



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA  
CIUDAD UNIVERSITARIA

**“Obtención de diacrilato de tripropilenglicol,  
monómero usado en tintas y barnices UV”**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:  
**ESAUJUAN SALVADOR HIDALGO**

MÉXICO D.F.,

MARZO 2012





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE	Profesor: <u>Dr. Antonio Valiente Barderas</u>
VOCAL	Profesor: <u>Dr. José Serafín Calderón Pardo</u>
SECRETARIO	Profesor: <u>Dr. Modesto Javier Cruz Gómez</u>
1er. SUPLENTE	Profesor: <u>Dr. Eduardo Arturo Vázquez López</u>
2do. SUPLENTE	Profesor: <u>Dr. Néstor Noé López Castillo</u>

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

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química, Ciudad Universitaria

Conjunto E, Laboratorio L-212

Asesor del tema: Dr. M. Javier Cruz Gómez

Supervisor Técnico: Dr. Néstor Noé López Castillo

Sustentante: Esaul Juan Salvador Hidalgo

## **AGRADECIMIENTOS**

***A mis padres: por todo su apoyo moral, esfuerzo, y cariño que hicieron posible este arduo trabajo, toda mi gratitud para ellos.***

***Gracias por ser un ejemplo de lucha, tenacidad y perseverancia.***

***A mis amigos: por estar en mis alegrías y tristezas a lo largo de estos años, que si bien no fue fácil esta época de mi vida, pero tampoco fue imposible.***

***A todos ellos gracias por entenderme y comprenderme.***

***A mi asesor de tesis y supervisor técnico por la paciencia que me tuvieron en la escritura y revisión de este trabajo.***

***Gracias a todas aquellas personas que han estado a mi lado y que han hecho posible este trabajo, que representa el fruto de mi esfuerzo y dedicación.***

***Por ultimo, simplemente gracias a todas las maravillosas personas que hicieron mi sueño realidad.***

***¡Es todo lo que puedo decir!***

# ÍNDICE:

<b>JURADO ASIGNADO</b>	2
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	3
<b>SIMBOLOGÍA</b>	9
<b>RESUMEN</b>	10
<b>I. CAPÍTULO I</b>	12
<b>I.1. INTRODUCCIÓN</b>	12
<b>I.2. OBJETIVOS</b>	13
<b>I.2.1. OBJETIVO GENERAL</b>	13
<b>I.2.2. OBJETIVOS PARTICULARES</b>	13
<b>I.3. HIPÓTESIS</b>	13
<b>II. CAPÍTULO II</b>	14
<b>II.1. MARCO TEÓRICO</b>	14
<b>II.2. RUTAS DE SÍNTESIS DEL DIACRILATO DE TRIPROPILENGLICOL</b>	16
<b>II.3. LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN</b>	18
<b>II.3.1. Mecanismo de reacción en medio básico</b>	20
<b>II.3.2. Mecanismo de reacción en medio ácido</b>	22
<b>II.4. CINÉTICA QUÍMICA</b>	23
<b>II.4.1. Rapidez de reacción</b>	24
<b>II.4.2. Orden de reacción</b>	26
<b>II.4.3. Equilibrio químico</b>	27
<b>II.4.4. Principio de Le Châtelier</b>	28
<b>II.4.5. Concentración</b>	29
<b>II.4.6. Cambio de temperatura</b>	29
<b>II.4.7. Cambio de presión</b>	30
<b>II.4.8. Efecto de un catalizador</b>	30
<b>II.5. MODELO DE COLISIONES</b>	31

<b>II.6. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS REACTIVOS Y PRODUCTOS</b>	<b>33</b>
II.6.1. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS REACTIVOS	34
II.6.2. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS PRODUCTOS	36
<b>II.7. PROPIEDADES FÍSICAS DEL DISOLVENTE EMPLEADO</b>	<b>38</b>
II.7.1. FUNCIÓN DEL CICLOHEXANO COMO DISOLVENTE EN LA REACCIÓN	39
<b>II.8. ADICIÓN DE AIRE AL SISTEMA DE REACCIÓN</b>	<b>39</b>
<b>II.9. CATALIZADORES</b>	<b>40</b>
II.9.1. Hidróxido de litio (LiOH)	40
II.9.2. Cloruro de litio (LiCl)	40
II.9.3. Oxido de calcio (CaO)	41
<b>II.10. INHIBIDORES</b>	<b>42</b>
II.10.1. Hidroquinona	42
II.10.2. Fenotiazina	43
II.10.3. Metil éter de hidroquinona	43
II.10.4. Azul de metileno	44
<b>II.11. FUNCIÓN DE LOS REACTIVOS</b>	<b>44</b>
II.11.1. Reactivo limitante	45
II.11.2. Reactivo en exceso	45
<b>III. CAPÍTULO III</b>	<b>46</b>
<b>III.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>46</b>
<b>III.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>46</b>
<b>III.3. SELECCIÓN DE MATERIAL</b>	<b>49</b>
III.3.1. Reactivos y sustancias empleados en la reacción	49
III.3.2. Materiales y servicios	50
III.3.2.1. Servicios	50
III.3.2.2. Materiales	51
<b>III.4. BALANCE DE MATERIA DE LA REACCIÓN</b>	<b>52</b>
<b>III.5. EQUIPO PARA LLEVAR A CABO LA REACCIÓN</b>	<b>53</b>
III.5.1. CARACTERÍSTICAS Y DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EMPLEADO PARA LLEVAR A CABO LA REACCIÓN	53

III.5.1.1. CONTROL Y MANEJO DEL EQUIPO DE REACCIÓN .....	54
III.5.1.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	54
<b>III.6. PURIFICACIÓN DEL PRODUCTO OBTENIDO .....</b>	<b>56</b>
III.6.1. PURIFICACIÓN DEL DIACRILATO DE TRIPROPILENGLICOL .....	56
III.6.2. DECANTACIÓN .....	57
III.6.3. PURIFICACIÓN POR VOLATILIZACIÓN A ROTAVAPOR .....	58
III.6.3.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EMPLEADO PARA LA PURIFICACIÓN POR VOLATILIZACIÓN A ROTAVAPOR .....	58
III.6.3.2. Procedimiento experimental para la purificación por destilación utilizando el rotavapor .....	60
<b>III.6.4. PURIFICACIÓN POR DESTILACIÓN A ALTO VACÍO .....</b>	<b>61</b>
III.6.4.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EMPLEADO PARA LA VOLATILIZACIÓN CON ALTO VACÍO .....	61
III.6. 4.2. Procedimiento experimental para la purificación por volatilización utilizando alto vacío .....	62
<b>III.7. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO PARA LA FILTRACIÓN AL VACÍO .....</b>	<b>64</b>
<b>III.8. MÉTODO DE ANÁLISIS .....</b>	<b>65</b>
<b>IV. CAPÍTULO IV .....</b>	<b>66</b>
<b>IV.1. RESULTADOS Y ANÁLISIS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>66</b>
IV.2. REACCIONES PRELIMINARES DE TRANSESTERIFICACIÓN .....	66
IV.3. Prueba C-R1 .....	68
IV.3.1. Prueba C-R3 .....	70
IV.3.2. Prueba C-R5 .....	72
IV.3.3. Prueba C-R6 .....	74
IV.3.4. Prueba C-R10 .....	76
<b>IV.4. ESTUDIO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR DE LiOH .....</b>	<b>78</b>
IV.4.1. Prueba C-R33 .....	79
IV.4.2. Prueba C-R13 .....	80
IV.4.3. Prueba C-R27 .....	82
IV.4.4. Prueba C-R28 .....	84
IV.4.5. Prueba C-R25 .....	85
IV.4.6. Prueba C-R44 .....	87
IV.4.7. Prueba C-R43 .....	89

IV.4.8. Prueba C-R18 .....	90
IV.4.9. Prueba C-R22 .....	92
<b>IV.5. ESTUDIO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR DE LiCl</b> .....	<b>93</b>
IV.5.1. Prueba C-R29 .....	94
IV.5.2. Prueba C-R35 .....	96
IV.5.3. Prueba C-R37 .....	97
IV.5.4. Prueba C-R40 .....	99
IV.5.5. Prueba C-R31 .....	101
IV.5.6. Prueba C-R45 .....	102
IV.5.7. Prueba C-R32 .....	104
IV.5.8. Prueba C-R34 .....	105
IV.5.9. Prueba C-R24 .....	107
IV.5.10. Prueba C-R23 .....	108
<b>IV.6. ESTUDIO DE LA CANTIDAD DE REACTIVO EN EXCESO</b> .....	<b>110</b>
IV.6.1. Prueba C-R38 .....	110
IV.6.2. Prueba C-R39 .....	112
IV.6.3. Prueba C-R41 .....	113
IV.6.4. Prueba C-R42 .....	115
IV.6.5. Prueba C-R36 .....	116
<b>IV.7. ESTUDIO DEL EFECTO DEL INHIBIDOR DE AZUL DE METILENO</b> ....	<b>118</b>
IV.7.1. Prueba C-R21 .....	118
<b>IV.8. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA PURIFICACIÓN POR VOLATILIZACIÓN A ROTAVAPOR</b> .....	<b>120</b>
<b>IV.9. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA PURIFICACIÓN POR VOLATILIZACIÓN A ALTO VACÍO</b> .....	<b>120</b>
<b>IV.10. RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS INHIBIDORES EMPLEADOS</b> ...	<b>120</b>
<b>IV.11. ANÁLISIS DE RESULTADOS</b> .....	<b>121</b>
IV.11.1. ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL CATALIZADOR DE LiOH .....	121
IV.11.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL CATALIZADOR DE LiCl .....	123
IV.11.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL REACTIVO EN EXCESO .....	125



<b>V. CAPÍTULO V</b>	<b>127</b>
<b>V.1. CONCLUSIONES</b>	<b>127</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>129</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>132</b>
<b>ANEXO I. ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES</b>	<b>132</b>
<b>ANEXO II. ALGORITMO DE CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN</b>	<b>136</b>

# SIMBOLOGÍA

## Sustancias

DATRPG	Diacrilato de tripropilenglicol
MATRPG	Monoacrilato de tripropilenglicol
TPG	Tripropilenglicol
TATMP	Triacrilato de trimetilolpropano
DTPG	Dímeros de tripropilenglicol
MEHQ	Metil éter de hidroquinona
PTZ	Fenotiazina
UV	Ultravioleta
COV	Compuestos orgánicos volátiles
ND	No disponible
X	Conversión

## Grupos Funcionales

-OR	Grupo alcoxi.
-COOR	Grupo éster.
-OH	Grupo hidroxilo.
-OCH <sub>3</sub>	Grupo metóxido.
-CH <sub>2</sub> -	Metileno
- R-	Puede ser hidrógeno, alquilo o arilo



Se establecieron a partir de reacciones preliminares la cantidad de disolvente empleado que fue de 30 mL de ciclohexano, 3.0 g de CaO como co-catalizador y 0.4 g de metil éter de hidroquinona como inhibidor.

A partir de las condiciones de reacción preliminares encontradas, para las reacciones siguientes, se cambió inicialmente la cantidad de catalizador de LiOH en: 0.5 g, 0.6 g, 0.1 g, 2.0 g, 2.5 g, 3.0 g y 3.5 g, manteniendo constante la cantidad de CaO que fue de 3.0 g. Para mejorar la conversión de la reacción se utilizó también como catalizador el LiCl y se realizaron pruebas con las siguientes cantidades: 0.32 g, 0.4 g, 0.5 g, 0.75 g, 1.0 g y 2.0 g.

Al observar el efecto de la cantidad de reactivo en exceso se realizó un estudio sobre éste, con las siguientes cantidades empleadas de acrilato de metilo: 30 mL, 40 mL, 50 mL, 60 mL y 70 mL.

Una vez obtenidas las muestras se realizó la purificación por medio de la destilación a rotavapor y destilación a alto vacío continuando con la filtración a vacío.

Para la identificación de los compuestos presentes en las muestras obtenidas por las reacciones de transesterificación, de los reactivos así como de los productos, en especial el producto de interés el DATRPG, el análisis se realizó por medio de cromatografía de gases.

## CAPÍTULO I

### I.1. INTRODUCCIÓN

El presente proyecto trata sobre la producción del diacrilato de tripropilenglicol (DATRPG) a nivel laboratorio, el objetivo principal del proyecto es encontrar las condiciones más adecuadas para la síntesis de DATRPG mediante pruebas de laboratorio, una vez encontradas las condiciones preliminares de reacción se procede a modificar las variables de reacción (temperatura, inhibidor, catalizador, solvente, cantidad de reactivos) que afectan la reacción.

Se presentan también las propiedades físicas, químicas, cuidados y recomendaciones de cada uno de los reactivos, productos, catalizadores, inhibidores y solvente empleados en la reacción, logrando así un mejor enfoque y planteamiento del proceso a resolver.

A partir de la investigación bibliográfica se planeó cómo llevar a cabo la reacción y la ruta de síntesis más adecuada, se eligió el catalizador, inhibidor y solvente que ayude a una mejor conversión de los reactivos en productos, favoreciendo una óptima obtención del producto de interés (DATRPG). Se describen ampliamente los equipos empleados y la metodología experimental para llevar a cabo la reacción.

Por último se presentan los resultados obtenidos, el cálculo de la conversión de la reacción y la purificación de DATRPG, la caracterización se realiza por medio de la técnica de cromatografía de gases y una conclusión acerca de cómo el desarrollo del proceso de la síntesis se puede aun mejorar y aplicarlo a nivel industrial.

## I.2. OBJETIVOS

### I.2.1 OBJETIVO GENERAL

- Encontrar las condiciones adecuadas de reacción que permitan realizar la síntesis de diacrilato de tripropilenglicol (DATRPG) para lograr un buen rendimiento.

### I.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Optimizar la cantidad de reactivos, disolvente, catalizador e inhibidor para la reacción, utilizando la mínima cantidad de material y obteniendo una buena conversión.
- Encontrar la temperatura y el tiempo de reacción adecuado para llevar a cabo la síntesis.
- Establecer el método de purificación más adecuado para las muestras obtenidas.

## I.3. HIPÓTESIS

- “Si se aplican cambios en las variables de la reacción de transesterificación entre el TPG y el acrilato de metilo, como la cantidad de catalizador, cantidad de inhibidor, reactivo en exceso, la temperatura y tiempo de reacción, estos cambios conducirán a encontrar las condiciones adecuadas para obtener una alta conversión en la reacción, de esta forma se podrá obtener a partir de esos reactivos una cantidad adecuada del éster de diacrilato de tripropilenglicol”.

Estos cambios en las variables son los siguientes:

- Una cantidad proporcional de catalizador ayudará a lograr una alta conversión, una cantidad mínima es deficiente para la reacción y un exceso provocará la saturación en la reacción y tampoco ayudará a lograr una buena conversión.
- Un exceso de uno de los reactivos ayudará a desplazar la reacción hacia los productos y favorecer una alta conversión.
- Una cantidad de inhibidor proporcional evitará la polimerización.
- Se aplicará a la reacción una temperatura suficientemente alta, sin promover la polimerización (entre 65 °C y 70 °C).
- Un tiempo de reacción adecuado que permitirá la conversión de reactivos.

## CAPÍTULO II

### II.1. MARCO TEÓRICO

El diacrilato de tripropilenglicol (DATRPG) está diseñado para satisfacer las exigentes necesidades en el envasado a séptico, los mercados de muebles, los productos UV para papel y cartón (Offset UV y tipografía UV) pueden ser formulados sin dificultades conforme a las proporciones adecuadas de DATRPG, así como para las tintas de flexografía UV, serigrafía UV y barnices<sup>(1)</sup> de sobreimpresión UV especialmente cuando se utilizan sobre plásticos (p.ej. películas para etiquetas autoadhesivas, CD's, tarjetas de crédito, etc.) se requieren frecuentemente determinadas proporciones de acrilatos de bajo peso molecular para poder garantizar las propiedades deseadas de adhesión, resistencia a la abrasión y resistencia al frote húmedo de las impresiones.

Las bajas concentraciones de disolventes con los que se utiliza el DATRPG y su baja acidez proporcionan bajo olor y es extraíble en los revestimientos de haz de electrones ultravioleta y curado.

Otras de las rutas para sintetizar el producto de interés DATRPG, además de las que se menciona en el presente proyecto es haciendo reaccionar TPG de grado acrilato con ácido acrílico en una reacción de esterificación<sup>(2)</sup> para formar DATRPG. El DATRPG es usado como diluyente reactivo para reducir la viscosidad de formulaciones antes de las aplicaciones en barnices. Se usa en la curación por radiaciones en tintas de imprenta, barnices, pinturas y aplicaciones de revestimiento<sup>(3)</sup>, y ofrece varias ventajas, inclusive el eliminar la post-curación, emisiones bajas de compuestos orgánicos volátiles (COV), eficiencia energética, velocidades de procesamiento altas, plantas de tamaño compacto y excelente calidad en el terminado.

Por otra parte, el TPG de grado acrilato de Dow es una sustancia que es vigilada específicamente en su acidez, aldehídos y peróxidos, que pueden causar problemas de color y operación en la síntesis de los diacrilatos.

El DATRPG es también un compuesto reticulador de referencia en la invención de adhesivos, que se fabrican a condiciones moderadas de presión y temperatura. Su uso se ha estudiado en las tiras adhesivas<sup>(4)</sup> usadas para remover agentes externos e internos depositados en la piel. En estos métodos es importante considerar los tiempos de carga y residencia del contaminante en la piel, a fin de escoger el tiempo de muestreo de modo que corresponda al periodo de carga y evitar pérdidas durante el periodo de residencia en la aplicación de este material viable. También se utiliza para elaborar polímeros aniónicos, que se caracterizan porque se obtienen mediante la polimerización de ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados con comonomeros del tipo de DATRPG, este tipo de polímeros tienen un valor de pH comprendido entre 6 y 8.

En curados y en pastados de productos poliméricos<sup>(5)</sup>, el DATRPG es utilizado como alternativa al ser excluido el triacrilato de trimetilolpropano (TATMP), debido a que sólo es moderadamente irritante para la piel. Sin embargo, al igual que los acrilatos no deseados, éste puede provocar reacciones alérgicas si las personas sensibles entran en contacto con él.

Por esta razón, en toda Europa por ministerio de la ley también las tintas de impresión que contienen el permitido DATRPG deben estar identificadas con la advertencia "posible sensibilización por contacto con la piel". Esto demuestra que también en tintas y barnices UV<sup>(6)</sup>, es aconsejable una apropiada protección de la piel. Por esta razón, las organizaciones profesionales de Europa continental apuestan más bien por una observación estricta de las medidas de protección, que por disposiciones limitativas en cuanto a los productos.





En el presente proyecto de tesis se pretende sintetizar el DATRPG con la siguiente ruta, para obtener el DATRPG, la reacción química que tiene lugar se puede observar en la figura 2.2.

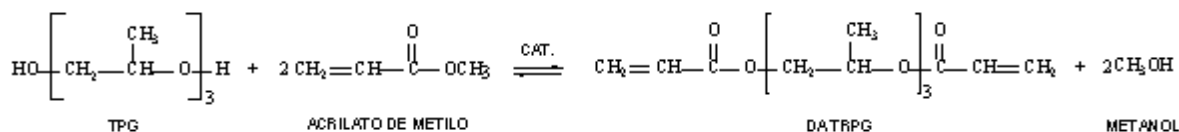


Figura 2.2. Obtención de DATRPG mediante la transesterificación.

### c. Por reacción de esterificación de TPG con cloruro de acrililo.

Es una reacción muy similar a la esterificación de Fisher, donde un alcohol mayoritario como el TPG se hace reaccionar con el cloruro de acrililo para generar un éster en presencia de un catalizador, generalmente ácido. Esta reacción se puede observar en la figura 2.3, donde se produce ácido clorhídrico (HCl) y el producto de interés, el DATRPG.

El cloruro de acrililo<sup>(11)</sup>, conocido también como cloruro de 2-propenoilo o cloruro de ácido acrílico es un líquido amarillo claro, inflamable con un olor acre. Pertenece al grupo de compuestos de cloruros ácidos y es en consecuencia un derivado del ácido acrílico.

Este compuesto produce reacciones comunes de cloruros de ácido: reacciona violentamente con agua produciendo ácido acrílico. Unas reacciones con alcoholes producirán la formación de ésteres (como en el caso del presente proyecto, el compuesto de interés es un éster) y reacciones con aminas producirán amidas.

El cloruro de acrililo es empleado más comúnmente en la síntesis orgánica para la introducción de fracciones acrílicas en otros compuestos. También se utiliza extensamente en la preparación de monómeros y polímeros acrílicos (como en la síntesis de DATRPG).

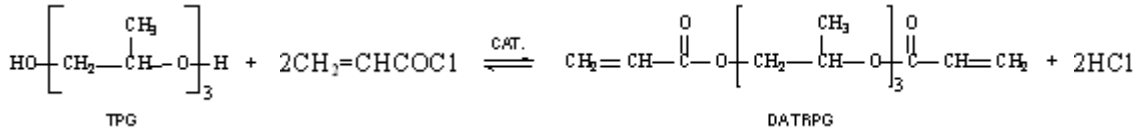


Figura 2.3. Obtención de DATRPG mediante la reacción de un polialcohol (TPG) y un acrililo.

### II.3. LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

Los compuestos que contienen el grupo funcional:

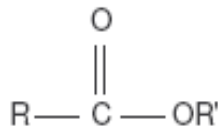


Figura 2.4. Estructura química de un éster.

Se conocen como ésteres los compuestos que se muestran como la estructura de la figura 2.4, donde R puede ser hidrógeno, alquilo o arilo y R' puede ser alquilo o arilo. Y los compuestos que tienen el grupo funcional R'OH se conocen como alcoholes donde R' puede ser también alquilo o arilo.

Los ésteres reaccionan con los alcoholes para producir un nuevo éster y un nuevo alcohol. Estas reacciones pueden efectuarse catalizadas por ácidos o por bases y reciben el nombre de transesterificación<sup>(12)</sup>.

Un éster consta de una parte que proviene de un ácido carboxílico llamada acilo y una parte derivada de un alcohol.

