamiento. Se colocó en una cubeta con agua fría hasta que el reactor alcanzó la temperatura a la cuál se le cargó el hidrógeno.
7. Se registró la presión final del sistema.
8. El reactor se despresurizó de la forma especificada en la guía de operación del sistema de carga.
9. Finalmente, el producto obtenido se filtró a vacío para separar el catalizador.

Esta metodología sólo se realizó para las reacciones 1, 2 y 3. El producto obtenido tenía un olor muy distinto al de la acetona, esto se debe a que la acetona usada como disolvente reacciona con el hidrógeno, reduciéndose para formar alcohol isopropílico. Por este motivo fue necesario proponer otro disolvente que no reaccionara con el hidrógeno. En un principio se pensó en utilizar tetrahidrofurano o dioxano, sin embargo, no son tan buenos disolventes para el DOTP, además tienen puntos de ebullición más altos, lo que dificultaría su posterior separación del plastificante. Finalmente, se optó por usar como disolvente el mismo alcohol isopropílico.

– Metodología 2 (Reacciones 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 13 y 14)

La metodología 2 es similar a la metodología 1, la única modificación es que en lugar de utilizar acetona como disolvente, se hace uso del alcohol isopropílico.

- Metodología 3 (Reacciones 7 y 12)

La metodología 3 se siguió para comparar los resultados que se obtuvieron de la hidrogenación del DOTP cuando no se utiliza un disolvente. Para esta tercera metodología no se usa disolvente alguno, por lo que se debe de cargar una mayor cantidad de plastificante. La masa cargada en ambos casos fue de 398 g.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta parte del trabajo se presentan los resultados obtenidos de la parte experimental, así como el análisis al que éstos fueron sometidos para llegar a determinar las condiciones de reacción de la hidrogenación del tereftalato de dioctilo. Los resultados se irán presentando por secciones, dependiendo de la variable que se modificó en cada caso (temperatura, cantidad de catalizador, presión de carga de hidrógeno y tiempo de reacción). El análisis de resultados se realizará conforme se vayan presentando los resultados obtenidos.

3.3.1. IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DOTP

Antes de comenzar con las reacciones de hidrogenación, se llevó a cabo la identificación y la caracterización del DOTP con el que se trabajó durante la investigación, a continuación se describirá la técnica utilizada para la identificación del DOTP, misma que se usó para la cuantificación del DOTP reaccionado.

El DOTP utilizado presenta una coloración amarilla muy tenue y un ligero olor a solvente orgánico. Para identificar el DOTP e ir cuantificando la conversión de éste a 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo, se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP 6890 conectado a un detector de masas HP 5973.

El método cromatográfico empleado empieza en 150 °C y se mantiene en esa temperatura durante 2 minutos, posteriormente la temperatura aumenta a una rapidez de 30 °C/min hasta alcanzar 280 °C y se mantiene a esta temperatura durante 5 minutos. El

flujo del gas de arrastre, en este caso helio, es de 0.5 mL/min a una presión de 5.3 psi. El tiempo total del método es de 11.33 segundos.

Los cromatogramas obtenidos al inyectar el DOTP son como el que se muestra en la figura 3.3. Como se puede observar, solamente se observa el pico del DOTP, el cual aparece a los 8.39 minutos. Conforme se vayan mostrando los resultados, se podrá observar la aparición de los productos de reacción y la disminución del pico de DOTP.

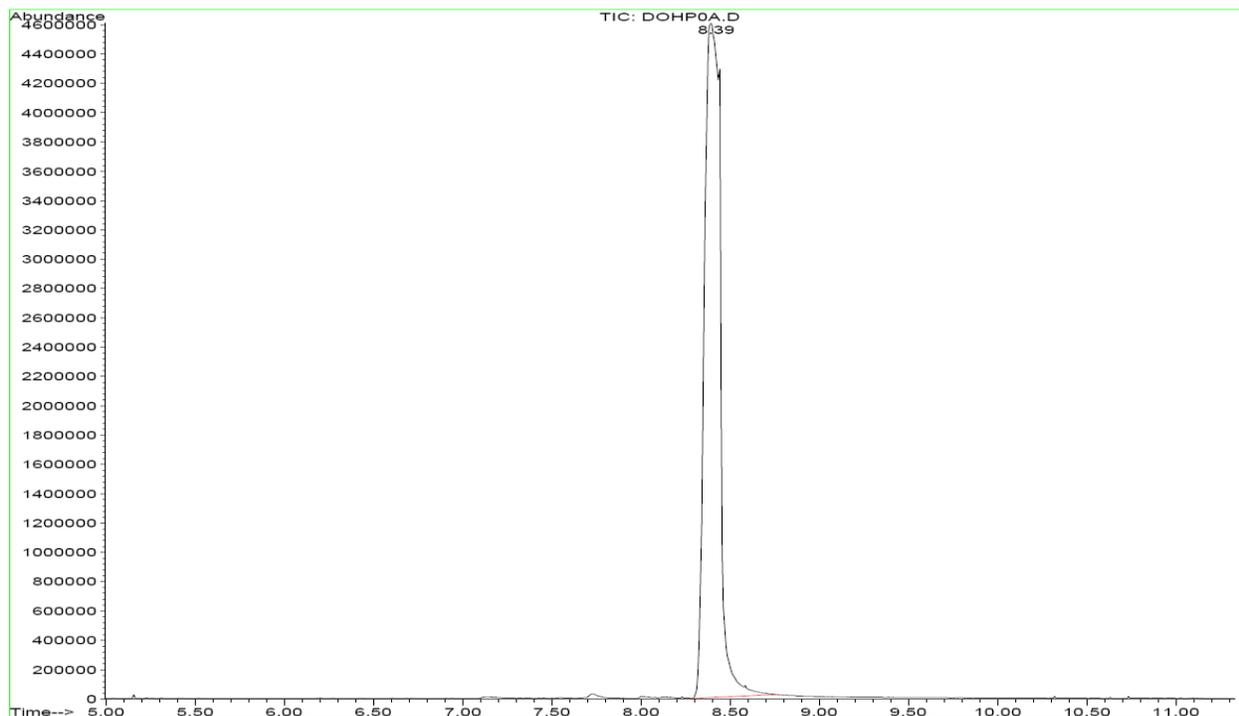


Figura 3.3. Cromatograma del DOTP utilizado.

Por otra parte, en la figura 3.4 se puede observar el espectro de masas que da el detector. El equipo cuenta con una biblioteca de compuestos y sus espectros correspondientes, con la cual compara el espectro obtenido de la muestra inyectada. Sin embargo, debido a que el DOTP no es un compuesto muy común, éste no se encuentra en la biblioteca del equipo, por lo cual fue necesario realizar un análisis de cada una de las señales mostradas en el espectro de masas.

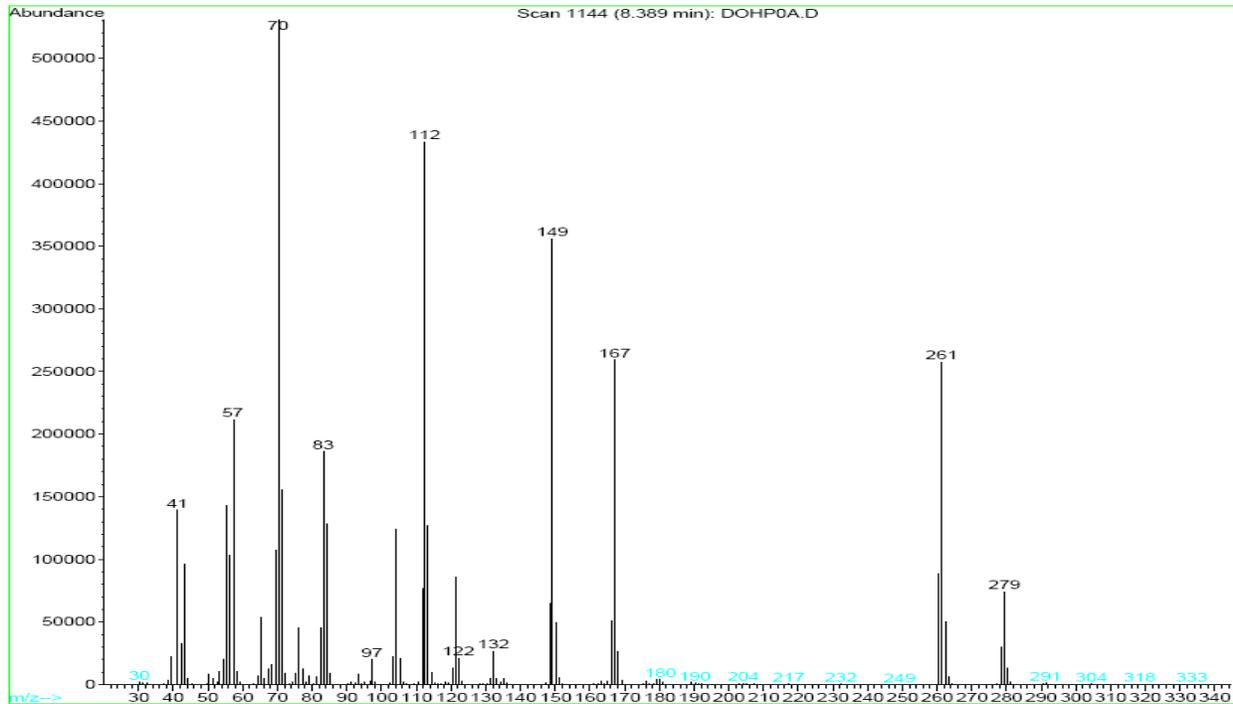


Figura 3.4. Espectro de masas del DOTP puro

Lo que sucede dentro del detector de masas es que las moléculas de la muestra que se inyecta se bombardean con electrones y se fraccionan. Evidentemente, las moléculas rotas tienen una masa menor, esta masa es medida por el detector, el cual emite una señal, indicando la masa de la molécula fraccionada. Por lo tanto, cada una de las señales en el espectro de masas representa la masa de alguna fracción de la molécula original. No todas las moléculas se fraccionan igual, por lo que la altura de la señal emitida representa la abundancia de esa fracción de la molécula. Teniendo esto en cuenta, se analizaron las señales del espectro de masas del DOTP, obteniendo las masas de las distintas fracciones formadas de la molécula de DOTP. Cada una de las señales más significativas en el espectro se pudo asociar a una fracción de la molécula de DOTP, como era de esperarse. El análisis del espectro se muestra en la figura 3.5. En el espectro se indican las fracciones a las que pertenece cada una de las señales más representativas; la parte de la molécula que se encuentra en rojo es la fracción de la molécula que se rompe, mientras la parte negra es la fracción remanente de la molécula, a la cual pertenecen las señales en el espectro.

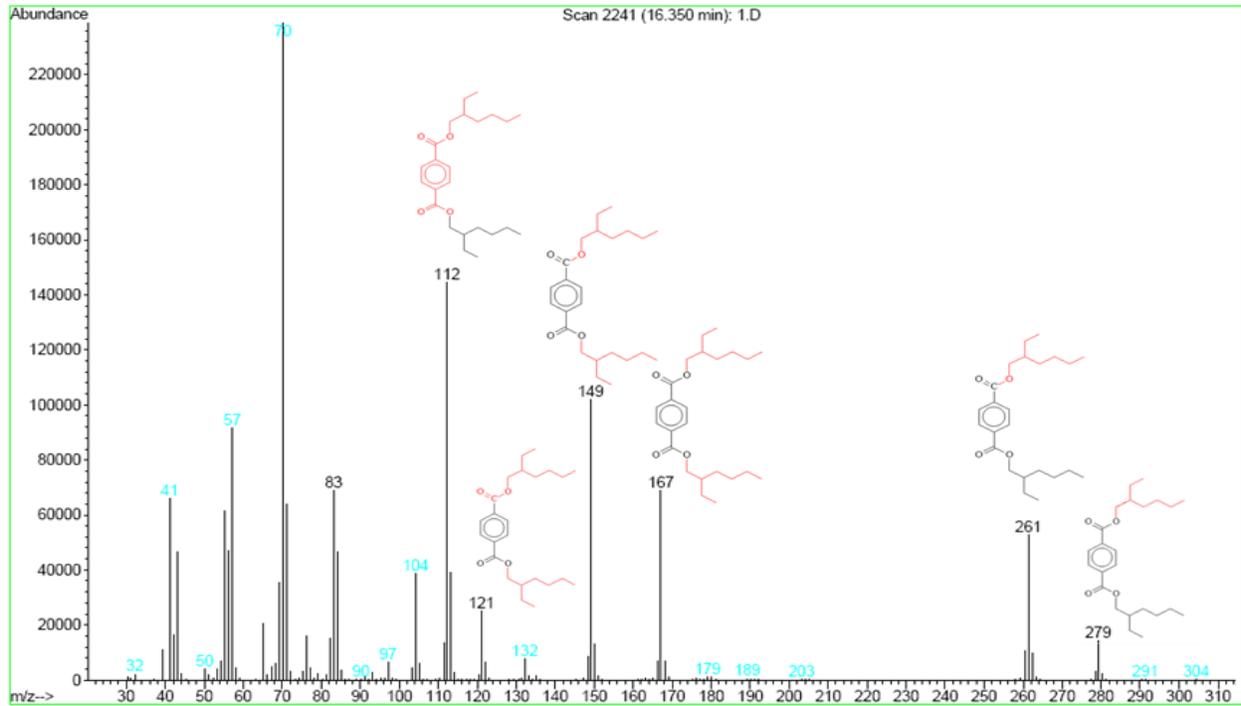


Figura 3.5. Análisis de las señales en el espectro de masas del DOTP puro

Asimismo, el DOTP se analizó por espectroscopía de infrarrojo. El espectro de infrarrojo permite identificar los grupos funcionales que se encuentran en una molécula. Cada señal dentro del espectro es característica de un grupo funcional distinto. El espectro infrarrojo de la muestra de DOTP con el cual se trabajó se muestra en la figura 3.6.

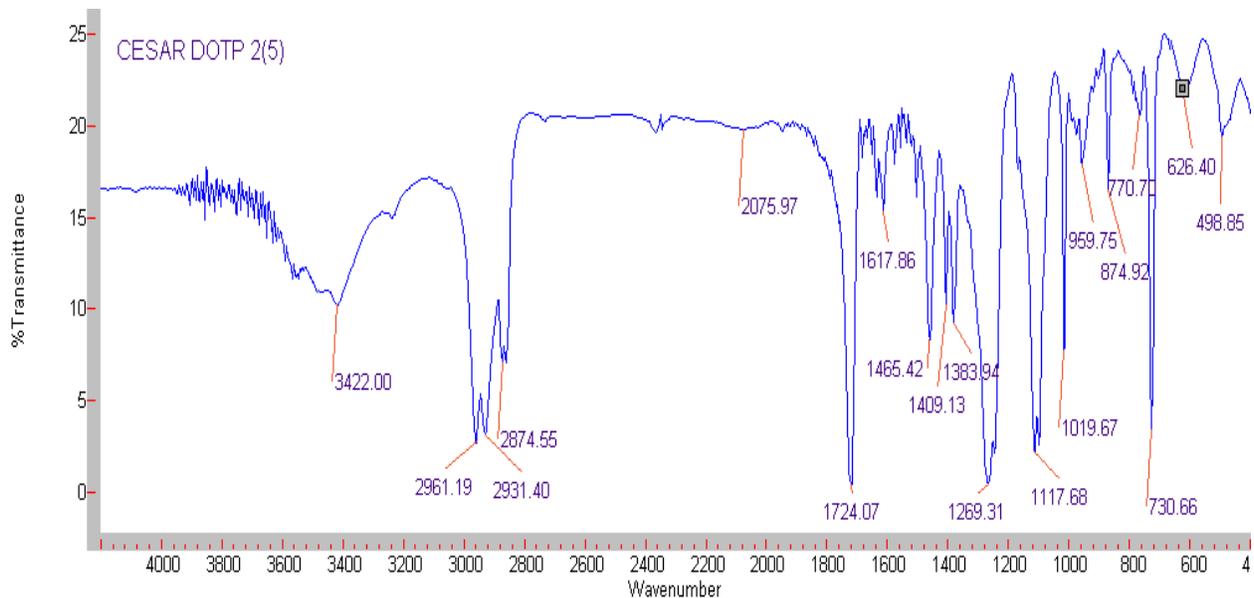


Figura 3.6. Espectro infrarrojo del DOTP utilizado, con KBr a T_{amb} .

La primera señal, 3422 cm^{-1} , es característica del grupo -OH . El DOTP no contiene ningún grupo OH, sin embargo, en el proceso de producción de DOTP, no se alcanza a retirar todo el 2-etilhexanol, por lo que esta señal indica que aún tiene trazas del alcohol, tan pequeñas que no son apreciables en la cromatografía de gases, por otra parte, esta señal podría aparecer debido a la humedad en el ambiente. Las señales 2961, 2874, 1465 y 1383 cm^{-1} son representativas del grupo metilo (-CH_3), encontrado en los extremos de la molécula de DOTP. Las señales 2931 y 1465 cm^{-1} indican la presencia de metilenos ($\text{-CH}_2\text{-}$), los cuales se encuentran en los alquiles del éster del DOTP. La señal en 730 cm^{-1} indica la presencia de dobles enlaces carbono-carbono disustituídos (R-CH=CH-R); éstos enlaces son los dobles enlaces del anillo aromático del DOTP. Las señales en 1724, 1269 y 1117 cm^{-1} indican la presencia del grupo carbonilo, específicamente la presencia de un éster; la molécula de DOTP tiene dos ésteres en su estructura.

3.3.2. CUANTIFICACIÓN DEL DOTP REACCIONADO

A pesar de que la cuantificación del DOTP reaccionado se puede hacer con la diferencia entre la presión inicial y la presión final del reactor, un método comúnmente utilizado, que resulta ser más exacto, es la cromatografía de gases. En la cromatografía de gases, el área bajo la curva del pico de un compuesto es proporcional a la cantidad de materia de dicho compuesto que se inyecta al cromatógrafo. Por lo tanto, si se inyectan varios estándares de concentración conocida del compuesto en cuestión, se puede conocer el área correspondiente a cada estándar. La gráfica resultante del área del pico contra la concentración de la muestra, se conoce como curva de calibración. De esta forma, se puede conocer la concentración de una muestra al comparar su área con la curva de calibración.

Se construyó la curva de calibración para el DOTP, así se pudo conocer la conversión de éste después de cada una de las reacciones que se realizaron. Para la curva, se usó el mismo método cromatográfico empleado para la identificación del DOTP. Se comenzó usando una solución con una concentración de 100 g de DOTP por litro. Esta solución se fue diluyendo hasta llegar a una concentración de 4.3 g de DOTP por litro. La curva de calibración para el DOTP se muestra en el gráfico 3.1.

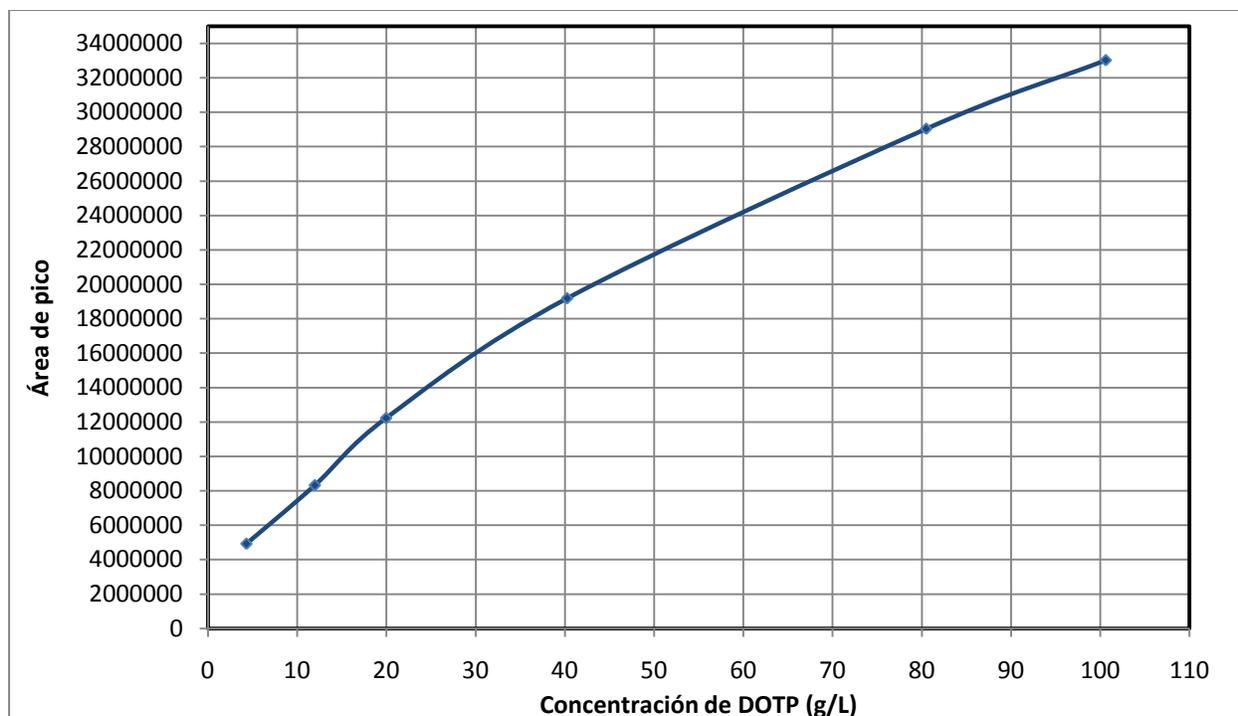


Gráfico 3.1. Curva de calibración del DOTP

3.3.3 RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN (REACCIONES 1, 2 y 3)

Como se mencionó anteriormente, las primeras tres reacciones se hicieron siguiendo la metodología 1, en la que se usa acetona como disolvente. El objetivo de estas tres reacciones es determinar la temperatura más adecuada para la reacción de hidrogenación, así como observar la variación de la conversión con respecto a la temperatura de reacción.

Todas las variables, a excepción de la temperatura se mantuvieron constantes. Se decidió que el valor de la presión de carga de hidrógeno fuera el equivalente al número de moles estequiométricas. El cálculo de la presión se hizo utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson, la cual resulta bastante exacta para las condiciones a las que se realizó la carga de hidrógeno al reactor. El algoritmo para el cálculo de la presión se puede revisar en el anexo A.

Por otra parte, la cantidad de catalizador que se utilizó, que es de aproximadamente 0.7 g, se eligió con base en la masa utilizada en los pocos procesos de hidrogenación de

ftalatos encontrados, la cual se encuentra entre 0.1 y 0.5% en peso respecto a la cantidad de DOTP cargado.

Finalmente, el tiempo de reacción se estableció al observar la disminución de la presión del reactor con respecto al tiempo; en la reacción 1 la velocidad con la que disminuye la presión es significativamente más lenta después de los 150 minutos, como se puede observar en la tabla 3.1. Por esta razón, el tiempo de reacción se fijó en 200 minutos. El comportamiento de la presión del reactor con respecto al tiempo de reacción es similar en las tres reacciones. A continuación se muestra la variación de la presión y la temperatura con respecto al tiempo de reacción para la reacción 1.

La última fila de la tabla representa el valor de la presión y temperatura una vez que el reactor se enfrió al terminar la reacción. Esta tabla solo se presentará para la reacción 1. En el anexo B se pueden observar las tablas para todas las reacciones que se realizaron.

Tabla 3.1. Variación de la temperatura y presión durante la reacción 1.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Presión (bar)
0	21	42.0
7	58	49.0
15	129	60.0
20	164	63.0
30	195	64.0
40	200	64.0
60	206	60.5
90	206	56.0
120	204	53.0
150	200	50.0
180	204	48.0
200	202	46.5
FINAL	16	28.5

Por otra parte, en la tabla 3.2 se pueden observar las características bajo las cuales se llevaron a cabo las reacciones 1, 2 y 3, así como la presión final del reactor en cada reacción.

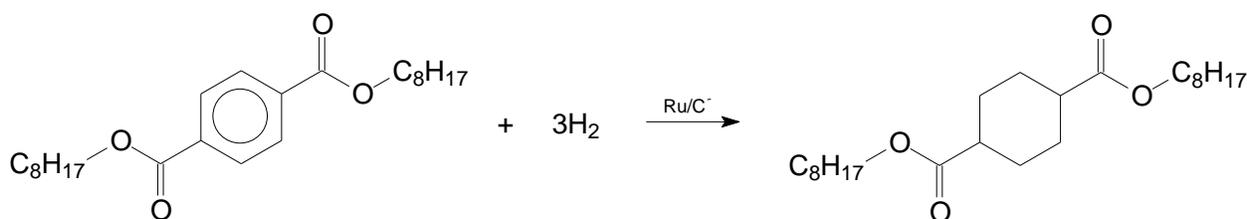
Tabla 3.2. Características bajo las cuales se realizaron las reacciones 1, 2 y 3.
(Variación de la temperatura de reacción).

	REACCIÓN 1	REACCIÓN 2	REACCIÓN 3
Masa de DOTP cargada al reactor (g)	347.13	347.96	347.79
Volumen de DOTP cargado al reactor (mL)	352.78	353.62	353.45
Volumen de disolvente (acetona) (mL)	49.86	50.00	49.99
Volumen total de mezcla (mL)	402.63	403.62	403.44
Masa de catalizador Ru 5%/C (g)	0.705	0.718	0.73
Presión de H ₂ cargado (bar)	42.0	42.0	41.5
Temperatura de carga de H ₂ (°C)	21.0	15.0	15.0
Presión final después de reacción (bar)	26.0	24.0	28.5
Temperatura promedio de reacción (°C)	198.0	221.8	174.0

Como se puede observar, se comenzó con una temperatura cercana a los 200°C, para después llevar a cabo las reacciones a 174 °C y 222 °C; en todos los casos existe una disminución de presión, indicando que se llevó a cabo la hidrogenación del DOTP. Sin embargo, al abrir el reactor, en los tres casos, se percibió un olor muy fuerte a isopropanol, lo que indica que el hidrógeno no solo reaccionó con el DOTP, sino también con la acetona, por lo que fue necesario cambiar el disolvente. Esta situación se confirmó posteriormente al realizar el análisis con el cromatógrafo de gases.

El producto de reacción se filtró a vacío para remover el catalizador. La filtración fue un proceso bastante sencillo; bastó filtrar una sola vez para obtener un líquido traslúcido, el cual fue inyectado al cromatógrafo. Además, el disolvente, al tener una presión de vapor muy alta, se evapora durante el proceso de filtrado, por lo que no es necesario otro proceso más para removerlo.

Durante las reacciones se consume el hidrógeno, por lo que la presión final después de enfriar el reactor es, en todos los casos, menor que la presión a la que se cargó el hidrógeno al reactor. La cantidad de DOTP reaccionado se puede calcular con la presión inicial y la presión final del reactor haciendo el balance de materia. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Por medio de la ecuación de Peng-Robinson, es posible calcular el número de moles de hidrógeno al inicio y al final de la reacción, por lo que, se puede saber cuántas moles de DOTP reaccionaron. De esta forma, se puede calcular la conversión de DOTP para cada reacción. El algoritmo que se siguió para el cálculo de la conversión de DOTP se puede revisar en el anexo A. La tabla 3.3 muestra los resultados de los cálculos realizados para cada reacción.