La reacción de un éster con un alcohol en presencia de un catalizador, para generar un nuevo alcohol y un éster con un grupo acóxico diferente es llamada reacción de transesterificación, como se puede observar en la figura 2.5, donde podemos observar este tipo de reacciones.

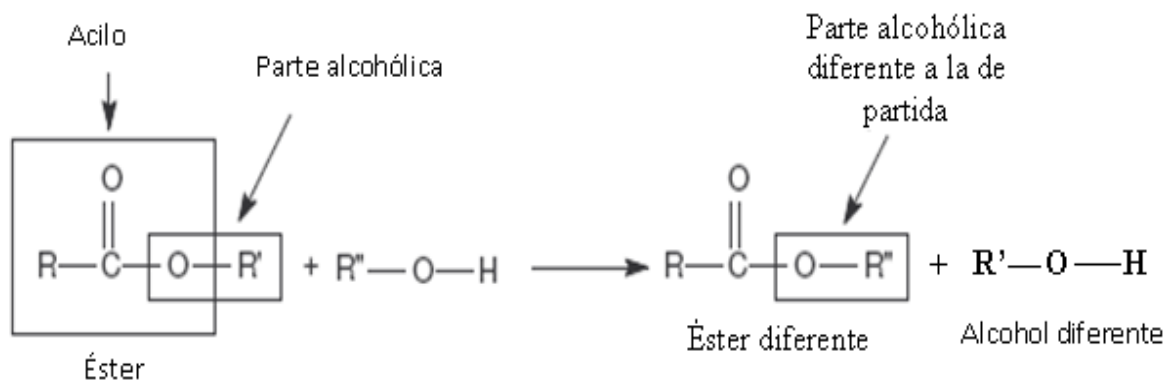


Figura 2.5. Reacción de transesterificación.

Mecánicamente los ésteres son considerados como derivados de acilo (RCOY) donde el grupo acilo está unido a un sustituyente electronegativo que puede actuar como grupo saliente en una reacción de sustitución (sustitución nucleofílica de acilo).

En la figura 2.6 se puede observar como se llevan a cabo, en general, este tipo de reacciones.

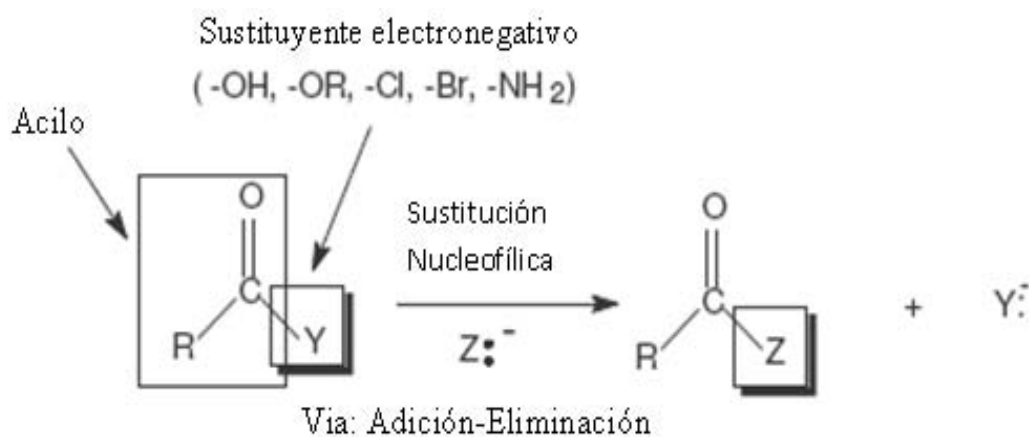


Figura 2.6. Reacción de sustitución nucleofílica.

En general, las reacciones de transesterificación pueden ser catalizadas tanto por ácidos como por bases<sup>(13)</sup>. La reacción de transesterificación utiliza un catalizador para mejorar la rapidez de reacción y el rendimiento final, sin él no sería posible esta reacción. Sin embargo, en muchos casos es preferible la utilización de catalizadores básicos, ya que los ácidos pueden provocar, dependiendo de la estructura de los alcoholes que intervienen en el proceso, reacciones secundarias tales como isomerizaciones o deshidrataciones.

En la transesterificación catalizada por bases los catalizadores preferidos son bases convencionales homogéneas tales como KOH, NaOH, éstos se suelen utilizar a escala comercial ya que actúan mucho más rápido y además permiten operar en condiciones moderadas de reacción. Los alcóxidos alcalinos tales como NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NaO-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, o NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y Ca(OH)<sub>2</sub> también son empleados en las reacciones de transesterificación, así como los básicos heterogéneos como MgO, CaO, Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o la combinación de homogéneos o heterogéneos según sea el fin de la reacción. La transesterificación catalizada por base es un ejemplo clásico de una sustitución nucleofílica de acilo mediante un mecanismo de adición-eliminación<sup>(14), (15)</sup>, éste mecanismo se puede ver como se lleva a cabo en la figura 2.7. El ion alcóxido es suficientemente nucleofílico para atacar el carbono del grupo carbonilo del éster. La expulsión del ion alcóxido que originalmente se encontraba en el éster, proporciona el producto de transesterificación.

### II.3.1. Mecanismo de reacción en medio básico

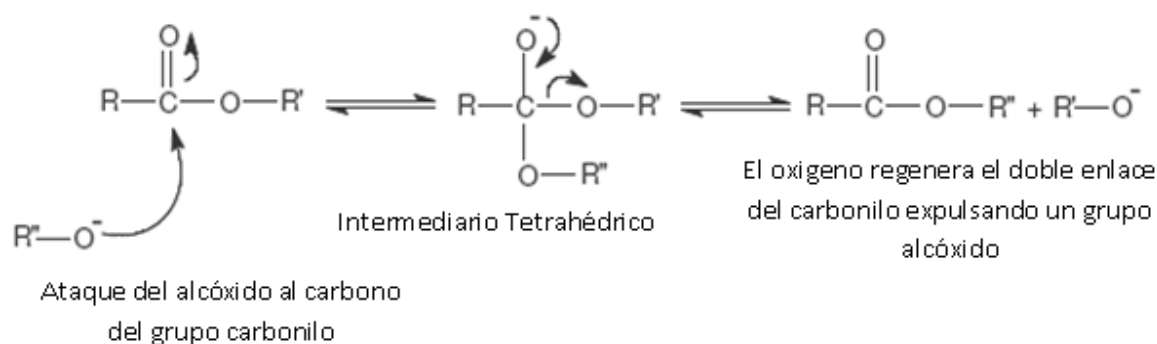


Figura 2.7. Mecanismo de reacción de la transesterificación en medio básico.

En el caso de la reacción de transesterificación, cuando se utiliza un catalizador ácido<sup>(16)</sup> se requieren condiciones de temperaturas elevadas y tiempos de reacción largos, por ello es frecuente la utilización de derivados de ácidos más activos.

En este caso se emplean catalizadores que pueden ser ácidos homogéneos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{RSO}_3$ ) y ácidos heterogéneos (Zeolitas, Resinas Sulfónicas,  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ).

La reacción catalizada por ácido sigue un mecanismo similar, pero es un poco más complicado, debido a la transferencia de un protón adicional, este mecanismo se puede ver en la figura 2.8.

El alcohol es menos nucleofílico, por lo que la primera etapa es la protonación del oxígeno del grupo carbonilo, el cual con sus pares de electrones libres se comporta como una base de Lewis.

De esta manera la protonación del oxígeno deja al carbono mucho más electrofílico para el ataque de un alcohol. Con esto se forma un intermediario tetraédrico, el cual es desprotonado por otra molécula de alcohol. Una subsecuente protonación del oxígeno apropiado, hace que este grupo sea mejor grupo saliente que el no protonado.

Cuando el oxígeno introduce su par de electrones expulsa una molécula de alcohol dejando una versión protonada del producto final.

### II.3.2. Mecanismo de reacción en medio ácido

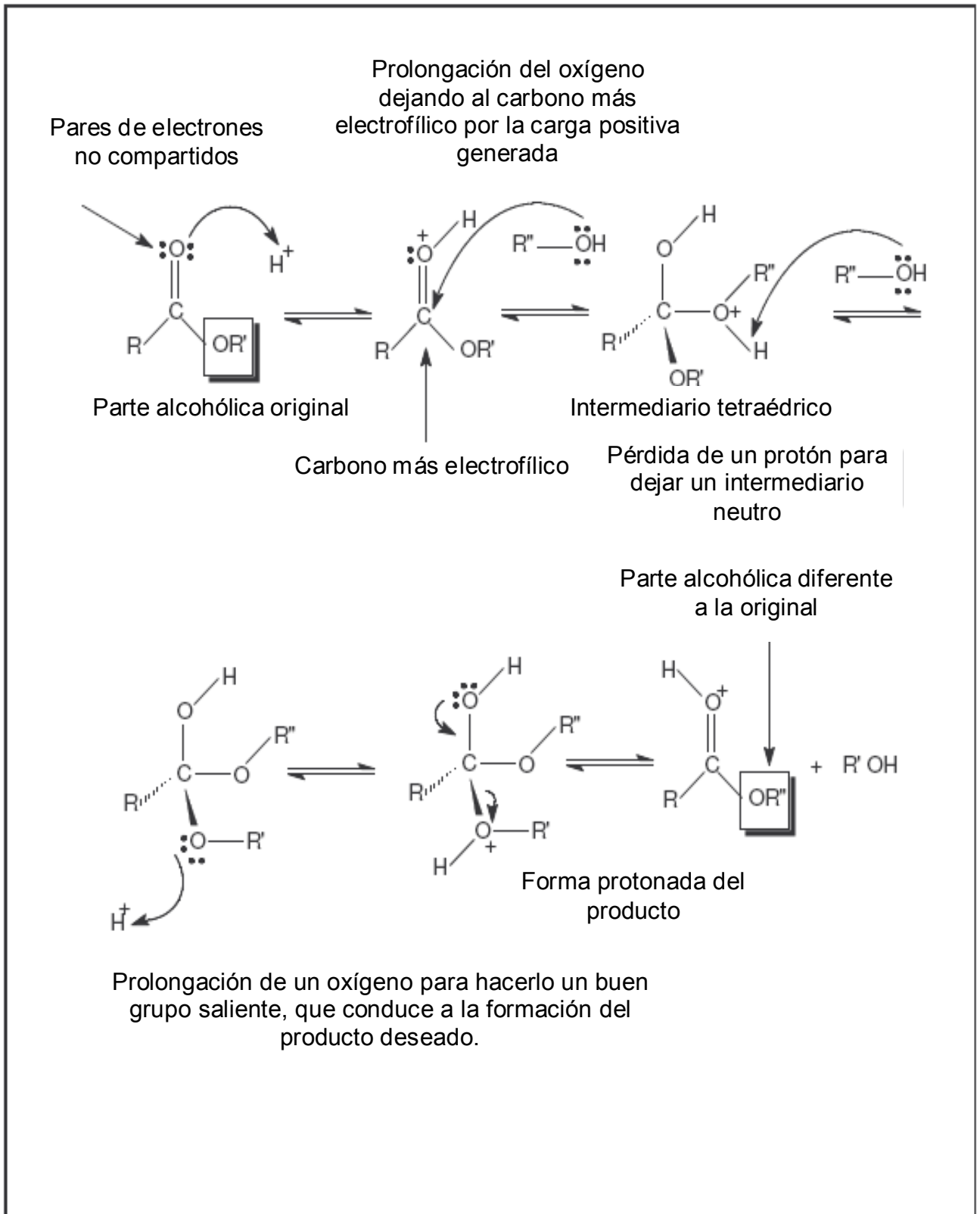


Figura 2.8. Mecanismo de reacción de la transesterificación en medio ácido.

Los siguientes catalizadores son también considerados efectivos para la reacción de transesterificación del acrilato de metilo con polialcoholes como el TPG.

- **Titanatos de alquilo, tales como el Tyzor TE y el Tyzor TnBT**

Son catalizadores muy eficientes en la transesterificación. Funcionan en ausencia de agua, reaccionan rápidamente con el producto formado. Son muy estables en presencia de agua y bases de Lewis, pero pueden requerir altas temperaturas y tiempos de reacción largos.

La transesterificación es también una reacción de equilibrio<sup>(17)</sup>, cuando se realizan las reacciones experimentales o pruebas experimentales, se necesita introducir algún factor o varios factores que favorezca el desplazamiento de la reacción hacia la derecha, sin el cual se obtendrá una mezcla de compuestos. El desplazamiento del equilibrio necesario se puede conseguir por formación de un éster más estable (menor impedimento estérico), por eliminación del éster o del alcohol que se formen o utilizando un exceso de alcohol, también utilizando la combinación de estos factores entre ellos aumentando la temperatura para desplazar el equilibrio (principio de Le Châtelier).

## II.4. CINÉTICA QUÍMICA

Todas las reacciones químicas que ocurren en la naturaleza tienen rapidez distintas, la velocidad de una reacción es estudiada por la cinética química<sup>(18), (19)</sup>. Que se define como la mayor o menor rapidez con la que se produce una reacción química o también como la cantidad de producto generado por dos o más reactivos en un tiempo dado.

La rapidez de reacción como cualquier variable, tiene perturbaciones y está en función de diferentes factores como la concentración de reactivos, la presión, la temperatura y el efecto de un catalizador.



También de eventos moleculares que se efectúan mediante la reacción general (difusión, ciencia de superficies, catálisis). El objeto de la cinética química es medir la rapidez de las reacciones químicas y encontrar ecuaciones que relacionen la rapidez de una reacción con variables experimentales, por ejemplo la temperatura, el tiempo y la presión.

Se encuentra experimentalmente que la rapidez de una reacción depende mayormente de la temperatura y las concentraciones de las especies involucradas en la reacción. En las reacciones simples, sólo la concentración de los reactivos afecta la velocidad de reacción, pero en reacciones más complejas la rapidez también puede depender de la concentración de uno o más productos.

La presencia de un catalizador también afecta la rapidez de reacción; en este caso puede aumentar su rapidez. Del estudio de la rapidez de una reacción y su dependencia con todos estos factores se puede saber mucho acerca de los pasos en detalle para ir de reactivos a productos. Esto último es el mecanismo de reacción. Las reacciones se pueden clasificar cinéticamente en homogéneas y heterogéneas. La primera ocurre en una fase y la segunda en más de una fase. La reacción heterogénea depende del área de una superficie ya sea la de las paredes del vaso o de un catalizador sólido. En este capítulo se discuten reacciones homogéneas.

#### **II.4.1. Rapidez de reacción**

La Rapidez de reacción está conformada por la rapidez de formación y la rapidez de descomposición<sup>(20)</sup>. Esta rapidez no es constante y depende de varios factores, como la concentración de los reactivos, la presencia de un catalizador, la temperatura de reacción y el estado físico de los reactivos. Uno de los factores más importantes es la concentración de los reactivos. Cuanto más partículas existan en un volumen, más colisiones hay entre las partículas por unidad de tiempo. Al principio, cuando la concentración de reactivos es mayor, también es mayor la probabilidad de que se den colisiones entre las moléculas, y la rapidez es mayor.

A medida que la reacción avanza, al ir disminuyendo la concentración de los reactivos, disminuye la probabilidad de colisión y con ella la rapidez de la reacción. La medida de la rapidez de reacción implica la medida de la concentración de uno de los reactivos o productos a lo largo del tiempo, esto es, para medir la rapidez de una reacción necesitamos medir, bien la cantidad de reactivo que desaparece por unidad de tiempo, o bien la cantidad de producto que aparece por unidad de tiempo. La rapidez de reacción se mide en unidades de concentración/tiempo, esto es, en (mol/L)/s es decir moles/ (L·s).

Para una reacción de la forma:  $A \longrightarrow B + C$ ; la ley de la rapidez de formación es

la siguiente: 
$$V_R = - \frac{\Delta C_A}{\Delta t}$$

Donde  $v_R$  es la rapidez de la reacción,  $(- \Delta c_A)$  la disminución de la concentración del reactivo A en el tiempo  $\Delta t$ . Esta rapidez es la rapidez media de la reacción, pues todas las moléculas necesitan tiempos distintos para reaccionar. La rapidez de aparición del producto es igual a la rapidez de desaparición del reactivo. De este modo, la ley de la rapidez se puede escribir de la siguiente forma:

$$V_R = - \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = \frac{\Delta C_B}{\Delta t} = \frac{\Delta C_C}{\Delta t}$$

Este modelo necesita otras simplificaciones con respecto a:

- La actividad química, es decir, la "concentración efectiva".
- La cantidad de los reactivos en proporción a la cantidad de los productos y del disolvente.
- La temperatura.
- La energía de colisión.
- Presencia de catalizadores.
- La presión parcial de gases.

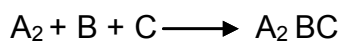
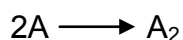
## II.4.2. Orden de reacción

Para cada reacción se puede formular una ecuación química, la cual describe cuántas partículas del reactivo reaccionan entre ellas, para formar una cantidad de partículas del producto.

Para una reacción de la forma:  $2A + B + C + D \longrightarrow E$ ; esto significa, que dos partículas A colisionan con una partícula B, una partícula C y una partícula D para formar el producto E.

Sin embargo, la probabilidad de que cinco partículas colisionen al mismo tiempo y con energía suficiente, es escasa.

Más probable es que dos o tres partículas colisionen y formen un producto intermedio, este producto intermedio colisiona con las demás partículas y forma otros productos intermedios hasta formar el producto E, aquí un ejemplo:



La descomposición de la reacción principal en llamadas reacciones elementales y el análisis de estas nos muestra exactamente como ocurre esta reacción. Por medio de métodos experimentales o por premisas se puede determinar la dependencia de la rapidez de las reacciones elementales con las concentraciones de los componentes A, B, C y D.

El orden de reacción<sup>(21)</sup> está definido como la suma de los exponentes de las concentraciones en la ley de la rapidez de la reacción. Este es también llamado orden total de reacción, pues el orden depende del reactivo que se analice. El orden de la reacción se determina experimentalmente.

Por ejemplo: suponiendo que la rapidez de reacción de la primera reacción elemental tiene una dependencia cuadrática con la concentración del reactivo A, esto significa que esta reacción es de segundo orden con respecto al reactivo A. El orden total de esta reacción es también segundo, pues no hay otros reactivos.

Suponiendo que la velocidad de reacción de la segunda reacción elemental tenga una dependencia lineal con la concentración del reactivo A<sub>2</sub>, lineal con la concentración del reactivo B y ninguna dependencia con C. Entonces es la reacción de primer orden en relación a A<sub>2</sub>, de primer orden en relación a B y de cero orden en relación al componente C. El orden total es segundo. Suponiendo que la rapidez de reacción de la tercera reacción elemental tenga una dependencia lineal con la concentración de A<sub>2</sub>BC, pero ninguna con la concentración de D, entonces es la reacción de primer orden en relación a A<sub>2</sub>BC y de orden cero en relación a D. El orden total de la reacción es primero.

Para una reacción hipotética de la forma:  $aA + bB \longrightarrow gG + hH$ ; la rapidez de reacción se define como la siguiente expresión en caso de que sea una reacción simple molecular, como la del caso anterior:  $r = k [A]^a [B]^b$ , las concentraciones de reactivos están elevados a su correspondiente coeficiente cinético (sólo en el caso en el que la reacción sea elemental). Donde los corchetes denotan la concentración de cada una de las especies; "r" denota la rapidez de reacción y "k" es la constante cinética.

La rapidez de las reacciones químicas abarca escalas de tiempo muy amplias. Por ejemplo, una explosión puede ocurrir en menos de un segundo; la cocción de un alimento puede tardar minutos u horas

### II.4.3. Equilibrio químico

El equilibrio<sup>(22)</sup> es un estado en el que no se observan cambios durante el tiempo transcurrido. Cuando una reacción química llega al estado de equilibrio las concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes en el tiempo, sin que se produzcan cambios visibles en el sistema.

Sin embargo a nivel molecular existe una gran actividad debido a que las moléculas de reactivos siguen formando moléculas de productos y éstas a su vez reaccionan para formar moléculas de reactivos. Por las reacciones químicas proceden en una sola dirección, la mayoría son reversibles. El equilibrio químico<sup>(23)</sup> se alcanza cuando la rapidez de las reacciones directa e inversa se igualan y las concentraciones netas de reactivos y productos permanecen constantes. El equilibrio químico es un proceso dinámico, es importante recordar que solo el cambio de temperatura modifica el valor de la constante de equilibrio. Los cambios en concentración, presión y volumen pueden cambiar las concentraciones de equilibrio en la mezcla de reacción, pero no modifican la constante de equilibrio, en tanto que la temperatura no cambie. Un catalizador puede acelerar el proceso, pero no tiene efecto sobre la constante de equilibrio o sobre las concentraciones en equilibrio de las especies reactivas, como se podrá explicar más a detalle en el siguiente apartado.

Por otro lado, la constante de equilibrio viene de una reacción de equilibrio reversible y una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos que tienen un valor constante. La definición de constante de equilibrio que se tiene es un cociente, cuyo numerador se obtiene multiplicando las concentraciones de equilibrio de los productos, cada una de las cuales está elevada a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación balanceada. El denominador se obtiene aplicando el mismo procedimiento para las concentraciones de equilibrio de los reactivos.

#### **II.4.4. Principio de Le Châtelier**

El principio de Le Châtelier<sup>(24)</sup>, postulado por Henri-Louis Le Châtelier (1850-1936), químico industrial francés, establece que:

“Si un sistema químico que en principio está en equilibrio experimenta un cambio en la concentración, en la temperatura, en el volumen o en la presión parcial, variará para contrarrestar ese cambio”.

Si no existe intervención externa (adición de reactivos, separación de productos o cambio de las condiciones de operación definidas básicamente por la presión y la temperatura) estas reacciones evolucionan espontáneamente hacia un estado de equilibrio en el que la rapidez de formación de productos iguala a la rapidez en que estos se transforman en reactivos.

#### II.4.5. Concentración

Realizando una observación hacia los reactivos según sea su naturaleza se tiene diferente rapidez, encontrándose que los gases y los líquidos reaccionan con mayor rapidez que los sólidos. Esto se debe a la superficie de contacto que tiene cada estado de la materia. Si se varía la concentración de un sistema, que en principio esté en equilibrio químico, en ese sistema variarán también las concentraciones de sus componentes de manera que se contrarreste la primera variación. Con respecto a su representación mediante una ecuación estequiométrica, diremos que el equilibrio se desplazará a un lado o al otro de esa ecuación (en dirección a un miembro o al otro).

#### II.4.6. Cambio de temperatura

Si se aumenta la temperatura en un sistema que en principio esté en equilibrio, ese sistema se reorganizará de manera que se absorba el exceso de calor; y, en la representación estequiométrica, diremos también que la reacción se desplazará en un sentido o en el otro.

Hay dos tipos de variación con la temperatura:

- Reacción exotérmica: aquella reacción que libera o desprende calor.

Por ejemplo:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD + \text{Calor}$

En este caso se puede apreciar que si aumenta el calor habrá un desplazamiento del equilibrio hacia los reactivos ( $\leftarrow$ ); y, si disminuye el calor, habrá un desplazamiento hacia los productos ( $\rightarrow$ ).

- Reacción endotérmica: aquella que absorbe calor.

Por ejemplo:  $aA + bB + \text{Calor} \longleftrightarrow cC + dD$

En este otro caso, se aprecia que la disminución de calor afecta a los reactivos, de manera que se produce un desplazamiento del equilibrio hacia éstos ( $\leftarrow$ ). En cambio, si aumenta el calor, el equilibrio se desplazará hacia los productos ( $\rightarrow$ ).

En conclusión, un aumento en el calor favorece una reacción endotérmica y una disminución en el calor favorece una reacción exotérmica.

#### II.4.7. Cambio de presión

Si se eleva la presión de un sistema en equilibrio, la reacción se desplaza en la dirección en la que desaparecen los moles de reactivos, a fin de minimizar la elevación de presión. Por el contrario, si se disminuye la presión, la reacción se desplazará en el sentido en que aumenten las moles totales de reactivos lo que ayudará a que la presión no se reduzca. Es importante hacer notar que, a bajas temperaturas, la reacción requiere más tiempo, ya que esas bajas temperaturas reducen la movilidad de las partículas involucradas y tienen menos probabilidad de que colisionen y rompan enlaces y formen nuevos.

#### II.4.8. Efecto de un catalizador

Se sabe que un catalizador aumenta la rapidez de una reacción al reducir la energía de activación de la reacción. Sin embargo, un catalizador disminuye la energía de activación de la reacción directa y de la reacción inversa en la misma magnitud. Se puede decir que la presencia de un catalizador no modifica la constante de equilibrio y tampoco desplaza la posición de un sistema en equilibrio, si un catalizador se añade a una mezcla de reacción que no está en equilibrio, solo provocará que la mezcla alcance más rápido el equilibrio. La misma mezcla en equilibrio se obtendría sin el catalizador, pero habría que esperar más tiempo.

## II.5. MODELO DE COLISIONES

El modelo de colisiones<sup>(25)</sup> está basado en la idea que partículas reactivas deben colisionar para que una reacción ocurra, pero solamente una cierta fracción del total de colisiones tiene la energía para conectarse efectivamente y causar transformaciones de los reactivos en productos. Esto es porque solamente una porción de las moléculas tiene energía suficiente y la orientación adecuada (o ángulo) en el momento del impacto para romper cualquier enlace existente y formar nuevos.

Las moléculas deben chocar para que se produzcan las reacciones químicas. Mientras más frecuentes sean estas colisiones mayores probabilidades existen de que los choques sean efectivos y den lugar a nuevos productos. A mayor concentración de los reactantes, habrá más choques y aumentará la rapidez de reacción. Sin embargo no bastan los choques, una fracción muy pequeña corresponde a colisiones efectivas, que pueden ocurrir cuando hay una orientación adecuada de las moléculas y una energía de activación.

La cantidad mínima de energía necesaria para el choque es conocida como energía de activación.

Partículas de diferentes elementos reaccionan con otros por presentar energía de activación con que aciertan las otras. Si los elementos reaccionan con otros, la colisión es llamada de suceso, pero si la concentración de al menos uno de los elementos es muy baja, habrá menos partículas para otros elementos reaccionar con aquellos y la reacción irá a suceder mucho más lentamente.

Con la temperatura aumentando, la energía cinética media y velocidad de las moléculas aumenta, pero esto es poco significativo en el aumento en el número de colisiones. La tasa de reacción aumenta con la disminución de la temperatura porque una mayor fracción de las colisiones sobrepasa la energía de activación.



La teoría de las colisiones está íntimamente relacionada a la cinética química. Los átomos de las moléculas de los reactivos están siempre en movimiento, generando muchas colisiones (choques). Parte de estas colisiones aumentan la rapidez de reacción química. Cuantos más choques con energía y geometría adecuada exista, mayor es la rapidez de reacción.

Hay dos tipos de colisiones:

Horizontal – Colisión más lenta

Vertical – Colisión más rápida, colisión efectiva

### **Energía de activación**

Es la energía mínima que los reactivos precisan para que inicie la reacción química. Esa energía proviene de la energía cinética de las moléculas que colisionan.

La energía cinética sirve para originar las reacciones, pero si las moléculas se mueven muy lento, las moléculas solo rebotarán al chocar con otras moléculas y la reacción no sucede. Para que reaccionen las moléculas, éstas deben tener una energía cinética total que sea igual o mayor que cierto valor mínimo de energía llamado energía de activación<sup>(26)</sup> ( $E_a$ ).

Una colisión con energía  $E_a$  o mayor, consigue que los átomos de las moléculas alcancen el estado de transición. Pero para que se lleve a cabo la reacción es necesario también que las moléculas estén orientadas correctamente. La *constante de la rapidez de una reacción* ( $k$ ) depende también de la temperatura ya que la energía cinética depende de ella. La relación entre  $k$  y la temperatura está dada por la *ecuación de Arrhenius*:

$$k = Ae^{(-E_a/RT)}$$

Donde A es el factor de frecuencia.

Cuanto mayor sea la energía de activación, más lenta es la reacción porque aumenta la dificultad para que el proceso suceda. Cuanto menor la energía de activación, menor la barrera de energía, más colisiones efectivas y por tanto una reacción más rápida.

La energía de activación varía de acuerdo con el tipo de reacción química. En las reacciones endotérmicas es mayor que en las exotérmicas<sup>(27)</sup>.

## **II.6. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS REACTIVOS Y PRODUCTOS**

La importancia de conocer las propiedades físicas de las sustancias que están involucradas en la síntesis de DATRPG, es aprovechar sus características físicas para realizar un adecuado diseño experimental que permitan obtener una alta conversión de la reacción.

Estas propiedades físicas se enlistan en las tablas 2.1 y 2.2 para las propiedades de los reactivos y para los productos en las tablas 2.3 y 2.4. Las propiedades físicas del disolvente empleado también se enlistan en la tabla 2.5.

## II.6.1 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS REACTIVOS

Tabla 2.1: Datos de las propiedades físicas del tripropilenglicol.

<b>Propiedades físicas del Tripropilenglicol (TPG)<sup>(28)</sup></b>	
Fórmula molecular	HO (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH
Aspecto físico	Líquido incoloro, viscoso, prácticamente inodoro, higroscópico.
Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	0.002
Peso molecular (g/mol)	192.26
Punto de ebullición a 760 mm Hg (°C)	273
Punto de congelación (°C)	-30
Densidad (g/mL) a 20 °C	1.022
Densidad del mezcla vapor/aire (g/mL) a 25 °C	6.6
Índice de refracción a 25 °C	1.4415
Viscosidad (cP) a 25 °C	57.52
Temperatura de inflamación (°C)	143
Temperatura de autoignición (°C)	ND
Calor de vaporización (Kj/mol)	35.36
Calor de polimerización (Kcal/mol)	ND
Calor específico (J/g K)	1.96
Solubilidad en agua (g/ml) a 20 °C	Completamente
Limite inferior de explosividad (%V/aire)	ND
Limite superior de explosividad (%V/aire)	ND

Tabla 2.2: Datos de las propiedades físicas del acrilato de metilo.

Propiedades físicas del acrilato de metilo <sup>(29), (30), (31),(32)</sup>	
Fórmula molecular	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Aspecto físico	Líquido incoloro, de olor acre.
Presión de vapor (mmHg) 20 °C	68.2
Peso molecular (g/mol)	86.1
Punto de ebullición a 760 mm Hg (°C)	79.9
Punto de congelación (°C)	-76.0
Densidad (g/mL) a 25 °C	0.950
Densidad del mezcla vapor/aire (g/mL) a 25 °C	1.18
Índice de refracción a 25 °C	1.4003
Viscosidad a 25 °C	0.47
Temperatura de inflamación (°C)	10
Temperatura de autoignición (°C)	468
Calor de vaporización (cal/g)	92
Calor de polimerización (Kcal/mol)	18.809
Calor específico (cal/g °C)	0.48
Solubilidad en agua (g/mL) a 20 °C	6/100
Límite inferior de explosividad (%V/aire)	2.8
Límite superior de explosividad (%V/aire)	25

## II.6.2. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS PRODUCTOS

Tabla 2.3: Datos de las propiedades físicas del metanol.

<b>Propiedades físicas del metanol</b> <sup>(33), (34)</sup>	
Fórmula molecular	CH <sub>3</sub> OH
Aspecto físico	Líquido incoloro, venenoso, con olor a etanol.
Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	127.2
Peso molecular (g/mol)	32.04
Punto de ebullición a 760 mm Hg (°C)	64.7
Punto de congelación (°C)	-97.68
Densidad (g/mL) a 25 °C	0.7915
Densidad del mezcla vapor/aire (g/mL) a 25 °C	1.2
Índice de refracción a 20 °C	1.3292
Viscosidad (cP) a 25 °C	0.541
Temperatura de inflamación (°C)	12
Temperatura de autoignición (°C)	385
Calor de vaporización (J/g)	1129
Calor de polimerización (Kcal/mol)	ND
Calor específico (J/g K)	2.533
Solubilidad en agua (g/mL) a 20 °C	Completa
Límite inferior de explosividad (%V/aire)	6
Límite superior de explosividad (%V/aire)	36.5

Tabla 2.4: Datos de las propiedades físicas del diacrilato de tripropilenglicol.

<b>Propiedades físicas del diacrilato de tripropilenglicol (DATRPG)<sup>(35)</sup></b>	
Fórmula molecular	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>
Aspecto físico	Líquido incoloro
Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	ND
Peso molecular (g/mol)	300.35
Punto de ebullición a 760 mm Hg (°C)	ND
Punto de congelación (°C)	ND
Densidad (g/mL) a 25 °C	1.03
Densidad del mezcla vapor/aire (g/mL) a 25 °C	ND
Índice de refracción a 25 °C	1.4501
Viscosidad (cP) a 25 °C	ND
Temperatura de inflamación (°C)	ND
Temperatura de autoignición (°C)	ND
Calor de vaporización (cal/g)	ND
Calor de polimerización (Kcal/mol)	ND
Calor específico (cal/g °C)	ND
Solubilidad en agua (g/mL) a 20 °C	Soluble
Límite inferior de explosividad (%V/aire)	ND
Límite superior de explosividad (%V/aire)	ND

## II.7. PROPIEDADES FÍSICAS DEL DISOLVENTE EMPLEADO

Tabla 2.5: Datos de las propiedades físicas del disolvente ciclohexano.

<b>Propiedades físicas del ciclohexano</b> <sup>(36), (37), (38), (39)</sup>	
Fórmula molecular	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
Aspecto físico	líquido incoloro, olor fuerte
Presión de vapor (mmHg) a 25 °C	100
Peso molecular (g/mol)	84.2
Punto de ebullición a 760 mm Hg (°C)	81
Punto de congelación (°C)	7
Densidad (g/mL) a 25 °C	0.776
Densidad del mezcla vapor/aire (g/mL) a 25 °C	1.7
Índice de refracción a 25 °C	1.4270
Viscosidad (cP) a 20 °C	0.88
Temperatura de inflamación (°C)	-18
Temperatura de autoignición (°C)	268
Calor de vaporización (kJ/Kg)	355.88
Calor de polimerización (Kcal/mol)	ND
Calor específico (KJ/Kg K)	2.081
Solubilidad en agua (g/mL) a 20 °C	Ninguna
Límite inferior de explosividad (%V/aire)	1.3
Límite superior de explosividad (%V/aire)	8

### **II.7.1 FUNCIÓN DEL CICLOHEXANO COMO DISOLVENTE EN LA REACCIÓN**

En el presente proyecto, para la reacción de transesterificación el uso de un disolvente como el ciclohexano, orgánico e inerte al sistema es fundamental en la síntesis de DATRPG. El uso de este disolvente no reactivo ayuda a aumentar la rapidez de reacción y controlar la cantidad de calor desprendido durante la reacción. El ciclohexano como disolvente forma un azeótropo con el metanol (subproducto obtenido), el cual éste último se puede separar de la mezcla de reacción aprovechando la propiedad que tiene con el disolvente y ser eliminados por destilación. El fin de emplear un disolvente es ayudar a retirar uno de los productos generados que es el metanol, como es el caso de la presente reacción y favorecer la formación del DATRPG.

### **II.8. ADICIÓN DE AIRE AL SISTEMA**

Los ésteres acrílicos contienen en su estructura molecular un grupo vinílico altamente reactivo por lo cual son susceptibles de polimerizar debido a la temperatura, efectuar reacciones típicas de adición por medio de la doble ligadura. De acuerdo a la investigación realizada, el suministro de aire en las reacciones es importante ya que el funcionamiento del inhibidor en presencia de oxígeno es vital para prevenir la polimerización del producto así como el del reactivo de acrilato de metilo. Por lo tanto la adición de oxígeno en las reacciones se realiza mediante el suministro de aire por medio de una bomba, donde éste se controla desde un reóstato.

El aire como fluido y por la dirección por donde circula a través del sistema de reacción, que empieza desde el seno de la mezcla y emerge como burbujas sobre la superficie de la misma, que después fluye a través de la columna entre los anillos para llegar hasta el domo y después pasar hacia el condensador y finalmente llegar hasta las dos salidas del mismo, en una donde se conecta un matraz y en la otra una salida para conectar el vacío.



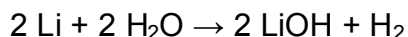
Por la dirección antes descrita que sigue el aire a través del sistema, después de cumplir su primera función que es proporcionar oxígeno al inhibidor MEHQ para su funcionamiento, el aire actúa como un segundo factor para desplazar la reacción, ya que ayuda a arrastrar el disolvente empleado junto con el metanol que se genera y eliminarlos de la reacción para que se favorezca la conversión de los reactivos.

## II.9. CATALIZADORES

De acuerdo a la investigación realizada se hizo la selección de los catalizadores, mencionando a continuación sus características, propiedades físicas y químicas.

### II.9.1. Hidróxido de litio

Masa molecular: 23.95 g/mol, fórmula: LiOH, punto de ebullición (se descompone): 924 °C, punto de fusión: 450-471 °C, densidad relativa: 1.46, solubilidad en agua: 12.8 g/100 mL. Estructura cristalina: Tetragonal. El hidróxido de litio<sup>(40)</sup>, es un sólido blanco cristalino bastante higroscópico, formado a partir de agua y litio. La reacción es la siguiente:

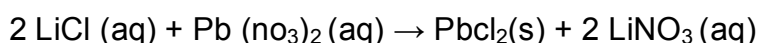


Es soluble en Agua, y ligeramente soluble en etanol. Hay formas comerciales hidratadas y variaciones anhidras del hidróxido de litio. Es usado en la purificación de gases (como absorbente del dióxido de carbono), como medio para la transferencia de calor, y como electrolito de baterías. La disolución en agua es una base fuerte, reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva para el aluminio y el cinc.

### II.9.2. Cloruro de litio

Masa molecular: 42.39 g/mol, fórmula: LiCl, punto de ebullición 1360 °C, punto de fusión: 614 °C, densidad relativa 2.1, solubilidad en agua: 83g/100 mL a 20 °C.

El cloruro de litio<sup>(41)</sup>, es una sal formada por cloro y litio en proporción 1:1. Se comporta como un compuesto iónico típico (tiene características parecidas a la sal común), aunque el ion  $\text{Li}^+$  es muy pequeño. Es un compuesto inorgánico. Presenta una gran avidez por el agua, es decir posee una elevada higroscopicidad, por lo que es un muy buen secante. Es más soluble en disolventes orgánicos polares como el metanol y la acetona que el cloruro sódico o el cloruro potásico. En solución acuosa es corrosiva para los metales. El cloruro de litio puede proporcionar una fuente de iones de cloruro. Como cualquier otro cloruro iónico soluble, precipita cloruros cuando es añadido a una disolución de una cierta sal metálica, como nitrato de plomo (ii).



El ion  $\text{Li}^+$  actúa como un ácido de Lewis débil bajo ciertas circunstancias. Por ejemplo, un mol de cloruro de litio es capaz de absorber algo más de 4 moles de amoníaco.

### II.9.3. Oxido de calcio<sup>(42)</sup>

Masa molecular: 56.1 g/mol, fórmula:  $\text{CaO}$ , punto de ebullición: 3500 °C, punto de fusión: 2927 °C, densidad relativa: 3.3, solubilidad en agua: Reacciona.

La cal viva se encuentra presente en la naturaleza, se puede sintetizar a partir del agua marina, que contiene concentraciones regulares de carbonatos de calcio y magnesio; mediante reacciones químicas y procesos fisicoquímicos, el carbonato es llevado a hidróxido de calcio, una última calcinación producirá óxido de calcio.

Este material utilizado para hacer mortero de cal se obtiene de las rocas calizas calcinadas a una temperatura entre 900 y 1200 °C, durante días, en un horno rotatorio o en un horno tradicional, romano o árabe. En estas condiciones el carbonato es inestable y pierde una molécula de dióxido de carbono.

El óxido de calcio reacciona violentamente con el agua, haciendo que ésta alcance los 90 °C. Se forma entonces hidróxido de calcio, también llamado cal apagada, o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

## II.10. INHIBIDORES.

A continuación se presentan una breve descripción y comparación de los inhibidores que se utilizan en las pruebas y posteriormente se mencionan sus propiedades físicas y químicas.

### II.10.1 Hidroquinona<sup>(43)</sup>

Sinónimos: 1,4-bencenodiol/ hidroquinol

Fórmula:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$

Aspecto y color: Cristales incoloros, Olor: No hay información disponible, presión de vapor: 0.12 Pa a 20 °C, densidad relativa: 1.3, densidad relativa de vapor: 3.8, solubilidad en agua: 5.9 g/100 mL a 15 °C, punto de ebullición: 287 °C, punto de fusión: 172°C, peso molecular: 110.1 g/mol.

Efectos en la salud: Irritación, enrojecimiento en piel, visión borrosa dolor en ojos, la ingestión provoca: piel azulada, vértigo, dolor de cabeza, náuseas, jadeo, convulsiones, vómitos, pitidos en los oídos. La exposición por ingestión puede producir falla respiratoria.

El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis y sensibilización en la piel. La sustancia puede afectar la piel dando lugar a una despigmentación de la piel. La hidroquinona y sus derivados utilizados principalmente en productos químicos fotográficos tinte, en la medicina, como antioxidante, y en pinturas, barnices, y los carburantes y aceites.

### II.10.2. Fenotiazina<sup>(44), (45)</sup>

Este inhibidor aunque no se utilizó en las prácticas experimentales es un buen inhibidor de la polimerización.

Otros nombres: tiodifenilamina, dibenzotiazina, fórmula semidesarrollada:  $C_{12}H_9NS$ , Estado de agregación: sólido, apariencia: hojuelas rómbas amarillentas o placas en forma diamante, masa molar: 199.2762 g/mol, punto de fusión: 185 °C, punto de ebullición: 371 °C, acidez ( $pK_a$ ): approx 23 en DMSO.

La fenotiazina (también llamada dibenzotiazina o tiodifenilamina) es un compuesto cristalino de color amarillento o verdoso soluble en ácido acético caliente, benceno y otros solventes. Se compone de una estructura de tres anillos en el que dos anillos de benceno se unen con un átomo de azufre y de nitrógeno en posiciones no adyacentes. De modo que es un derivado benzoico de la tiazina que se obtiene al fusionar difenilamina con azufre. Químicamente es un compuesto orgánico volátil y tóxico que concierne a varias agencias de protección ambiental.

### II.10.3. Metil éter de hidroquinona<sup>(46), (47)</sup>

SINÓNIMOS: p-hidroxianisol, p-metoxifenol, 4 metoxifenol, mequinol, fórmula química:  $CH_3OC_6H_4OH$ , Peso molecular: 124.14 g/mol.

Punto de ebullición: 243 °C, punto de fusión: 53 °C estado físico: sólido, escama blanca, gravedad específica: 1.55, solubilidad en agua: soluble, densidad de vapor: 4.29 mg/mL.

Se utiliza como inhibidor de monómeros de vinilo y acrílico, sobre todo para los productos claros y como antioxidante. Se utiliza como un estabilizador para inhibir la formación de peróxido en éteres, hidrocarburos clorados y etilcelulosa. También se utiliza como producto intermedio para la fabricación de otros estabilizadores, colorantes, productos farmacéuticos y plastificantes.

#### II.10.4. Azul de metileno<sup>(48), (49)</sup>

Sinónimo: 3, 7-bis (dimetilamino) – phenothiazin-5-ilo cloruro, fórmula molecular:  $C_{16}H_{18}N_3S$  Cl, peso molecular: 319,85 g/mol, punto de fusión: 100-110 °C (con descomposición), Punto de ebullición: Se descompone fácilmente.

**El azul de metileno** es un compuesto químico heterocíclico aromático con la fórmula molecular:  $C_{16}H_{18}N_3S$  Cl. Tiene muchos usos en una gama de diferentes campos, tales como la biología y la química. A temperatura ambiente se presenta como un sólido, de color verde oscuro en polvo sin olor, que produce una solución de azul cuando se disuelve en agua.

La forma hidratada tiene 3 moléculas de agua por cada molécula de azul de metileno. El azul de metileno no se debe confundir con azul de metilo, otra histología mancha, azul de metileno nuevo, ni con las violetas de metilo a menudo se utilizan como indicadores de pH.