Tabla 3.3. Resultados de los cálculos realizados para las reacciones 1, 2 y 3

	REACCIÓN 1	REACCIÓN 2	REACCIÓN 3
Moles iniciales de H ₂	2.71	2.77	2.73
Moles finales de H ₂	1.70	1.60	1.89
Moles iniciales de DOTP	0.89	0.89	0.89
Moles reaccionadas de DOTP	0.34	0.39	0.28
Moles de H ₂ esteq./Moles de H ₂ cargadas	1.02	1.03	1.02
Conversión de DOTP (%)	37.9	43.5	31.4

Como se puede observar, el aumento de la temperatura promedio de reacción claramente favorece la conversión de DOTP. Sin embargo, debido a la sospecha de que la acetona reaccionaba con el hidrógeno, las conversiones calculadas a partir de la diferencia de presión podrían no ser las reales, por lo que, tras filtrar los productos de las tres reacciones, éstos se analizaron por cromatografía de gases.

Los cromatogramas que da el equipo son muy similares para las tres reacciones, en todos ellos aparece el pico del DOTP a los 8.37 minutos aproximadamente, sin embargo, aparecen otros tres picos más, cuando se había esperado que sólo apareciera uno más, es decir, el del producto hidrogenado. En la figura 3.7 se puede observar el cromatograma de la reacción 2; debido a que todos los cromatogramas son muy similares, solo se mostrará éste en esta sección. Los cromatogramas de las demás reacciones se pueden revisar en el anexo D.

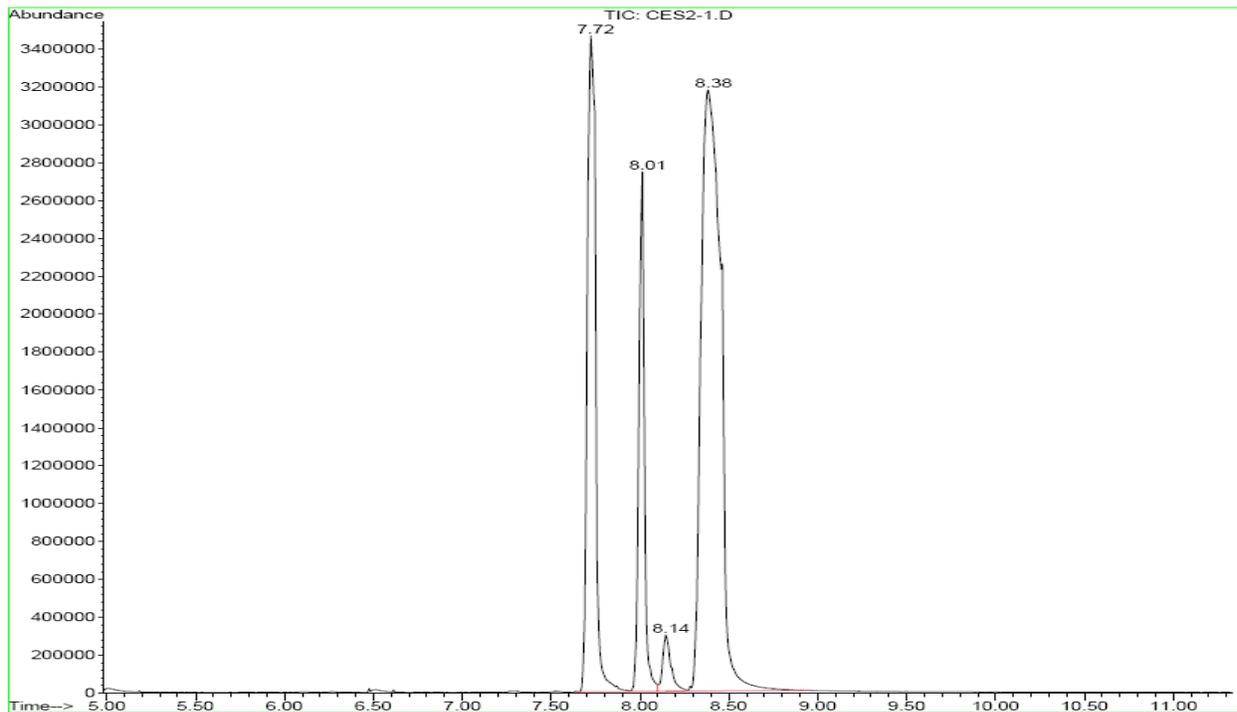


Figura 3.7. Cromatograma del producto de la reacción 2

Lo primero que se hizo con los cromatogramas fue calcular la conversión de DOTP a partir del área de pico en cada una de las reacciones. Esta área se comparó con la curva de calibración para poder obtener la conversión real de DOTP. La tabla 3.4 muestra la comparación de las conversiones calculadas anteriormente y de las conversiones obtenidas mediante cromatografía.

Tabla 3.4. Comparación de las conversiones obtenidas para las reacciones 1, 2 y 3

	REACCIÓN 1	REACCIÓN 2	REACCIÓN 3
Conversión (Diferencia de presión) (%)	37.90	43.50	31.4
Conversión (Cromatografía) (%)	19.80	25.10	12.7

Se puede observar claramente que las conversiones obtenidas mediante el método cromatográfico resultaron ser mucho menores que las que se calcularon previamente. De esta forma se confirmó que la acetona reacciona con el hidrógeno, ya que las conversiones calculadas por medio de la diferencia de presión del reactor incluyen el hidrógeno que reacciona con el disolvente, y por eso resultan mayores.

Por otra parte se analizaron los espectros de masas de los 3 productos obtenidos para determinar que compuestos eran. Se comenzó por el primer compuesto que aparece en el cromatograma, a los 7.72 minutos. Su espectro se muestra en la figura 3.8.

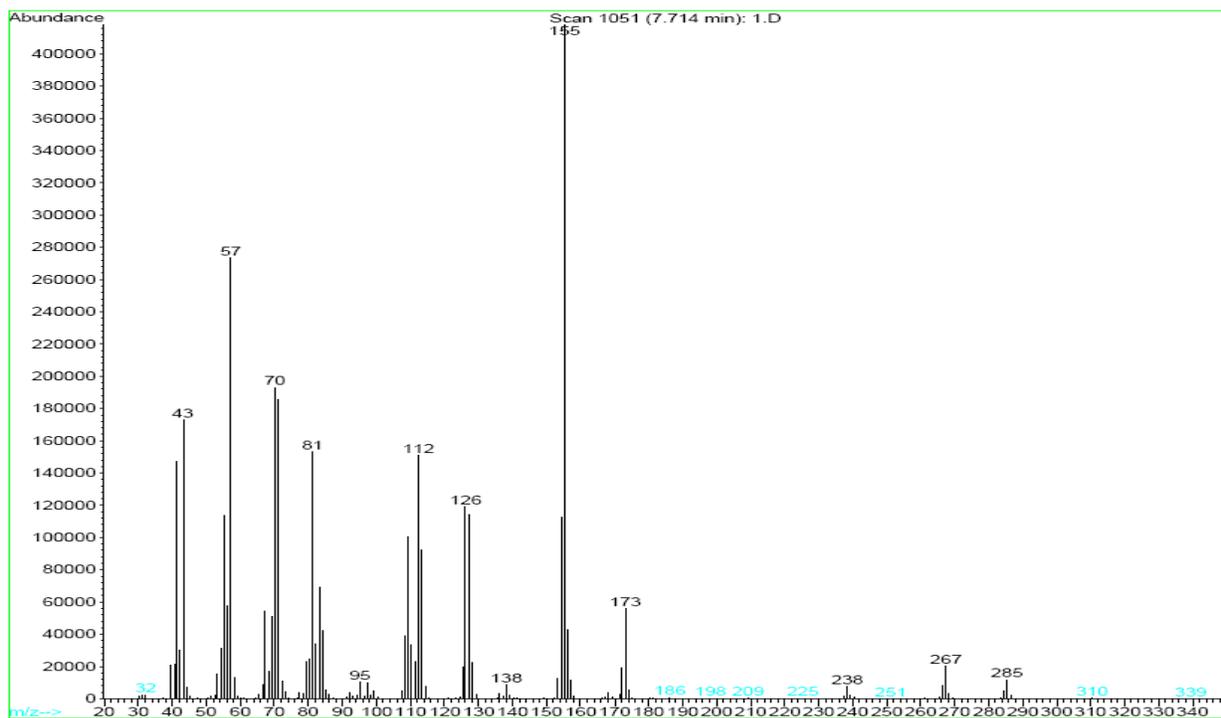


Figura 3.8. Espectro de masas del primer producto. Tiempo de retención: 7.72 minutos

Si se analiza con detalle el espectro, se puede observar que muchas de las señales significativas del compuesto son exactamente seis unidades mayores a las señales

significativas del DOTP. De una forma más clara; si a las señales 132, 149, 167, 261 y 279, encontradas en el DOTP se les suman 6 unidades a cada una, se obtienen las señales 138, 155, 173, 267 y 283, las cuales se pueden apreciar en el espectro del compuesto que aparece a los 7.72 minutos. El compuesto hidrogenado esperado tiene 6 átomos de hidrógeno más que el DOTP, por lo que su masa es 6 unidades mayor, por lo tanto se puede decir que el primer compuesto que aparece en el cromatograma es precisamente el 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo.

Por otra parte, las señales más pequeñas del espectro son similares a las del DOTP. Esto se puede explicar, ya que estas señales representan fracciones de la molécula que no contienen el anillo, por lo que son fracciones idénticas a las del DOTP.

Posteriormente se analizó el espectro del segundo pico, el cual aparece a los 8.01 minutos. El pico de este compuesto es ligeramente menor al del primer compuesto. El espectro de masas se muestra a continuación.

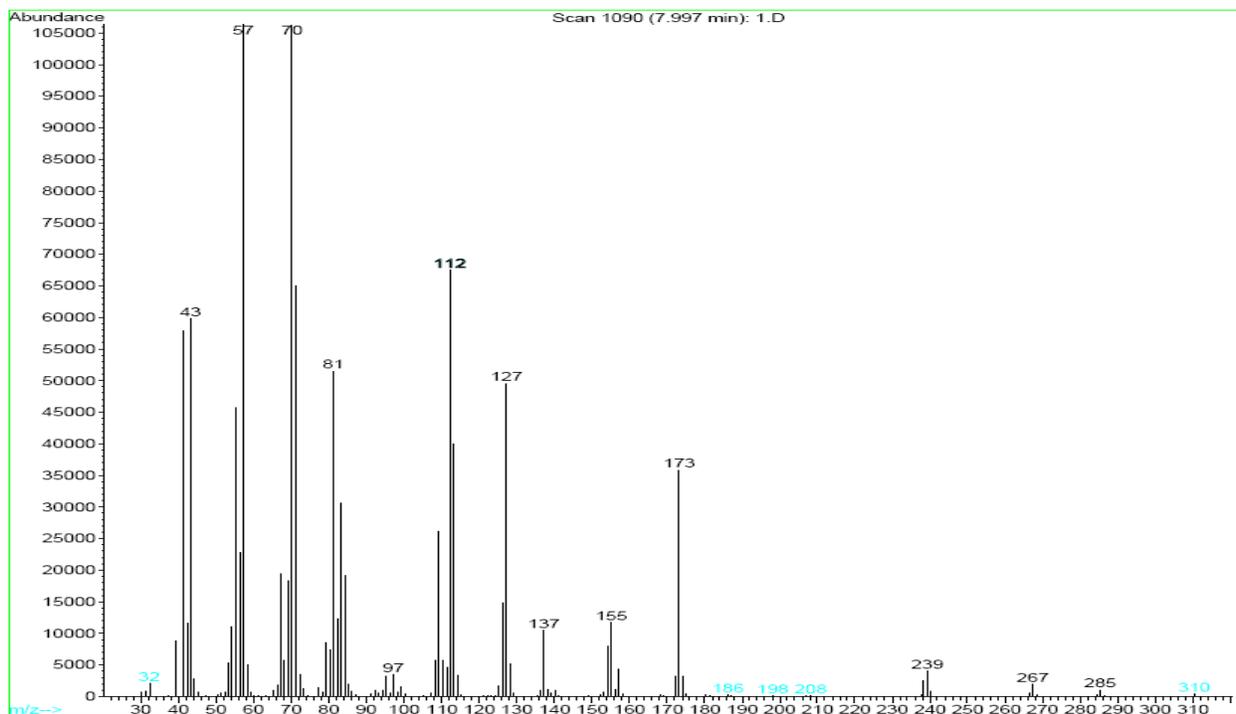


Figura 3.9. Espectro de masas del segundo producto. Tiempo de retención: 8.01 minutos

Al llevar a cabo el análisis del espectro del segundo compuesto, se observó que las señales mostradas son idénticas a las señales del primer producto. La única diferencia encontrada entre ambos compuestos es que no todas las señales presentan la misma abundancia. El hecho de que las señales de ambos compuestos sean idénticas indica que ambos compuestos tienen prácticamente la misma estructura, por lo que se concluyó que ambos compuestos son isómeros.

Debido a que el proceso de isomerización del xileno se lleva a cabo en presencia de hidrógeno, en un principio se pensó que podría suceder lo mismo con el DOTP antes de reaccionar con el hidrógeno, por lo que después de llevarse a cabo la reacción de hidrogenación se obtendría, además del 1-4 ciclohexandicarboxilato de octilo, el isómero en posición meta u orto. Sin embargo, esta opción se descartó por dos razones; primero, la isomerización del xileno se lleva a cabo de las posiciones orto y meta a la posición para, no de forma contraria; segundo, la isomerización de o-xileno y m-xileno a p-xileno se logra con catalizadores de níquel o cobre exclusivamente.

La conclusión a la que se llegó es que ambos picos pertenecen al 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo, sin embargo, los carboxilatos de uno se encuentran en posición *cis* y los del otro en posición *trans*. Generalmente, los isómeros *trans* tiene un punto de ebullición ligeramente menor al de los isómeros *cis*, por lo que, teniendo en cuenta esto, se puede decir que el primer producto que aparece en el cromatograma es el *trans* 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo, mientras que el segundo producto es el *cis* 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo.

Finalmente, se analizó el espectro del tercer compuesto, el cual aparece aproximadamente a los 8.14 minutos en los cromatogramas. Este pico es mucho más pequeño que los dos picos anteriores, su espectro se muestra en la figura 3.10.

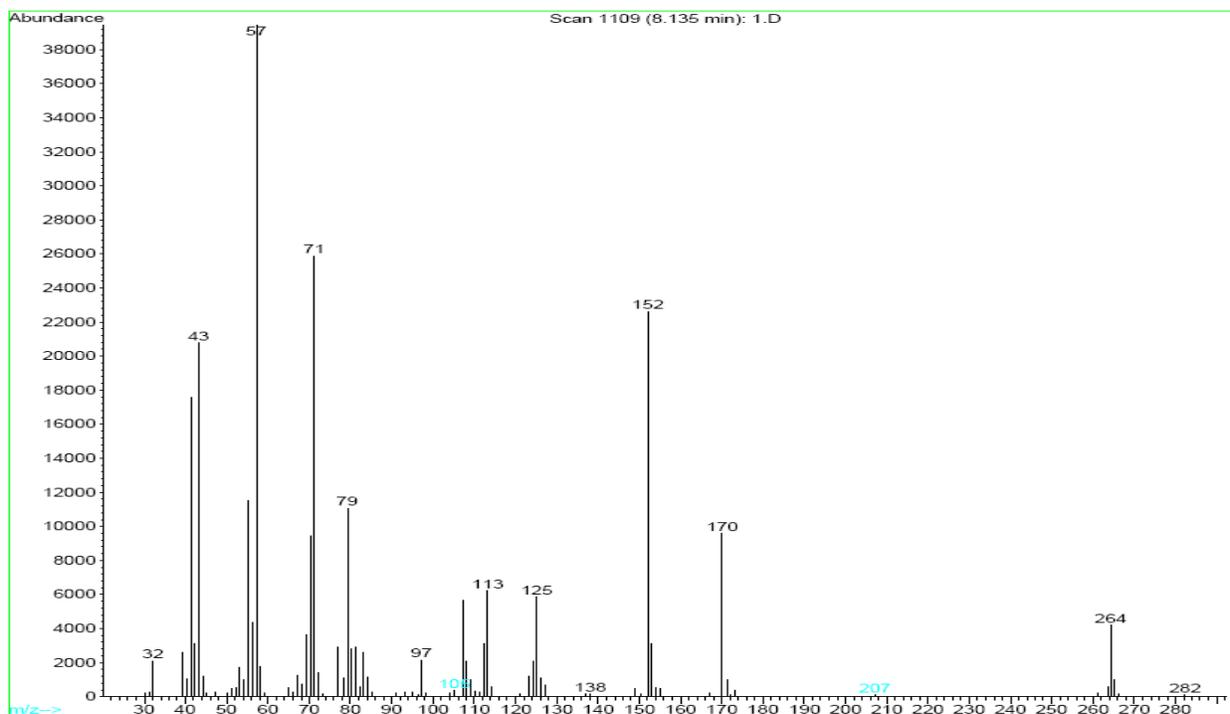


Figura 3.10. Espectro de masas del tercer producto. Tiempo de retención: 8.14 minutos

Las señales del espectro del tercer producto difieren ligeramente de las de los dos primeros, además, también son distintas a las del DOTP. Lo que se observó al hacer el análisis del espectro fue que las primeras señales son casi idénticas a las del DOTP y los otros dos productos, mientras que las señales posteriores son las que difieren. Sin embargo, se notó que el valor de estas últimas señales se encuentra entre el valor de las señales de DOTP y el valor de las señales de los dos primeros productos. Por ejemplo, el DOTP tiene una señal en 149, mientras que los dos productos tienen una señal en 155; por otra parte, este último producto tiene una señal en 152. Lo mismo sucede para las demás señales.

Sabiendo que en la reacción de hidrogenación, no se adicionan los 6 hidrógenos al anillo aromático al mismo tiempo, se concluyó que el tercer compuesto es un intermediario entre los ciclohexancarboxilatos de octilo y el DOTP. Por esta razón, se esperaba que en las reacciones que alcancen una mayor conversión, este tercer compuesto prácticamente desaparezca.

Aún cuando la metodología 1 resultó no ser la más adecuada debido a que el disolvente utilizado reacciona con el hidrógeno, se pueden rescatar varios aspectos importantes de ella. En primer lugar, el análisis del producto obtenido muestra que la hidrogenación del DOTP al 1,4 ciclohexandicarboxilato de dioctilo sí se lleva a cabo bajo las condiciones de las tres reacciones. A pesar de tener tres productos, dos de ellos son isómeros del compuesto esperado, y el tercero se piensa que es un intermediario que desaparecerá al lograr que la conversión de DOTP sea mayor.

Por otra parte, se observó que el incremento en la temperatura de reacción favorece la hidrogenación del DOTP. Por lo que se decidió llevar a cabo todas las reacciones posteriores a una temperatura promedio de reacción de 222 °C aproximadamente. Cabe mencionar que a pesar de que la temperatura de reacción puede incrementarse más para mejorar la conversión del DOTP, se decidió usar la temperatura de 222°C debido al diseño del equipo utilizado, ya que al momento de realizar las reacciones donde no se utiliza disolvente, o donde la presión de carga es mayor, una temperatura de reacción muy elevada provocaría que la presión dentro del reactor se incrementara más de lo que éste puede soportar.

3.3.4 RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DE LA MASA DEL CATALIZADOR (REACCIONES 4, 5, 6 y 8)

Después de determinar la temperatura adecuada para la reacción de hidrogenación, la siguiente etapa fue determinar la cantidad de catalizador que se necesita para lograr una mayor conversión del DOTP a 1,4-ciclohexandicarboxilato de dioctilo, tomando como base las condiciones que se utilizaron para la reacción 3, donde la temperatura fue de 222 °C.

Antes de llevar a cabo las reacciones, fue necesario determinar el disolvente que se emplearía de este punto en adelante. En primera instancia se pensó en usar tetrahidrofurano o dioxano, siendo éstos compuestos muy estables, los cuales no serían reducidos a las condiciones de reacción de la hidrogenación del plastificante, sin embargo, el DOTP presentó muy poca solubilidad en ambos compuestos, además ambos compuestos tienen puntos de ebullición relativamente altos, lo que dificultaría su posterior separación del DOTP. Por lo tanto, se decidió usar el propio alcohol isopropílico. La

solubilidad del DOTP en el alcohol es prácticamente la misma que éste tiene en la acetona, además, el alcohol isopropílico tiene un punto de ebullición menor al dioxano y al tetrahidrofurano, por lo que su separación del DOTP es mucho más sencilla. La desventaja del alcohol isopropílico es que absorbe agua del ambiente; la presencia de agua en el sistema de reacción podría provocar la hidrólisis del DOTP, dando como productos ácido tereftálico y 2-etilhexanol. Por lo tanto, se utilizó alcohol isopropílico HPLC y se procuró no tenerlo a la intemperie más tiempo del necesario.

Una vez seleccionado el disolvente, se llevó a cabo la reacción 4. El propósito de la reacción fue comparar la conversión de DOTP que se alcanza utilizando isopropanol como disolvente con la conversión que se alcanzó con la acetona. Por otra parte, se comparó la conversión calculada con la diferencia de presión del reactor y la obtenida con el cromatógrafo para esta reacción. La reacción 4 se llevó a cabo bajo las características mostradas en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Características bajo las cuales se realizó la reacción 4. (Isopropanol como disolvente).

	REACCIÓN 4
Masa de DOTP cargada al reactor (g)	347.08
Volumen de DOTP cargado al reactor (mL)	352.72
Volumen de disolvente (isoprop) (mL)	50.37
Volumen total de mezcla (mL)	403.09
Masa de catalizador Ru 5%/C (g)	0.703
Presión de H ₂ cargado (bar)	42.0
Temperatura de carga de H ₂ (°C)	16.0
Presión final después de reacción (bar)	27.5
Temperatura promedio de reacción (°C)	225.4

Tras terminar la reacción, se abrió el reactor y no se percibió otro olor distinto al del isopropanol, lo que indica que no se llevó a cabo la hidrólisis del DOTP. De haber sido así, se hubiese percibido inmediatamente el olor del 2-etilhexanol. Al igual que sucedió con la acetona, la filtración fue muy sencilla y el isopropanol prácticamente se evaporó en su totalidad durante el filtrado.

Una vez filtrado, el producto de reacción se inyectó al cromatógrafo. Como se esperaba, aparecieron 3 picos principalmente, los dos picos de los compuestos hidrogenados, y el pico del DOTP no reaccionado. También aparece el pico del producto intermediario, sin embargo, está en mucho menor proporción que los otros tres. El cromatógrafo no muestra otro pico, con lo que se confirma que no hay hidrólisis del DOTP.

Se calculó la conversión del DOTP, primero con la diferencia de presión en el reactor y posteriormente con el área del pico correspondiente al DOTP. Ambas conversiones resultaron ser prácticamente iguales, lo que confirma que el disolvente no reacciona con el hidrógeno. La conversión de la reacción 4 se puede revisar en la tabla 3.7 junto con las conversiones de las reacciones 5, 6 y 8.

Por otra parte, la conversión de la reacción 4 es significativamente mayor a la conversión de la reacción 3. Esto se debe a que, al usar acetona, se consume cierta cantidad de hidrógeno para producir isopropanol, disminuyendo la concentración de moléculas de hidrógeno en el reactor, disminuyendo a su vez la rapidez de la hidrogenación del DOTP.

Después de realizar la reacción 4, se siguió con las reacciones 5, 6 y 8, en las cuales se aumentó la cantidad del catalizador cargada al reactor. Las características de cada reacción se muestran en la tabla 3.6.

Como se puede observar, la presión final del reactor disminuye apreciablemente cuando se incrementa la masa del catalizador. La disminución de la presión final es mayor cuando la masa del catalizador se aumenta de 0.7 a 1.4 g, mientras que al aumentar de 2.1 a 2.8 g la presión final del reactor disminuye muy poco.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Tabla 3.6. Características bajo las cuales se realizaron las reacciones 5, 6 y 8.

(Variación de la masa de catalizador)

	REACCIÓN 5	REACCIÓN 6	REACCIÓN 8
Masa de DOTP cargada al reactor (g)	347.89	347.952	348.061
Volumen de DOTP cargado al reactor (mL)	353.55	353.61	353.72
Volumen de disolvente (isoprop) (mL)	49.89	50.18	50.52
Volumen total de mezcla (mL)	403.44	403.79	404.24
Masa de catalizador Ru 5%/C (g)	1.43	2.13	2.79
Presión de H ₂ cargado (bar)	42.0	42.0	42.0
Temperatura de carga de H ₂ (°C)	15.0	13.0	20.0
Presión final después de reacción (bar)	18.5	15.0	13.0
Temperatura promedio de reacción (°C)	223.5	223.9	225.5

De la misma forma que se hizo para las reacciones anteriores, se calculó la conversión de DOTP con la diferencia de presión del reactor, utilizando la ecuación de Peng-Robinson. Los resultados de los cálculos para las 4 reacciones se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Resultados de los cálculos realizados para las reacciones 4, 5, 6 y 8.

	REACCIÓN 4	REACCIÓN 5	REACCIÓN 6	REACCIÓN 8
Moles iniciales de H ₂	2.76	2.78	2.79	2.72
Moles finales de H ₂	1.79	1.22	0.99	0.82
Moles iniciales de DOTP	0.89	0.89	0.89	0.892
Moles reaccionadas de DOTP	0.32	0.52	0.60	0.632
Moles de H ₂ esteq/Moles de H ₂ cargadas	1.03	1.03	1.04	1.02
Conversión de DOTP (%)	36.0	58.0	67.2	70.8

Después de filtrar el catalizador, los productos se inyectaron en el cromatógrafo de gases. Los cromatogramas que el equipo proporciona muestran los mismos picos que en las reacciones anteriores: dos picos que corresponden a los compuestos hidrogenados, uno que corresponde al compuesto intermediario y uno correspondiente al DOTP. Al comparar los cromatogramas de las 4 reacciones se observó que el pico que aparece aproximadamente a los 8.14 minutos, correspondiente al tercer producto, disminuye

considerablemente de la reacción 4 a la reacción 8. La disminución de este pico conforme la conversión de DOTP aumenta, prueba que la hipótesis planteada anteriormente, donde se supone que el tercer producto es un intermediario, es correcta.

Posteriormente se calculó la conversión de DOTP para cada una de las reacciones con el área del pico correspondiente al DOTP. La tabla 3.8 muestra la comparación entre la conversión calculada con la diferencia de presión del reactor y la conversión obtenida mediante la cromatografía.

Tabla 3.8. Comparación de las conversiones obtenidas para las reacciones 4, 5, 6 y 8.

	REACCIÓN 4	REACCIÓN 5	REACCIÓN 6	REACCION 8
Conversión (Dif. de presión) (%)	36.0	58.0	67.2	70.8
Conversión (Cromatografía) (%)	37.8	60.7	69.4	71.7

Como se puede observar, ambas conversiones calculadas para cada reacción son muy similares, lo que indica que todo el hidrógeno que se consume reacciona con el DOTP para transformarse en 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo.