#### II.11. FUNCIÓN DE LOS REACTIVOS

Debido al diseño experimental es conveniente señalar que reactivo está en exceso y cual es el limitante, en las experimentaciones generalmente los reactivos no están presentes en las cantidades estequiométricas exactas, es decir, en las proporciones que indica la ecuación balanceada. Como consecuencia, algunos reactivos se consumen mientras que parte de otros se recuperan al finalizar la reacción y se recirculan.

El reactivo que se consume primero recibe el nombre de reactivo limitante, ya que la máxima cantidad de producto que se forma depende de la cantidad de este reactivo que había originalmente. Cuando este reactivo se consume, no se puede formar más producto. Los reactivos en exceso son los reactivos presentes en mayor cantidad que la necesaria para reaccionar con la cantidad de reactivo limitante.

Por lo que a continuación se definen que reactivo es el limitante y cual en exceso.

### **II.11.1 REACTIVO LIMITANTE**

El TPG se estableció como reactivo limitante debido a la relación estequiométrica que tiene con el acrilato de metilo, en todos los experimentos realizados fue el reactivo limitante.

### **II.11.2 REACTIVO EN EXCESO**

De acuerdo al principio de Le Châtelier para asegurar que la reacción de transesterificación ocurra de manera apropiada es recomendable poner una cantidad mayor a uno de los reactivos con respecto a la relación estequiométrica.

En la ecuación química para la síntesis de DATRPG, para una molécula de TPG reacciona con dos de acrilato de metilo, para esta reacción se eligió el acrilato de metilo como reactivo en exceso, pues es el reactivo más barato y más fácil de conseguir y es el que en mayor volumen se disponía.

En la mayoría de los experimentos el acrilato de metilo se agregó al doble en la relación de reactivos respecto al TPG.

## CAPÍTULO III.

### III.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### III.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo establecido para llevar a cabo el proyecto, se muestra a continuación en la figura 3.1.

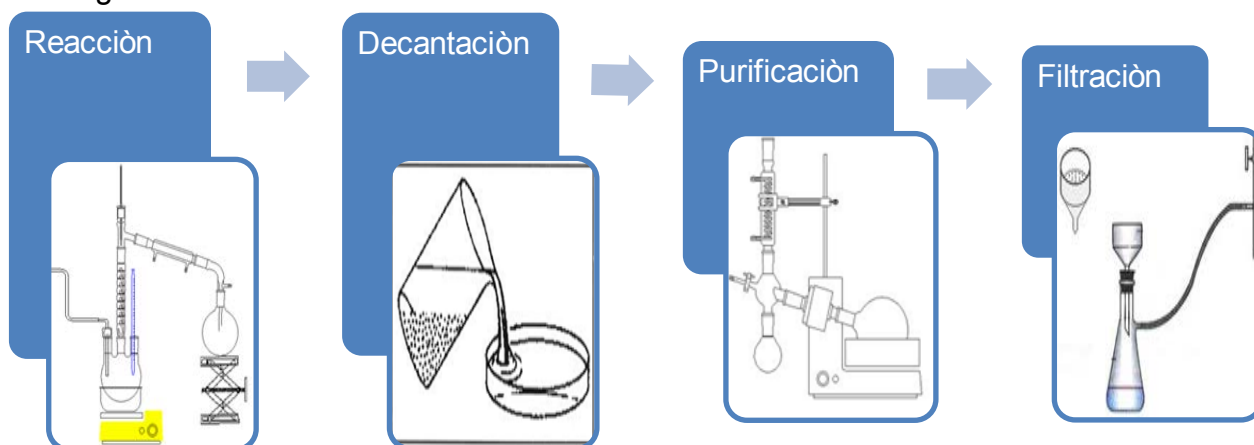


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología.

### REACCIÓN

La síntesis de DATRPG se efectúa de la siguiente manera:

- Se colocan en el matraz de reacción el TPG, ciclohexano, inhibidor y por último el acrilato de metilo, se agregan en el orden en que se mencionan.
- La agitación y el burbujeo de aire al sistema comienza cuando todos los reactivos y a se encuentran presentes en el matraz y se inicia un suave calentamiento al sistema, que dura normalmente entre 15 y 20 minutos.

La reacción consiste en dos etapas:

#### **Etapas de Deshidratación**

- Se calienta esta mezcla a una temperatura de 66 °C y se mantiene constante durante 25 minutos. Esto se hace con la intención de remover el agua remanente que se pueda encontrar en la mezcla de reactivos y puedan afectar la función de los catalizadores.

## **Etapas de Reacción**

- Transcurridos los 25 minutos, se pesan los catalizadores y se adicionan al matraz. A partir de este momento se mide el tiempo de reacción, manteniendo la temperatura constante a 66 °C, durante 2 horas.

Se detiene el calentamiento cuando ha transcurrido el tiempo de reacción y se deja enfriar, manteniendo el flujo de aire, hasta llegar a una temperatura cercano al ambiente, que dura aproximadamente 20 minutos.

Es importante aclarar, que en las dos etapas de la reacción se mantiene la misma temperatura y solo se les llamó así para diferenciar la finalidad que se hace en cada etapa, que es la de deshidratación en la primera y la segunda de reacción que es cuando se agregan los catalizadores y se empieza a contar el tiempo decisivo de la reacción, pero en si la reacción empieza desde que se fija la temperatura, solo que se encontró que la primera etapa es importante para lograr una buena conversión.

## **PURIFICACIÓN**

La purificación consiste en tres etapas, la decantación, purificación por volatilización y filtración a vacío:

### **Decantación**

- La decantación es un proceso sencillo que consiste en transvasar la muestra con dos recipientes, donde el primero que contiene la muestra se vierte en un segundo, sin dejar pasar las sustancias sólidas empleadas en la reacción, que son los catalizadores y el inhibidor.

### **Purificación por volatilización con equipo rotavapor**

Para este proceso se utilizaron dos equipos para realizar las pruebas de purificación, uno con rotavapor y el otro equipo similar al primero, pero más eficiente en cuando al enfriamiento y vacío, lo que permite que la muestra no sea calentada y se realice la destilación a temperatura ambiente.



- La purificación del DATRPG con el equipo rotavapor consiste en retirar las impurezas (el exceso de acrilato, residuo de TPG, ciclohexano y metanol generado) por volatilización, que contiene la mezcla al final de la reacción.
- Este proceso consiste en utilizar el vacío para que arrastre las impurezas del producto de interés (DATRPG), y éstas sean condensadas en el enfriador y ser colectadas en otro matraz. De esta forma separar el producto, de las sustancias que no son importantes para el objetivo del proyecto.

### **Filtración a vacío**

- Este proceso consiste en aplicar un último tratamiento en la purificación de las muestras para retirar las trazas de sólidos que puedan tener. Se realiza de la siguiente manera: se coloca la muestra en un embudo Buchner con un papel filtro y todo esto sobre un matraz Erlenmeyer conectado al vacío, al principio la muestra fluye por gravedad, pero después de conectar el vacío se facilita la filtración y concluye cuando la muestra haya terminado de pasar al matraz.

### III.3. SELECCIÓN DE MATERIAL

En este apartado se mencionan todos los materiales necesarios para poder llevar a cabo la reacción y que son esenciales para cumplir los objetivos del presente proyecto.

Consiste en la selección adecuada de materiales y servicios de laboratorio y su diseño para cumplir los fines y las condiciones adecuadas de reacción, este material sirve para el control de variables así como para la síntesis de DATRPG.

#### III.3.1. REACTIVOS Y SUSTANCIAS EMPLEADAS EN LA REACCIÓN

<b>Función</b>	<b>Sustancia</b>	<b>Estado físico</b>	<b>Marca</b>
Reactivo	Acrilato de metilo	Líquido	Brentag
Reactivo	TPG	Líquido	SANMU SAMPLE
Solvente	Ciclohexano R.A.	Líquido	Reasol
Catalizador	Hidróxido de litio R. A.	Sólido	Reasol
Catalizador	Cloruro de litio R. A.	Sólido	Reasol
Catalizador	Óxido de calcio	Sólido	Amerirol Chemical
Inhibidor	Metil éter de hidroquinona	Cristal	China Hupe Chemical
Inhibidor	Azul de metileno	Sólido	China Hupe Chemical

### III.3.2 MATERIALES Y SERVICIOS

#### III.3. 2.1 SERVICIOS

**Energía eléctrica:** Proveer energía al sistema para el funcionamiento de aparatos eléctricos.

**Agua de enfriamiento:** Se utilizó agua de la llave como fluido de enfriamiento con el fin de condensar los vapores que se generan como resultado de la reacción.

**Vacío:** Este servicio se utiliza en la purificación por volatilización, su arrastre por succión desde el matraz hacia el condensador sirve para retirar las impurezas del producto de DATRPG, condensarlos y coleccionarlos en otro matraz, así como en la etapa de filtración al vacío, tratamiento que consiste en retirar las últimas trazas de residuos sólidos de catalizador e inhibidor que puedan estar presentes en la muestra de DATRPG.

**Aire:** La adición de aire al sistema fue necesaria para el funcionamiento del inhibidor, ya que éste solo es efectivo en presencia de oxígeno y ésta sustancia se logra suministrar a través de su contenido en el aire.

**Agitación:** La agitación, aunque no es un servicio, se fija por medio de la parrilla de tal forma se permite que la reacción se lleve a cabo de manera homogénea y a la misma temperatura en cualquier punto; con esto se logra que no existan gradientes de concentración y de temperatura dentro del sistema.

### III.3. 2.2 Materiales

<b>Materiales para reacción</b>	<b>Materiales para la decantación</b>	<b>Materiales para la purificación por destilación</b>	<b>Materiales para la filtración al vacío</b>
1 matraz de tres bocas 1 condensador acoplado a una columna 2 termómetros	2 recipientes*	1 equipo rotavapor B.U.C.H.I. 2 matraces  1 recipiente	1 matraz Erlenmeyer 1 embudo Buchner  1 tapón o corcho 1 papel filtro
Sistema de aire 1 matraz de una boca 2 tapones 1 recipiente 1 agitador magnético 1 parrilla 1 mantilla de calentamiento 2 soportes o bases.		Vacío	vacío

\*Los recipientes pueden ser frascos o pomaderas de plástico o cristal según sea el fin, ya sea para depositar las muestras o los residuos de éstas.

### III.4. BALANCE DE MATERIA

En la figura 3.2 se muestra un balance cuantitativo de la cantidad de reactivos que se utilizan y la cantidad de productos que se deben de obtener teóricamente. Como la cantidad de tripropilenglicol es el limitante en la reacción y siempre se utilizan 30 mL y el volumen de acrilato de metilo es mayor que éste, por lo tanto las muestras obtenidas en los experimentos siempre es cercana a 47.8873 g de DATRPG.

$  \text{HO} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{O} \end{array} \right]_3 \text{H} + 2 \text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OCH}_3 \xrightarrow{\text{CAT.}} \text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{O} \end{array} \right]_3 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 + 2 \text{CH}_3\text{OH}  $									
TPG		ACRILATO DE METILO		DATRPG		METANOL			
V (mL)	30	V (mL)	60						
m(moles)	0.1594	m(mol)	0.6662						
INICIAL	0.1594		0.6662						
REACCION	0.1594		0.3189						
FINAL	0.0000		0.3473	m(moles)	0.1594	m(moles)	0.3189		
				V (mL)	46.4925	V (mL)	12.9082		
		m (g)	29.9047	m (g)	47.8873	m (g)	10.2168		
		V (mL)	31.2811						

Figura 3.2. Balance teórico de reactivos y productos.

### III.5. EQUIPO PARA LLEVAR A CABO LA REACCIÓN

#### III.5.1. CARACTERÍSTICAS Y DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EMPLEADO PARA LLEVAR A CABO LA REACCIÓN

En la figura 3.2, se presenta el equipo empleado para llevar a cabo la reacción, este funciona de la siguiente forma: en el matraz se depositan los reactivos, donde contiene una barra magnética para la agitación, este matraz es provisto de un volumen adecuado, cuando en la mezcla de reacción se generan vapores de los compuestos, que en este caso va a ser de reactivos y productos, los vapores suben a través de la columna hasta llegar al área del condensador donde son enfriados y condensados por el agua de servicio que circula a través de la coraza del condensador y son depositados en otro matraz donde se colecta el líquido obtenido. La columna del equipo de destilación es revestido con tela de algodón para evitar las pérdidas de calor y favorecer que los vapores suban hasta el condensador, la columna contiene anillos metálicos para promover el reflujo entre las sustancias y separar el más volátil, esto se hace con la finalidad de que en la reacción se retire uno de los componentes para desplazar el equilibrio del sistema hacia los productos y así obtener una mayor conversión y esto se logra retirando del sistema el metanol como vapor que se genera con el avance de la reacción.



Figura 3.2. Equipo de destilación empleado para llevar a cabo la reacción.

### III.5.1.1. CONTROL Y MANEJO DEL EQUIPO DE REACCIÓN

#### III.5.1.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un equipo como se muestra en la figura 3.2, su control y monitoreo se describe en la siguiente metodología experimental.

1. Se monta el sistema de reacción como se observa en la figura 3.2. En un matraz de 250 mL de volumen de tres bocas se colocan los siguientes dispositivos:
  - a) En la primera boquilla (de derecha a izquierda) se coloca un termómetro con escala de  $120^{\circ}\text{C}$  sujetado a un tapón, el cual está previamente untado con silicón líquido para cerciorarse que la unión este perfectamente acoplada, en la unión entre el tapón y la boquilla se coloca también papel parafilm, el cual sirve para evitar la fuga de vapores y asegurar que la unión este perfectamente cerrada.
  - b) En la segunda boquilla, se acopla al matraz un sistema de destilación, el cual consta de un condensador unido a una columna, este último está cubierto de un aislante de algodón y contiene anillos metálicos los cuales sirven para el reflujo. En la boquilla de la columna también se unta silicón líquido, después de ser unido con la boca del matraz también se coloca papel parafilm que sirven para los mismos fines descritos en el inciso a), el de evitar la fuga de vapores y asegurar que la unión este perfectamente cerrada.
  - c) En la tercera boquilla (de derecha a izquierda) se coloca el equipo para el suministro de aire. El cual consta de una bomba que está unido a una manguera hasta un tubo de vidrio, éste a su vez está sujetado a un corcho, y todo acoplado a la boca del matraz, por donde fluye el aire.

El flujo de aire se controla desde un reóstato, que debe encontrarse en la modalidad de 120 Ampere y estar en la posición 11, de la escala de 0 a 100. En esta boquilla también se unta silicón y después de unirse con el corcho que sujeta todo lo demás, también se coloca parafilm.

Esta boquilla se destapa una vez y es al final del tiempo transcurrido en la etapa de deshidratación para agregar los catalizadores y se coloca de nuevo en la misma posición.

2. Después de ejecutar el paso 1, se colocan las sustancias involucradas para la reacción en el matraz para la etapa de deshidratación, esto se hace a través de la tercera boquilla.
  - a) En una probeta de 100 mL, se mide el volumen de TPG y de ciclohexano, se pesa el inhibidor de polimerización y se agregan al matraz en ese orden. Las cantidades de éstas sustancias dependen para cada prueba.
  - b) Por último se mide el volumen del acrilato de metilo y se agrega al matraz.
  - c) Se cierra el matraz uniendo la tercera boquilla del matraz con el tapón que sujeta al tubo de vidrio y al mismo tiempo se empieza a suministrar aire al sistema (con el control que se describe en el inciso c) del paso 1).
  
3. Se inicia el calentamiento con la mantilla y la agitación con la parrilla en la posición 6 de la escala 0 a 10. La mantilla de calentamiento se debe conectar a un controlador de temperatura que es otro reóstato, este debe encontrarse en la modalidad de 120 Ampere y estar indicando 30, en la escala de 0 a 100.

Del calentamiento hasta la temperatura deseada o la temperatura de reacción dura normalmente de 20 a 25 minutos, dependiendo de la temperatura del medio o del ambiente.



4. Llegando a la temperatura de reacción que es de  $66\text{ }^{\circ}\text{C}$  se deja transcurrir 25 minutos, esta es la fase que consiste en la de deshidratación, transcurrido este tiempo, se pesan los catalizadores con el siguiente orden: primero el CaO que es constante y permanente en todas las reacciones y después el LiOH o el LiCl, que son variables y dependen su cantidad en cada prueba. Se agregan al matraz a través de la tercera boca y se empieza a contar la etapa de reacción que dura dos horas.
5. Se monitorea la temperatura de reacción para que se mantenga constante y fija en las dos horas que dura la reacción.
6. Transcurrido el tiempo de reacción, se retira la mantilla de calentamiento y se deja enfriar manteniendo el flujo de aire. Esto dará por terminada la reacción de transesterificación.
7. Cuando el sistema ha alcanzado una temperatura cercana al ambiente, se debe pasar la mezcla a un frasco u otro recipiente para realizar el análisis y la posterior purificación de la muestra. No se debe olvidar cerrar el agua de enfriamiento.
8. Finalmente, se debe desarmar el equipo y lavar el material utilizado.

### **III.6. PURIFICACIÓN DEL PRODUCTO OBTENIDO**

#### **III.6.1 Purificación del DATRPG**

La purificación del producto se realiza primero la decantación de sólidos, una destilación y después una filtración, las muestras se purificaron con destilación a rotavapor y con destilación a alto vacío (con una presión cercano a  $0\text{ mmHg}$ ), la filtración también se hace a vacío esto se realiza para favorecer una rápida y eficiente purificación.

Después de realizar la reacción para obtener el producto de interés (DATRPG), éste se encuentra en una mezcla con otras sustancias, como el exceso de acrilato de metilo, restos de TPG que no reacciona, el ciclohexano que se usa como disolvente y el metanol que se genera como un segundo producto, por lo que estas impurezas presentes en el producto de interés se retiran con los equipos y procesos que se describen más adelante (decantación, destilación con rotavapor y destilación a alto vacío), donde se observa la eficiencia en la purificación de las muestras para éstos dos últimos. Y finalmente se realiza una filtración a vacío. Las sustancias en estado sólido, que son el inhibidor y los catalizadores empleados, se retiran realizando una decantación y después una filtración a vacío para retirar las trazas que puedan estar presentes estos sólidos en el producto final (DATRPG), después de realizar la destilación.

### III.6.2. DECANTACIÓN

Se ha observado que después de concluir la reacción y transvasar la muestra del matraz al recipiente donde se deposita, el tiempo que se deja la muestra reposando sirve para que los sólidos se depositen y se peguen en el fondo del recipiente y se facilite la decantación.

La decantación es un proceso simple que consiste en separar dos estados físicos de la materia, cuando una muestra tiene una fase sólida y una líquida, se separan por medio de un transvasado de recipientes, donde la fase líquida se deposita a otro recipiente sin dejar caer la fase sólida a éste otro.

Por lo que la metodología experimental de este proceso aplicado al proyecto es muy sencillo, solo consiste en verter el líquido de la muestra que contiene ciclohexano, metanol, exceso de acrilato de metilo y DATRPG contenido en un recipiente a un segundo sin dejar pasar la fase sólida que contiene los catalizadores y el inhibidor utilizado, de este modo se logran separar la fase líquida y sólida presentes en la misma muestra.

Después de realizar la decantación, se pudo haber seguido con la filtración al vacío en la campana, pero debido al fuerte olor del acrilato de metilo y sus riesgos como contaminante, explosivo y sus efectos nocivos en la salud, se decidió realizar la destilación para retirar las impurezas líquidas como el solvente, el residuo de reactivos y el metanol y al final realizar la filtración.

### **III.6.3. PURIFICACIÓN POR VOLATILIZACIÓN CON ROTAVAPOR**

#### **III.6.3.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EMPLEADO PARA LA PURIFICACIÓN POR VOLATILIZACIÓN CON ROTAVAPOR**

Aprovechando las características de este tipo de equipos, se realizaron algunas pruebas de purificación por destilación, que consiste principalmente en arrastrar las impurezas por medio del vacío separándola del producto de interés, donde se obtuvieron buenos resultados pero no adecuados para el producto final.

Un rotavapor es un equipo que consta de un brazo mecánico que se usa para subir o bajar un matraz donde se coloca la muestra, un recipiente donde va un líquido, generalmente agua y hay veces donde se cambia por aceite, ese recipiente se usa como baño María, un condensador que puede ser en espiral, un dedal o uno sencillo en forma de tubo y un controlador de la temperatura y otro para las rotaciones donde se coloca el matraz. El equipo se puede observar en la figura 3.3.

El sistema trabaja porque dispone de vacío y eso disminuye la presión y por lo tanto disminuye el punto de ebullición de las sustancias que se desean evaporar, como con las impurezas que se desean retirar. Esto permite que las impurezas sean removidas sin la necesidad de aplicar calor excesivo al sistema.

Un rotavapor sirve o se usa principalmente para concentrar soluciones acuosas, en estado líquido, el principio es simple, en el matraz se coloca la muestra, este matraz se sumerge en el baño María con ayuda del brazo mecánico, previamente se fija la temperatura deseada y las rotaciones del matraz, cuando se alcanza el punto de ebullición del solvente o las impurezas comienza a evaporarse y con ayuda del condensador se convierte en líquido y se recupera en otro matraz, en el matraz de recuperación hay una entrada donde va colocada una bomba de vacío, que sirve para sujetar el matraz por succión y también para arrastrar la sustancia con menor punto de ebullición junto con impurezas que se requieren retirar del producto de interés.



Figura 3.3. Equipo rotavapor.

### III.6.3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA VOLATILIZACIÓN POR DESTILACIÓN UTILIZANDO EL ROTAVAPOR

1. Se calienta el baño María a una temperatura determinada en este caso a 40 °C. Se conecta el matraz bola y se abre al vacío, esto permitirá que el sistema succione y el matraz no se caiga, se debe de untar vaselina o grasa silicón a la boquilla del matraz, esto ayudara a ajustar mejor la unión entre los matraces y el condensador y permitirá que el sistema este cerrado lo mejor posible y también evitará que la fricción sea muy grande, al quedar pegado y se puedan romper al tratar de separarlos.
2. Se abre el agua de enfriamiento, lo que permitirá condensar el solvente junto con las impurezas y coleccionarlos en el matraz de bola que se encuentra debajo del condensador. Y también para evitar perder la mayor cantidad de solvente recuperándolo, aplicando vacío al sistema.
3. Se introduce el matraz de bola al baño caliente con la muestra y se enciende el equipo (presionado el botón verde, que se encuentra en la parte superior del equipo) para que el matraz comience a girar.
4. El solvente y las impurezas se evaporan y se enfrían en el refrigerante, para condensarse y caer al colector, que se encuentra debajo del condensador.
5. Una vez que se observe que ya no haya destilado ni condensado se puede dar por concluida la purificación por destilación.
6. Se deja enfriar el sistema, se cierra el vacío y el agua de enfriamiento, posteriormente se recoge el DATRPG.

### **III.6.4. PURIFICACIÓN POR VOLATILIZACIÓN A ALTO VACÍO**

#### **III.6.4.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EMPLEADO PARA LA VOLATILIZACIÓN CON ALTO VACIO.**

Es un montaje muy parecido a los otros equipos de procesos de destilación como el rotavapor, con la salvedad de que el sistema se conecta a una bomba de vacío en forma directa. El condensador se encuentra a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que es controlado por un enfriador de dedos sumergible, el vacío se controla con una bomba, que tiene una escala de 760 a 0 Torr, esto permite un gran vacío para la succión y arrastre de sustancias.

El equipo se puede ver en la figura 3.4. En lugar de plato poroso se puede adaptar un capilar de vidrio u otro dispositivo semejante que mantenga la ebullición homogénea. Este montaje permite destilar líquidos a temperaturas más bajas debido a que la presión es menor que la atmosférica, con lo que se evita en muchos casos la descomposición térmica del destilado o la polimerización de las sustancias de interés.

La destilación a alto vacío es una técnica que se emplea en la separación de líquidos con un punto de ebullición superior a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Como un líquido hierve cuando su presión de vapor iguala a la presión externa, se puede reducir el punto de ebullición disminuyendo la presión a la que se destila.

Esta técnica se conoce como destilación a presión reducida o destilación al vacío. La destilación al vacío se utiliza cuando el líquido tiene un punto de ebullición excesivamente alto o se descompone a alta temperatura. Para el caso del presente proyecto, el producto de interés (DATRPG) se polimeriza a partir de los  $70\text{-}75\text{ }^{\circ}\text{C}$  de temperatura aproximadamente, en el proceso de purificación se realiza la destilación a vacío de las sustancias remanentes para retirarlas del DATRPG, también para evitar su polimerización.



Figura 3.4. Aspecto del equipo para la volatilización a alto vacío.

### III.6.4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA PURIFICACIÓN POR VOLATILIZACIÓN UTILIZANDO ALTO VACIO

El procedimiento experimental para el uso del equipo rotavapor para la purificación es similar para el equipo de alto vacío (de hecho es otro rotavapor similar), la diferencia reside como el nombre lo indica de éste último, que es de alto vacío y salvo otras pequeñas diferencias en su uso. El equipo se puede ver en la figura 3.4.

1. El baño maría se mantiene a temperatura ambiente. Se conectan los dos matraces de bola con unas pinzas, un tando vaselina o grasa silicón a la boquilla del matraz, esto ayudará a ajustar mejor la unión entre los matraces y el condensador y permitirá que el sistema este cerrado lo mejor posible. Un matraz se conecta con la muestra y la otra para colectar el condensado como se muestra en la figura 3.4.

2. Se introduce el matraz de bola al baño maría el que tiene la muestra y se enciende el equipo (presionado el botón verde, que se encuentra en la parte superior del equipo) para que el matraz comience a girar.
3. Se fijan las revoluciones del matraz donde va la muestra. Se enciende el enfriador hasta que alcance  $-20^{\circ}\text{C}$ .
4. Ya que el condensador ha alcanzado los  $-20^{\circ}\text{C}$ , se enciende y se va disminuyendo la presión del sistema con la perilla de la bomba, en una escala de 10 en 10 Torr, comenzando desde los 760 hasta llegar los 0 Torr. Esta acción se puede realizar bruscamente fijando 0 Torr al sistema, pero es recomendable ir escalando hasta llegar lo máximo de vacío. El uso del vacío depende de la sustancia y su punto de ebullición.
5. El solvente y las impurezas se evaporan y se enfrían en el refrigerante, se condensan y caen al colector, que se encuentra debajo del condensador.
6. Una vez que se observe que ya no haya destilado ni condensado se puede dar por concluida la purificación por destilación.
7. Se apaga la bomba de vacío, el enfriador y el equipo rotavapor que controla las revoluciones del matraz que contiene la muestra, en el orden en que se mencionan.
8. Por último se recoge el DATRPG del matraz a otro recipiente.



### III.7. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO PARA LA FILTRACIÓN AL VACÍO

Después de realizar la purificación por destilación a rotavapor o al vacío, se realiza la filtración al vacío, que consiste en retirar las trazas de sólidos y catalizadores y de inhibidor que puedan estar presentes en la muestra final de DATRPG.

Se monta el equipo como en la figura 3.5, consta de un matraz Erlenmeyer donde se coloca un embudo Buchner y sobre este un papel filtro donde se retienen los residuos sólidos.

La metodología experimental de este proceso es muy sencilla, se monta el equipo como se muestra en la figura 3.5, se deposita la muestra en la copa del embudo y se conecta el matraz por medio de una manguera a la válvula de vacío, la filtración finaliza cuando toda la muestra ya haya pasado al matraz. Nuevamente la muestra se deposita en otro recipiente ya purificado.

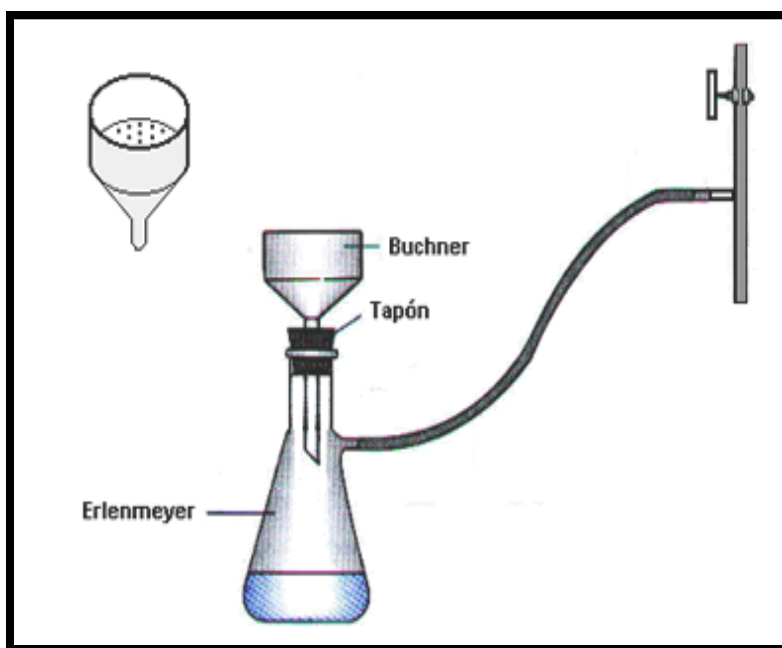


Figura 3.5. Equipo empleado para la filtración a vacío

### III.8. MÉTODO DE ANÁLISIS

La identificación y cuantificación de los reactivos y productos se realiza mediante el uso de un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5973<sup>(50)</sup>, con un detector selectivo de masa.

Características de las muestras:

1 Vial

1 ml de disolvente de metanol

6 gotas de la muestra.

La inyección al cromatógrafo se realiza tomando un 1  $\mu$ L de la muestra preparada.

El método que se utiliza para realizar el análisis y obtener los resultados de las muestras es el **GLICOL1.M**, el cual consiste en integrar los picos que aparecen en cada uno de los cromatogramas, este método reporta los resultados en una tabla en porcentaje que le corresponde a cada pico, independientemente del número de picos que le corresponde a cada sustancia, el porcentaje siempre suma el 100%.

## CAPÍTULO IV.

### IV.1. RESULTADOS Y ANÁLISIS EXPERIMENTALES

#### IV.2. REACCIONES PRELIMINARES DE TRANSESTERIFICACIÓN

La caracterización del producto se realiza mediante cromatografía de gases. Para hacer el análisis del producto obtenido, se obtienen los cromatogramas que se muestran en las figuras 4.1 y 4.2, correspondientes al TPG y al DATRPG del proveedor (tomados como reactivos estándares). En las respectivas figuras se pueden apreciar los tiempos de retención de éstas sustancias correspondientes a 9.06 minutos para el TPG y el DATRPG en 11.02 minutos. Por lo tanto teniendo esta referencia, al realizar la reacción, se puede observar que aparecen éstas mismas sustancias en los mismos tiempos de retención que en los estándares. Por lo tanto se puede afirmar que el producto estándar en el caso del DATRPG es el mismo cuando se producen por reacción (observar figuras 4.3, 4.4 y 4.5). Como el TPG es el reactivo limitante, es la sustancia que se le sigue su conversión por medio de la cromatografía.

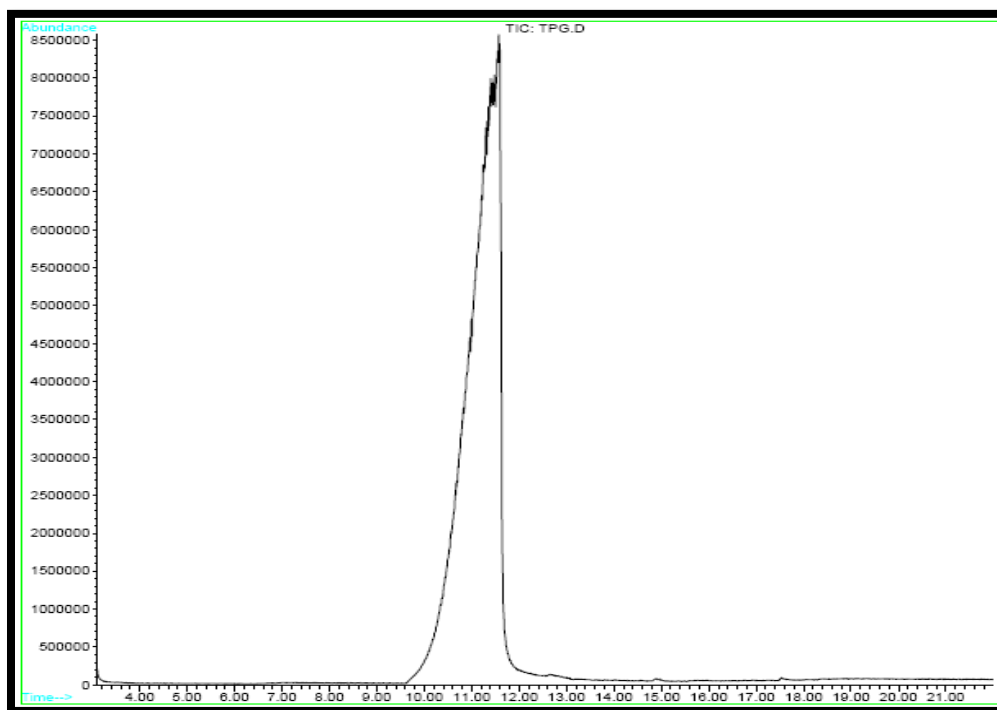


Figura 4.1. Cromatograma del TPG, donde el pico corresponde el 100% del alcohol sin reaccionar.

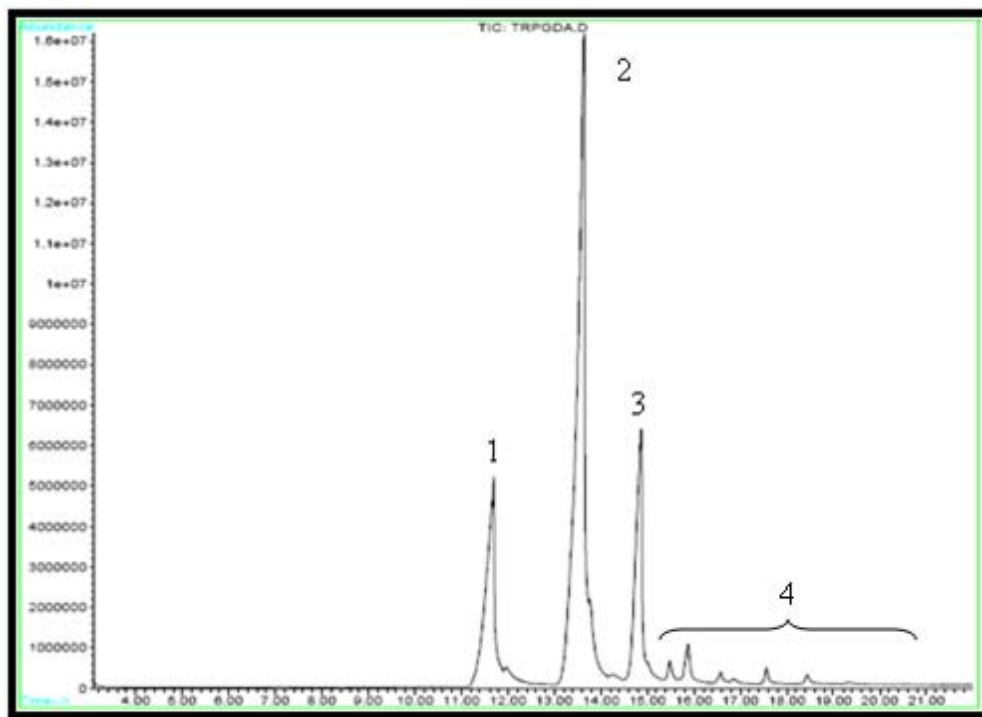


Figura 4.2. Cromatograma del DATRPG, tomado como estándar.

En la tabla 4.1 Se presentan los resultados obtenidos de la figura 4.2 donde se analizó el cromatograma y se identificaron cada uno de los picos y el porcentaje de área que se tiene en cada uno de ellos en la muestra de la sustancia estándar de DATRPG. El pico número 1 corresponde al monoacrilato de tripropilenglicol (MATRPG), el número 2 al DATRPG y el número 3 corresponde a dímeros de tripropilenglicol (DTPG). Es importante señalar que la sustancia estándar de DATRPG contiene la mezcla de las tres sustancias reportadas en la tabla 4.1 y se le llamó así debido a que contiene la mayor cantidad de DATRPG, además de que es la sustancia reactiva que se disponía para el análisis e identificación y son las mismas sustancias que se debían producir por reacción a partir de TPG y acrilato de metilo.

Tabla 4.1. Sustancias identificadas del cromatograma de la figura 4.2 y su porcentaje presente en la muestra estándar.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)
1 Primer pico	MATRPG	19
2 Segundo pico	DATRPG	56
3 Tercer pico	DTPG	19
4 Picos pequeños	Oligómeros	

### IV.3. Prueba C-R1

De acuerdo a la investigación realizada se fijaron las cantidades apropiadas de reactivos, así como la cantidad de inhibidor, disolvente y catalizador, se probaron los parámetros sugeridos en la literatura. En esta prueba se utilizó como catalizador el LiOH. De acuerdo al principio de Le Châtelier se podrá observar que el reactivo que se dispuso en exceso, en la mayoría de las reacciones fue el acrilato de metilo. Esta prueba permitió tener una idea general de cómo controlar y encontrar los siguientes parámetros de reacción:

- Temperatura del sistema en la reacción.
- Tiempo de reacción.

En la tabla 4.2 se establecieron los datos de las cantidades utilizadas en la **Prueba C-R1**.

Tabla 4.2 Datos de la **Prueba C-R1**, cantidades utilizadas.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.18	1.0	3.0	40-75	1:40

La mezcla de reactivos se puso a calentar y cuando alcanzó los 65 °C, se dejó por 20 minutos a esa misma temperatura (esta etapa se conoce como etapa de deshidratación). Después, se dejó enfriar a aproximadamente 40 °C, y se adicionaron los 3.0 g de CaO y 1.0 g de LiOH.

Se calentó nuevamente la mezcla, se dejó reaccionar por 45 min, el tiempo inicial fue cuando cayó la primera gota de reflujo. Durante todo el experimento se burbujeó aire al sistema. La temperatura no se pudo mantener constante y varió conforme transcurrió la reacción: de 67 °C a 75 °C.

Se tuvo que detener la reacción ya que comenzó a formar un sólido dentro del matraz de reacción, debido a la alta temperatura aplicada.

Esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma de la figura 4.3.

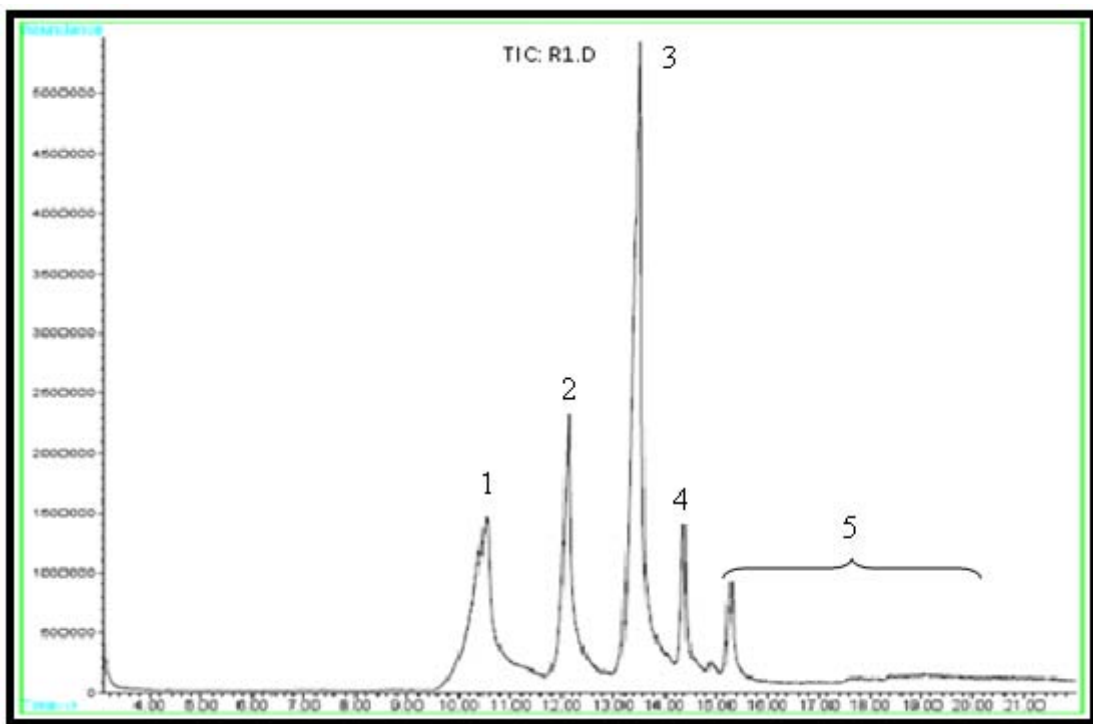


Figura 4.3. Cromatograma del producto obtenido de la **Prueba C-R1**.

**Observaciones:** La figura 4.3, es el cromatograma del producto obtenido como resultado de la reacción del acrilato de metilo y TPG, ésta última sustancia está indicada por el primer pico que aparece a los 10.5 min, en él se puede observar que aún hay TPG sin reaccionar, el pico que aparece a los 12.2 min corresponde al MATRPG, el pico más alto aparece a los 13.5 min y también está presente en el estándar y pertenece al DATRPG, por último el cuarto pico corresponde a DTPG y aparece a los 14.4 min en el cromatograma. La reacción se puede continuar con un aumento de tiempo para permitir que reaccione todo el TPG posible. El cromatograma obtenido de la figura 4.3 se analizó y los resultados obtenidos se anotaron en la tabla 4.3 y se comparan con la muestra estándar.

Para este primer cromatograma es importante notar que el primer pico corresponde al TPG residual de la reacción, que se quedó sin reaccionar. El cual no aparece en la muestra estándar de DATRPG de la figura 4.2. También se pueden observar picos pequeños indicados por el número 5 los cuales corresponden a oligómeros formados debido a la temperatura.

Tabla 4.3: Resultados obtenidos del experimento preliminar de la **Prueba C-R1**.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
1 Primer pico	TPG	0	24.175	75.82
2 Segundo pico	MATRPG	19	11.342	
3 Tercer pico	DATRPG	56	53.215	
4 Cuarto pico	DTPG	19	6.178	
5 Picos pequeños	Oligómeros		3.809	

#### IV.3.1. Prueba C-R3

Se siguió el mismo procedimiento experimental y las mismas cantidades de reactivos que en la prueba preliminar, solo que en este caso la temperatura se logró mantener constante las 2 horas de reacción, más los 20 minutos de la etapa de deshidratación.

- Esta prueba permitió saber la importancia que tiene la temperatura como variable de reacción y su relación con el tiempo.

En la tabla 4.4 se establecieron los datos de las cantidades utilizadas en la **Prueba C-R3**.

Tabla 4.4. Datos de la **Prueba C-R3**, cantidades utilizadas.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.18	1.0	3.0	65	2:20

El producto de DATRPG obtenido por reacción en la **Prueba C-R3**, se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.4.