Por otra parte, es evidente que el incremento en la masa de catalizador aumenta la conversión de DOTP a 1,4 ciclohexandicarboxilato de octilo, sin embargo, el aumento en la conversión es mayor cuando la masa de catalizador se aumenta de 0.7 a 1.4 g, que cuando ésta se aumenta de 2.1 a 2.8 g. Para la determinación de la cantidad de catalizador adecuada se trazó un gráfico que permitiera apreciar de forma más clara la variación de la conversión de DOTP con respecto a la cantidad de catalizador (Gráfico 3.2).

En el gráfico se puede observar claramente que el aumento de la conversión es en un principio muy pronunciado, mientras que el final, la conversión varía muy ligeramente con el aumento de la cantidad de catalizador. Por esta razón, se decidió que la cantidad más adecuada de catalizador es 2.1 g, la cual corresponde al 0.61% de la carga de DOTP al reactor. Utilizar una cantidad mayor de catalizador aumentaría la conversión, sin embargo, este incremento sería muy pequeño, y se podría alcanzar modificando otras condiciones de reacción, como la presión de carga por ejemplo, en lugar de utilizar más catalizador, el cual generalmente representa un costo más alto. Por este motivo, las

reacciones posteriores se llevaron a cabo con una cantidad de catalizador que represente el 0.61% de la carga de DOTP al reactor.

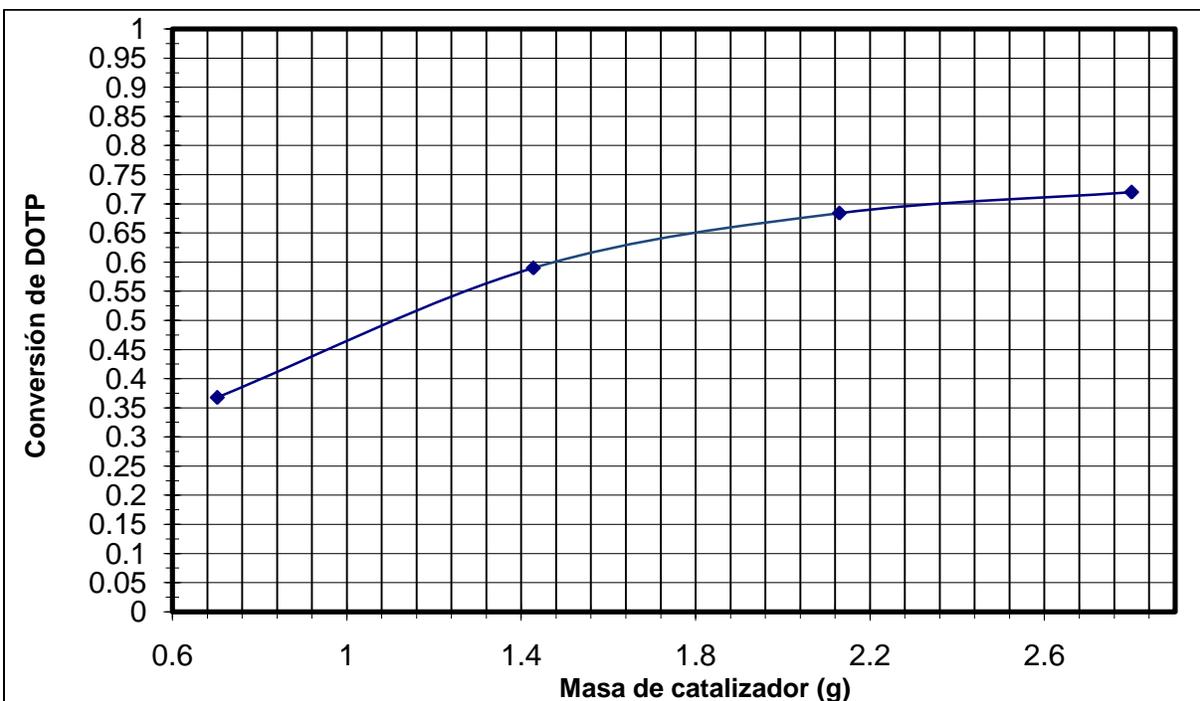


Gráfico 3.2. Variación de la conversión de DOTP con respecto a la masa de catalizador.

3.3.5. RESULTADOS DEL AUMENTO EN LA PRESIÓN DE CARGA DE HIDRÓGENO AL REACTOR (REACCIÓN 9)

Después de haber determinado la temperatura y cantidad de catalizador adecuadas, el máximo de conversión que se logró con 200 minutos de reacción fue de 68% aproximadamente. Con el fin de elevar la conversión de la reacción, se decidió llevar a cabo la hidrogenación aumentando la presión de carga de hidrógeno al reactor, a las condiciones adecuadas de temperatura y masa de catalizador. Para esta reacción, la presión de carga de hidrógeno fue la mayor que el regulador de presión del tanque de hidrógeno pudo suministrar, aproximadamente 59 bar. El tiempo de reacción se mantuvo en 200 minutos, ya que el objetivo de esta reacción fue observar que tanto es posible aumentar la conversión de DOTP bajo las mismas condiciones de las demás reacciones. Las reacciones que se llevaron a cabo para maximizar la conversión de DOTP se discutirán en otra sección más adelante.

Las condiciones a las que se llevó a cabo la reacción se pueden observar en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Características bajo las cuales se llevó a cabo la reacción 9.
(Aumento de la presión de carga de hidrógeno).

	REACCIÓN 9
Masa de DOTP cargada al reactor (g)	347.88
Volumen de DOTP cargado al reactor (mL)	353.54
Volumen de disolvente (isoprop) (mL)	50.1
Volumen total de mezcla (mL)	403.64
Masa de catalizador Ru 5%/C (g)	2.137
Presión de H ₂ cargado (bar)	58.5
Temperatura de carga de H ₂ (°C)	18.0
Presión final después de reacción (bar)	20.0
Temperatura promedio de reacción (°C)	225.6

Como se hizo con las reacciones anteriores, se realizó el cálculo de las moles de hidrógeno cargadas, las moles reaccionadas y la conversión de DOTP. Los resultados de los cálculos se muestran en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Resultados de los cálculos realizados para la reacción 9

	REACCIÓN 9
Moles iniciales de H ₂	3.79
Moles finales de H ₂	1.30
Moles iniciales de DOTP	0.89
Moles reaccionadas de DOTP	0.83
Moles de H ₂ estequim/Moles de H ₂ cargadas	1.42
Conversión de DOTP (%)	93.3

Evidentemente, la conversión de DOTP a 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo es significativamente mayor. El aumento en la conversión de la reacción no solo se debe a que la relación estequiométrica hidrógeno/DOTP es mayor. Para que haya reacción, es necesario que cierta cantidad del hidrógeno se encuentre disuelto en el DOTP; al aumentar

la presión de carga del hidrógeno al reactor se incrementa a su vez la solubilidad del hidrógeno en el DOTP, favoreciendo aún más la hidrogenación del plastificante.

Tras filtrar e inyectar el producto en el cromatógrafo, se obtuvo un cromatograma donde el pico del DOTP es evidentemente menor que en las reacciones anteriores. Además, el pico del compuesto intermediario desaparece por completo, dejando como productos únicamente a los isómeros hidrogenados. El cromatograma de la reacción 9 se puede apreciar en la figura 3.11. Asimismo, se llevó a cabo el cálculo de la conversión con base en el área del pico del DOTP; la conversión calculada por esta vía es prácticamente idéntica a la calculada mediante la diferencia de presión en el reactor (Tabla 3.11).

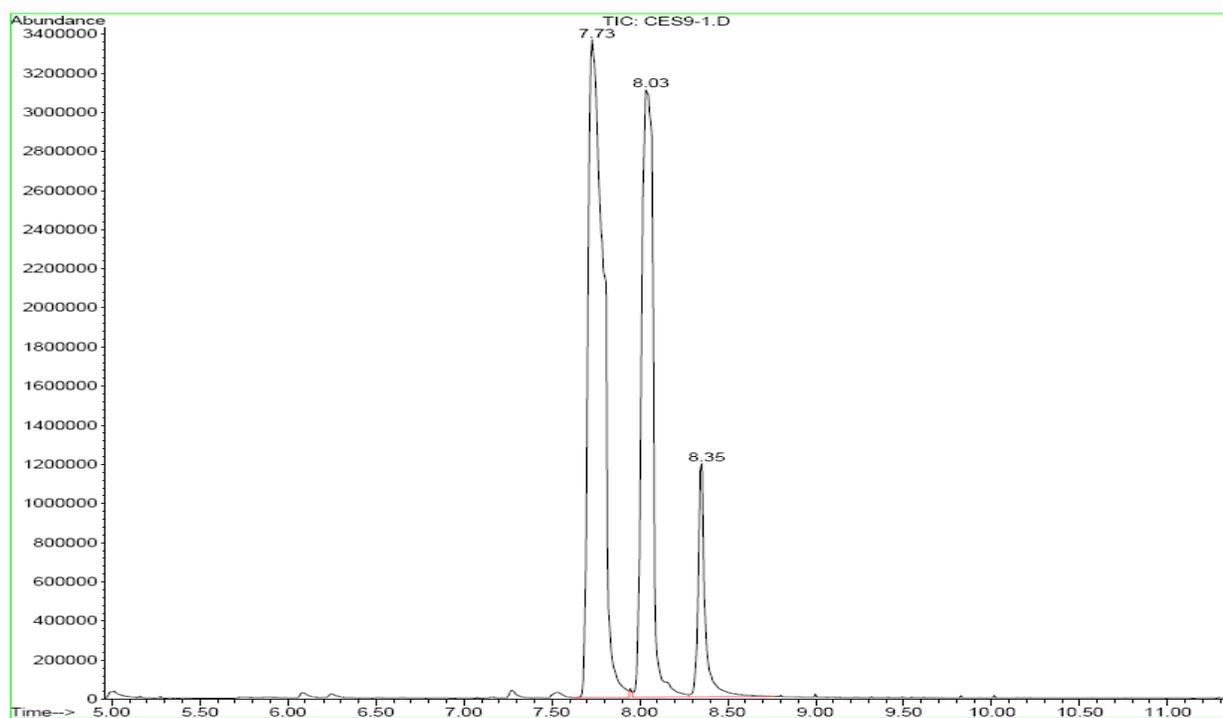


Figura 3.11. Cromatograma del producto de la reacción 9

Tabla 3.11. Comparación de las conversiones obtenidas para la reacción 9

	REACCIÓN 9
Conversión (Dif. de presión) (%)	93.3
Conversión (Cromatografía) (%)	93.0

3.3.6 MAXIMIZACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE DOTP (REACCIONES 10 y 11)

Uno de los objetivos de este trabajo de investigación es lograr que la conversión del DOTP a su homólogo alifático sea lo más cercana posible al 100%. Lograr un 100% de conversión no solo aumentaría la producción del plastificante alifático, sino que eliminaría el proceso de separación posterior para purificar el 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo. Por este motivo se llevaron a cabo dos reacciones para lograr la mayor conversión posible de DOTP.

La primera de las reacciones (reacción 10) consistió en aumentar el tiempo de la reacción de hidrogenación hasta que la presión dentro del reactor fuera constante, o en su defecto, hasta que la rapidez de disminución de la presión dentro del reactor fuera muy pequeña. La reacción se llevó a cabo bajo las mismas condiciones a las que se realizó la reacción 9.

La segunda reacción consistió en llevar a cabo la hidrogenación en dos cargas. El reactor se cargó inicialmente a las condiciones de la reacción 9. Tomando como base el comportamiento de la presión con respecto al tiempo que se observó en la reacción 9, el cual puede verse en el gráfico 3.3, se determinó el momento en el cual la rapidez con la cual disminuye la presión baja considerablemente. Cabe señalar que el comportamiento que se muestra en el gráfico es similar para todas las reacciones que se realizaron durante este trabajo, los gráficos de las demás reacciones se pueden revisar en el anexo C.

Con base en el gráfico, se determinó parar la reacción a los 120 minutos, debido a que después de transcurrido ese tiempo, la disminución de la presión en el reactor se da de una forma muy lenta. El reactor se enfrió hasta llegar a la temperatura a la cual se cargó el hidrógeno y sin despresurizar el reactor, se volvió a cargar hidrógeno hasta la presión máxima que suministra el regulador del tanque de hidrógeno. Esta segunda carga se llevó a cabo a la misma temperatura que la primera, y la reacción se detuvo una vez que la presión en el reactor permaneció constante.

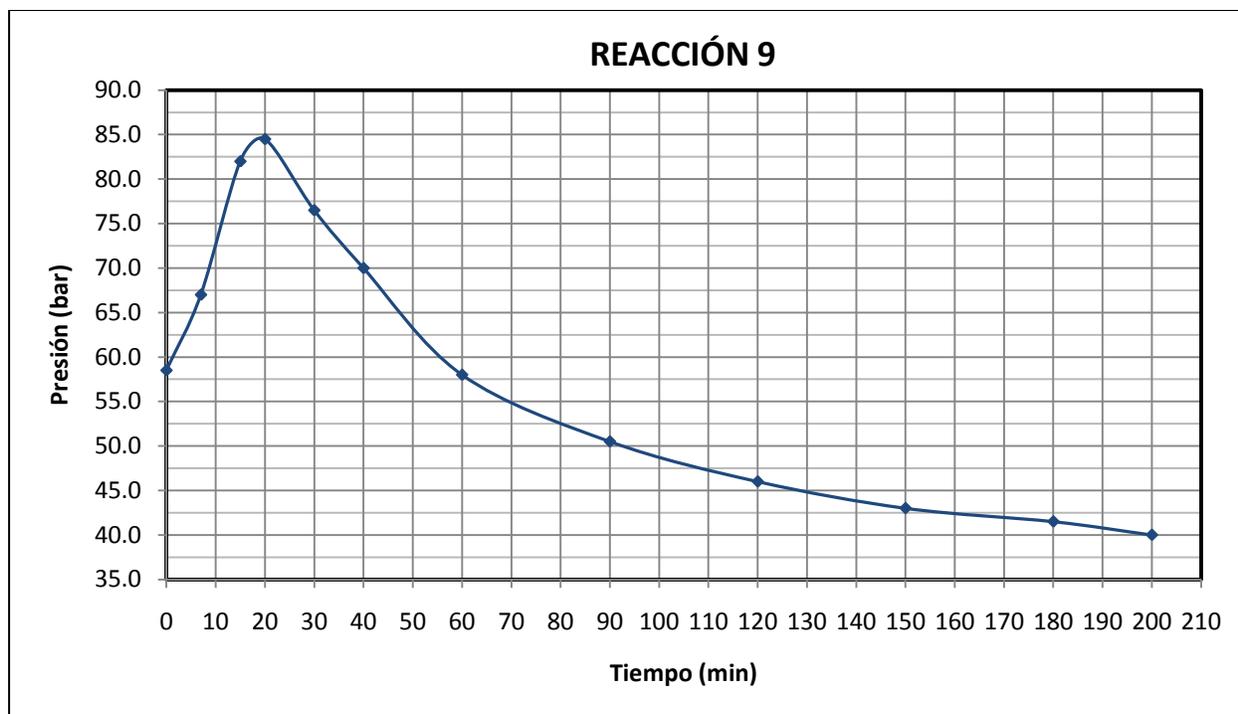


Gráfico 3.3. Variación de la presión con respecto al tiempo de reacción (Reacción 9)

En la tabla 3.12 se muestran las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las reacciones 10 y 11, incluyendo el tiempo de reacción de cada una de ellas.

Tabla 3.12. Características bajo las cuales se realizaron las reacciones 10 y 11.
(Maximización de la conversión de DOTP).

	REACCIÓN 10	REACCIÓN 11a	REACCIÓN 11b
Masa de DOTP cargada al reactor (g)	347.89	347.94	---
Volumen de DOTP cargado al reactor (mL)	353.55	353.60	---
Volumen de disolvente (isoprop) (mL)	50.00	50.32	---
Volumen total de mezcla (mL)	403.55	403.92	---
Masa de catalizador Ru 5%/C (g)	2.130	2.130	---
Presión de H ₂ cargado (bar)	58.5	58.0	59.5
Temperatura de carga de H ₂ (°C)	19.0	18.0	19.0
Presión final después de reacción (bar)	18.0	28.5	47.0
Temperatura promedio de reacción (°C)	225.0	227.5	227.0
Tiempo de reacción (min)	300.0	120.0	150.0

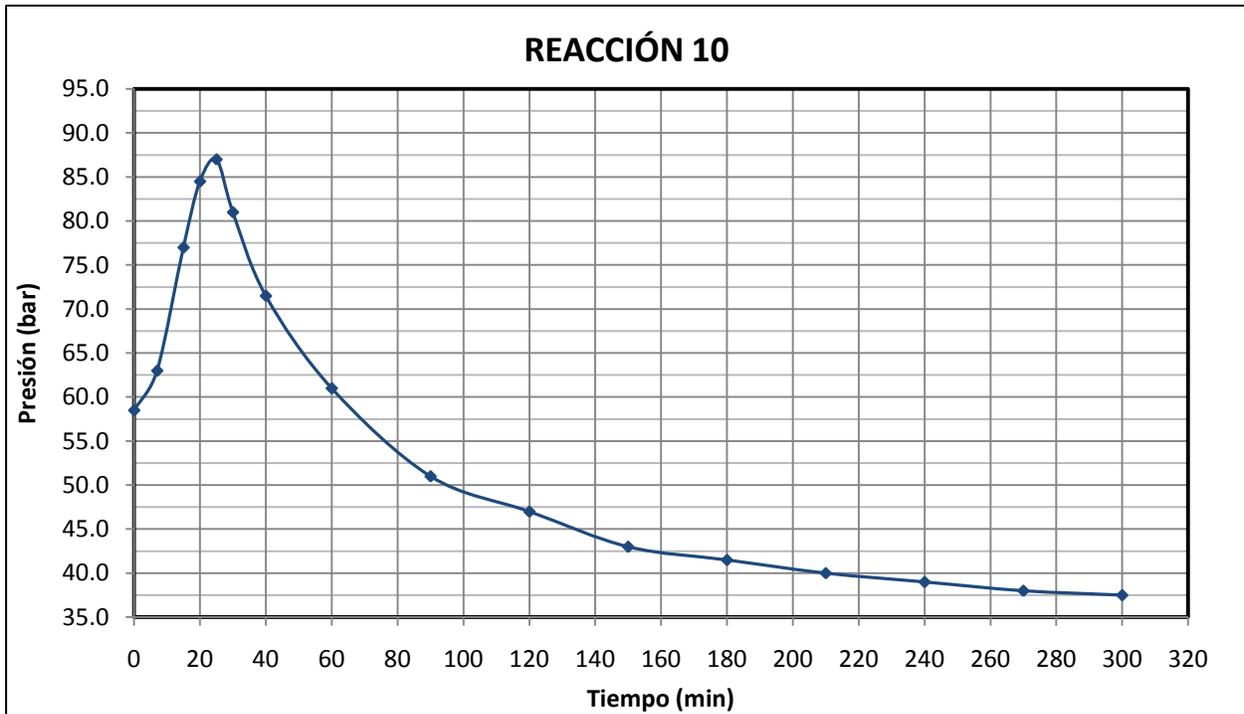


Gráfico 3.4. Variación de la presión con respecto al tiempo de reacción (Reacción 10)

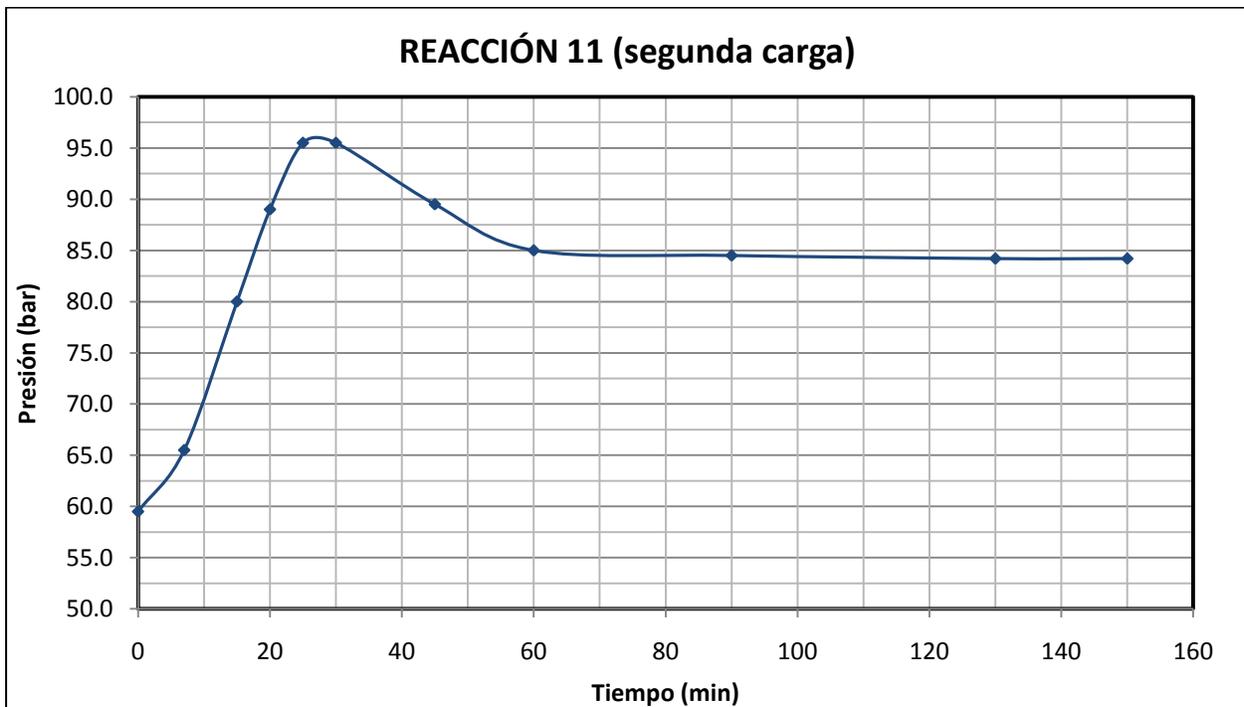


Gráfico 3.5. Variación de la presión con respecto al tiempo de reacción (Reacción 11. Segunda carga)

Para apreciar más claramente el comportamiento de ambas reacciones, se realizaron los gráficos de presión contra tiempo de reacción. En los gráficos 3.4 y 3.5 se puede observar claramente que para la reacción 10 y para la segunda carga de la reacción 11, la presión prácticamente permanece constante al final de la reacción.

En la reacción 10, la presión nunca permanece constante, sin embargo, la variación de la presión entre el minuto 270 y el minuto 300 fue solamente de 0.5 bar, por lo que se decidió terminar la reacción en ese momento. Por otra parte, sin contar el tiempo que el reactor tarda en enfriarse, la reacción 11 tardó un total de 270 minutos, 120 de la primera carga y 150 de la segunda carga, sin embargo, como se puede apreciar en el gráfico 3.5, en la segunda carga de la reacción 11, la presión del reactor permanece prácticamente constante desde el minuto 60. La presión disminuye únicamente 0.8 bar del minuto 60 al minuto 150. Tomando en cuenta esto, la segunda carga de la reacción 11 podría detenerse a los 60 minutos sin disminuir significativamente la conversión.

Por lo tanto, el tiempo total necesario para lograr una conversión cercana al 100% con dos cargas es de 180 minutos, sin tomar en cuenta el tiempo requerido para enfriar el reactor al terminar la primera carga, el cual es de aproximadamente 30 minutos. Aún incluyendo el tiempo de enfriamiento, lograr una conversión cercana al 100% en una sola carga, bajo las condiciones de reacción empleadas, es 90 minutos mayor que si se lleva a cabo la reacción en dos cargas.

Para corroborar que efectivamente en ambas reacciones se logró una conversión cercana al 100%, se hizo el cálculo de la conversión, primero por medio de la diferencia de presión en el reactor, y posteriormente por el área que presenta el pico correspondiente al DOTP. La tabla 3.13 muestra los resultados de los cálculos y la comparación entre las conversiones obtenidas por los dos métodos.

Como se esperaba, la conversión en la reacción 10 es ligeramente menor a la de la reacción 11, ya que en la reacción 10 la presión nunca se mantuvo constante. La conversión calculada por la diferencia de presión para la reacción 11 resultó ser un poco mayor a 100%, lo que indica que existió algún error en la lectura de la presión de carga o la presión al final de la reacción, sin embargo, el error fue mínimo.

Tabla 3.13. Resultados de los cálculos realizados para las reacciones 10 y 11

	REACCIÓN 10	REACCIÓN 11
Moles iniciales de H ₂	3.78	3.76 + 1.98
Moles finales de H ₂	1.18	3.06
Moles iniciales de DOTP	0.89	0.892
Moles reaccionadas de DOTP	0.87	0.893
Conversión de DOTP (Dif. de presión) (%)	97.1	100.1
Conversión de DOTP (Cromatografía) (%)	99.3	100.0

Los cromatogramas de ambas reacciones confirman los cálculos realizados; en el cromatograma de la reacción 10, todavía se alcanza a apreciar el pico correspondiente al DOTP, y por lo tanto, se pudo obtener su área y calcular la conversión por esta vía, la cual es muy cercana a la conversión que se calculó previamente; por otra parte, en el cromatograma de la reacción 11 (figura 3.12), el pico correspondiente al DOTP es tan pequeño, que al momento de pedirle al equipo que calcule el área de los picos, éste descarta el pico de DOTP, por lo que la conversión es prácticamente del 100%.

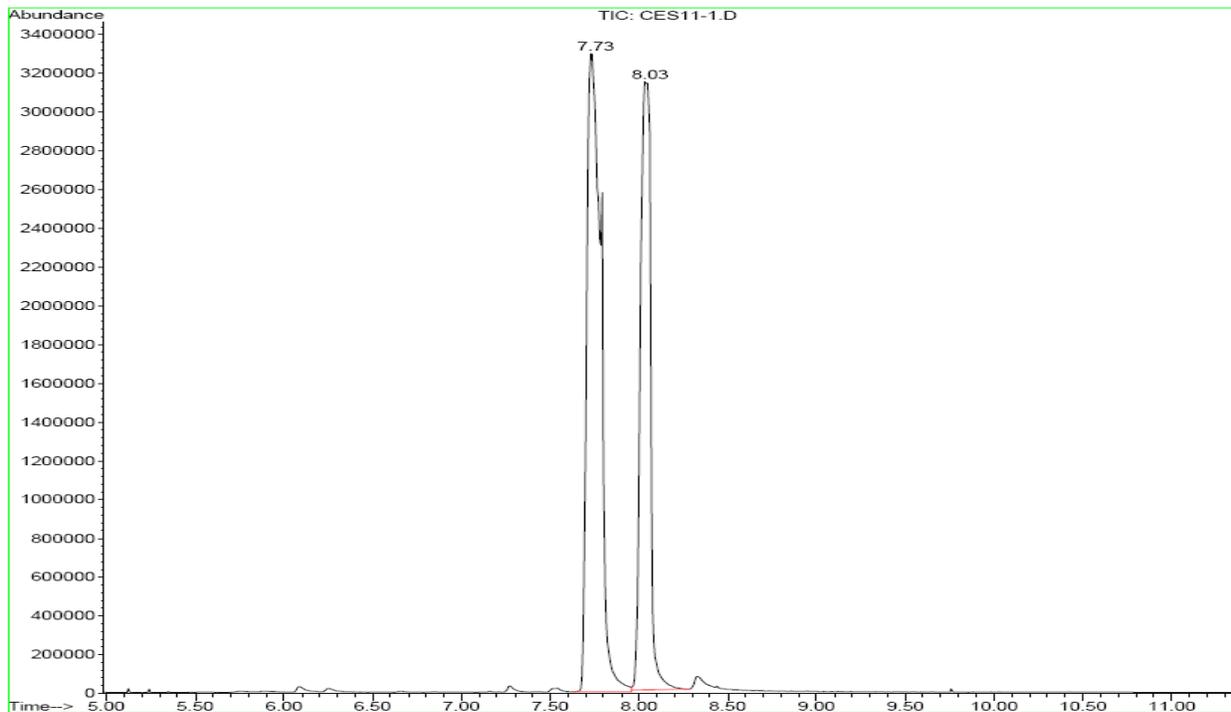


Figura 3.12. Cromatograma del producto de la reacción 11

Los resultados, cálculos y cromatogramas de ambas reacciones muestran que la hidrogenación del plastificante en dos cargas permite obtener una mayor conversión de DOTP a 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo, logrando una conversión prácticamente del 100%. Además, el tiempo que se necesita para lograr la conversión total por medio de esta vía es aproximadamente 90 minutos menor al tiempo que toma lograr una conversión del 98% cuando la hidrogenación se lleva a cabo en una sola carga.