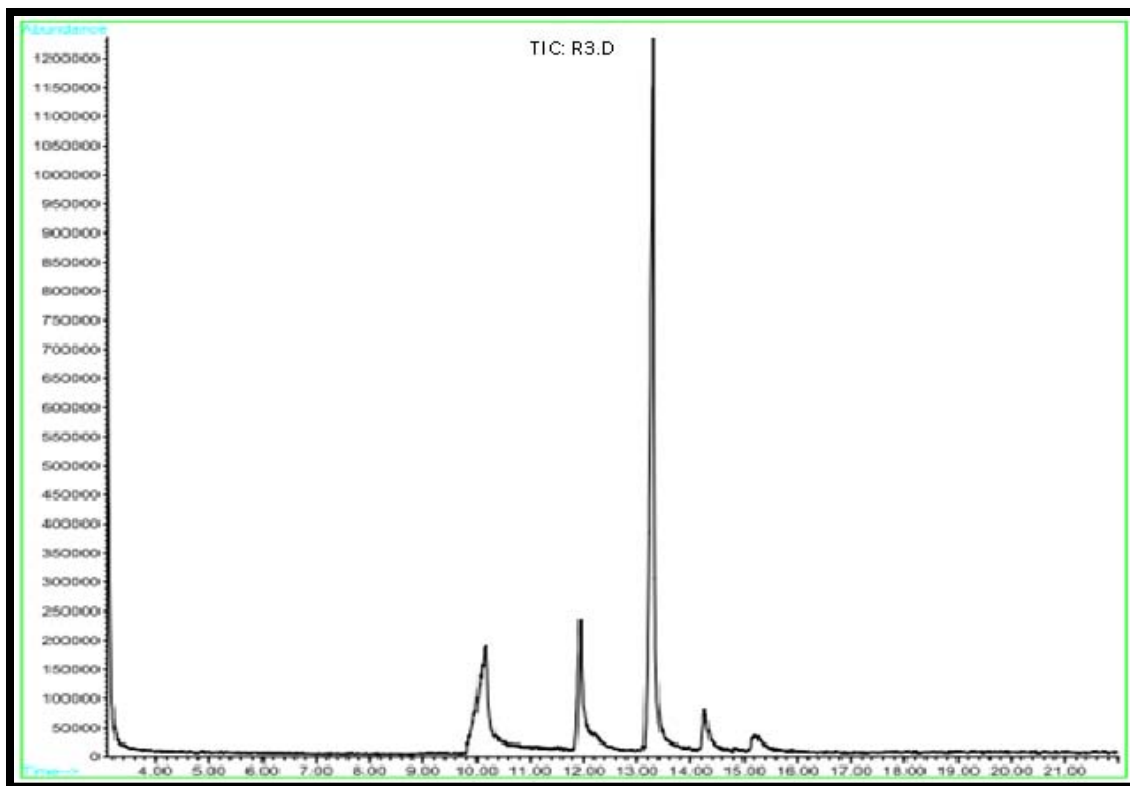


Figura 4.4. Cromatograma del producto obtenido de la **Prueba C-R3**.

**Observaciones:** En el cromatograma de la figura 4.4 se ven 5 picos, en el cual el tercero que es de mayor concentración coincide con el pico de la muestra estándar del DATRPG.

El primer pico corresponde al TPG que quedó sin reaccionar. Es importante observar que la constancia de la temperatura es importante, también el tiempo de reacción, de acuerdo a los resultados obtenidos, en esta prueba se obtuvo una menor conversión de alcohol que en la **Prueba C-R1**.

Esto puede deberse a la temperatura a la cual se mantuvo la reacción, que fue de 65 °C, aun dejándolo por más tiempo que la **Prueba C-R1**. En la tabla 4.5 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.4 de la **Prueba C-R3**.



Tabla 4.5: Resultados obtenidos del experimento preliminar de la **Prueba C-R3**

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	26.674	73.38
Segundo pico	MATRPG	19	9.435	
Tercer pico	DATRPG	56	51.379	
Cuarto pico	DTPG	19	3.6789	
Picos pequeños	Oligómeros		1.768	

### IV.3.2. Prueba C-R5

La metodología que se siguió fue la misma que las dos reacciones previas, lo que se modificó fue la temperatura, con ligeras variaciones en la etapa de deshidratación y de reacción, por lo que se indica en los dos siguientes puntos:

1. Los primeros 20 minutos la temperatura se mantuvo de 65-67 °C (etapa de deshidratación).
2. Las siguientes dos horas la temperatura fue de 67-69 °C (etapa de reacción).

Esta prueba permitió corroborar que la temperatura es un factor importante en la reacción, realizando una observación de las **Pruebas C-R1 y C-R3**, donde la **Prueba C-R1** se realizó en un tiempo corto se pudo constatar de cómo afectó la conversión y en la **Prueba C-R3** a una baja temperatura aunque constante en toda la reacción tampoco la favoreció, esta prueba permitió encontrar los siguientes parámetros preliminares de reacción:

- Temperatura del sistema, (entre 65 °C - 69 °C)
- Tiempo de reacción (aproximadamente 2.25 min)

En la tabla 4.6 se establecieron los datos de las cantidades utilizadas en la **Prueba C-R5**.

Tabla 4.6. Datos de la **Prueba C-R5**, cantidades utilizadas.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.18	1.0	3.0	65-69	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.5.

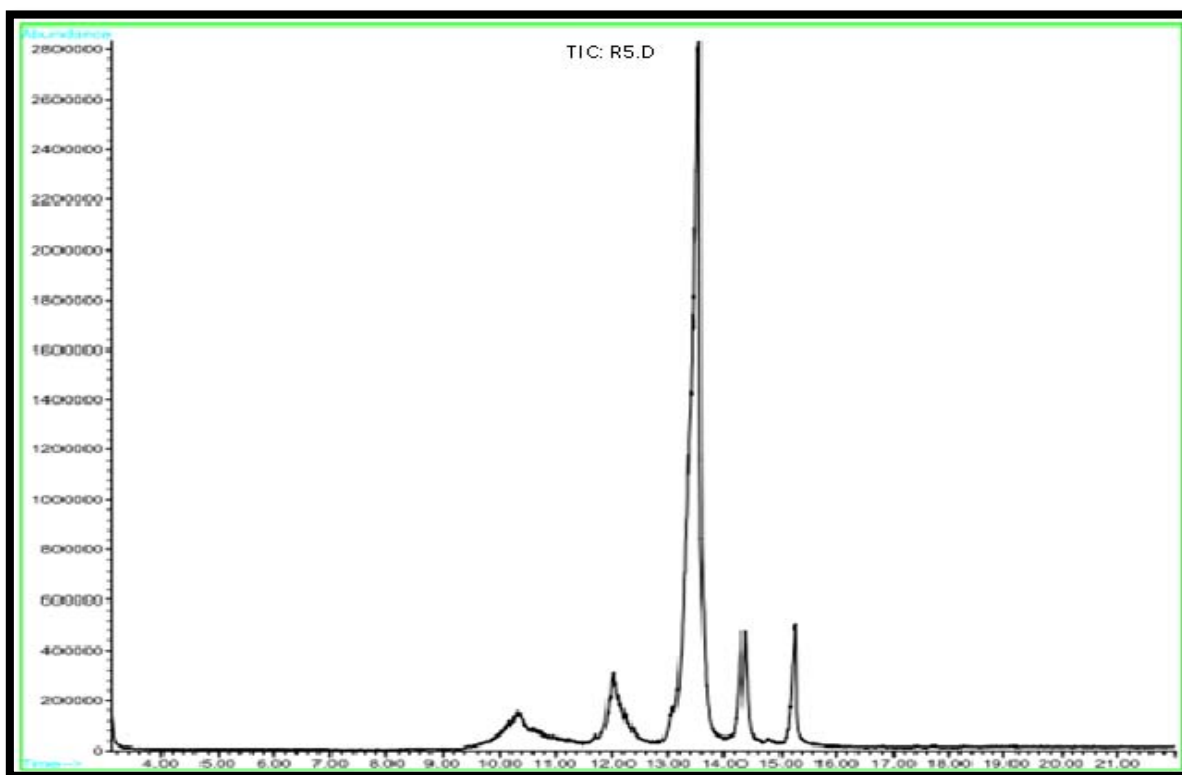


Figura 4.5. Cromatograma del DATRPG obtenido como producto en la **Prueba C-R5**.

**Observaciones:** El cromatograma de la figura 4.5 de esta muestra tiene 5 picos principales, donde el tercero coincide con el DATRPG estándar. El primer pico que corresponde al TPG se encuentra en menor proporción que en la **Prueba C-R1 y Prueba C-R3**, que se llevaron a una temperatura aproximada de 40-75 °C con éstas variaciones para el primero y una temperatura constante de 65 para el segundo.

El resultado de la **Prueba C-R5** indica, que un aumento en la temperatura de reacción, se favorece la reacción ya que los reactivos se consumen más, pero existe el riesgo de polimerizar el DATRPG y el acrilato de metilo ya que son sustancias polimerizables. Por lo que es necesario agregar un poco más de inhibidor para retener la capacidad de polimerización causado por el aumento de temperatura.

En la tabla 4.7 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma 4.5 de la **Prueba C-R5**.

Tabla 4.7. Resultados obtenidos de la **Prueba C-R5**, comparados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	17.230	82.77
Segundo pico	MATRPG	19	11.437	
Tercer pico	DATRPG	56	58.708	
Cuarto pico	DTPG	19	6.076	
Picos pequeños	Oligómeros		5.765	

#### IV.3.3. Prueba C-R6

Para esta prueba se usaron las mismas cantidades de reactivos, que en los experimentos anteriores, pero se realizó un seguimiento de la temperatura en el avance de la reacción, manteniéndolo aproximadamente constante.

Esta prueba permitió establecer el siguiente parámetro preliminar de reacción:

- Tiempo de reacción.

En la tabla 4.8 se establecieron los datos de las cantidades utilizadas en la **Prueba C-R6**.

Tabla 4.8. Datos de la **Prueba C-R6**, cantidades utilizadas.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.18	1.0	3.0	68, ± 0.5 °C	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.6.

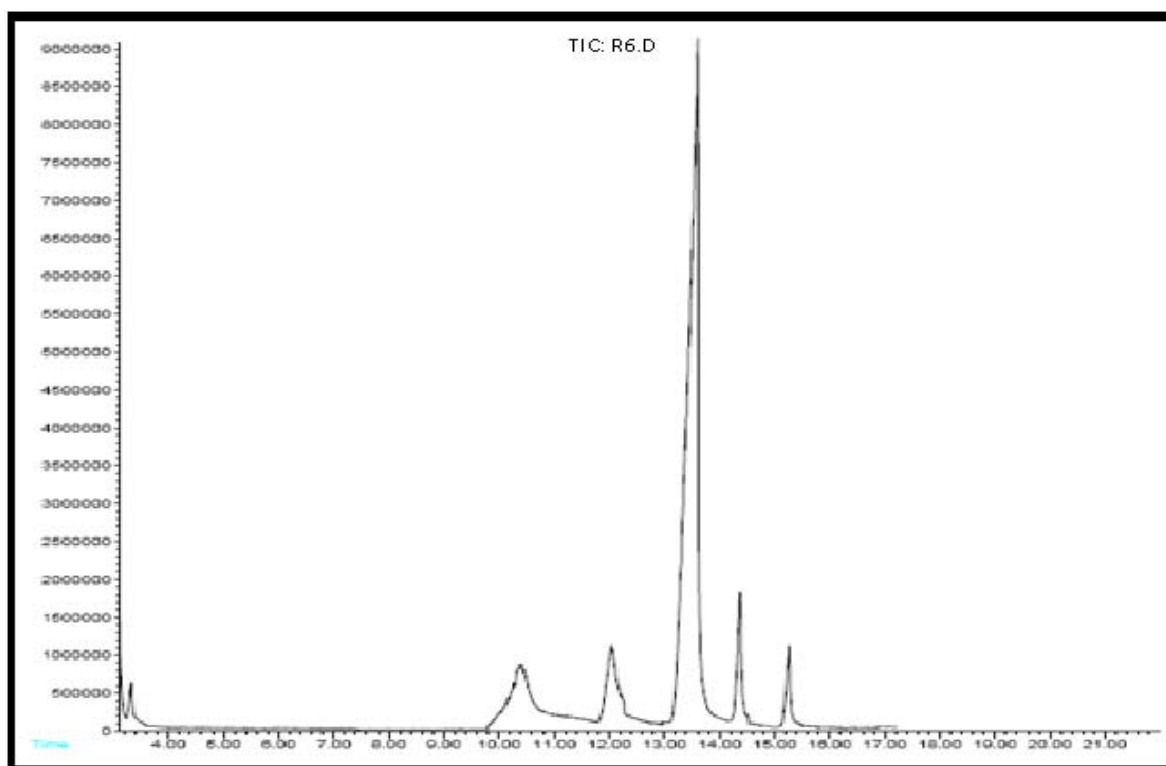


Figura 4.6. Cromatograma del producto obtenido de la **Prueba C-R6**.

**Observaciones:** En esta prueba, uno de los factores determinantes para que se obtuviera una buena conversión (ver tabla 4.9) fue la constancia de la temperatura en el transcurso de la reacción, la temperatura fue la misma para las dos etapas, la de deshidratación y la de reacción. Por lo que no hubo diferencias de temperatura con el transcurso de la reacción, las variaciones fueron mínimas y se pueden considerar despreciables, éste hecho se consideró un acierto para llevar a cabo la reacción.

Por lo que la homogeneidad de la temperatura en el avance de la reacción es bueno ya que se obtuvo hasta el momento la mejor conversión de TPG, aunque la muestra obtenida de esta prueba, fluía menos que las anteriores y con esto se puede afirmar que es la más viscosa obtenida hasta el momento.

En la tabla 4.9 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.6 de la **Prueba C-R6**.

Tabla 4.9: Resultados obtenidos de la **Prueba C-R6**, comparados con la muestra estándar de TRPGDA.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	12.480	87.52
Segundo pico	MATRPG	19	7.345	
Tercer pico	DATRPG	56	68.987	
Cuarto pico	DTPG	19	4.678	
Picos pequeños	Oligómeros		5.567	

#### IV.3.4. Prueba C-R10.

Esta se llevó a cabo con la misma metodología, que las pruebas anteriores y con las mismas condiciones de reacción que la **Prueba C-R6**. Esta prueba permitió confirmar el tiempo de reacción que es de 2.25 horas, este tiempo incluye las dos etapas, la de deshidratación y la de reacción. La temperatura también se mantuvo constante durante la reacción en las dos etapas. Esta prueba permitió conocer el siguiente parámetro de reacción:

- La cantidad de inhibidor favorable para la reacción, que fue de 0.4g de MEHQ.

En la tabla 4.10 se establecieron los datos de las cantidades utilizadas en la **Prueba C-R10**.

Tabla 4.10: Datos de la **Prueba C-R10**, cantidades utilizadas.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	<b>MEHQ</b>	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	<b>(g)</b>	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	<b>0.4</b>	1.0	3.0	68	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.7.

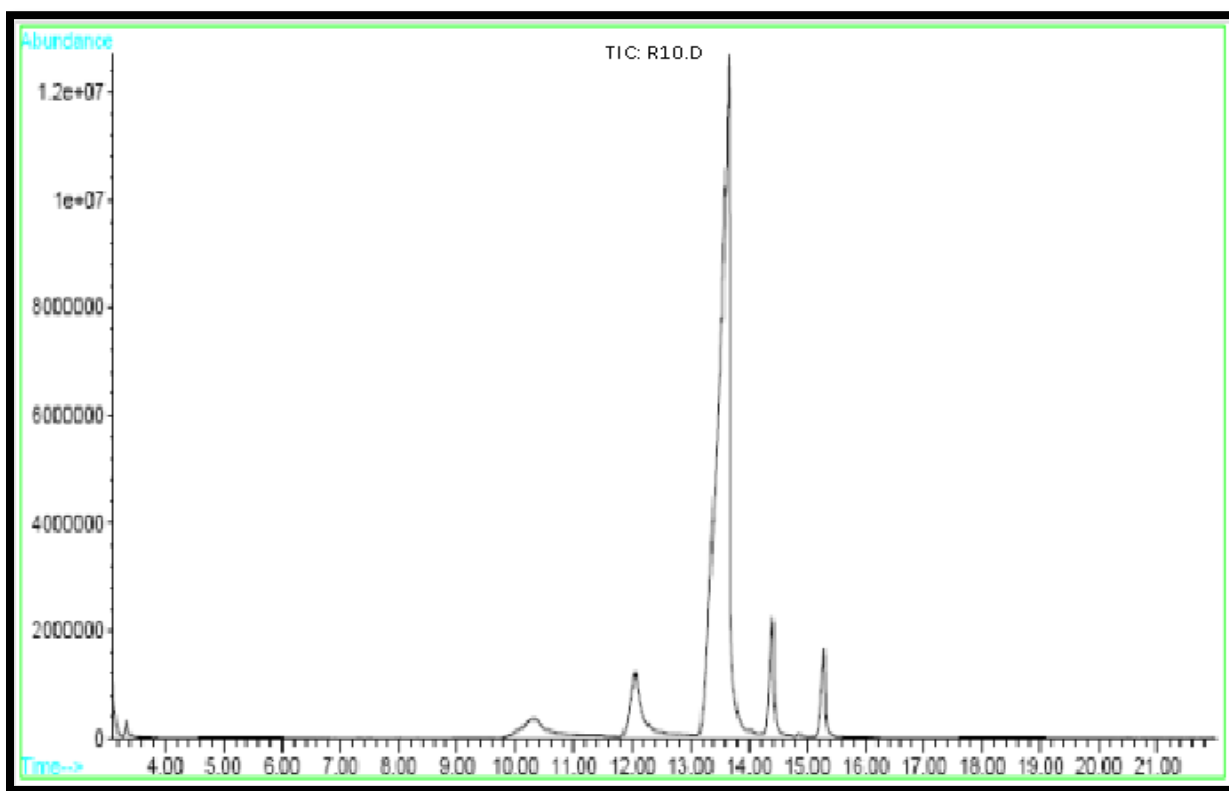


Figura 4.7. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R10**.

**Observaciones:** Esta prueba está basada en la **Prueba C-R6**, al obtener una muestra muy viscosa con esas condiciones de reacción, entonces se sugirió aumentar la cantidad de inhibidor, con el cual se realizó esta prueba. Los resultados obtenidos fueron favorables para la reacción, ya que se logró una mejor conversión, pero se obtuvo una muestra ligeramente viscosa.

En la tabla 4.11 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.7 de la **Prueba C-R10**.

Tabla 4.11: Resultados obtenidos de la **Prueba C-R10**.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	2,061	97.94
Segundo pico	MATRPG	19	7,885	
Tercer pico	DATRPG	56	76,474	
Cuarto pico	DTPG	19	6,041	
Picos pequeños	Oligómeros	6	3,768	

#### IV.4. ESTUDIO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR DE LiOH

Tomando las bases de reacción de la **Prueba C-R10**, se siguieron realizando más pruebas que consistió en la ejecución de 7 experimentos para encontrar la cantidad óptima de catalizador de LiOH. Estas pruebas permitieron establecer de manera definitiva las siguientes condiciones de reacción:

- Cantidad de reactivos
- Cantidad de inhibidor
- Cantidad óptima de catalizador
- Cantidad de disolvente
- Tiempo de reacción

Y en especial conocer el siguiente parámetro de reacción, para todas las reacciones futuras:

- Temperatura de reacción, que es de 66 °C.

Estas pruebas también permitieron conocer y observar el comportamiento del grado de conversión de alcohol en cada uno de los cambios en la cantidad del catalizador, bajo las mismas condiciones de reacción.

#### IV.4.1. Prueba C-R33

En la tabla 4.12 se establecieron los datos de las cantidades de los reactivos y la cantidad de catalizador empleado. En esta tabla se puede notar que para esta prueba el único factor que se cambió fue la temperatura.

Tabla 4.12. Datos de la **Prueba C-R33**, cantidades utilizadas, cambio de la temperatura.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	1.0	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.8.

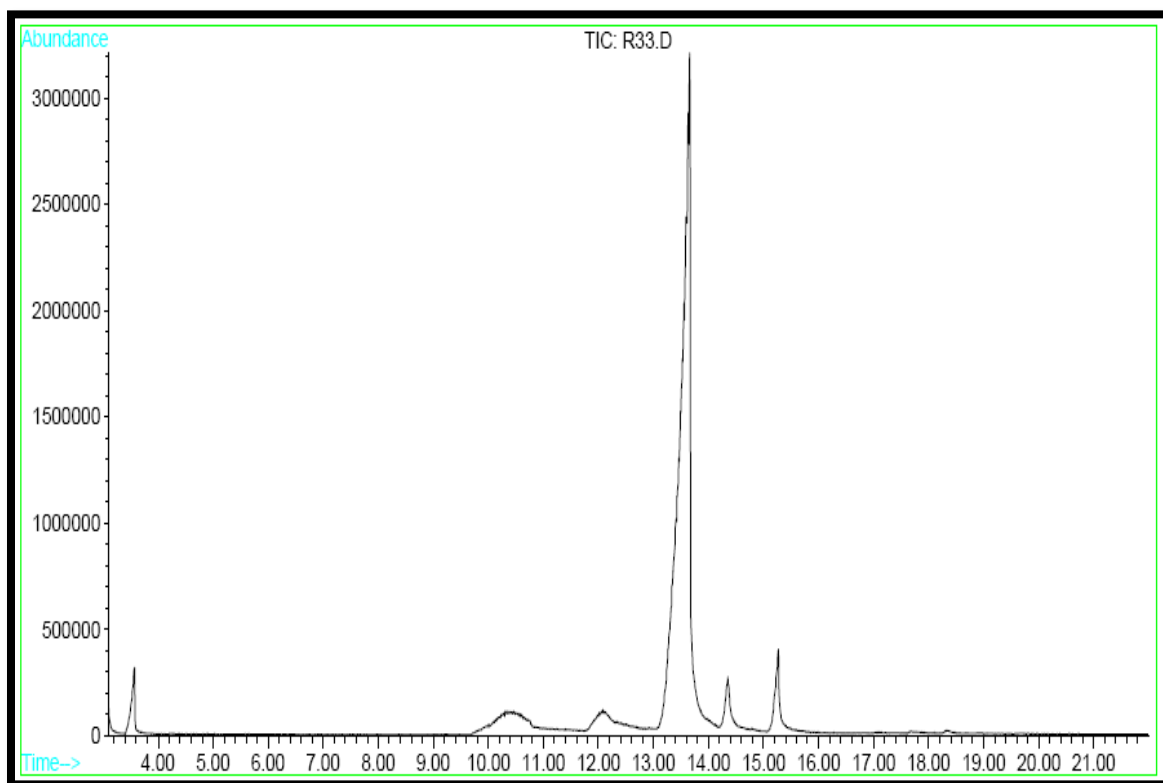


Figura 4.8. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R33**.



**Observaciones:** Si bien la temperatura de reacción es uno de los factores importantes para que se consuman los reactivos, los resultados obtenidos que se muestran en la tabla 4.13 de la **Prueba C-R33**, el residuo de alcohol obtenido en la muestra es del 7.391 %, éste valor es mayor al obtenido en la **Prueba C-R10** que se efectuó a 68 °C y que fue mejor al obtenerse un 2.061% de residuo de alcohol, en cambio los resultados obtenidos en esta prueba son mejores que las realizadas antes de la **Prueba C-R10**, por lo que las medidas tomadas son buenas.

En la tabla 4.13 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.8 de la **Prueba C-R33**.

Tabla 4.13. Resultados obtenidos de la **Prueba C-R33**, cotejados con la muestra estándar de TRPGDA.

Picos	Sustancia	TRPGDA Estándar (%)	TRPGDA Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	7,391	92.609
Segundo pico	MATRPG	19	5,132	
Tercer pico	DATRPG	56	75,808	
Cuarto pico	DTPG	19	4,016	
Picos pequeños	Oligómeros		4,0161	
			1,654	

#### IV.4.2 Prueba C-R13

Hasta el experimento de la **Prueba C-R33**, las pruebas se habían enfocado a encontrar la temperatura del sistema y confirmar el tiempo de reacción, y a establecidas las condiciones de reacción hasta ahora encontradas, la **Prueba C-R13** consistió en el cambio en la cantidad de catalizar, puesto que el objetivo es encontrar la cantidad óptima en esta serie de experimentos, para lograr una mayor conversión.

Bajo la hipótesis de que el efecto del catalizador ayuda a mejorar la rapidez de reacción y por lo tanto a generar más producto y al final de la reacción obtener una mejor conversión esta prueba consistió en aumentar la cantidad de LiOH.

Esta prueba se realizó con una cantidad de 2.0 g de LiOH, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R33**. Los datos se muestran en la tabla 4.14.

Tabla 4.14: Datos de la **Prueba C-R13**, cantidades utilizadas, cambio en la cantidad de catalizador.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	<b>Catalizador</b>	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	<b>LiOH</b>	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	<b>(g)</b>	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	<b>2.0</b>	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.9.

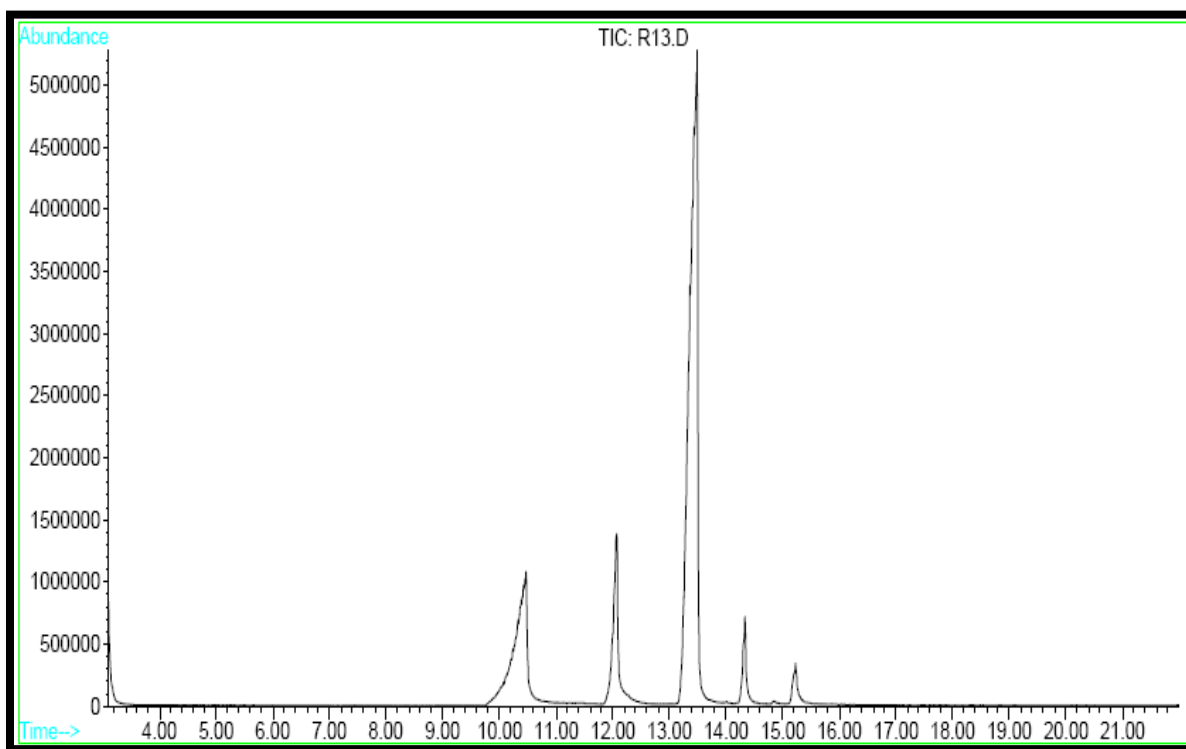


Figura 4.9. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R13**.

**Observaciones:** Se puede observar que el resultado obtenido para este cambio en la cantidad de catalizador bajo las mismas condiciones, la cantidad de alcohol presente al final de la reacción aumentó, como se puede ver en la tabla 4.15.

En la tabla 4.15 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.9 de la **Prueba C-R13**.

Tabla 4.15. Resultados obtenidos de la **Prueba C-R13**, cotejados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	11,039	88.961
Segundo pico	MATRPG	19	10,611	
Tercer pico	DATRPG	56	63,611	
Cuarto pico	DTPG	19	3,570	
Picos pequeños	Oligómeros		2,196	

#### IV.4.3. Prueba R27

Esta prueba se realizó con una cantidad de 2.5 g de LiOH, con las mismas condiciones utilizadas que en la Prueba C-R13. Los datos se muestran en la tabla 4.16.

Tabla 4.16. Datos de la **Prueba C-R27**, cantidades utilizadas, cambio en la cantidad de catalizador.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	2.5	3.0	66	2:25

La muestra de DARPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.10.

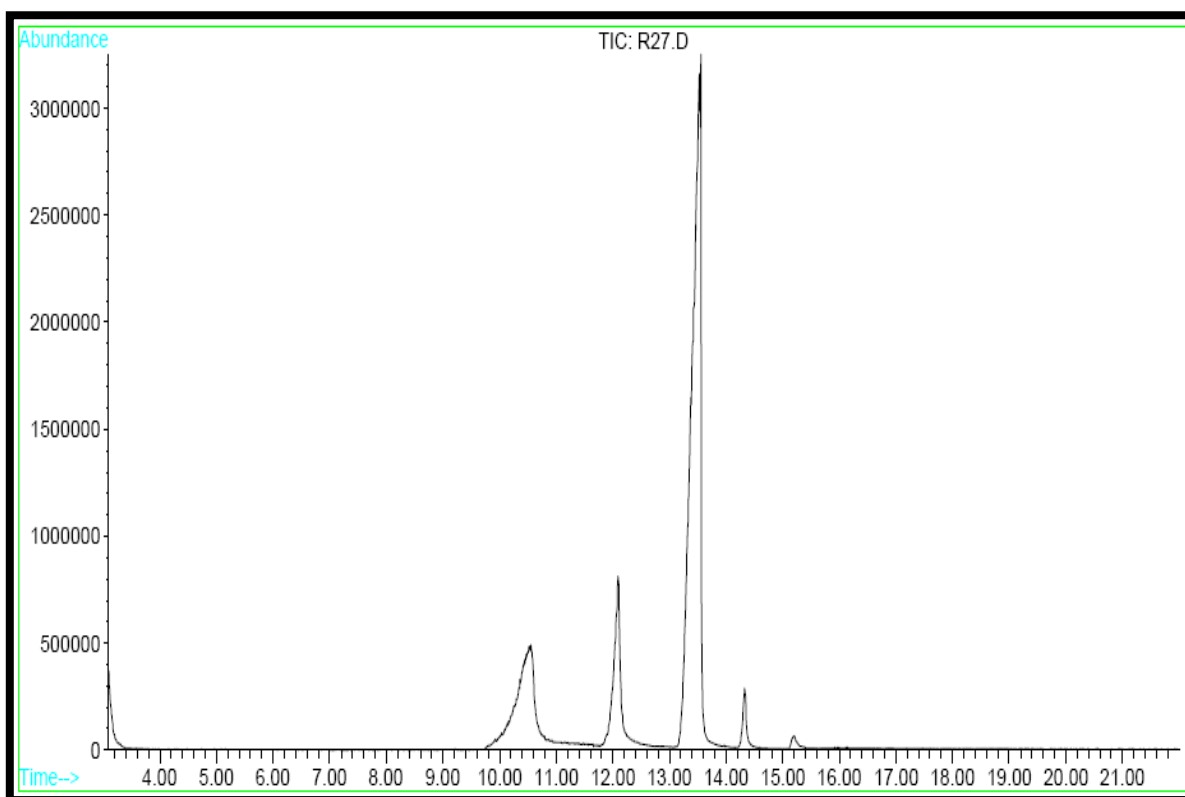


Figura 4.10. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R27**.

**Observaciones:** Se volvió a realizar otro aumento de cantidad de catalizador y el resultado muestra un aumento en la cantidad de alcohol residual al final de la reacción, como se puede observar la muestra en la tabla 4.17.

En la tabla 4.17 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.10 de la **Prueba C-R27**.

Tabla 4.17: Resultados obtenidos de la **Prueba C-R27**, cotejados con la muestra estándar de TRPGDA.

Picos	Sustancia	TRPGDA Estándar (%)	TRPGDA Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	17,535	82.47
Segundo pico	MATRPG	19	11,506	
Tercer pico	DATRPG	56	68,663	
Cuarto pico	DTPG	19	2,295	
Picos pequeños	Oligómeros		0,385	

#### IV.4.4. Prueba C-R28

Esta prueba se realizó con una cantidad de 3.0 g de LiOH, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R27**. Los datos se muestran en la tabla 4.18.

Tabla 4.18. Datos de la **Prueba C-R28**, cantidades utilizadas, cambio en la cantidad de catalizador.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	3.0	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.11.

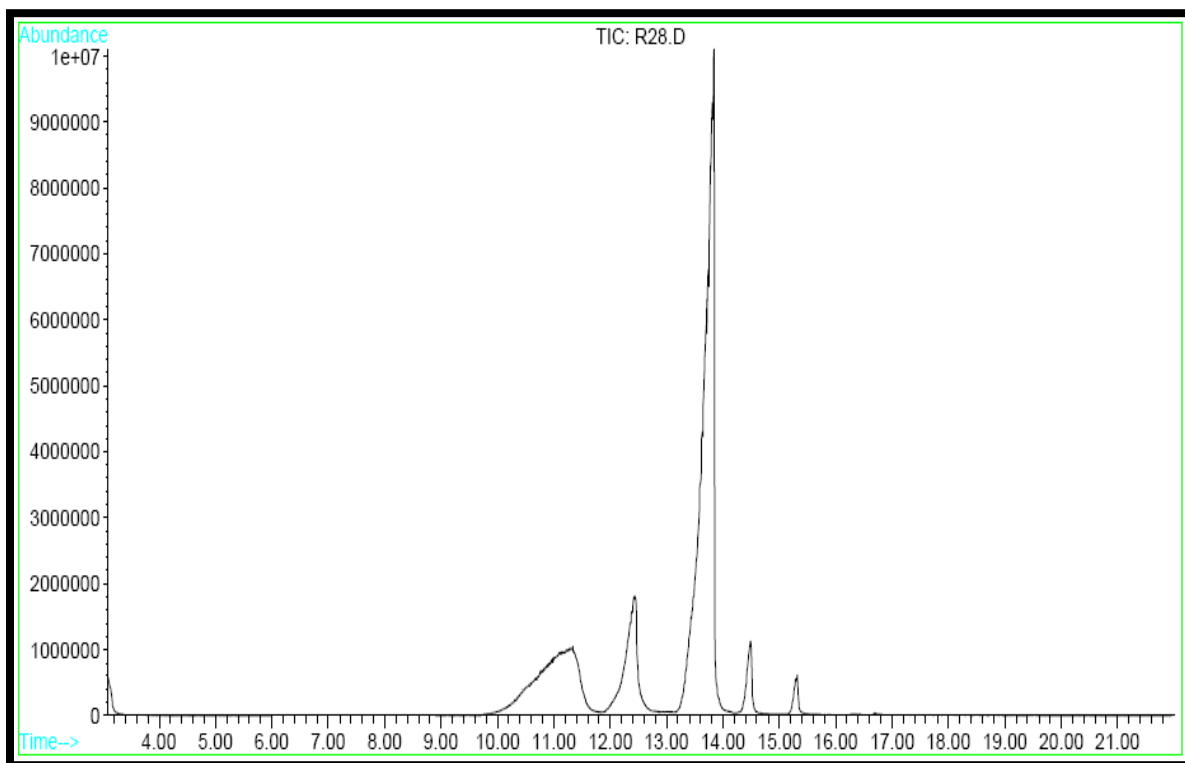


Figura 4.11. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R28**.

**Observaciones:** Para observar si la tendencia al aumento en el residuo de alcohol aumenta con la cantidad de catalizador, esta prueba permitió confirmar esa tendencia y el resultado se puede observar en la tabla 4.19, donde la cantidad de alcohol presente en la reacción final es mayor que en las pruebas anteriores.

En la tabla 4.19 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.11 de la **Prueba C-R28**.

Tabla 4.19: Resultados obtenidos de la **Prueba C-R28**, cotejados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	22,961	77.04
Segundo pico	MATRPG	19	11,920	
Tercer pico	DATRPG	56	60,008	
Cuarto pico	DTPG	19	3,106	
Picos pequeños	Oligómeros		1,466	

#### IV.4.5. Prueba C-R25

Esta prueba se realizó con una cantidad de 3.5 g de LiOH, con las mismas condiciones utilizadas que en la Prueba C-R27. Los datos se muestran en la tabla 4.20.

Tabla 4.20: Datos de la **Prueba C-R25**, cantidades utilizadas, cambio en la cantidad de catalizador.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	<b>LiOH</b>	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	<b>(g)</b>	(g)	<b>(°C)</b>	(h)
30	60	30	0.4	<b>3.5</b>	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.12.

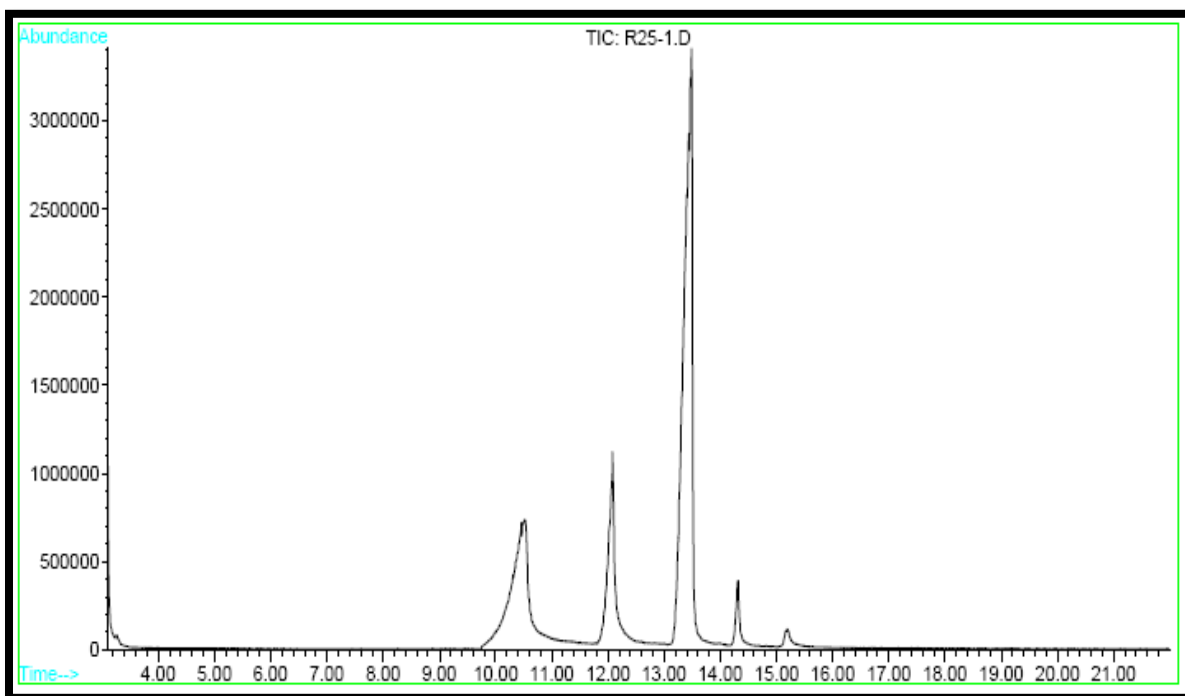


Figura 4.12. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R25**.

**Observaciones:** Desde que se aumentó la cantidad de catalizador a partir de la **Prueba C-R13** en adelante, la tendencia que se ha observado es que en cada aumento en la cantidad de catalizador la cantidad de alcohol residual al final de cada reacción, había ido aumentando, como se puede observar en la tabla 4.21 para esta prueba. Pero también se observó que la producción de oligómeros había disminuido con el aumento en la cantidad de catalizador. En la tabla 4.21 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.12 de la Prueba C-R25.

Tabla 4.21: Resultados obtenidos de la **Prueba C-R25**, cotejados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	24,154	75.85
Segundo pico	MATRPG	19	14,313	
Tercer pico	DATRPG	56	58,788	
Cuarto pico	DTPG	19	2,739	
Picos pequeños	Oligómeros		1,374	

#### IV.4.6. Prueba C-R44

Como consecuencia de los resultados obtenidos de las pruebas anteriores que consistieron en aumentar la cantidad de catalizador y que se obtuvieron altas concentraciones de alcohol al final de cada reacción y por lo tanto bajas conversiones, que se realizaron a partir del experimento base **Prueba C-R33**, que fue realizado con 1g de LiOH.

Para las dos pruebas siguientes, consistieron en observar los resultados de las reacciones con cantidades menores a 1g del mismo catalizador.

Esta prueba se realizó con una cantidad de 0.6 g de LiOH, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R25**. Los datos se muestran en la tabla 4.22.

Tabla 4.22: Datos de la **Prueba C-R44**, cantidades utilizadas, cambio en la cantidad de catalizador.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	<b>Catalizador</b>	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	<b>LiOH</b>	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	<b>(g)</b>	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	<b>0.6</b>	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.13.



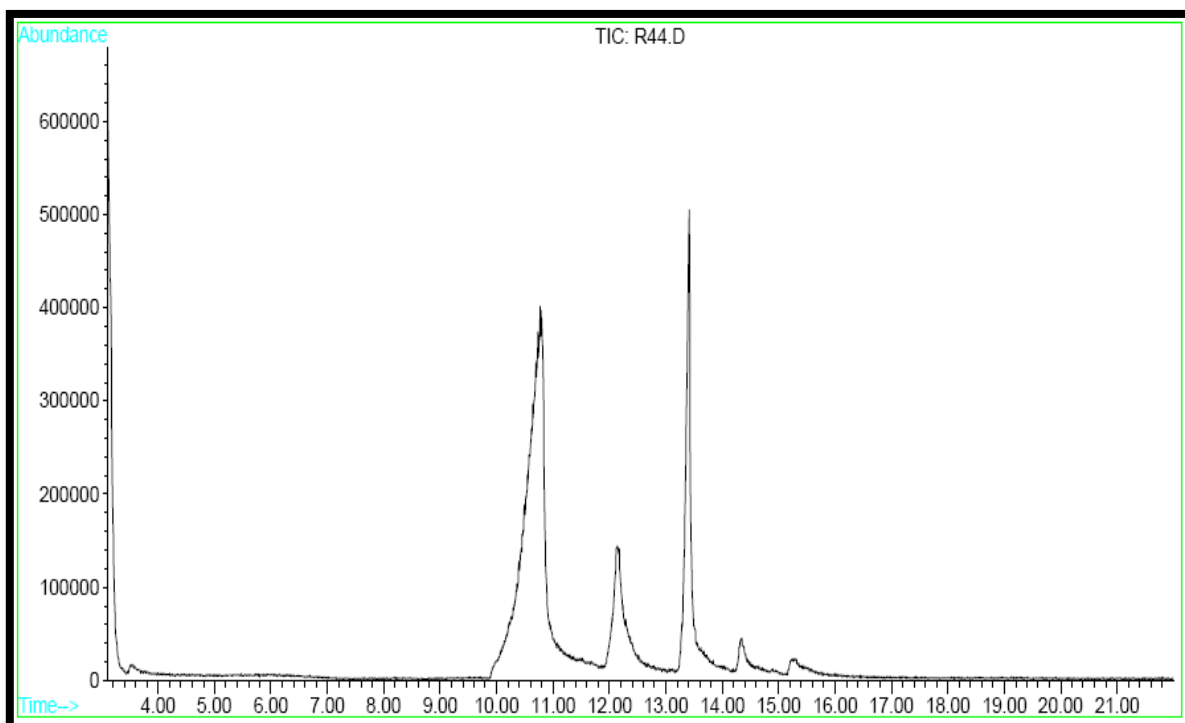


Figura 4.13. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R44**.

**Observaciones:** Los resultados obtenidos para esta prueba, muestra que la cantidad empleada de catalizador es deficiente ya que la conversión obtenida es muy baja, este resultado se presenta en la tabla 32.0.

En la tabla 4.23 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.13 de la **Prueba C-R44**.

Tabla 4.23: Resultados obtenidos de la **Prueba C-R44**, cotejados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	61,342	38.66
Segundo pico	MATRPG	19	12,645	
Tercer pico	DATRPG	56	21,742	
Cuarto pico	DTPG	19	0,345	
Picos pequeños	Oligómeros		1,674	

#### IV.4.7. Prueba C-R43

Esta prueba se realizó con una cantidad de 0.5 g de LiOH, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R44**. Los datos se muestran en la tabla 4.24.

Tabla 4.24: Datos de la **Prueba C-R43**, cantidades utilizadas, cambio en la cantidad de catalizador.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	0.5	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.14.