Como se puede apreciar en la figura 3.12, el producto de la reacción 11 prácticamente contiene solo los isómeros del 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo. En un principio, para llevar el análisis del producto por espectroscopía de infrarrojo, se tenía pensado destilar el producto de reacción para poder separar el producto hidrogenado del DOTP, sin embargo, el hecho de que el producto de la reacción 11 no contenga DOTP, permitió llevar el análisis de éste sin la necesidad de un proceso de separación, incluso cuando la cromatografía de gases muestre que existen dos productos. Ya que el objetivo del análisis es exclusivamente observar la ausencia de DOTP en el producto de reacción, no tiene sentido destilar los isómeros para separarlos. El espectro infrarrojo que el equipo dio se muestra en la figura 3.13.

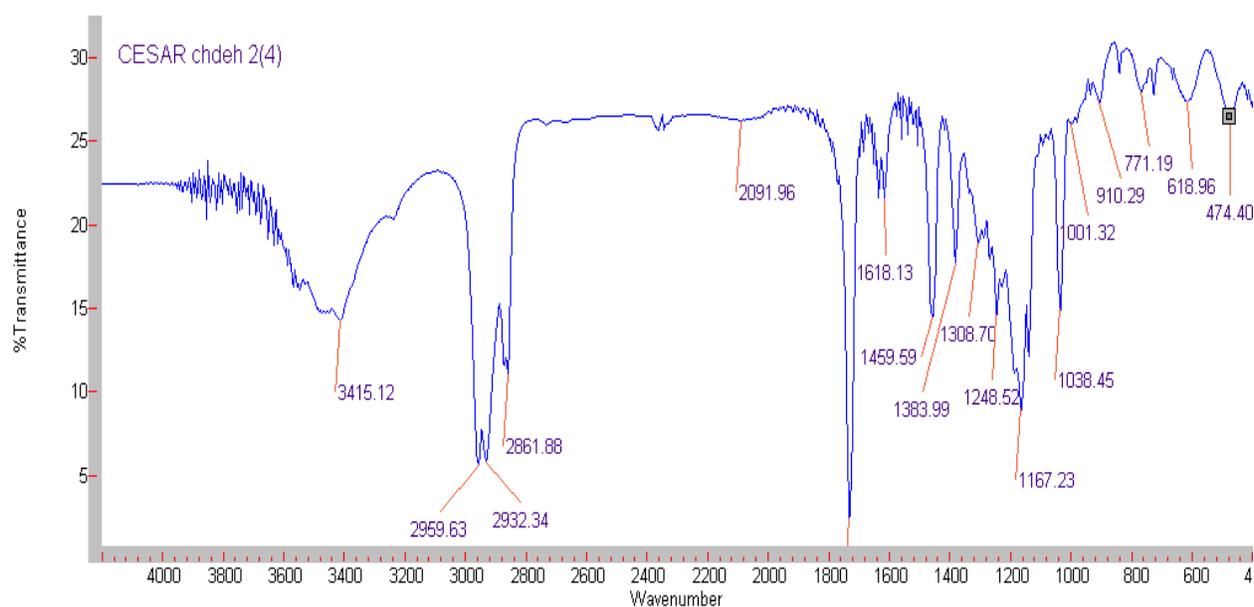


Figura 3.13. Espectro infrarrojo de los isómeros del 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo

El espectro obtenido es muy similar al del DOTP, se pueden encontrar las mismas señales para los grupos metilo y metileno, así mismo se encuentra las señales características del grupo carbonilo. Sin embargo, desaparece por completo la señal en 730, la cual es característica del doble enlace carbono-carbono disustituido. Esto indica que, efectivamente, el producto que se obtiene de la hidrogenación es el ciclohexandicabroxilato de dioctilo.

3.3.7 ANÁLISIS DE OTRAS VARIABLES EN LA HIDROGENACIÓN DEL DOTP

- Análisis de la influencia del disolvente en la conversión de la reacción (Reacciones 7 y 12)

Como se mencionó anteriormente, el motivo por el cual se utilizó un disolvente fue para cargar una menor cantidad de DOTP al reactor. El disolvente permite inundar la propela del reactor con menos plastificante. Al tener menos DOTP, se disminuye, tanto la presión de carga de hidrógeno al reactor, como la presión de operación durante la hidrogenación del DOTP. Sin embargo, se decidió llevar a cabo dos reacciones sin el uso de disolvente, con el fin de evaluar la influencia que éste tiene sobre la reacción.

Este par de reacciones se llevaron a cabo siguiendo la metodología 3. Las reacciones 7 y 12 se trataron de llevar a las mismas condiciones de las reacciones 4 y 9, respectivamente, sin embargo, el regulador de presión de hidrógeno no alcanzó a proporcionar la presión suficiente para que la reacción 12 tuviera la misma relación moles de H_2 cargadas / moles de H_2 estequiométricas que las reacción 9. Por otra parte, la masa de catalizador aumentará para ambas reacciones, ya que al tener una mayor carga de DOTP en el reactor, se requiere una mayor cantidad de catalizador para mantener el cociente masa de catalizador / masa de DOTP constante. Las condiciones bajo las cuales se realizaron las reacciones se muestran en la tabla 3.14.

En seguida, se hizo el cálculo de la conversión por medio de la diferencia de presión del reactor y por medio del cromatograma obtenido para las reacciones. En la tabla 3.15 se muestran las conversiones calculadas para las reacciones 7 y 12, así como su comparación con las conversiones obtenidas previamente para las reacciones 4 y 9.

Tabla 3.14. Características bajo las cuales se realizaron las reacciones 7 y 12.

(Reacciones en la cuales no se usó disolvente)

	REACCIÓN 7	REACCIÓN 12
Masa de DOTP cargada al reactor (g)	397.70	397.59
Volumen de DOTP cargado al reactor (mL)	404.16	404.05
Volumen de disolvente (isoprop) (mL)	---	---
Volumen total de mezcla (mL)	404.16	404.05
Masa de catalizador Ru 5%/C (g)	0.803	2.439
Presión de H ₂ cargado (bar)	47.5	62.0
Temperatura de carga de H ₂ (°C)	19.0	19.0
Presión final después de reacción (bar)	30.5	21.5
Temperatura promedio de reacción (°C)	224.9	227.4
Tiempo de reacción (min)	200	200

Tabla 3.15. Resultados de los cálculos realizados para las reacciones 7 y 12, y comparación con los resultados obtenidos para las reacciones 4 y 9.

	REACCIÓN 4	REACCIÓN 7	REACCIÓN 9	REACCIÓN 12
Moles iniciales de DOTP	0.89	1.02	0.89	1.02
Moles reaccionadas de DOTP	0.32	0.38	0.83	0.95
Moles de H ₂ esteq/Moles de H ₂ cargadas	1.03	1.01	1.42	1.31
Conversión de DOTP (Dif. de presión) (%)	36.0	37.8	93.3	92.9
Conversión de DOTP (Cromatografía) (%)	37.8	39.5	92.7	92.0

Como se puede observar en la tabla 3.15, la conversión de la reacción 7 es un poco mayor a la de la reacción 4 (con disolvente), mientras que la conversión de la reacción 12 es prácticamente la misma que en la reacción 9 (con disolvente), siendo la conversión de la reacción 12 ligeramente menor.

A pesar de que la reacción 7 tiene las mismas condiciones de reacción que la reacción 4, dentro del sistema de reacción existe una mayor concentración total de moléculas de hidrógeno y DOTP, lo que facilita la reacción, además, la presión durante toda la reacción es un poco mayor en la reacción 7, mejorando la solubilidad del hidrógeno en el DOTP, y consecuentemente, la conversión. Por otra parte, las conversiones de las

reacciones 9 y 12 son casi idénticas, sin embargo, debido a que el regulador no puede suministrar más de 60 bares aproximadamente, no se pudo cargar el mismo exceso de hidrógeno que se cargó a la reacción 9, por lo que la conversión de la reacción 12 no resulta mayor. De haberse cargado el mismo exceso de hidrógeno a la reacción 12, la conversión hubiese resultado mayor, de la misma forma que sucedió con las reacciones 4 y 7.

Con base en los resultados se puede decir que el uso de un disolvente no tiene efecto alguno sobre la conversión de DOTP a 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo. El aumento observado en la conversión de la reacción 7 con respecto a la reacción 4, se debe a que existe una mayor concentración de ambos reactivos en el sistema de reacción.

- Análisis de la influencia del re-uso del catalizador en la conversión de la reacción (Reacción 13)

Los catalizadores son, regularmente, materiales costosos, por lo que llevar a cabo el análisis para determinar si es posible reutilizarlos se vuelve una parte muy importante de cualquier proceso que los emplee. Por este motivo, se decidió llevar a cabo una reacción en la cual se utilice el catalizador recuperado durante el proceso de filtración de las reacciones previas. Dentro del sistema de reacción de la hidrogenación del DOTP, el catalizador de rutenio podría contaminarse si el hidrógeno cargado tuviese impurezas tales como CO o CO₂, lo que provocaría una disminución en la conversión de la reacción si se reutiliza el catalizador.

El catalizador recuperado se secó a vacío durante 4 horas para remover la mayor cantidad de humedad y DOTP posible, sin embargo, después de 4 horas, el catalizador aún tenía un poco de plastificante. El catalizador de rutenio se encuentra soportado en carbón, por lo que no se intentó evaporar el DOTP metiendo el catalizador al horno, debido a que el carbón podría quemarse. Por lo tanto, el catalizador se cargó al reactor conteniendo una pequeña cantidad de plastificante.

La reacción se llevó bajo las mismas condiciones de temperatura, cantidad de catalizador, presión y tiempo de reacción de la reacción 9. Ya que las condiciones de la

reacción 13 son idénticas a las de la reacción 9, éstas se muestran solamente en el anexo B. En cambio, solamente se muestra la comparación de las conversiones calculadas, tanto por diferencia de presión, como por cromatografía, para ambas reacciones.

Como se puede apreciar en la tabla 3.16, la conversión de la reacción 13 es menor. La disminución de la conversión es algo lógico, ya que al reactor se le cargó la misma cantidad de catalizador que en la reacción 9, sin embargo, una parte de la masa de catalizador que se cargó pertenece al producto que éste contenía, por lo que la masa de catalizador seco es ligeramente menor en la reacción 13, provocando que la conversión disminuya.

Tabla 3.16. Resultados de los cálculos realizados para la reacción 13 y comparación con los resultados obtenidos para la reacción 9. (Re-uso del catalizador).

	REACCIÓN 9	REACCIÓN 13
Moles iniciales de DOTP	0.89	0.89
Moles reaccionadas de DOTP	0.83	0.80
Conversión de DOTP (Dif. de presión) (%)	93.3	89.3
Conversión de DOTP (Cromatografía) (%)	92.7	90.4

Por lo tanto, el catalizador de rutenio tiene la misma actividad, por lo menos para las primeras dos cargas. Aún así, es necesario llevar a cabo un mayor número de reacciones con el catalizador reutilizado para determinar el número de cargas que se pueden realizar teniendo la misma conversión, ya que el hidrógeno utilizado para la reacción contiene trazas de CO y CO₂, las cuales pueden eventualmente contaminar el catalizador y disminuir su eficiencia.

- Análisis del efecto del uso de otro catalizador en la conversión de la reacción (Reacción 14)

Durante el desarrollo de este proyecto de investigación se utilizó un catalizador de rutenio sobre carbón, la masa de rutenio representa el 5% de la masa total del catalizador. Aún cuando este catalizador dio excelentes resultados para la hidrogenación selectiva del anillo aromático del DOTP, se llevó a cabo una última reacción, en la cual se utilizó otro

catalizador. El catalizador empleado en esta reacción fue un catalizador de rutenio soportado en esferas de alúmina (Al_2O_3). La masa de rutenio representa el 0.5% de la masa total del catalizador.

La reacción se llevó bajo las mismas condiciones que la reacción 9. Aún cuando el porcentaje del rutenio en el catalizador es 10 veces menor a la del catalizador que se empleó en las demás reacciones, se cargó al reactor la misma masa total de catalizador, con el fin de evaluar el efecto que tiene la carga de rutenio en el catalizador sobre la conversión de DOTP.

El gráfico 3.6 muestra el comportamiento de la presión del reactor con respecto al tiempo de reacción, como se puede observar la rapidez de disminución de la presión es muy lenta. Por otra parte, la presión en el reactor alcanza los 100 bares, situación que no se dio con ninguna otra de las reacciones previas. Alcanzar una presión tan alta evidentemente representa un riesgo mayor.

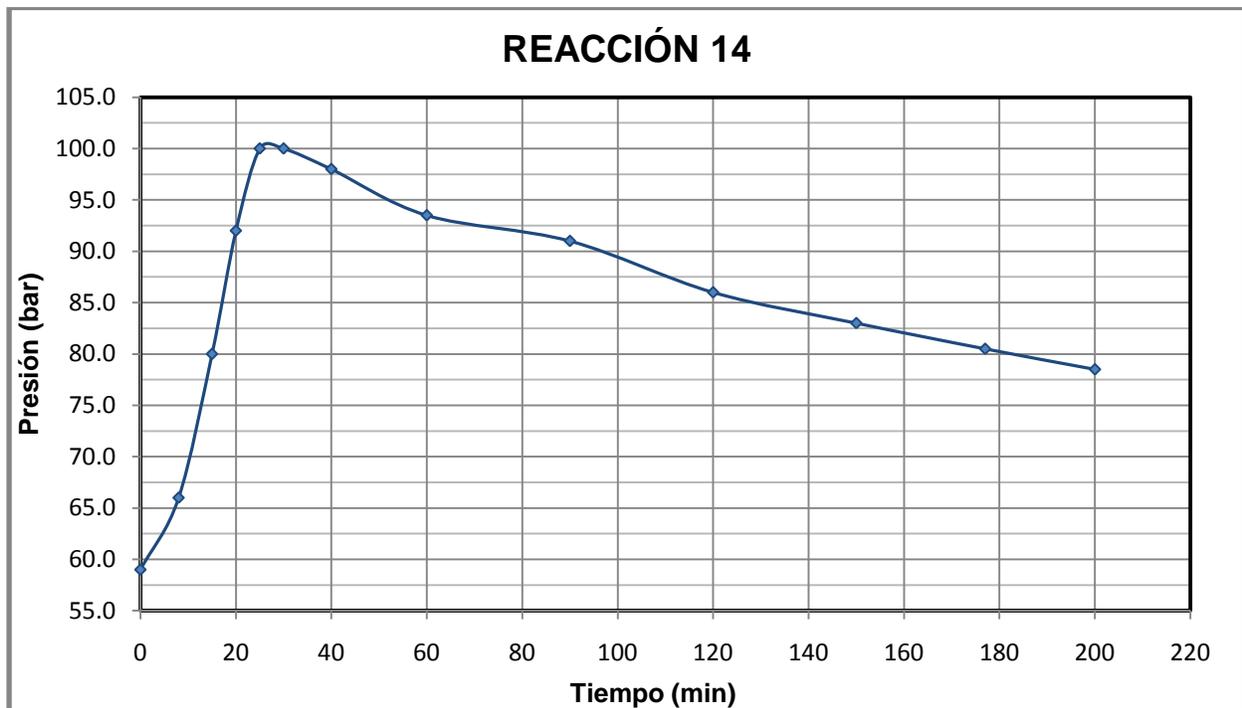


Gráfico 3.6. Variación de la presión con respecto al tiempo de reacción (Reacción 14)

Una ventaja que tiene el uso del catalizador de rutenio soportado en esferas de alúmina es que no es necesario filtrar el producto de reacción, ya que las esferas se depositan en el fondo del reactor, y basta decantar para obtener el producto libre de catalizador. Sin embargo, la comparación de las conversiones obtenidas para la reacción 14 y las obtenidas previamente para la reacción 9 muestran que el catalizador de rutenio sobre alúmina es mucho menos adecuado para llevar a cabo la reacción de hidrogenación del DOTP. La comparación de las conversiones de las reacciones 9 y 14 se muestran en la tabla 3.17.

Tabla 3.17. Resultados de los cálculos realizados para la reacción 14 y comparación con los obtenidos para la reacción 9.

	REACCIÓN 9	REACCIÓN 14
Moles iniciales de DOTP	0.89	0.89
Moles reaccionadas de DOTP	0.83	0.30
Conversión de DOTP (Dif. de presión) (%)	93.3	33.6
Conversión de DOTP (Cromatografía) (%)	92.7	35.0

La disminución tan drástica en la conversión es producto de varios aspectos. En primer lugar, la carga de rutenio en el catalizador utilizado en la reacción 14 es 10 veces menor a la del catalizador utilizado en las demás reacciones, por lo que hay menos rutenio por molécula de DOTP. Por otra parte, el primer catalizador utilizado está soportado en carbón en polvo, por lo que hay una mejor dispersión del catalizador en el DOTP; el segundo catalizador se encuentra soportado en esferas de alúmina, por lo que el catalizador se encuentra concentrado solamente en ciertos puntos del reactor, lo que dificulta la adsorción de un número mayor de moléculas al catalizador.

En esta investigación sólo se probaron dos catalizadores, sin embargo, es necesario hacer pruebas con un número mayor de éstos, para poder determinar cuál es el catalizador más adecuado para la hidrogenación de DOTP, tomando en cuenta tanto los aspectos relacionados al proceso, como los aspectos económicos.

- Análisis del comportamiento de la presión del reactor con respecto al tiempo de reacción

Como parte final de este proyecto de investigación, se llevó a cabo un análisis del comportamiento de la presión del reactor durante la reacción para tener un mejor entendimiento de los fenómenos que ocurren dentro del sistema de reacción.

Todas las reacciones tienen un comportamiento similar. Al introducir el reactor en la chaqueta y comenzar el calentamiento, la presión aumenta conforme la temperatura dentro del sistema aumenta. La presión alcanza un máximo, después del cual comienza a disminuir rápidamente en un principio; conforme transcurre el tiempo de reacción, la presión disminuye cada vez de una forma más lenta. El comportamiento de la presión para la reacción 9 se puede apreciar en el gráfico 3.7. Ya que el comportamiento de todas las reacciones es en esencia el mismo, el análisis se hará solamente para la reacción 9, los resultados de los cálculos y gráficos de las demás reacciones se pueden revisar en el anexo C.

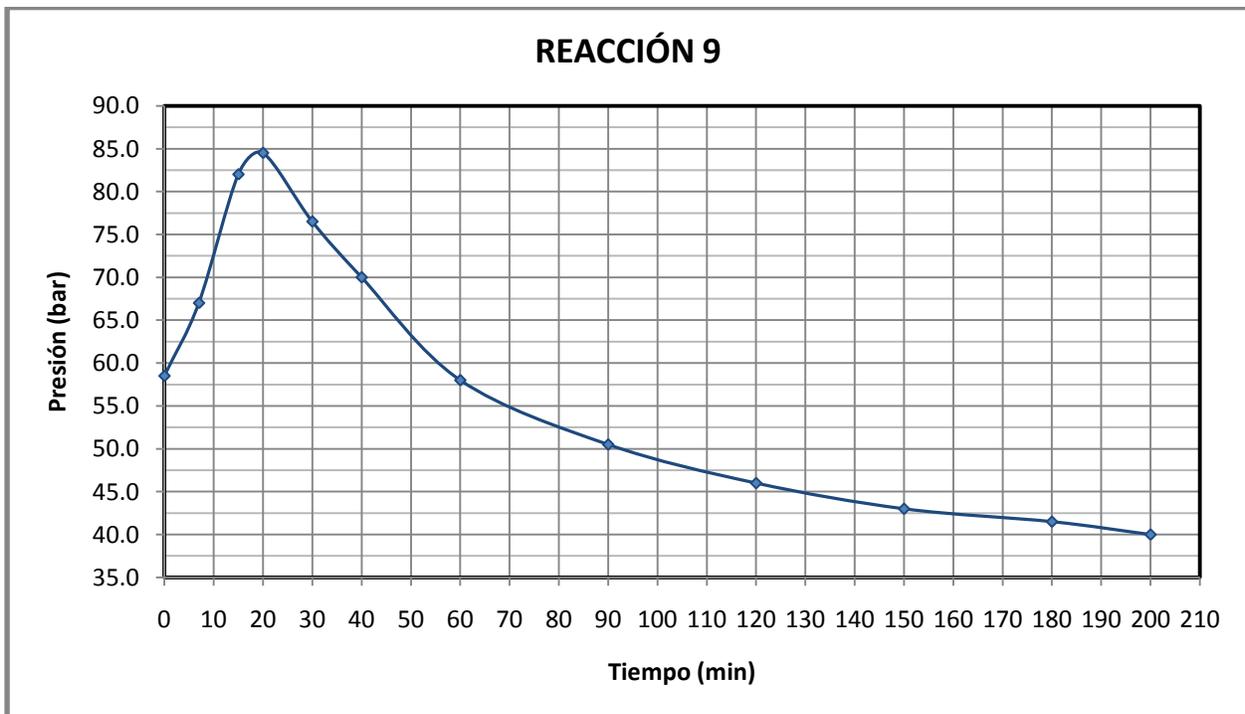


Gráfico 3.7. Variación de la presión con el tiempo de reacción para la reacción 9

El aumento inicial de la presión se debe al aumento de la temperatura; es exclusivamente un efecto termodinámico, el cual se puede modelar con cualquier ecuación de estado. Por otra parte, la disminución de la presión es, evidentemente, efecto del consumo de hidrógeno por la reacción de hidrogenación de DOTP. Sin embargo, el gráfico 3.7 no permite determinar a partir de qué momento la presión del sistema se empieza a ver afectada por la reacción de hidrogenación. Se podría pensar que la reacción se inicia a partir del punto donde la presión comienza a disminuir, sin embargo, existe la posibilidad de que, aún cuando la reacción haya comenzado, el aumento de la presión del sistema debido a la temperatura sea mayor que la disminución de la presión como efecto de la reacción, por lo que el efecto global en el sistema de reacción seguiría siendo un aumento en la presión.

Para determinar el momento en el que comienza la reacción, se modeló el comportamiento que tendría la presión del reactor al aumentar la temperatura si no existiera reacción alguna. De esta forma se puede determinar a partir de qué punto la presión del sistema se comporta de manera distinta a la modelada. El cálculo se hizo utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson. El algoritmo de cálculo se puede revisar en el anexo C.

Como resultado de los cálculos se obtuvo un valor de presión para cada valor de temperatura en la reacción, y por lo tanto, para cada valor de tiempo. Se graficaron los valores obtenidos y se superpusieron a los valores de presión observados durante la reacción 9 (Gráfico 3.8).

Si la hidrogenación no se llevara a cabo, la presión del sistema se elevaría hasta llegar a una presión de 100 bares aproximadamente. Las fluctuaciones que se tienen una vez que se alcanzan los 100 bares se deben a los ligeros cambios de temperatura durante la reacción. Como se puede observar, desde que se inicia el calentamiento hasta el minuto 16 aproximadamente, el comportamiento de ambas líneas es idéntico, lo que indica que el comportamiento de la presión es únicamente efecto del aumento de la temperatura del sistema. Después del minuto 16, y hasta el minuto 20, la presión sigue aumentando, sin embargo, el aumento es menor al que se esperaría si no hubiera reacción. La presión del sistema, si no hubiera hidrogenación, sería de 90 bar al minuto 20, mientras que la presión

observada para la reacción 9 es de 84.5 bar, por lo tanto la hidrogenación se inicia al minuto 16 y no al minuto 20, como se hubiera pensado observando únicamente el gráfico 3.7.

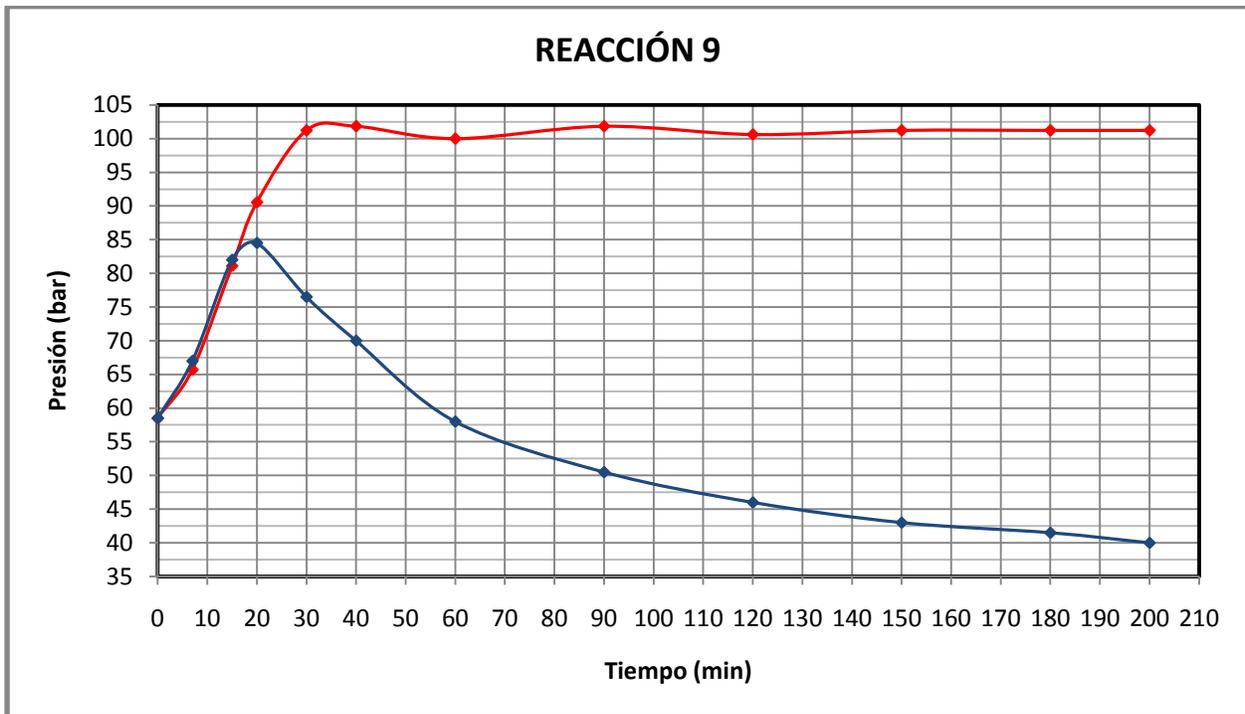


Gráfico 3.8. Comparación de la presión observada durante la reacción 9 y la presión calculada si no hubiera reacción

El análisis permite, además, determinar a partir de qué temperatura se puede realizar la hidrogenación del DOTP. Para la reacción 9, la temperatura a la cual se inicia la reacción es de 150 °C. El mismo análisis se hizo para todas las reacciones realizadas; en la tabla 3.18 se muestran los resultados.

Se puede observar que el tiempo de inicio de la reacción para todas las reacciones es de alrededor de 20 minutos. La variación que existe en el tiempo de inicio de reacción entre una y otra reacción se debe a que el reactor no siempre se calienta a la misma rapidez, aún cuando se procuró que así fuese. La reacción 3 es la que presenta el tiempo de inicio más elevado (27 minutos), sin embargo, la reacción 3 se llevó a cabo a una temperatura de reacción promedio de 174 °C, por lo que la velocidad de calentamiento fue más lenta que en las demás reacciones.

Tabla 3.18. Resultados obtenidos del tiempo y temperatura de inicio de la hidrogenación de DOTP para todas las reacciones

Reacción	Tiempo de inicio de reacción (min)	Temperatura de inicio de reacción (°C)
1	20	164
2	20	161
3	27	150
4	20	161
5	23	166
6	20	151
7	18	154
8	17	150
9	16	150
10	20	151
11 (carga 1)	20	149
11 (carga 2)	22	159
12	20	153
13	20	160
14	20	165

Por otra parte, en todas las reacciones se tiene una temperatura de inicio de reacción con un valor entre 149 °C y 166 °C. La variación en la temperatura de inicio de reacción se debe principalmente a que se utilizó un método gráfico para determinarla, lo que implica en todos los casos un error de apreciación. El promedio de las 15 reacciones es de 156.5°C y tiene una desviación estándar de 6.5 °C. Este valor es muy importante, ya que indica la temperatura mínima a la cual se puede llevar a cabo la hidrogenación del DOTP; debajo de esta temperatura no habría reacción, o la rapidez de reacción resultaría tan pequeña que no sería apreciable.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

En el capítulo anterior se mostraron los resultados obtenidos durante la experimentación y el análisis de los mismos; en este capítulo se darán las conclusiones a las que se llegaron una vez terminada la investigación, además de algunas sugerencias para trabajos posteriores relacionados a la hidrogenación del tereftalato de dioctilo (DOTP). Las conclusiones a la presente investigación son las siguientes.

1. Una alternativa para solucionar el problema entorno a los ftalatos es la hidrogenación del anillo aromático en su estructura. Ésta se puede lograr mediante un proceso de hidrogenación catalítica empleando un catalizador de rutenio o rodio soportado en carbón.

2. El diseño del sistema de carga de hidrógeno al reactor fue una parte crucial en el desarrollo de la metodología de este trabajo. Las características más importantes del sistema de carga son las siguientes:

- El sistema debe contar con un regulador de presión.
- El sistema debe tener una línea de purga dirigida hacia el exterior del lugar de trabajo.
- El material del sistema debe ser capaz de soportar altas presiones.

El diseño que se llevó a cabo para el sistema de carga de hidrógeno, junto con la guía de operación del sistema, permitió realizar las reacciones de hidrogenación de una forma segura.

3. Como resultado de la hidrogenación del DOTP, con un catalizador de rutenio al 5% en peso soportado en carbón en polvo, se obtienen dos productos. Los productos son los isómeros *cis* y *trans* del 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo. El producto que aparece primero en los cromatogramas es el *trans*-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo, mientras que el segundo producto que aparece en los cromatogramas es el *cis*-1,4-

ciclohexandicarboxilato de octilo. Se determinaron las condiciones de reacción que permiten la hidrogenación del DOTP al producto deseado, las condiciones son las siguientes:

- La temperatura de reacción es de 225 °C, que es la mayor de las temperaturas a las cuales se hizo la hidrogenación. Una temperatura alta de reacción permite que ésta se lleve a cabo con una mayor rapidez. La temperatura de la hidrogenación puede ser incluso más alta, sin embargo, las reacciones se decidieron llevar a cabo a esta temperatura para evitar que la presión del reactor durante la hidrogenación fuera mayor.
- La cantidad de catalizador es del 0.61% de la carga de DOTP al reactor. Esta cantidad es para un catalizador de rutenio soportado en carbón en polvo; el rutenio representa el 5% en peso de la masa total del catalizador. La cantidad de catalizador se puede aumentar, sin embargo, el aumento en la conversión de la hidrogenación no sería significativo, como se pudo observar en el gráfico 3.2.
- La presión de carga de hidrógeno es de 60 bar; esta presión es la mayor que se puede suministrar con el regulador del tanque de hidrógeno. Para este trabajo, aún cuando se pudiera presionar más el reactor, no se hubiera presionado más, ya que la presión del reactor durante la hidrogenación sería mayor que la que éste puede soportar.
- El tiempo de reacción es de 200 minutos, tomando en cuenta el tiempo que el reactor tarda en llegar a la temperatura a la cuál comienza la hidrogenación. Sin tomar en cuenta este tiempo, el tiempo de reacción es de 180 minutos. El tiempo de reacción se determinó gráficamente, observando el momento en el cual la rapidez de disminución de la presión se vuelve menor.
- No es necesario utilizar un disolvente para llevar a cabo la reacción. Durante este trabajo, el motivo por el cual se usó un disolvente fue para disminuir la presión de carga de hidrógeno al reactor y la presión durante la hidrogenación. Las reacciones que se llevaron a cabo sin disolvente muestran que la conversión es

ligeramente mayor a las reacciones que usaron disolvente, bajo las mismas condiciones de presión, temperatura y cantidad de catalizador.

Estas condiciones de reacción permiten una conversión de DOTP a 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo del 93%.

4. Para lograr una conversión cercana al 100% de DOTP a 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo, es necesario aumentar el tiempo de la hidrogenación, o llevar a cabo la reacción en dos cargas. La comparación de ambas opciones mostró que la hidrogenación en dos cargas es la mejor vía para lograr una conversión de prácticamente 100% por dos motivos: en primer lugar, todo el DOTP reacciona, como se puede ver en los cromatogramas, donde el pico de DOTP desaparece; y en segundo lugar, el tiempo total cuando se lleva a cabo la reacción en dos cargas, incluyendo el tiempo de enfriado entre cargas, es de 210 minutos, mientras que el tiempo que se requiere para lograr la misma conversión en una sola carga es de 300 minutos.

5. Después de filtrarse, el catalizador de rutenio se puede reutilizar, por lo menos para otra carga más, haciendo más atractivo económicamente el proceso de hidrogenación del DOTP.

6. No se puede hacer una comparación directa entre el catalizador soportado en polvo de carbón y el catalizador soportado en esferas de alúmina. Aún cuando se cargó la misma masa de catalizador, la carga de rutenio en el catalizador soportado en alúmina es de 0.5%, mientras que en el catalizador soportado en carbón la carga de rutenio es del 5%, por lo que la rapidez de la reacción cuando se utilizó el catalizador soportado en alúmina fue mucho menor, sin embargo, se logró una conversión de DOTP del 34%, por lo que valdría la pena realizar pruebas con un catalizador similar con una carga mayor de rutenio.

7. La temperatura mínima para llevar a cabo la hidrogenación se encuentra entre 153 y 165 °C. Por debajo de esta temperatura la reacción no se lleva a cabo.

8. Los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación muestran que el proceso de hidrogenación del tereftalato de dioctilo (DOTP) es viable desde un punto de vista

técnico. Este trabajo se vio limitado, principalmente, por cuestiones de seguridad dentro del laboratorio, lo que no permitió llevar a cabo las reacciones a condiciones más severas, asimismo, solo se contó con dos catalizadores.

Se sugiere que para poder establecer si este proceso se puede llevar a nivel industrial, se realicen pruebas con más catalizadores y con condiciones de presión y temperatura más altas, entre otras, así como un análisis económico. Sin embargo, los resultados obtenidos sientan las bases para comprender el comportamiento de la hidrogenación del DOTP. Debido a las medidas que los gobiernos y algunas empresas han tomado para detener el uso de los ftalatos en ciertos productos, es muy importante continuar realizando pruebas para lograr que el proceso se vuelva lo más viable, tanto técnica como económicamente, posible.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ackley, David C. "Effects of Di-isononyl Phthalate, Di-2-ethylhexyl Phthalate, and Clofibrate in Cynomologus Monkeys", *Toxicological Sciences*, 56, p 181-188 (2000).
2. Barber, E. D.; Topping, D.C. "Subchronic 90-day oral toxicology of di(2-ethylhexyl) terephthalate in the rat", *Food Chemical Toxicology*, 33, 971-978 (1995).
3. Brunner, Melanie. "Method for hydrogenating benzene polycarboxylic acids or derivates thereof by using a catalyst containing macropores" US Patent No. 6284917, (2001).
4. Brunner, Melanie, et. al. "*Selected cyclohexane -1,3-and-1,4-dicarboxylic acid esters*", US Patent No. 7208545, (2007).
5. Deyo, James. "Carcinogenicity and chronic toxicity of di-2-ethylhexyl terephthalate (DEHT) following a 2-year dietary exposure in Fischer 344 rats" *Food and Chemical Toxicology*, 46, 990-1005 (2008).
6. Ehud, Keinan; Greenspoon, Noam. "Highly chemoselective palladium-catalyzes conjugate reduction of α,β -unsaturated carbonyl compounds with silicon hydrides and zinc chloride cocatalyst", *Journal of the American Chemical Society*, 108, 7314-7325 (1986).
7. Joint Research Centre. "*1,2-Benzenedicarboxylic Acid, Di-C₉₋₁₁ Branched Alkyl Esters, C₁₀ Rich and Di-Isodecyl Phthalate, Summary Risk Assessment Report*", European Chemical Bureau, Institute for Health and Consumer Protection, (2003).
8. Joint Research Centre. "*Dibutyl Phthalate, Summary Risk Assessment Report*", European Chemical Bureau, Institute for Health and Consumer Protection, (2004).
9. Joint Research Centre. "*1,2-Benzenedicarboxylic Acid, Di-C₈₋₁₀ Branched Alkyl Esters, C₉ Rich and Di-Isononyl Phthalate, Summary Risk Assessment Report*",

- European Chemical Bureau, Institute for Health and Consumer Protection, (2003).
10. Joint Research Centre. "*Di-2-Ethylhexyl Phthalate, Summary Risk Assessment Report*", European Chemical Bureau, Institute for Health and Consumer Protection, (2004).
 11. Gray, Earl Jr.; Ostby, Joseph. "Perinatal Exposure to the Phthalates DEHP, BBP, and DINP, but Not DEP, DMP, or DOTP, Alters Sexual Differentiation of the Male Rat", *Toxicological Sciences*, 58, 350-365 (2000).
 12. Gutsche, David. "The chemistry of carbonyl compounds". Prentice-Hall (1967). Verisón en español. Editorial Alhambra. p. 144-147.
 13. Halkour, Kurt; Losacker, Paul. "*Process for the preparation of esters of cycloaliphatic carboxylic acids*" DE Patent No. 2823165, (1979).
 14. Heudorf, Ursel; Volker, Mersch-Sundermann; Jürgen, Angerer. "Phthalates: toxicology and exposure", *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 210, 623-634 (2007).
 15. Kogan, Vladimir, Aizenshtat, Zeev; Neumann, Ronny. "Preferential catalytic hydrogenation of aromatic compounds versus ketones with a palladium substituted polyoxometalate as pre-catalyst" *New Jersey Chemistry*, 26, 272-274 (2002).
 16. Latini, Guiseppe; Del Vecchio, Antonio. "Phthalate exposure and male infertility" *Toxicology*, 226, 90-98 (2006).
 17. Logan, William. "*Process for preparing dimethyl, 1,4-cyclohexanedicarboxylate*", US Patent No. 3027398, (1962).
 18. McMurry, John. "Química orgánica" International Thomson Editores.(2001) p.560-561, 622-627.
 19. Raloff, J. "Girls may face risks from phthalates". *Science News* ,158, p 165 (2000).

20. Rinehart, Kenneth L. "Oxidation and reduction of organic compounds". Prentice Hall (1973). Versión en español. Editorial Alhambra. p. 1-36, 105-118.
21. Stevens, Malcolm P., *Polymer Chemistry, An Introduction*. Oxford (1999). p.3-29
22. Tateno, Yoshiaki. "Process for preparing 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid" EP Patent 0603825, (1998).
23. Wypych, George; *Handbook of Plasticizers*. Chem Tech Publishing (2004). pp. 714
24. Yang, Shiyong; Stock L.M. "Hydrogenation of aromatic compounds with a Rh catalyst in biphasic systems" *Energy and Fuels*, 12, 644-648 (1998).
25. Yanyong, Liu; Kazuhisa, Muarta; et.al. "Syntheses of new peroxo-polyoxometalates intercalated layered double hydroxides for propene epoxidation by molecular oxygen in methanol" *Journal of Catalysis*, 248, 277-287 (2007).
26. Yoshinori, Hara; Hiroko, Inagaki. "Selective hydrogenation of aromatic compounds containing epoxy groups over Rh-Graphite" *Chemical Letters* (2002).

ANEXO A
CÁLCULOS HECHOS USANDO LA ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON

En este anexo A se muestra cómo se llevó a cabo el cálculo de la presión equivalente al número de moles estequiométricas de hidrógeno para las reacciones de hidrogenación, utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson. Asimismo se muestra el cálculo para obtener el número de moles de hidrógeno no reaccionadas a partir de la presión final del reactor, una vez que éste se ha enfriado.

- Cálculo de la presión equivalente al número de moles estequiométricas de H₂.

Para el cálculo de la presión equivalente al número de moles estequiométricas de H₂ se debe tener en cuenta que por cada molécula de DOTP reaccionan tres moléculas de H₂. Se tomará como ejemplo para el cálculo la reacción 8, en la cual se cargaron 348.061 g de DOTP al reactor, lo que equivale a 0.892 moles de DOTP.

Como se mencionó anteriormente, se utilizó la ecuación de Peng-Robinson. Esta ecuación es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2vb - b^2}$$

Donde:

P = Presión del gas (atm)

T = Temperatura del gas (K)

R = Constante de los gases = 0.082 atm L mol⁻¹ K⁻¹

a = Parámetro que depende de T_c y P_c (atm L² mol⁻²)

b = Parámetro que depende de T_c y P_c (L mol⁻¹)

α = Parámetro que depende de T_r y de ω (adimensional)

Los tres parámetros de la ecuación de Peng-Robinson se calculan a partir de las siguientes ecuaciones:

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha = [1 + (1 - T_r^{0.5})(0.37464 + 1.59226\omega - 0.26992\omega^2)]^2$$

Donde:

T_c = Temperatura crítica del gas (K)

P_c = Presión crítica del gas (atm)

T_r = Temperatura reducida = T/T_c (adimensional)

ω = Factor acéntrico del gas (adimensional)

Para el hidrógeno, los valores de T_c , P_c , y ω son los siguientes

$$T_c = 33.2 \text{ K}$$

$$P_c = 12.83 \text{ atm}$$

$$\omega = -0.22$$

Para la reacción 8, la temperatura de carga fue de 293.15 K, por lo que la temperatura reducida tiene un valor de 8.83. Haciendo los cálculos, se obtienen los siguientes valores para a, b y α .

$$a = 0.264 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$$

$$b = 0.017 \text{ L mol}^{-1}$$

$$\alpha = 0.914$$

Conociendo que se cargaron 0.892 moles de DOTP al reactor, se puede calcular fácilmente el número de moles estequiométricas de H_2 , este valor es de 2.676. Por último, se calcula el valor del volumen molar, v .

$$v = \frac{V}{n} = \frac{V_{TOTAL \text{ DEL REACTOR}} - V_{DOTP+DISOLVENTE}}{n} = \frac{2L - 0.404L}{2.676 \text{ moles}} = 0.5961 \frac{L}{mol}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación de Peng-Robinson se obtiene el valor de la presión equivalente al número de moles estequiométrico de hidrógeno en el reactor, para las condiciones de temperatura y volumen de la reacción 8.

$$P = \frac{\left(0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}\right) (293.15 \text{ K})}{0.5961 \frac{\text{L}}{\text{mol}} - 0.017 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} - \frac{\left(0.264 \frac{\text{atm L}^2}{\text{mol}^2}\right) (0.914)}{\left(0.5961 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)^2 + 2 \left(0.5961 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right) \left(0.017 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right) - \left(0.017 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)^2}$$

$$P = 40.83 \text{ atm}$$

Este valor de presión equivale a 41.37 bar. La presión de hidrógeno cargada al reactor en la reacción 8 fue de 42 bar, lo que equivale a 2.717 moles, un 1.5% de exceso.

- Cálculo del número de moles de H₂ no reaccionadas

Para el cálculo de la conversión de la hidrogenación del DOTP, se necesita saber el número de moles que no reaccionaron. De igual forma que para el cálculo de la presión equivalente al número de moles de H₂ estequiométrico, se tomarán los valores de la reacción 8 como ejemplo. En la ecuación de Peng-Robinson, el número de moles del gas no se puede despejar directamente, por lo que es necesario suponer un valor y calcular la presión.

En la reacción 8, después de enfriar el reactor, se tiene un valor de presión de 13 bar (12.83 atm) a una temperatura de 30 °C. Los parámetros a y b de la ecuación de Peng-Robinson son los mismos calculados anteriormente, ya que éstos solo dependen de la T_c y P_c. El valor de α cambia ligeramente, debido a que T_r para este caso es mayor; el valor de α es 0.914.

Si se supone que, después de la reacción, hay un mol de H₂ no reaccionado, se tiene un volumen molar de 1.596 L/mol. Sustituyendo los valores en la ecuación de Peng-Robinson se obtiene el valor de la presión para las condiciones de temperatura y volumen molar dados.

$$P = \frac{\left(0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}\right) (303.15 \text{ K})}{1.596 \frac{\text{L}}{\text{mol}} - 0.017 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} - \frac{\left(0.264 \frac{\text{atm L}^2}{\text{mol}^2}\right) (0.912)}{\left(1.596 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)^2 + 2 \left(1.596 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right) \left(0.017 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right) - \left(0.017 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)^2}$$

$$P = 15.65 \text{ atm}$$

El valor obtenido de la presión es mayor al observado en el reactor, por lo que se debe suponer un valor menor para el número de moles de H₂ no reaccionadas, éste valor se itera hasta obtener el valor que equivale a una presión de 12.83 atmósferas, este valor es de 0.812 moles de H₂, lo que equivale a una conversión de DOTP de 70.8%.

ANEXO B

CONDICIONES DE REACCIÓN Y RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS

CONDICIONES DE REACCIÓN Y RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS PARA LA REACCIÓN 3

		REACCIÓN 3			Lunes 25 de enero de 2010 9:29 a.m.	
PROPIEDADES DEL PLASTIFICANTE		CONDICIONES DE REACCIÓN			CONVERSIÓN	
Tereftalato de dioctilo (DOTP)		Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Moles finales de H2	1.894
Masa molar (g/mol)	390	0	15	41.5	Moles de H2 que reaccionan	0.839
Densidad (g/mL)	0.984	10	51	47.5	Moles de DOP que reaccionan	0.280
		15	81	52.0	Conversión con respecto al DOP	0.314
Masa de DOTP cargada (g)	347.79	20	110	57.0		
Volumen de DOTP cargado (mL)	353.45	30	180	64.5		
Moles de DOTP cargadas	0.892	40	181	62.0		
Volumen del reactor (L)	2.00	60	173	58.0		
Volumen de acetona cargado (mL)	49.99	90	171	55.0		
Volumen total de mezcla (mL)	403.44	120	168	52.0		
Relación volumen DOTP / Acetona	7.070	150	175	50.5		
		180	174	48.0		
Masa de catalizador Ru 5%/C (g)	0.730	200	171	46.5		
		----	----	----		
Presión de H2 cargado (bar)	41.50	----	----	----		
Presión de H2 cargado (atm)	40.96	FINAL	16	28.5		
Volumen del H2 (L)	1.597					
Temperatura de carga (K)	288.15	Temperatura promedio de reacción (°C)			174.1	
R (atm-L/mol-K)	0.082					
Moles de H2 cargadas	2.733					
Moles de H2 necesarias	2.675					
Moles de H2 cargadas/estequiom.	1.022					
Velocidad de calentamiento	2					
Tiempo de reacción (min)	200					

CONDICIONES DE REACCIÓN Y RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS PARA LA REACCIÓN 4

		REACCIÓN 4			Martes 2 de febrero de 2010 10:00 a.m.	
PROPIEDADES DEL PLASTIFICANTE		CONDICIONES DE REACCIÓN			CONVERSIÓN IDEAL	
Tereftalato de dioctilo (DOTP)		Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Moles finales de H2	1.809
Masa molar (g/mol)	390	0	16	42.0	Moles de H2 que reaccionan	0.948
Densidad (g/mL)	0.984	7	47	48.0	Moles de DOP que reaccionan	0.316
		15	120	61.0	Conversión con respecto al DOP	0.368
Masa de DOP 2 cargada (g)	347.075	20	161	66.0		
Volumen de DOP 2 cargado (mL)	352.72	30	215	70.0		
Moles de DOP cargadas	0.890	40	225	69.0		
Volumen del reactor (L)	2.00	60	230	66.0		
Volumen de isoprop cargado (mL)	50.37	90	224	61.5		
Volumen total de mezcla (mL)	403.09	120	229	59.5		
Relación volumen DOTP / Acetona	7.00	150	229	56.5		
		180	222	54.0		
Masa de catalizador Ru 5%/C (g)	0.703	200	229	52.5		
		----	----	----		
Presión de H2 cargado (bar)	42.00	----	----	----		
Presión de H2 cargado (atm)	41.45	FINAL	19	27.5		
Volumen del H2 (L)	1.597	Temperatura promedio de reacción (°C)			225.4	
Temperatura de carga (K)	289.15					
R (atm-L/mol-K)	0.082					
Moles de H2 cargadas	2.757					
Moles de H2 necesarias	2.670					
Moles de H2 cargadas/estequiom.	1.033					
Velocidad de calentamiento	2					
Tiempo de reacción (min)	200					

CONDICIONES DE REACCIÓN Y RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS PARA LA REACCIÓN 11

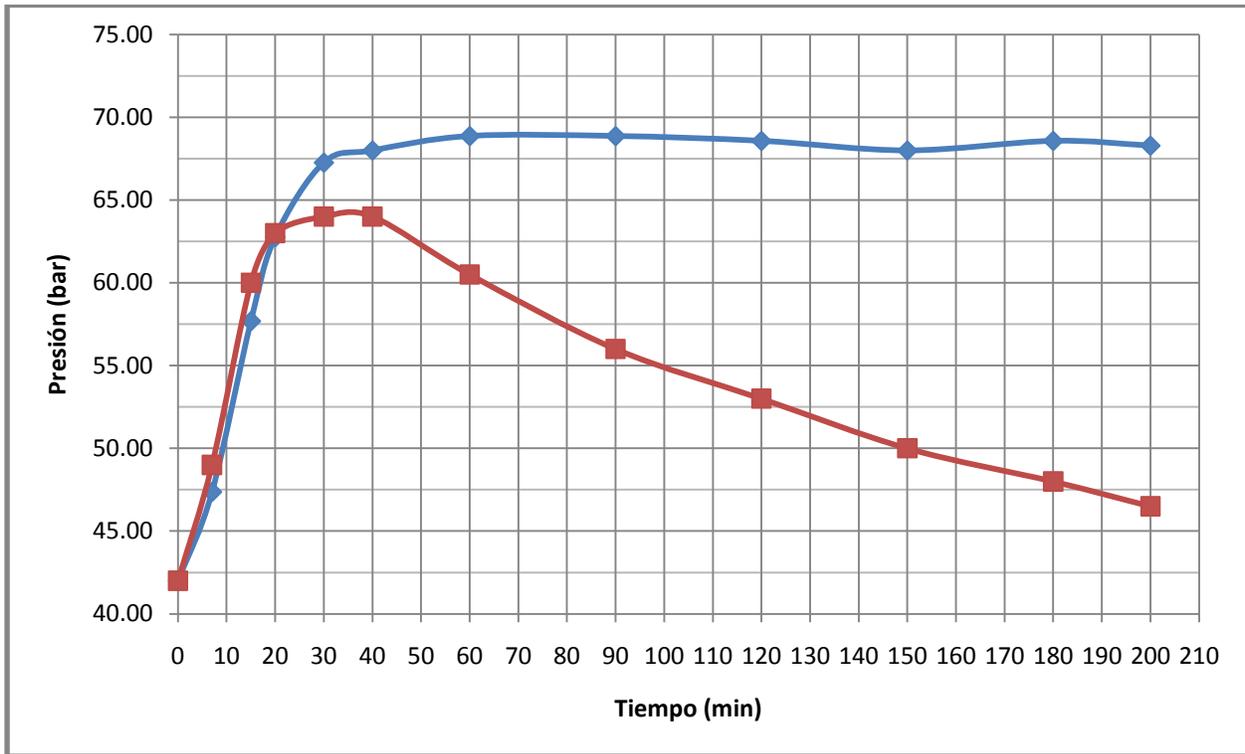
		REACCIÓN 11 (2 cargas)			Jueves 25 de febrero de 2010 8:22 a.m.		
PROPIEDADES DEL PLASTIFICANTE		CONDICIONES DE REACCIÓN			CONVERSIÓN 1		
Tereftalato de dioctilo (DOTP)		Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Moles finales de H2	1.874	
Masa molar (g/mol)	390	0	18	58.0	Moles de H2 que reaccionan	1.884	
Densidad (g/mL)	0.984	7	39	63.5	Moles de DOP que reaccionan	0.628	
		15	100	78.0	Conversión con respecto al DOP	0.704	
Masa de DOP 2 cargada (g)	347.938	20	149	85.0			
Volumen de DOP 2 cargado (mL)	353.60	25	195	89.0			
Moles de DOP cargadas	0.892	30	227	84.0			
Volumen del reactor (L)	2.00	40	227	77.0			
Volumen de isoprop cargado (mL)	50.32	60	232	68.0			
Volumen total de mezcla (mL)	403.92	90	226	58.5			
Relación volumen DOTP / Acetona	7.03	120	226	53.0			
		FINAL		19			
Masa de catalizador Ru 5%/C (g)	2.130	0	19	59.5			
		7	48	65.5			
Presión de H2 cargado (bar)	58.00	15	112	80.0			
Presión de H2 cargado (atm)	57.24	20	159	88.0			
Volumen del H2 (L)	1.596	25	201	94.5			
Temperatura de carga (K)	291.15	30	225	95.5			
R (atm-L/mol-K)	0.082	45	232	89.5			
Moles de H2 cargadas	3.758	60	223	85.0			
		90	228	84.5			
Moles de H2 necesarias	2.676	130	228	84.2			
Moles de H2 cargadas/estequiom.	1.404	150	228	84.2			
		FINAL		22			
Velocidad de calentamiento	2	Temperatura promedio de reacción (°C)			227.6		
Tiempo de reacción (min)	240						

CONDICIONES DE REACCIÓN Y RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS PARA LA REACCIÓN 12

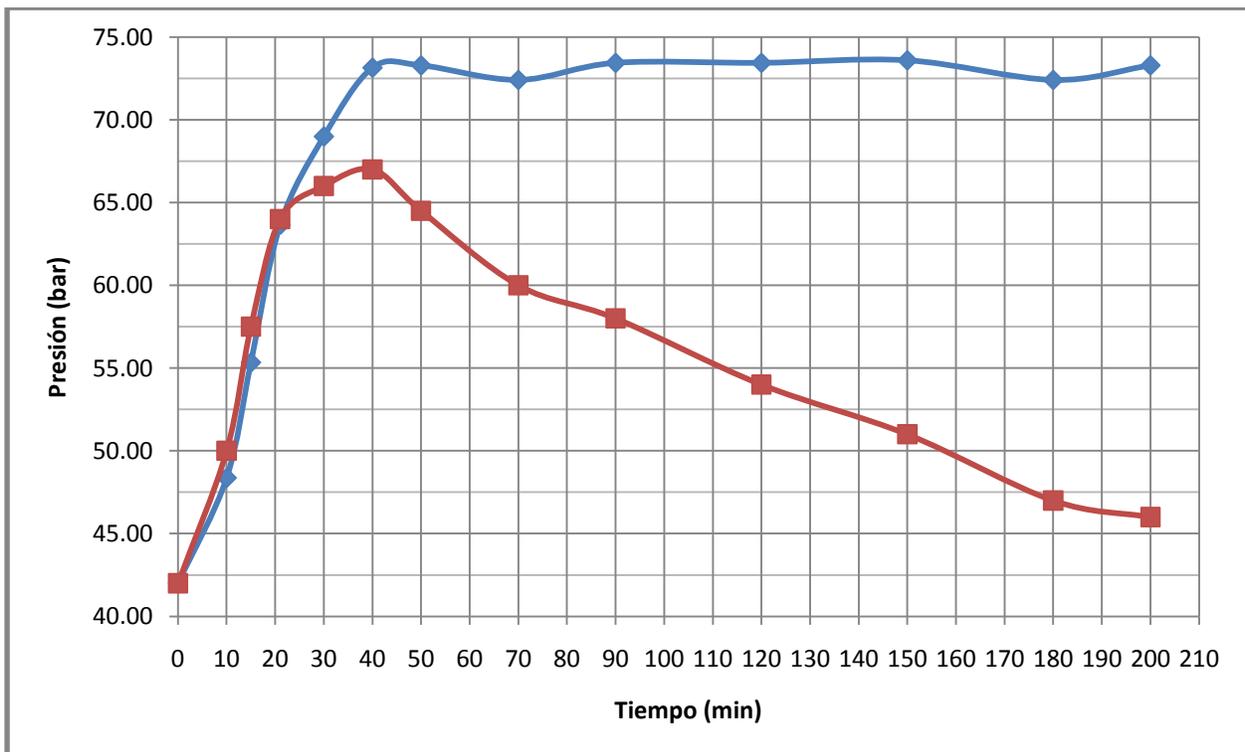
		REACCIÓN 12			Sábado 6 de marzo de 2010 11:00 a.m.		
PROPIEDADES DEL PLASTIFICANTE		CONDICIONES DE REACCIÓN			CONVERSIÓN IDEAL		
Tereftalato de dioctilo (DOTP)		Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Moles finales de H2	1.171	
Masa molar (g/mol)	390	0	19	62.0	Moles de H2 que reaccionan	2.841	
Densidad (g/mL)	0.984	7	49	69.5	Moles de DOP que reaccionan	0.947	
		15	119	84.0	Conversión con respecto al DOP	0.903	
Masa de DOP 2 cargada (g)	397.586	20	175	88.5			
Volumen de DOP 2 cargado (mL)	404.05	25	220	87.5			
Moles de DOP cargadas	1.019	30	235	77.0			
Volumen del reactor (L)	2.00	40	231	66.5			
Volumen de isoprop cargado (mL)	0.00	60	224	54.5			
Volumen total de mezcla (mL)	404.05	90	230	47.0			
Relación volumen DOTP / Acetona	#¡DIV/0!	123	225	39.5			
		150	224	36.5			
Masa de catalizador Ru 5%/C (g)	2.439	187	225	33.5			
		200	225	32.5			
Presión de H2 cargado (bar)	62.00	---	---	---			
Presión de H2 cargado (atm)	61.19	---	---	---			
Volumen del H2 (L)	1.596	---	---	---			
Temperatura de carga (K)	292.15	---	---	---			
R (atm-L/mol-K)	0.082	FINAL	22	18.0			
Moles de H2 cargadas	4.013	Temperatura promedio de reacción (°C)			227.4		
Moles de H2 necesarias	3.058						
Moles de H2 cargadas/estequiom.	1.312						
Velocidad de calentamiento	2						
Tiempo de reacción (min)	200						

ANEXO C
GRÁFICOS DE LA PRESIÓN CONTRA EL TIEMPO DE REACCIÓN

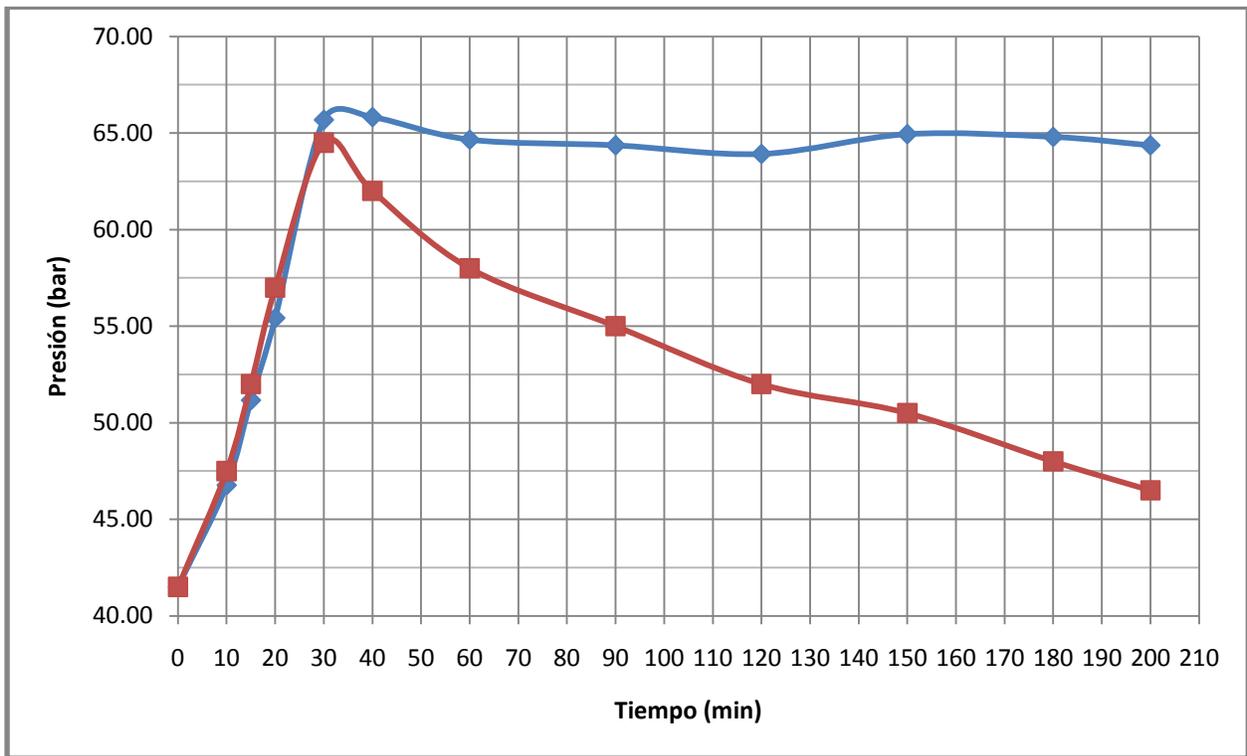
COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 1



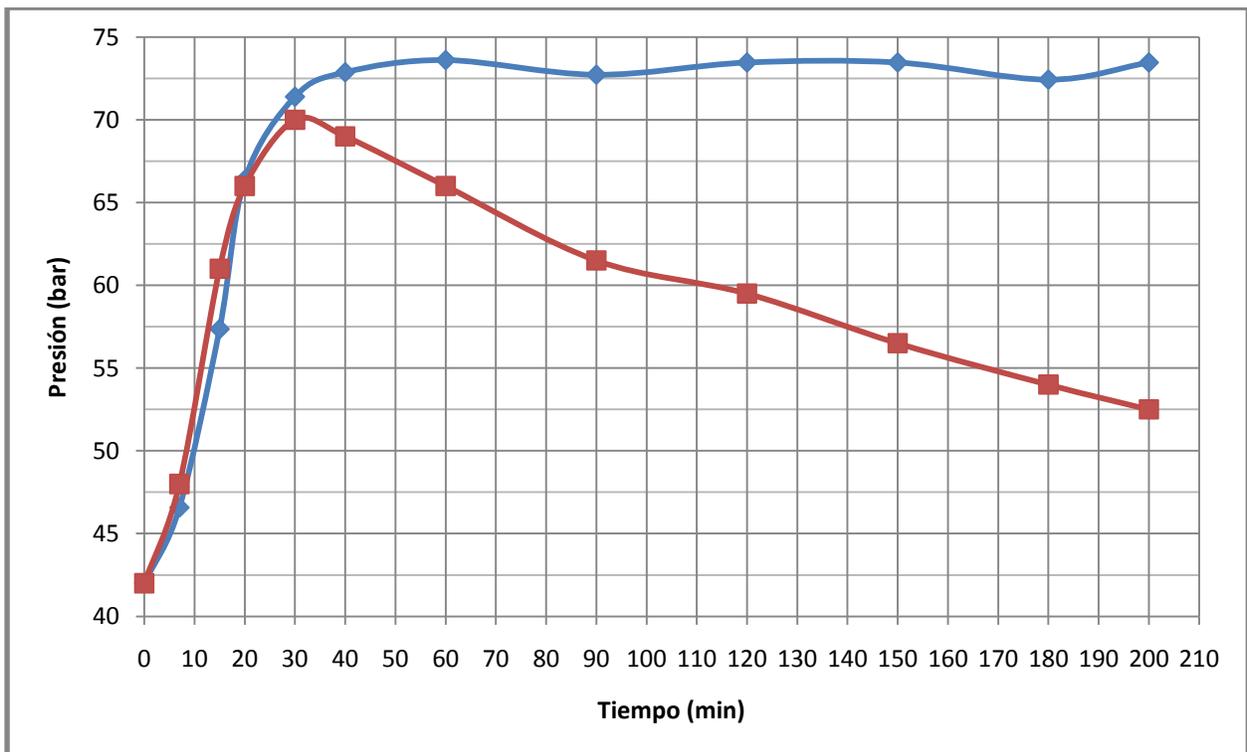
COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 2



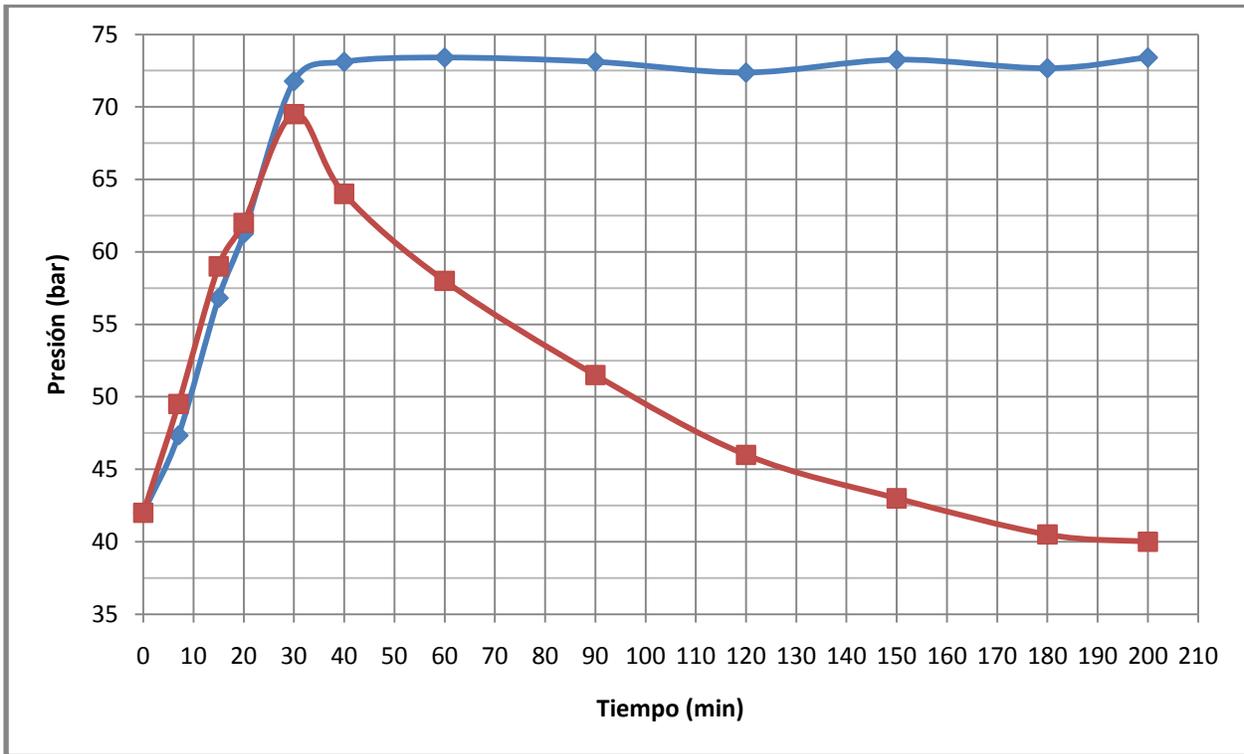
COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 3



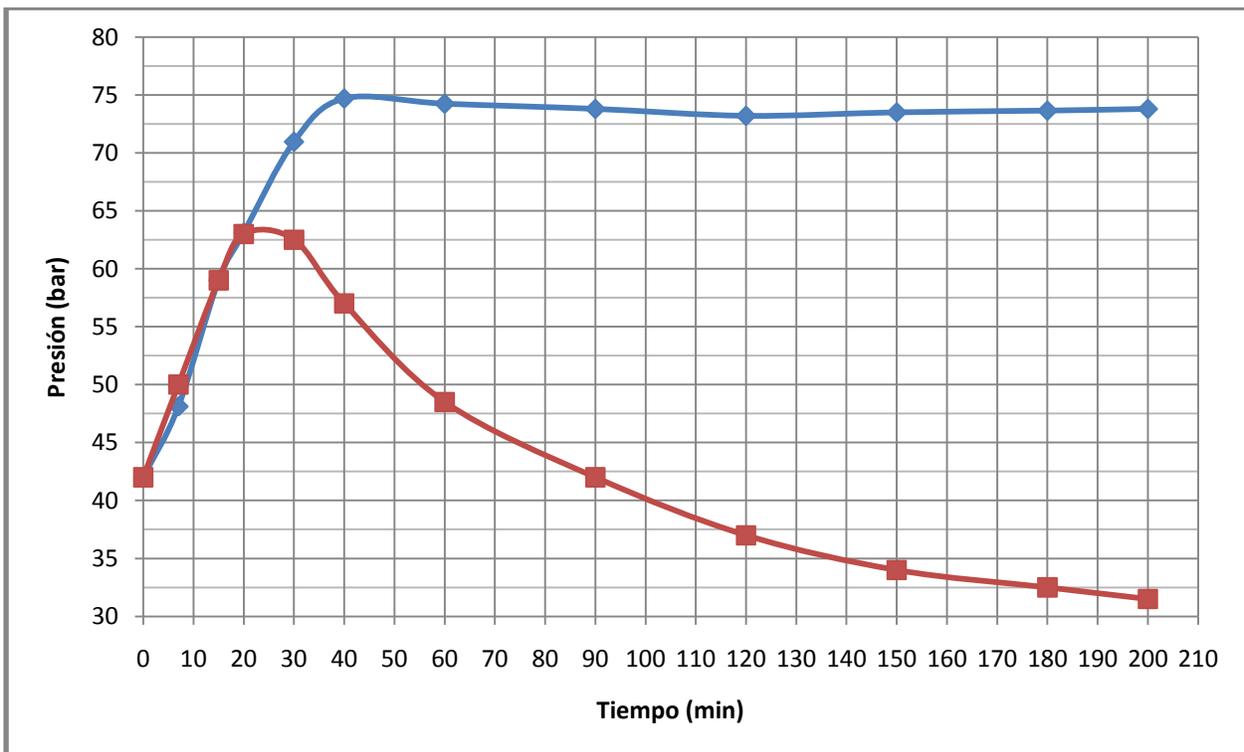
COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 4



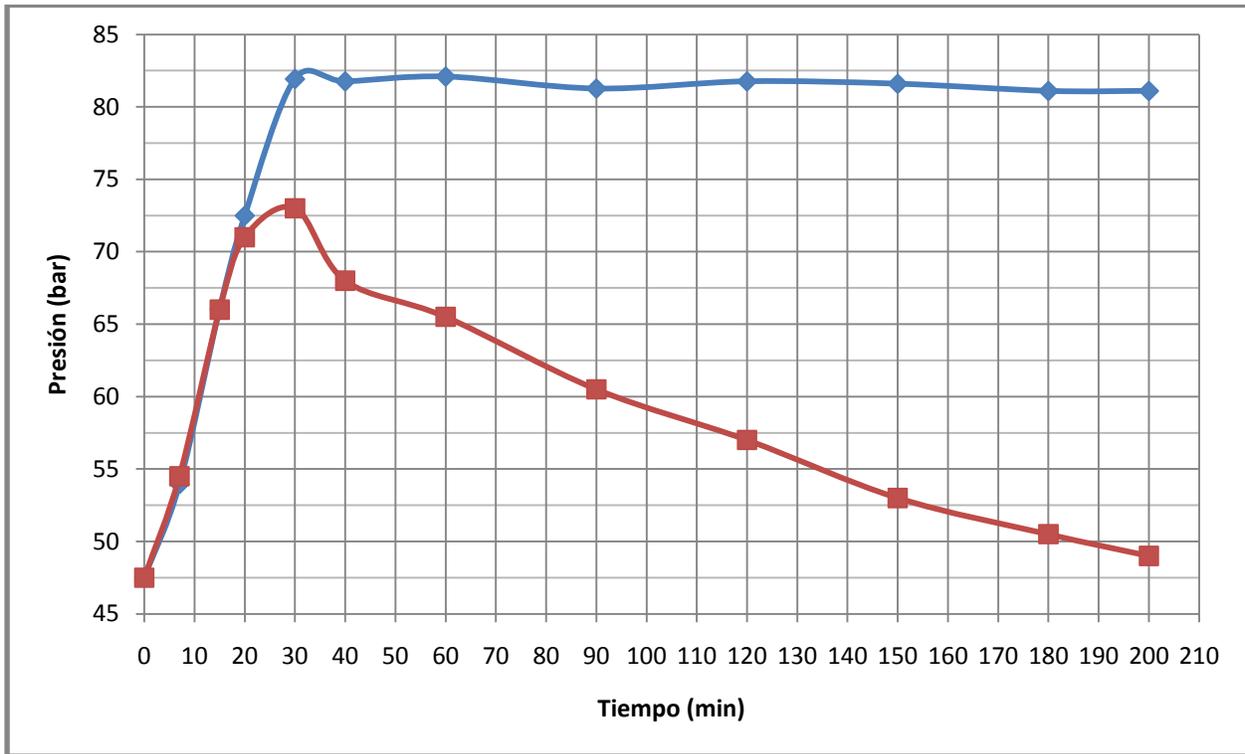
COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 5



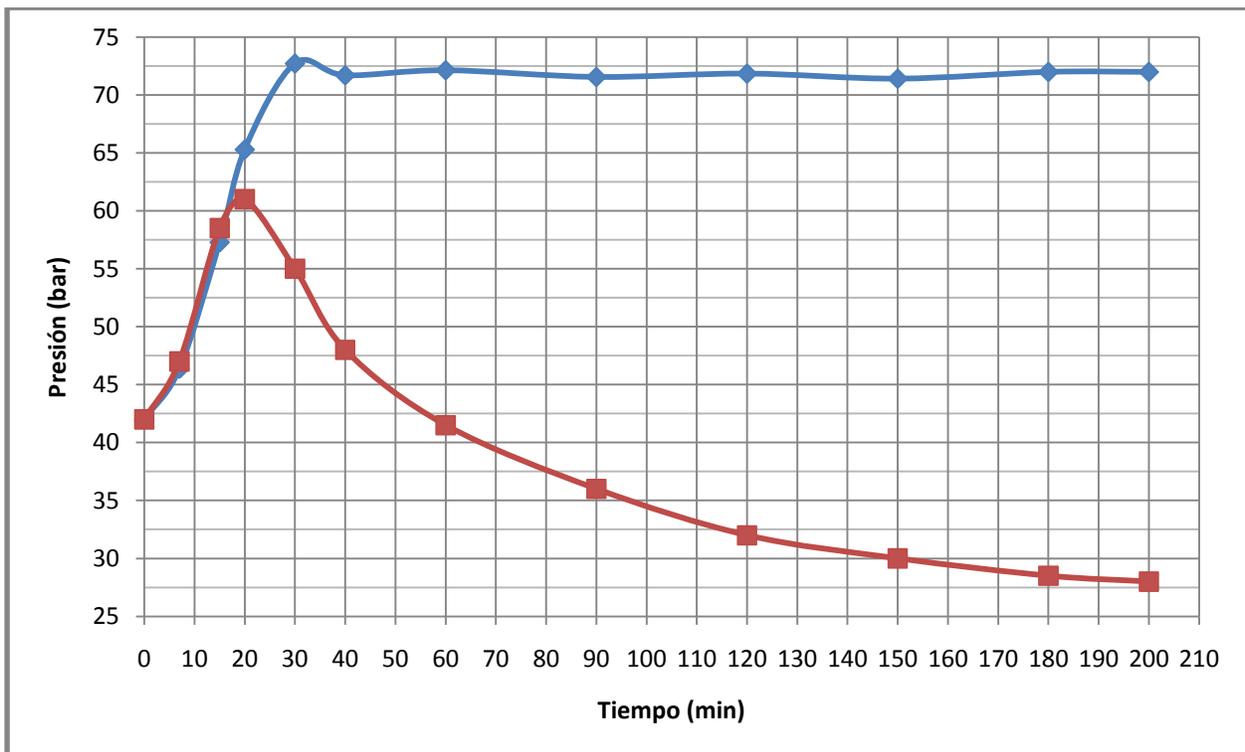
COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 6



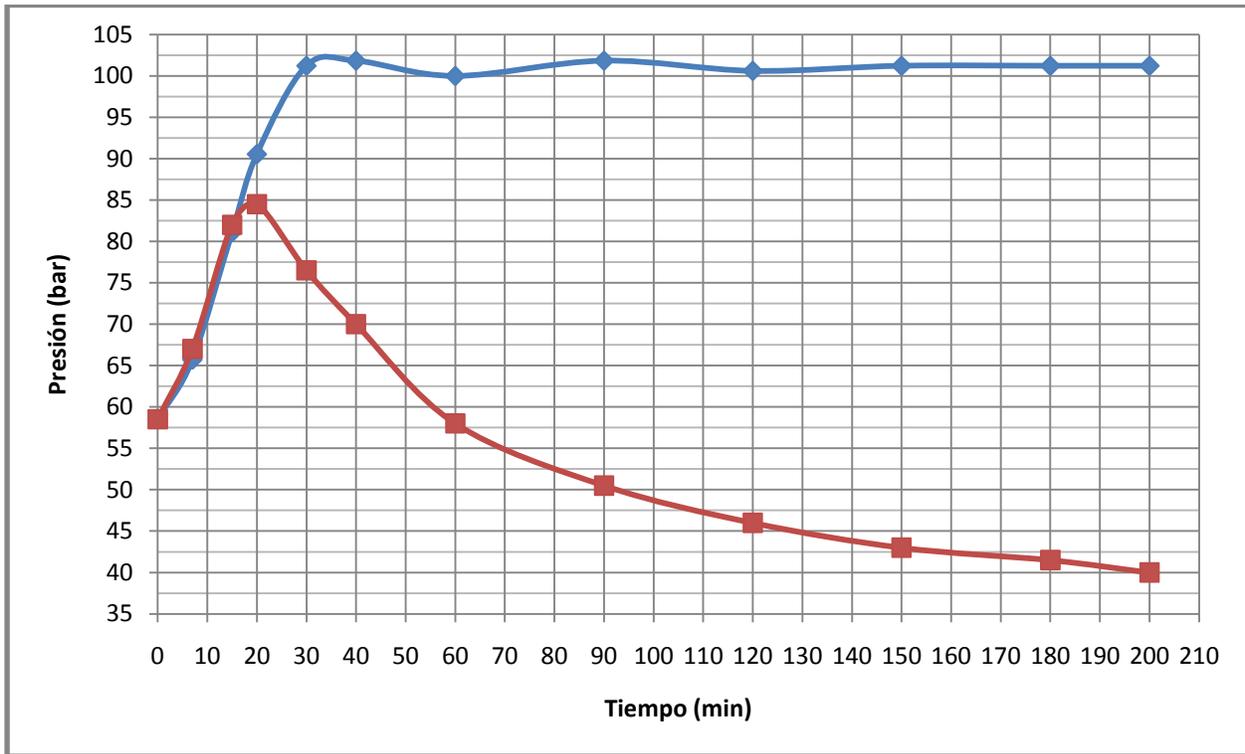
COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 7



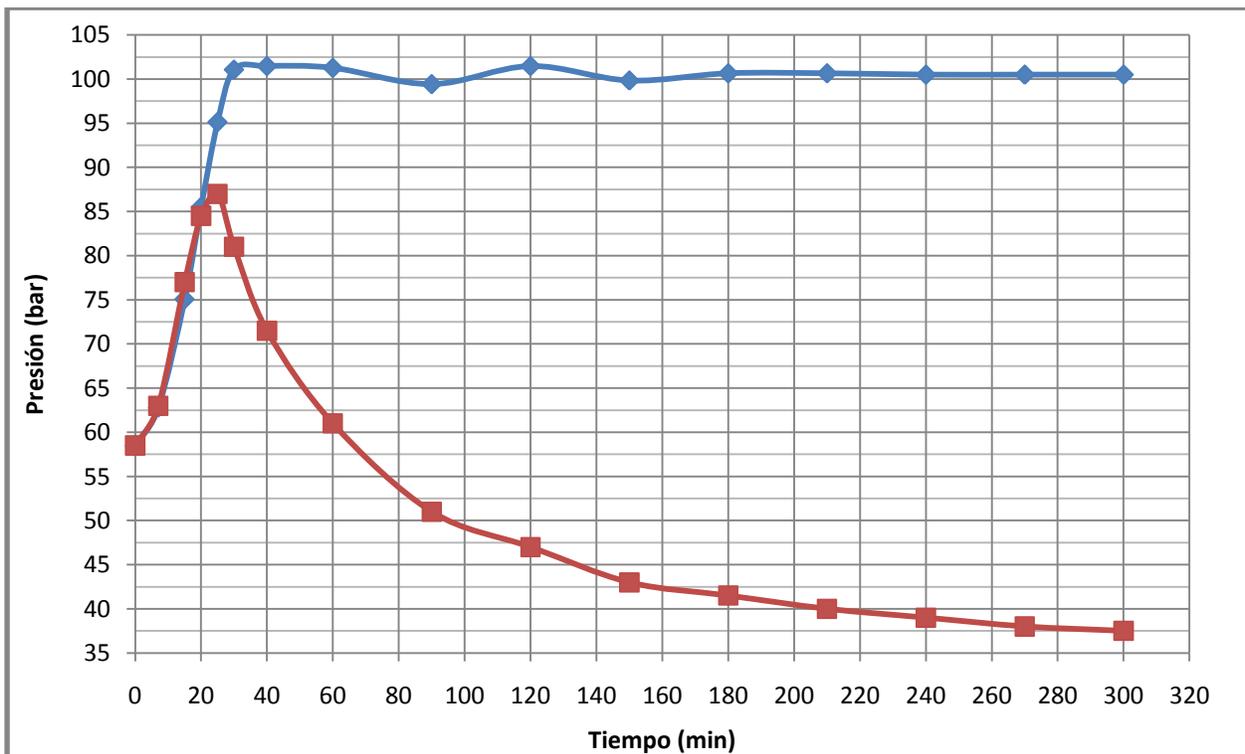
COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 8



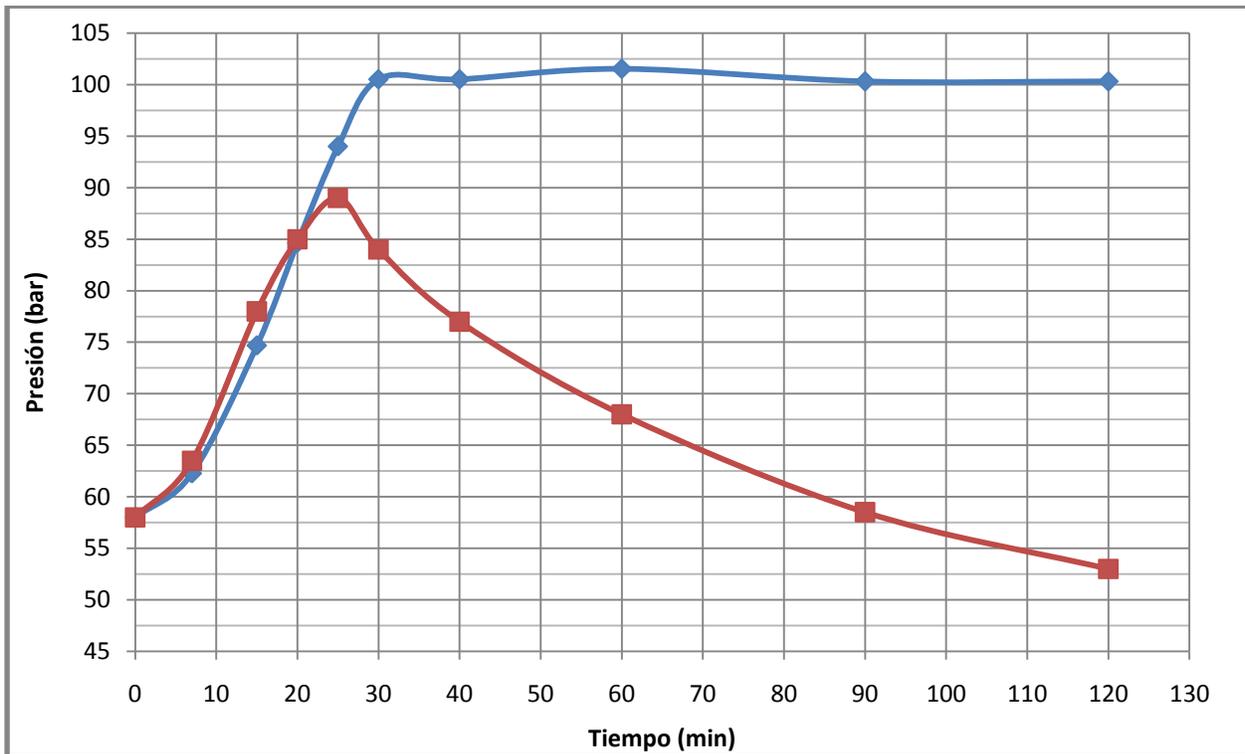
COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 9



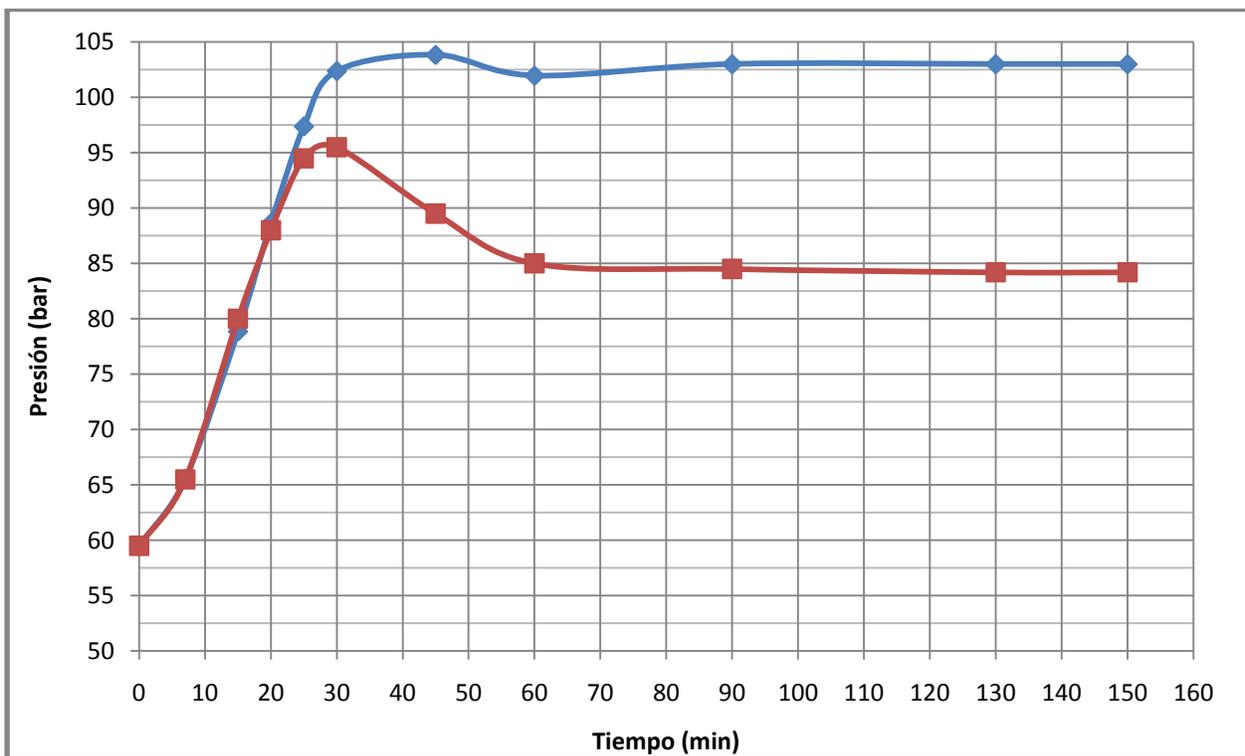
COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 10



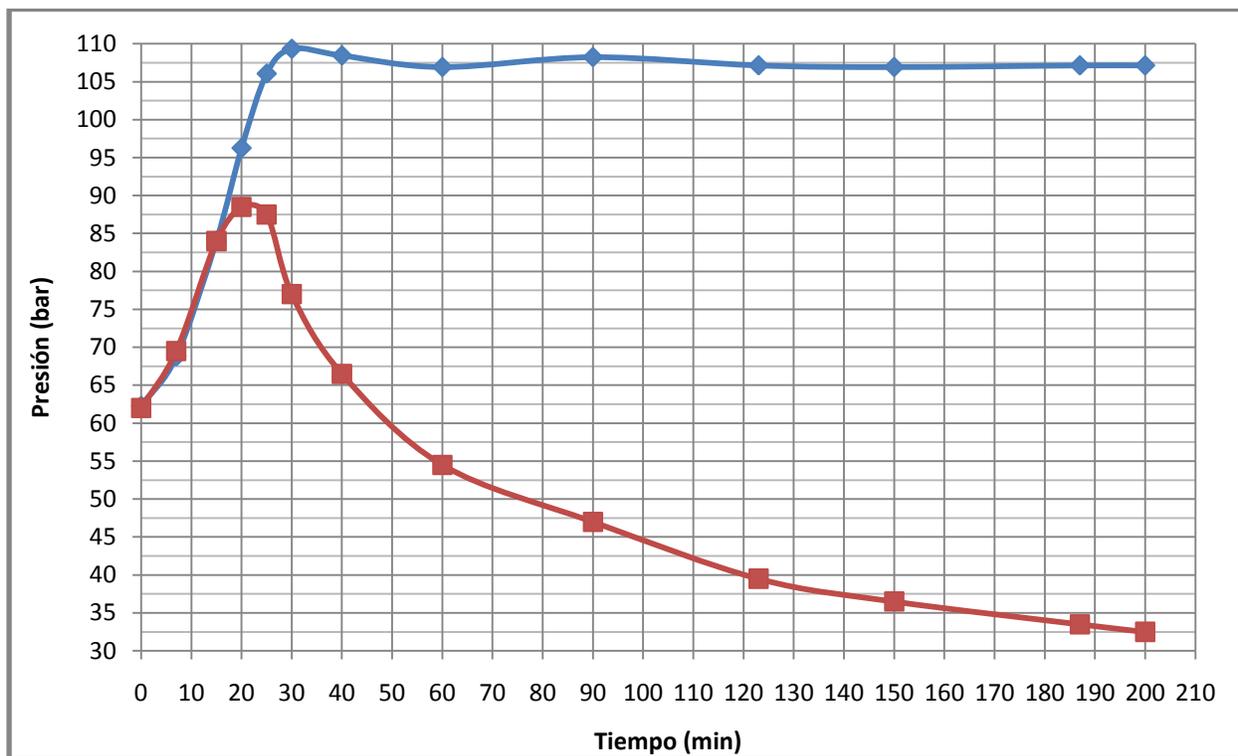
COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 11 (CARGA 1)



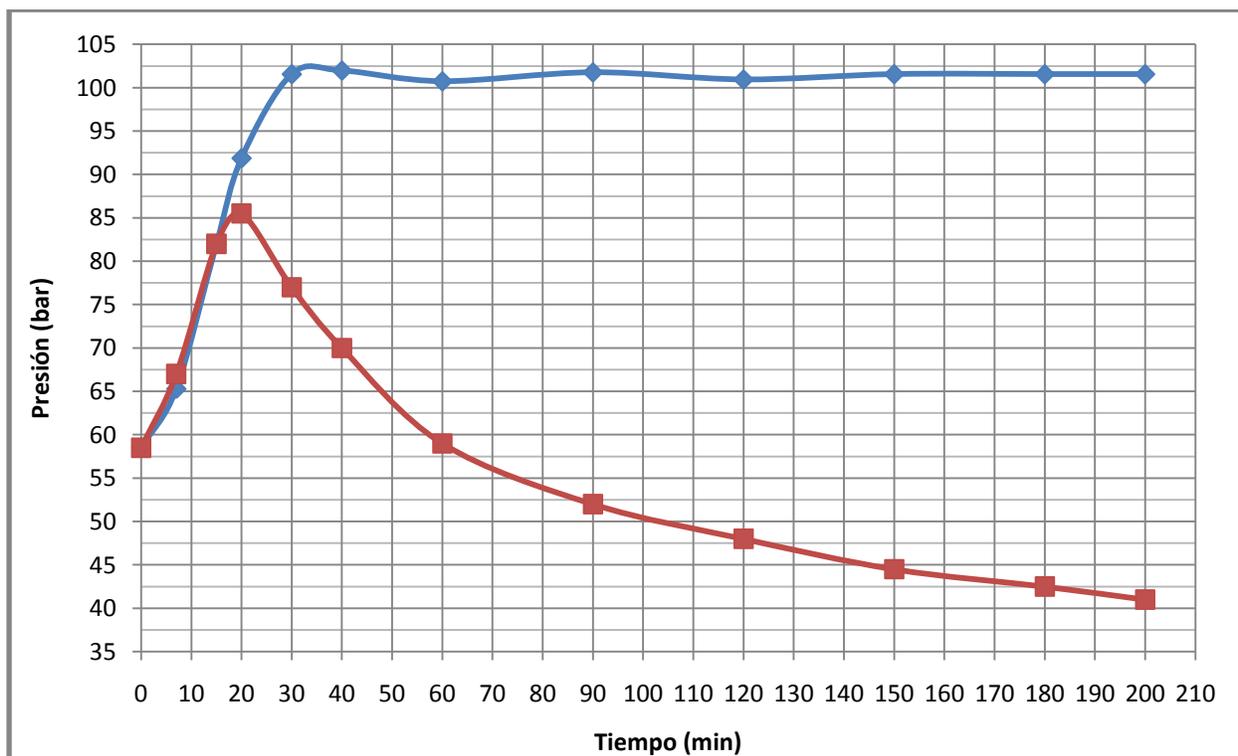
COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 11 (CARGA 2)



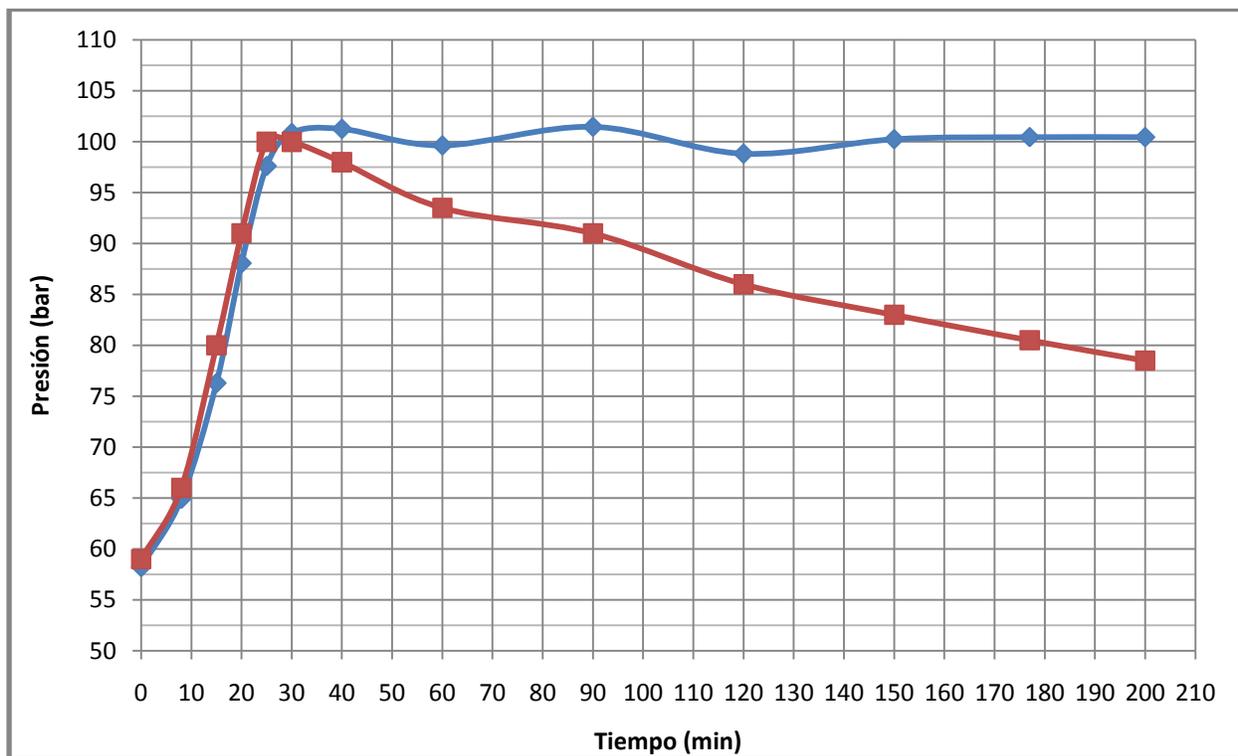
COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 12



COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 13

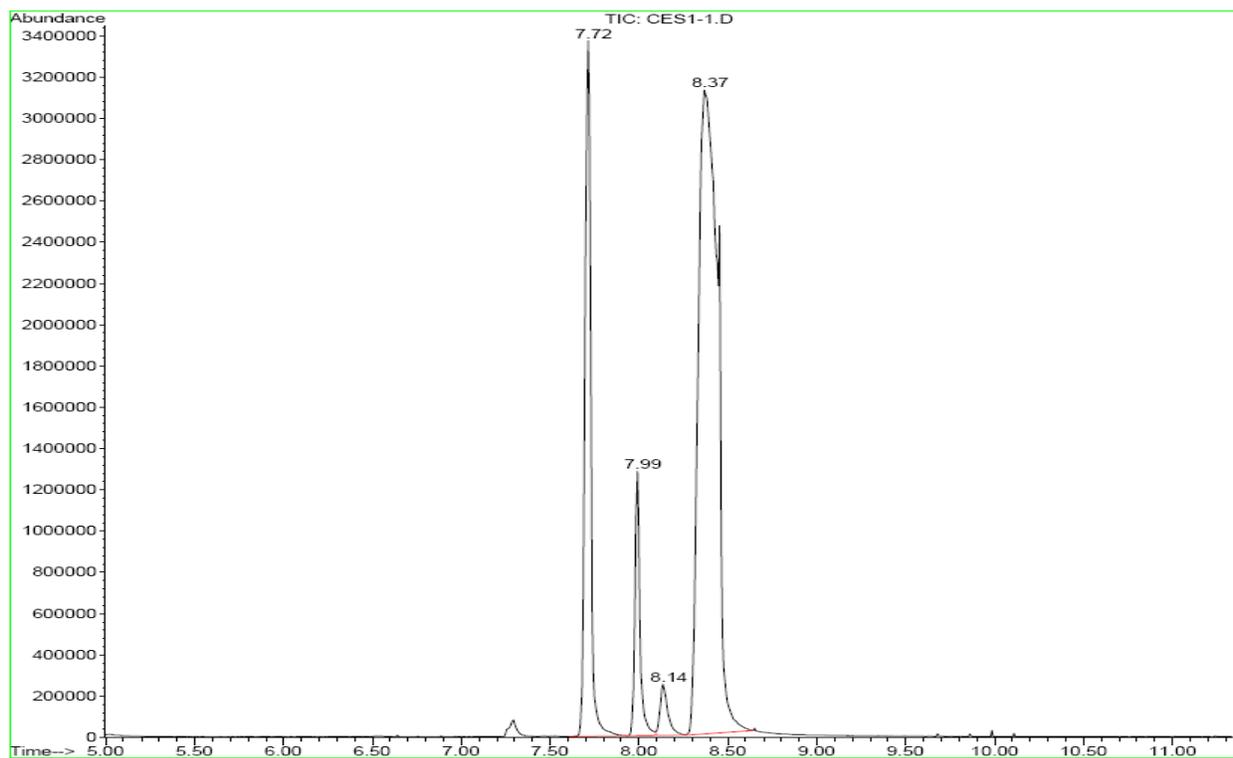


COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA REACCIÓN 14

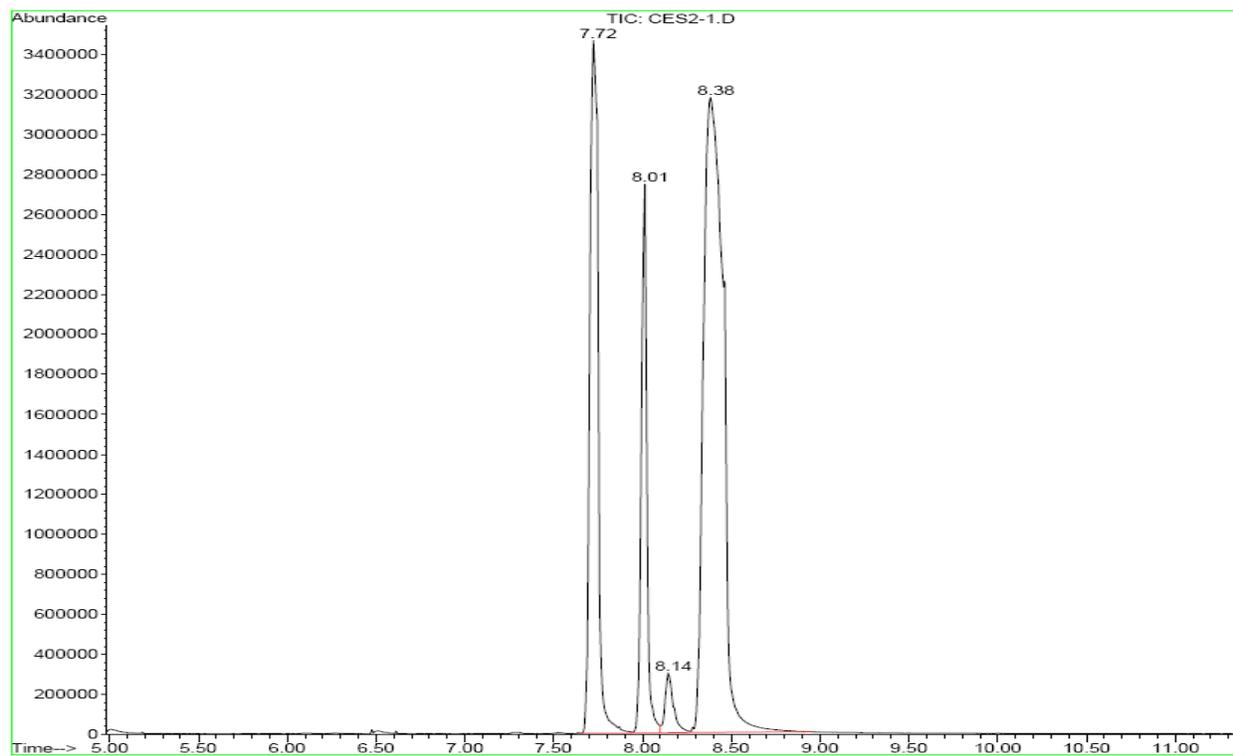


ANEXO D
CROMATOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

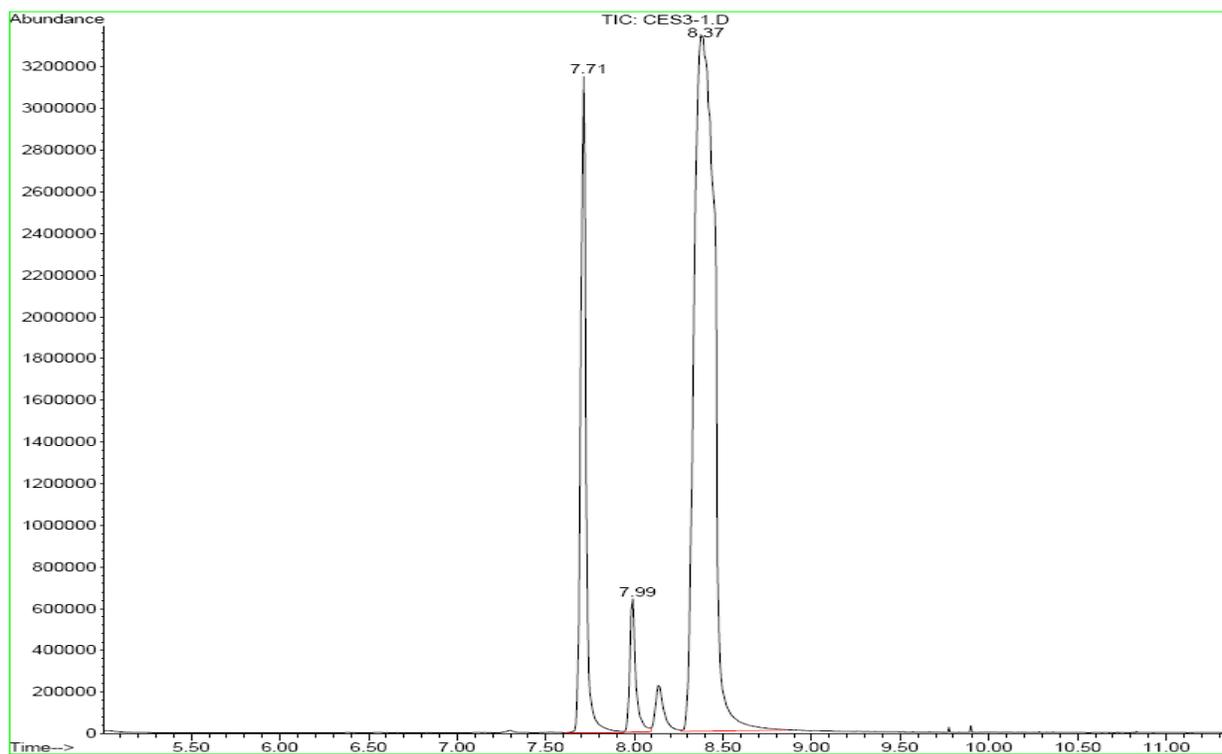
CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN 1



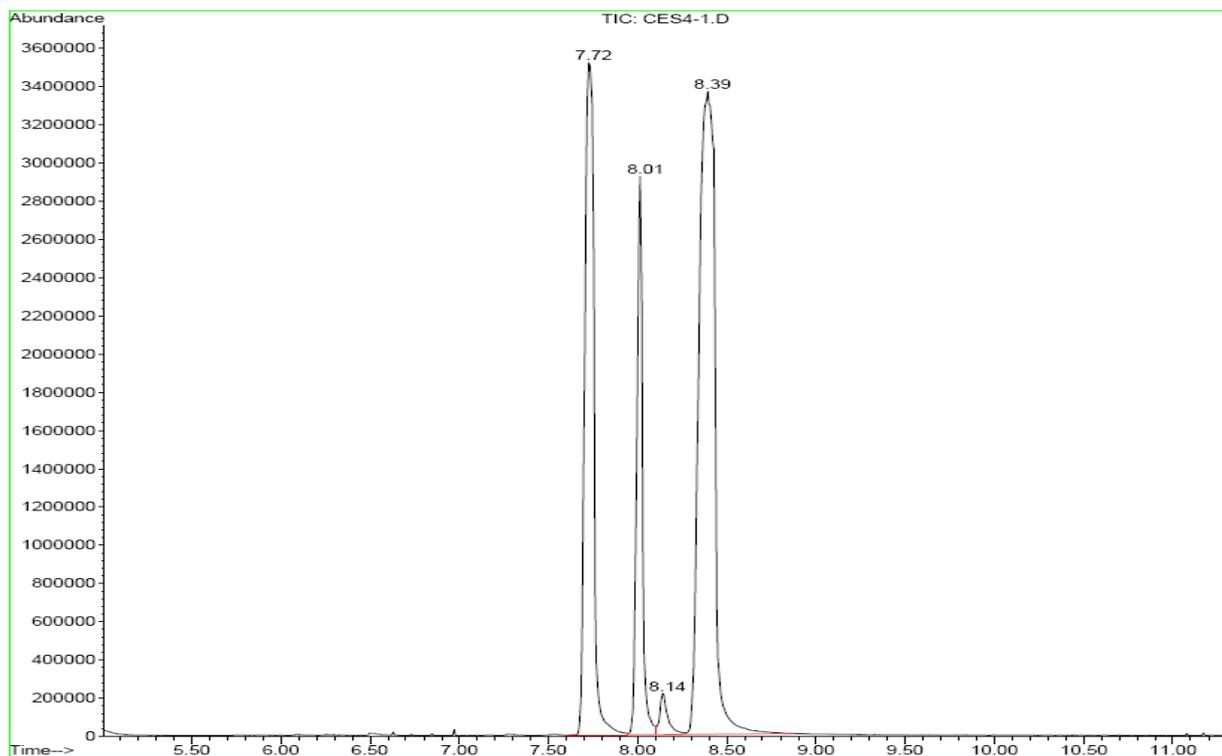
CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN 2



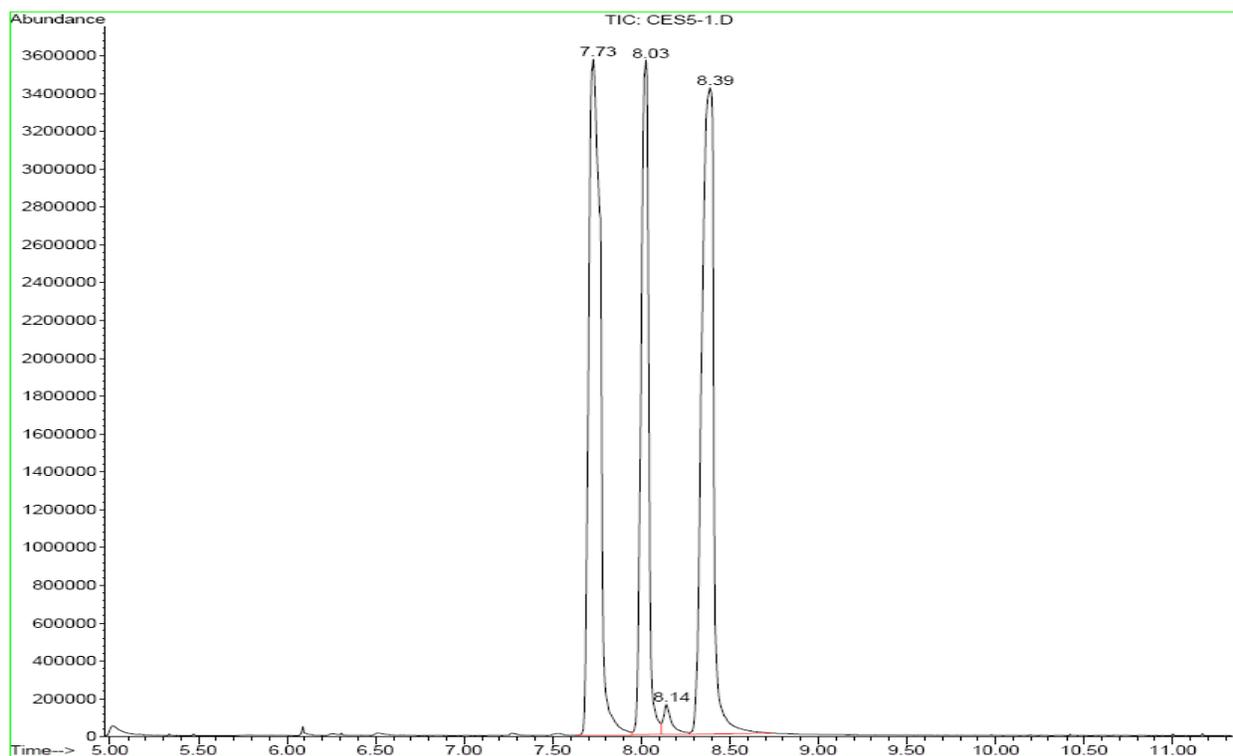
CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN 3



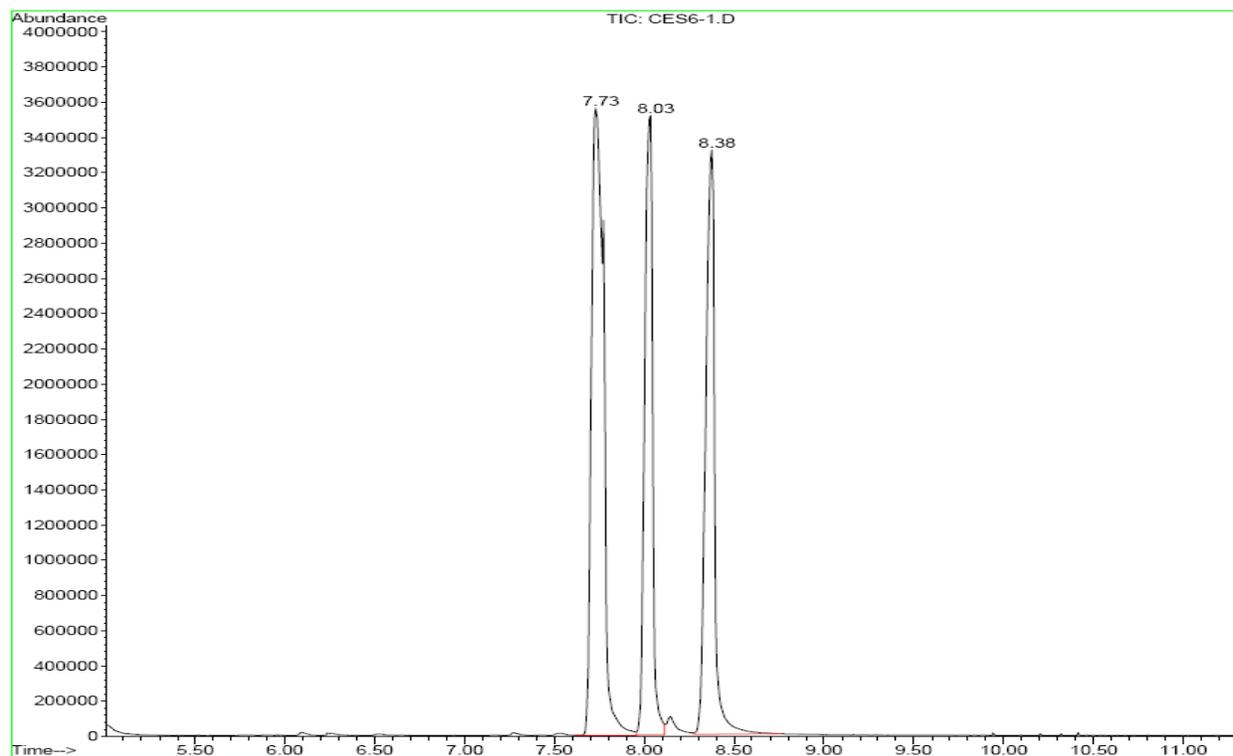
CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN 4



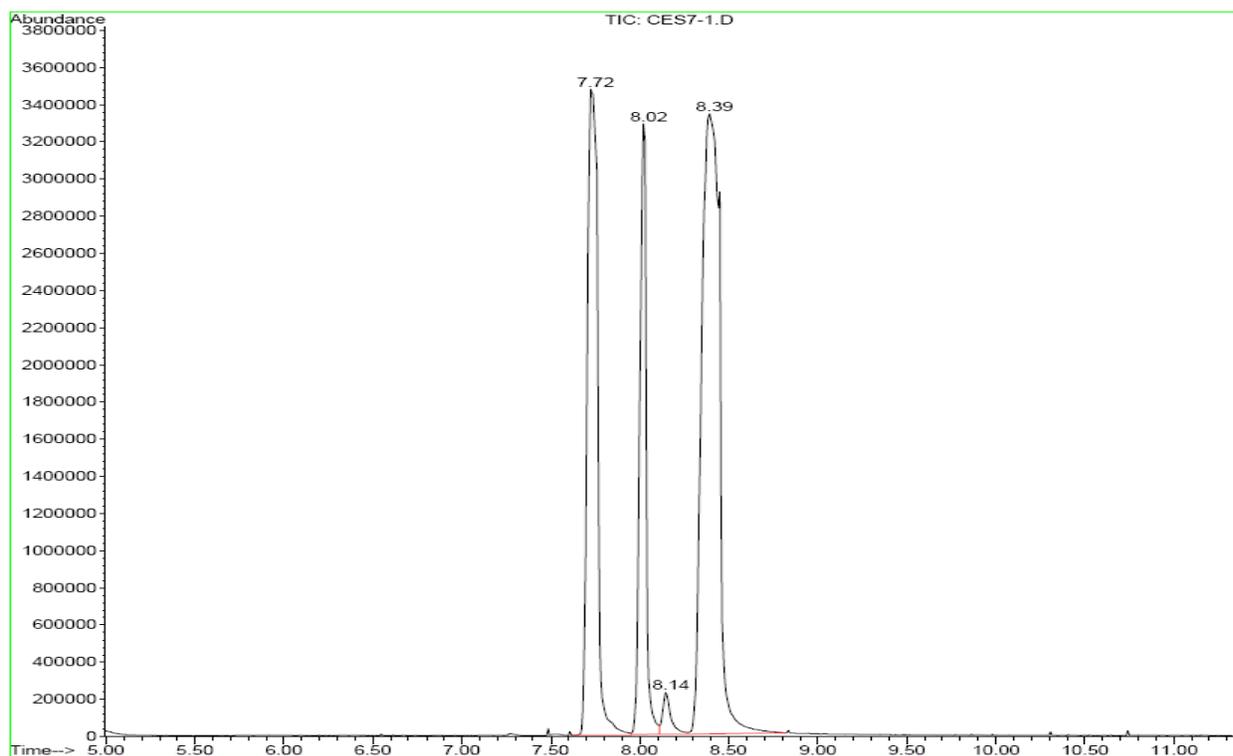
CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN 5



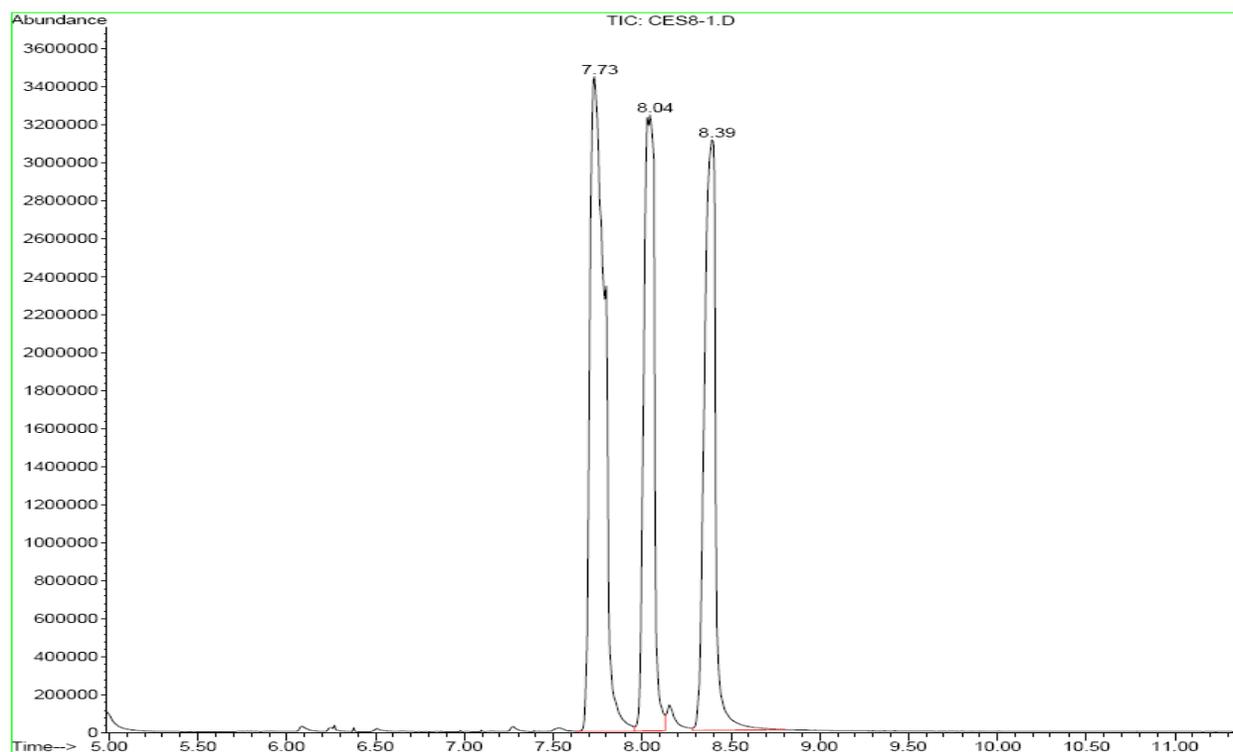
CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN 6



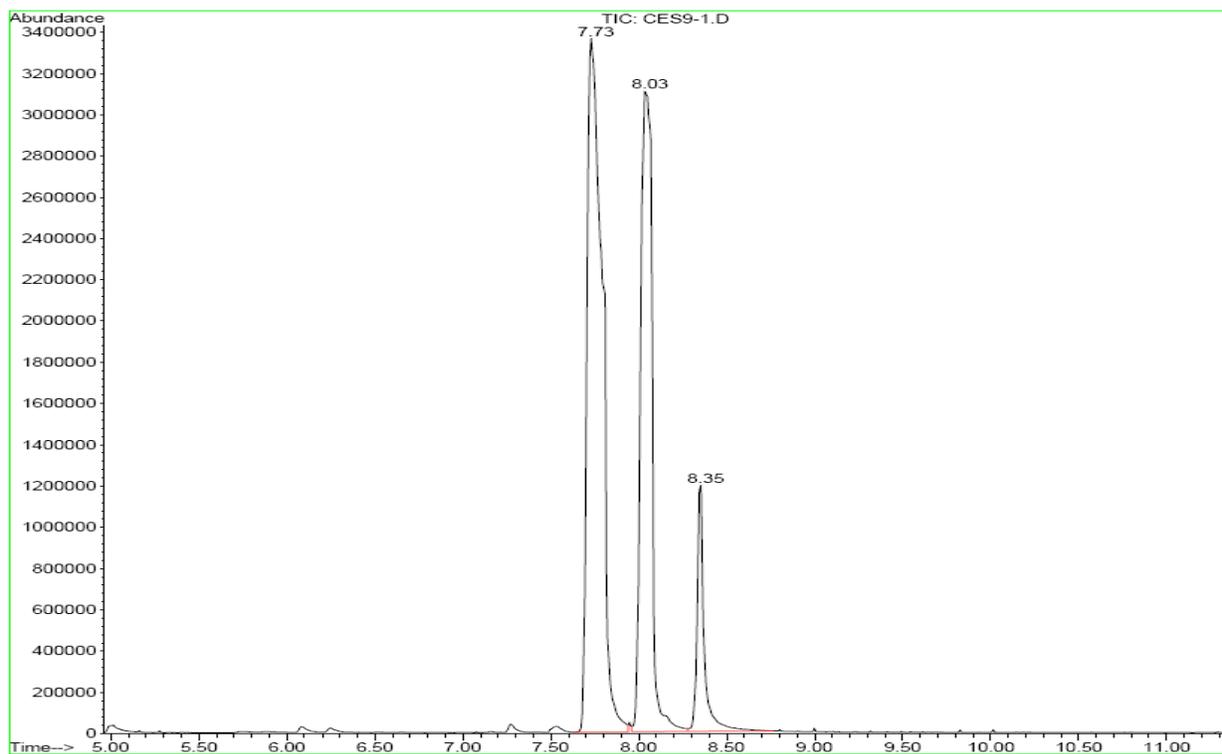
CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN 7



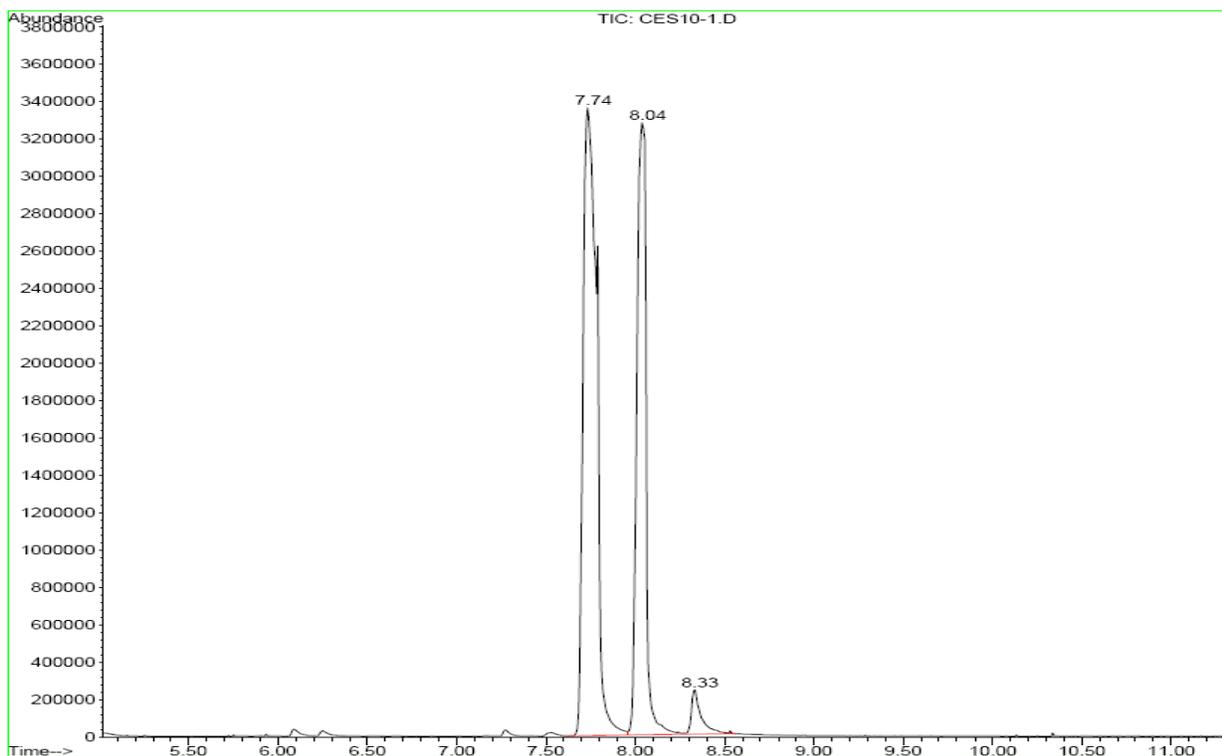
CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN 8



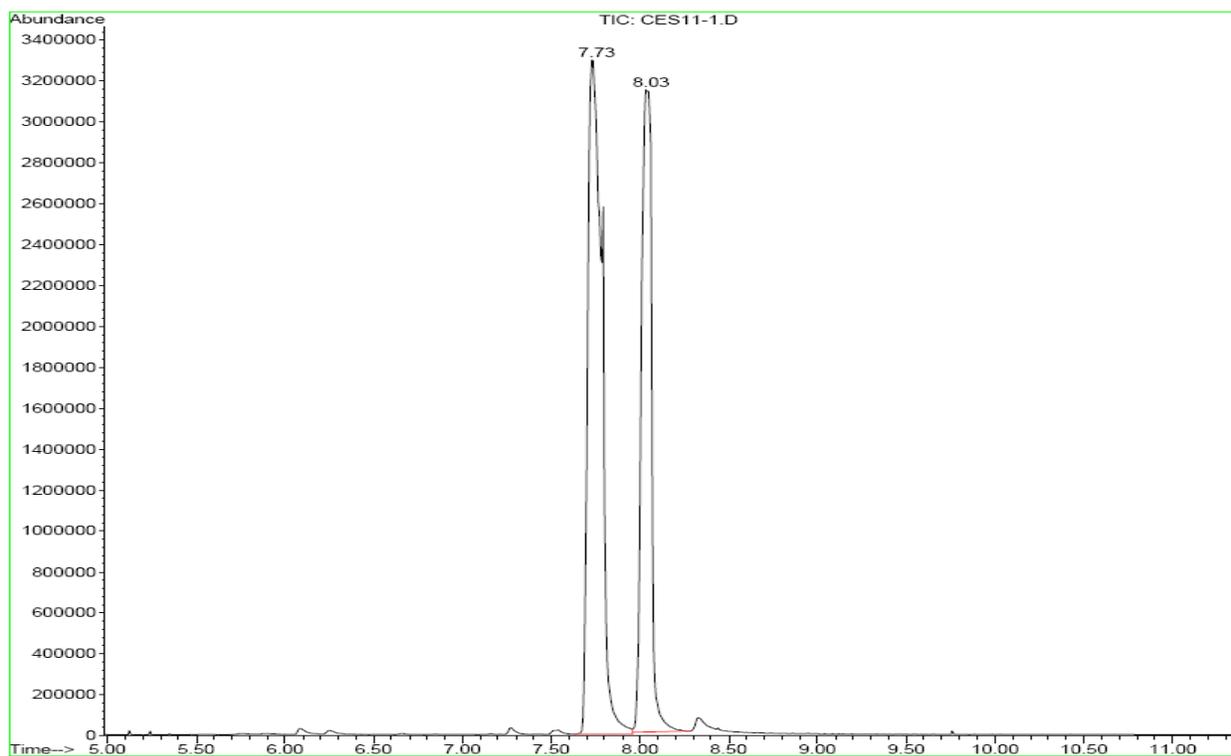
CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN 9



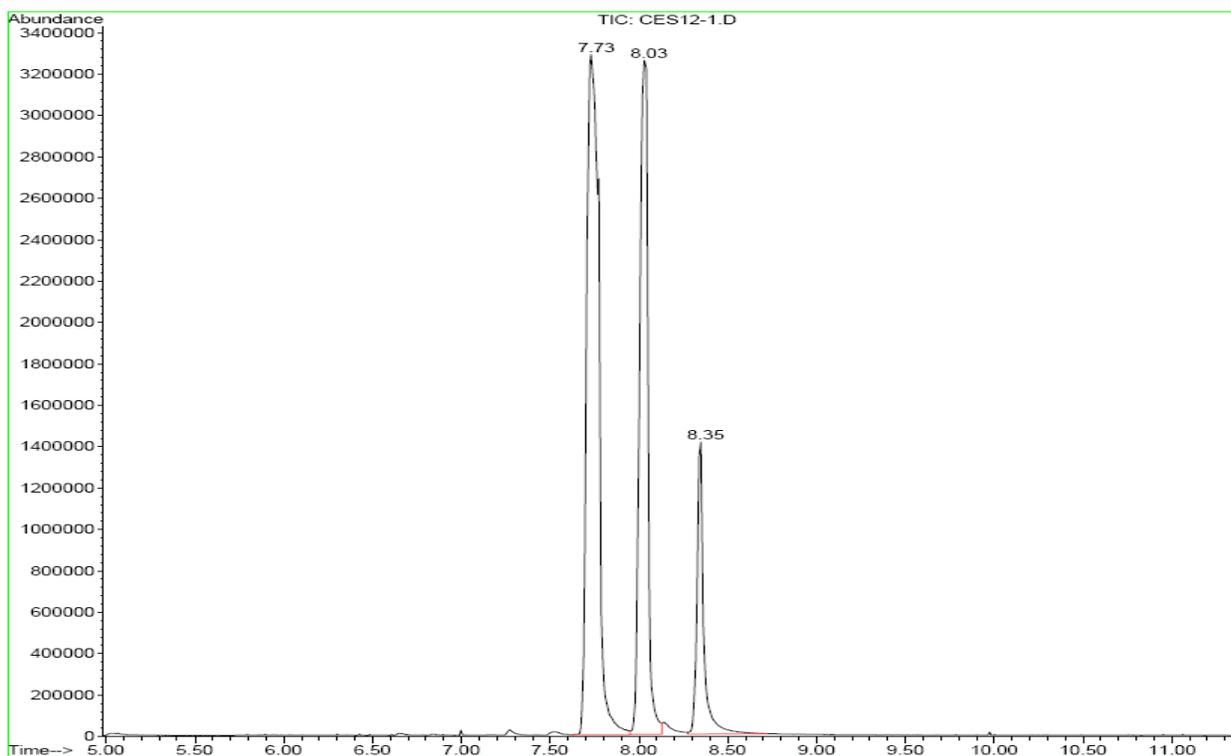
CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN 10



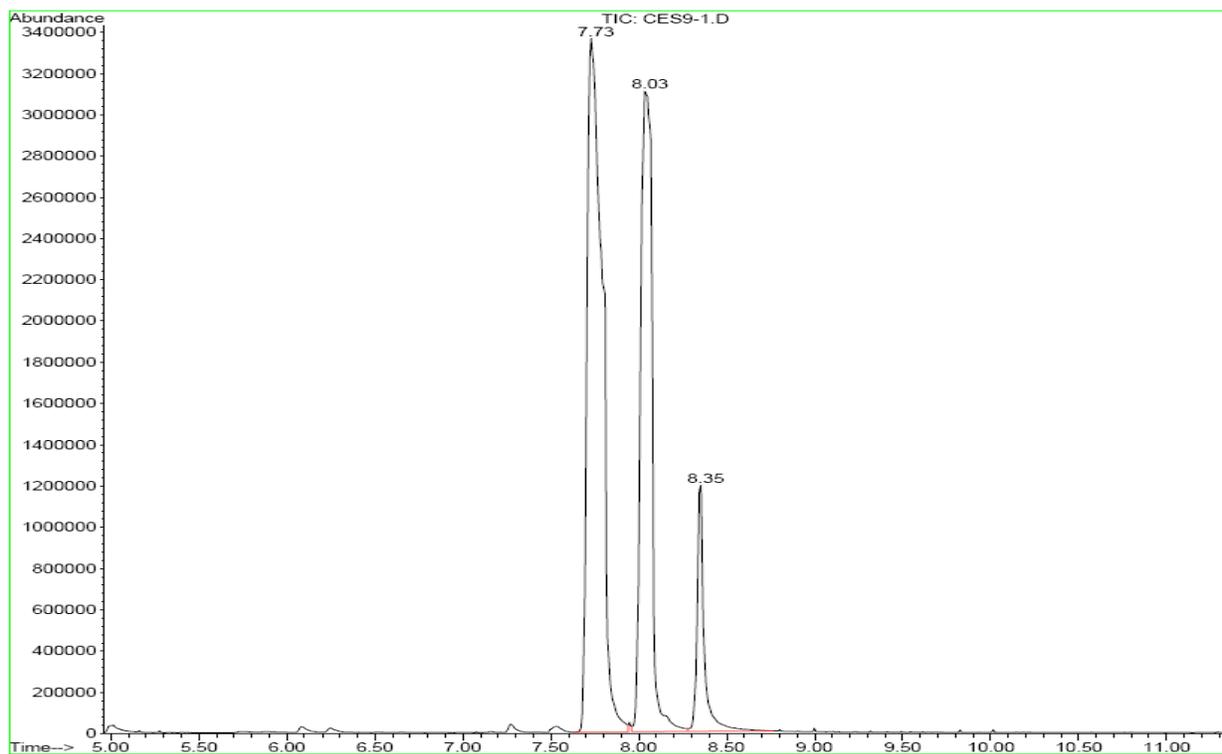
CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN 11



CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN 12



CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN 13



CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN 14