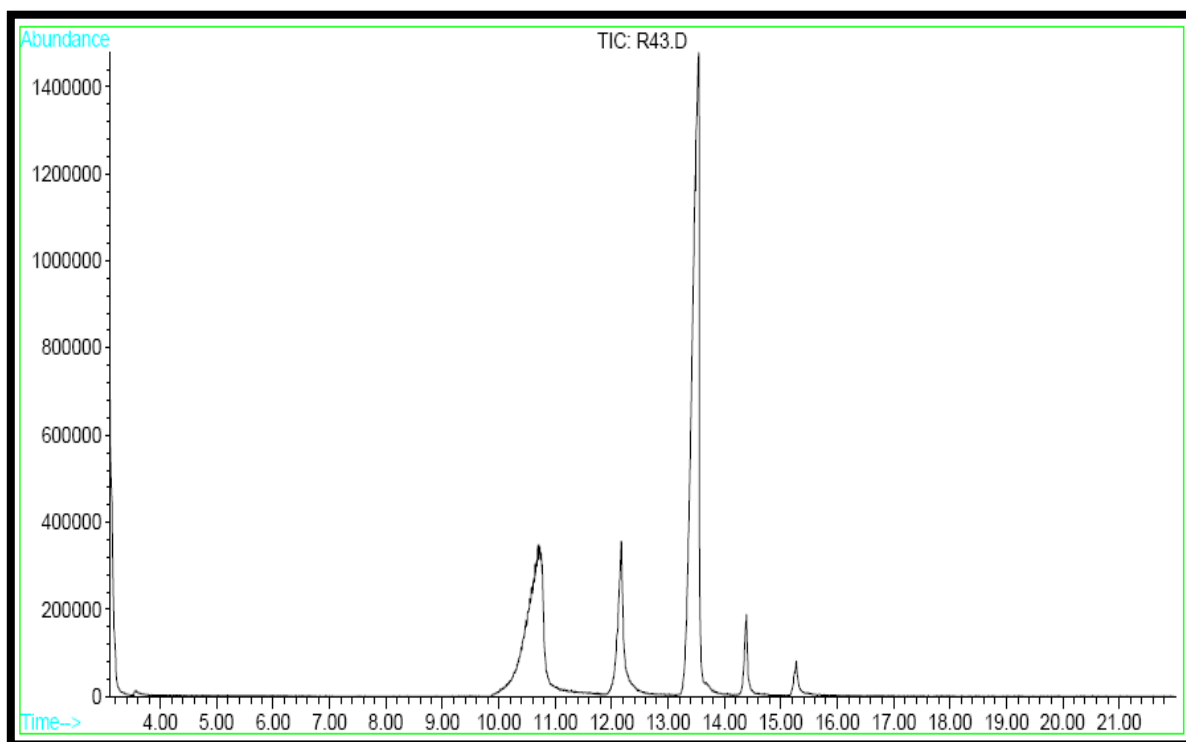


Figura 4.14. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R43**.

**Observaciones:** Los resultados obtenidos para esta prueba tampoco son buenos, y a que la cantidad de alcohol obtenido al final de la reacción es de alrededor del 30%, ver la tabla 4.25.

De acuerdo a los resultados obtenidos de las **Pruebas C-R44 y C-R43**, indican la deficiencia en la cantidad de catalizador utilizado porque arrojan conversiones bajas respecto al experimento base que es la **Prueba C-R33** con una conversión de 92.609.

En la tabla 4.25 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.14 de la **Prueba C-R43**.

**Tabla 4.25:** Resultados obtenidos de la **Prueba C-R43**, cotejados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	27,812	72.19
Segundo pico	MATRPG	19	9,989	
Tercer pico	DATRPG	56	56,215	
Cuarto pico	DTPG	19	3,400	
Picos pequeños	Oligómeros		1,521	

#### IV.4.8. Prueba C-R18

Esta prueba se realizó con un alto burbujeo de aire, la adición de aire es importante al sistema, por lo que el contenido en humedad así como de oxígeno deben de tener algún efecto en la conversión de la reacción por lo que se decidió hacer una prueba y suministrar la mayor cantidad de aire posible. Esta prueba se realizó con una cantidad de 1.0 g de LiOH, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R33**. Los datos se muestran en la tabla 4.26.

**Tabla 4.26:** Datos de la **Prueba C-R18**, cantidades utilizadas, cambio en la cantidad de catalizador.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	1.0	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.15.

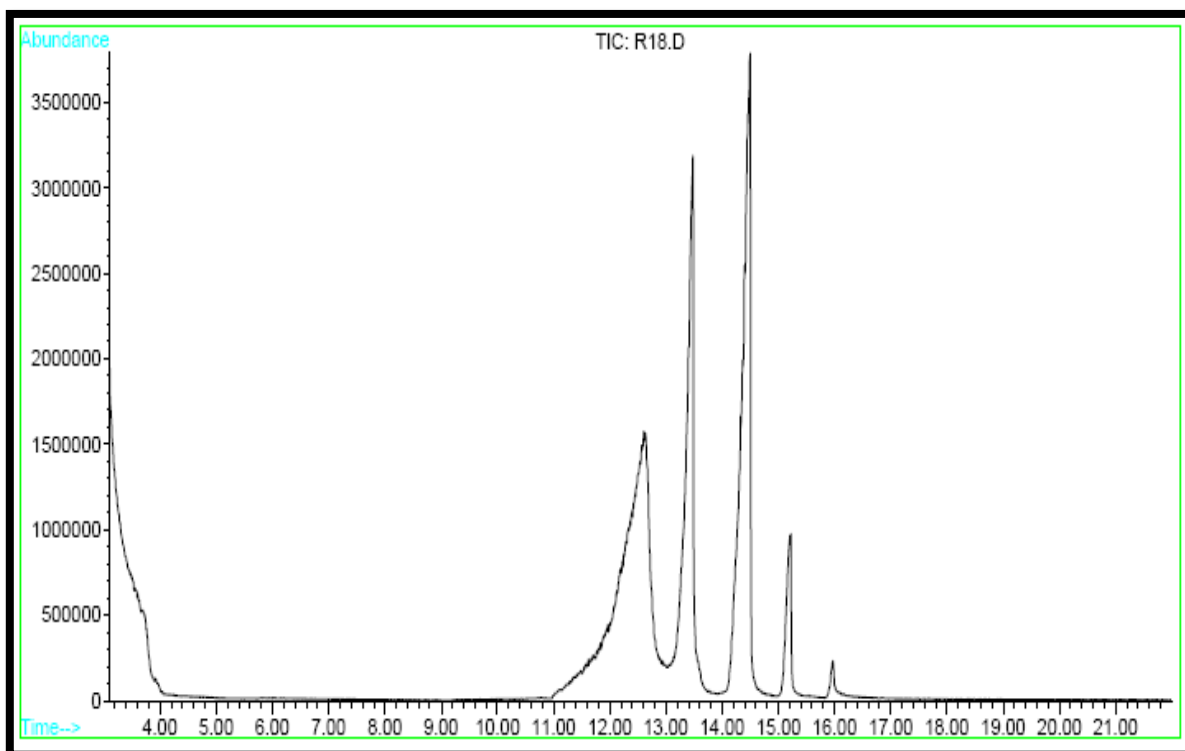


Figura 4.15. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R18**.

**Observaciones:** Manteniendo las mismas condiciones de la **Prueba C-R33**, se puede observar el efecto del aire que produce sobre la reacción, que en este caso los resultados obtenidos arrojan una muy baja conversión, que se reporta en la tabla 4.27, por lo que el suministro de aire abundante no es favorable para la reacción. En la tabla 4.27 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.15 de la **Prueba C-R18**.

Tabla 4.27. Resultados obtenidos de la **Prueba C-R18**, cotejados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	46,680	53.32
Segundo pico	MATRPG	19	13,189	
Tercer pico	DATRPG	56	37,441	
Cuarto pico	DTPG	19	2,691	
Picos pequeños	Oligómeros			

#### IV.4.9. Prueba C-R22

La **Prueba C-R22** consistió en agregar los catalizadores en la etapa de la deshidratación y no en la de reacción y observar su efecto. Esta prueba se realizó con una cantidad de 0.6 g de LiOH, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R33**. Los datos se muestran en la tabla 4.28.

Tabla 4.28. Datos de la **Prueba C-R22**, cantidades utilizadas, cambio en la cantidad de catalizador.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	1.0	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.16.

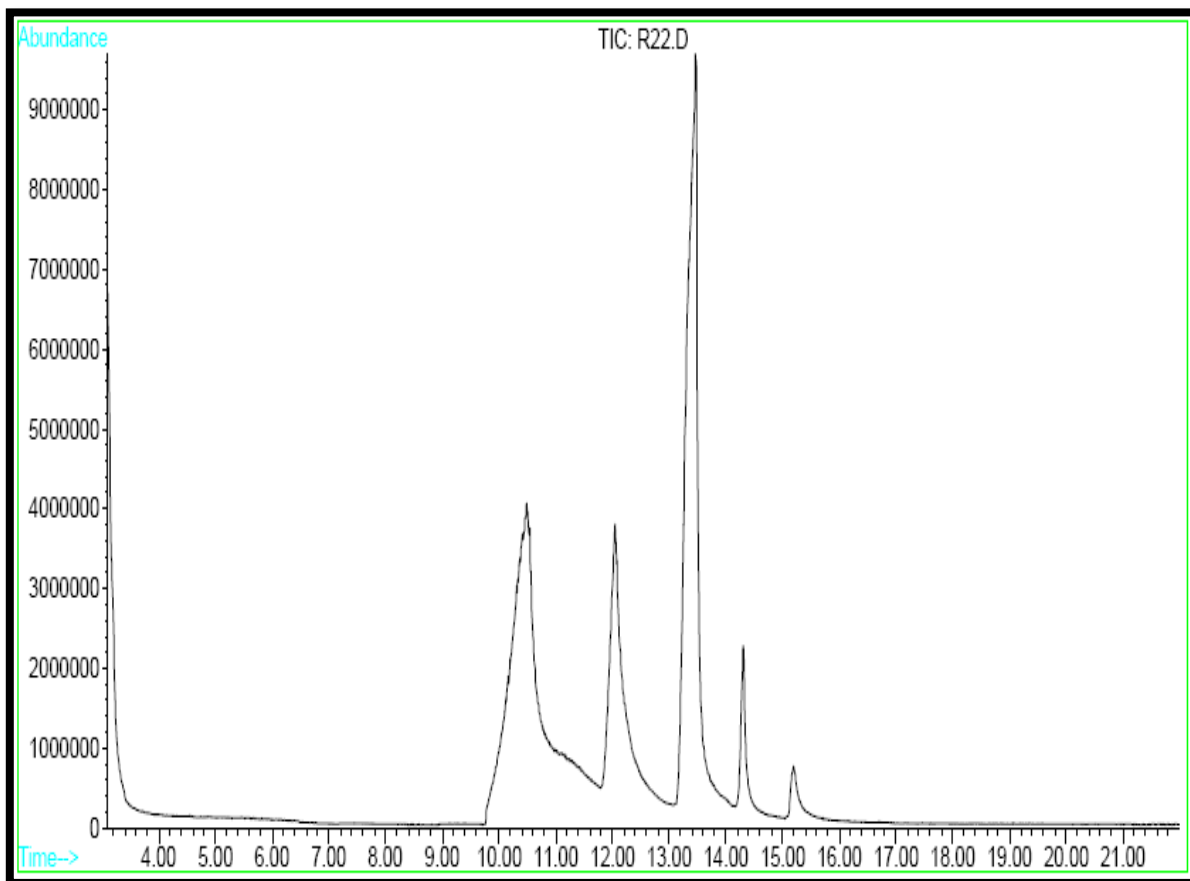


Figura 4.16. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la Prueba C-R22.

**Observaciones:** Como se pueden observar los experimentos; la **Prueba C-R33** y la **Prueba C-R22** son similares, solo que en esta prueba los catalizadores se agregaron en la etapa de la deshidratación, en otras palabras todas las sustancias se agregaron al inicio de la reacción y la diferencia que se encontró es que no se obtiene la misma conversión ni tampoco un aproximado, como se puede ver en la tabla 4.29. Por lo que la etapa de la deshidratación en la reacción es importante realizarla para obtener buenos resultados.

En la tabla 4.29 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.16 de la **Prueba C-R22**.

**Tabla 4.29:** Resultados obtenidos de la **Prueba C-R22**, cotejados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	TRPGDA Estándar (%)	TRPGDA Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	16,897	83.10
Segundo pico	MATRPG	19	9,989	
Tercer pico	DATRPG	56	56,215	
Cuarto pico	DTPG	19	5,341	
Picos pequeños	Oligómeros		5,27	

#### IV.5. ESTUDIO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR DE LiCl

Al observar los resultados obtenidos en las pruebas realizadas con el catalizador de LiOH, se puede afirmar que son buenos, como el objetivo del presente trabajo es encontrar las mejores condiciones de reacción, se optó por probar como catalizador el LiCl, en el cual el ion  $\text{Cl}^-$  es mejor sustituyente nucleofílico, debido a que es más pequeño y sufre menos impedimento estérico que el ion  $\text{OH}^-$  del catalizador LiOH, que es más grande. El LiCl es más activo debido a sus características estereoquímicas que el LiOH.

Tomando las bases de reacción de la **Prueba C-R33**, se siguieron realizando más pruebas experimentales que consistieron en la realización de 7 pruebas, para encontrar la cantidad óptima de catalizador de LiCl.

Esta prueba consistió en el cambio de catalizador, en vez de utilizar un gramo de LiOH se utilizó un gramo de LiCl, bajo las mismas condiciones de reacción. Estas pruebas permitieron conocer la cantidad óptima del catalizador de LiCl para obtener una mejor conversión:

- Que fue de 0.5 g de LiCl

Estas pruebas también permitieron conocer y observar el comportamiento del grado de conversión de alcohol en cada uno de los cambios con la cantidad del catalizador, bajo las mismas condiciones de reacción.

#### IV.5.1. Prueba C-R29

Esta prueba se realizó con una cantidad de 1.0 g de LiCl, con las mismas condiciones utilizadas que en la Prueba C-R33. Los datos se muestran en la tabla 4.30

Tabla 4.30: Datos de la **Prueba C-R29**, cantidades utilizadas, cambio del tipo de catalizador.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	<b>Catalizador</b>	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	<b>LiCl</b>	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	<b>(g)</b>	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	<b>1.0</b>	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.17.

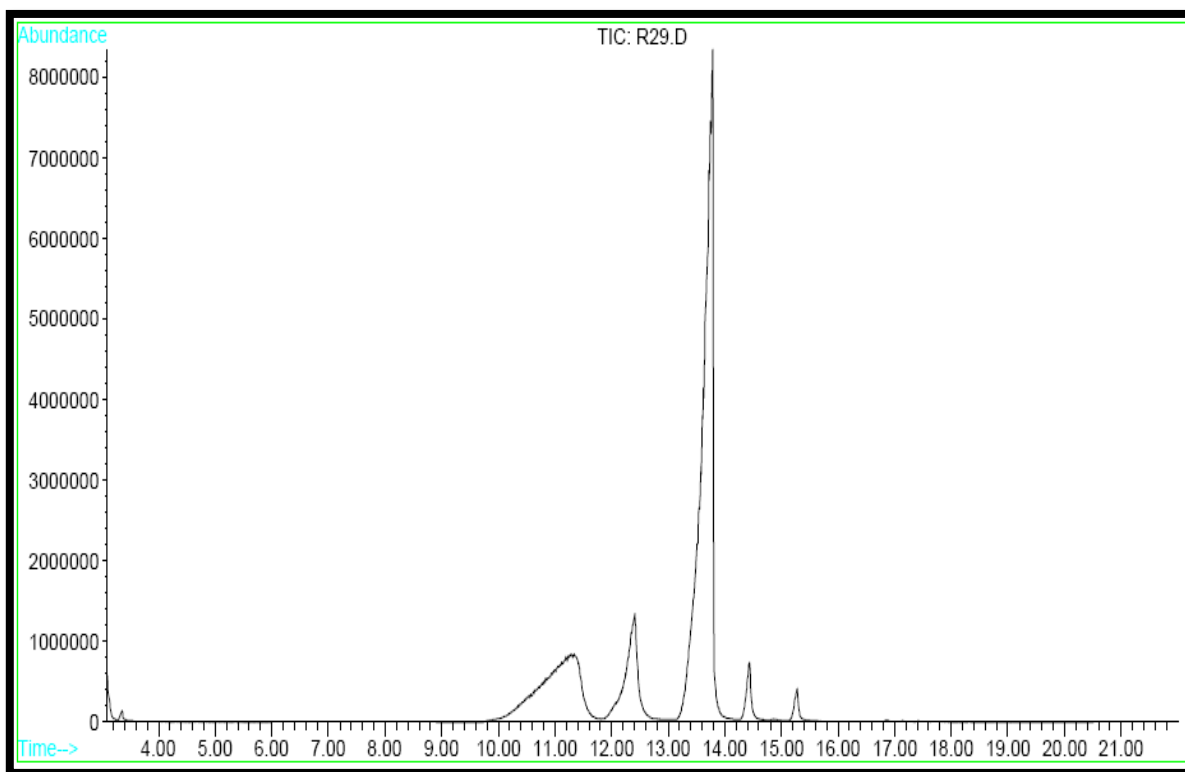


Figura 4.17. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R29**, empleando como catalizador LiCl.

**Observaciones:** Bajo las mismas condiciones de reacción, con la misma cantidad de catalizador de LiCl que en el experimento de la **Prueba C-R33**, que se utilizó LiOH, la conversión obtenida con LiCl es menor y la cantidad de alcohol remanente al final de la reacción es alta. Este resultado se puede ver en la tabla 4.31. En la tabla 4.31 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.17 de la **Prueba C-R29**.

Tabla 4.31: Resultados obtenidos de la **Prueba C-R29**, cotejados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	20,241	79.76
Segundo pico	MATRPG	19	11,338	
Tercer pico	DATRPG	56	62,727	
Cuarto pico	DTPG	19	2,411	
Picos pequeños	Oligómeros		2,421	
			1,232	



#### IV.5.2. Prueba C-R35

Bajo la hipótesis de que el efecto del catalizador ayuda a mejorar la rapidez de reacción y por lo tanto a generar más producto y al final de la reacción obtener una mejor conversión esta prueba consistió en aumentar la cantidad de LiCl. Los datos se muestran en la tabla 4.32 Solo se modificó la cantidad de catalizador.

Tabla 4.32. Datos de la **Prueba C-R35**, cantidades utilizadas, cambio del tipo de catalizador.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	<b>Catalizador</b>	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	<b>LiCl</b>	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	<b>(g)</b>	(g)	<b>(°C)</b>	(h)
30	60	30	0.4	<b>2.0</b>	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.18.

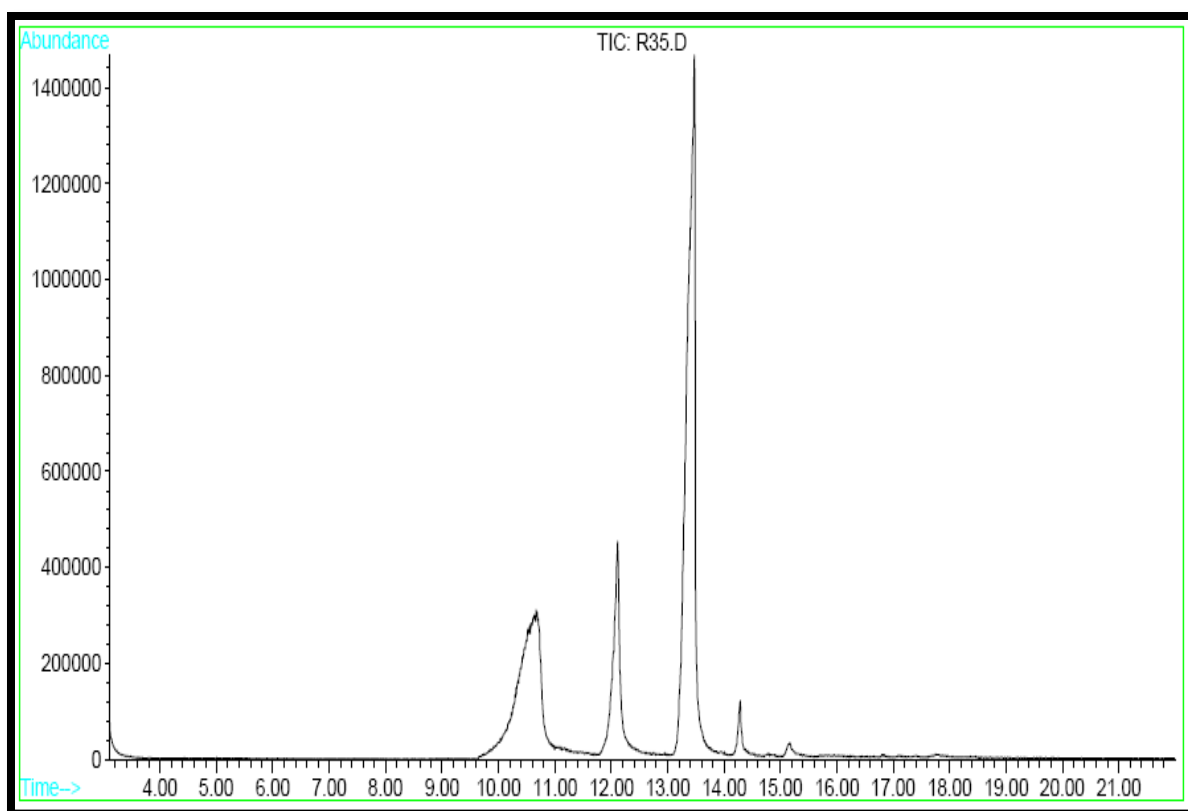


Figura 4.18. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R35**.

**Observaciones:** Las pruebas realizadas con el catalizador de LiOH marcaron una tendencia donde en cada aumento en la cantidad de catalizador aumentaba la cantidad de alcohol residual al final de la reacción, esta misma tendencia se observa para el LiCl como catalizador.

En la tabla 4.33 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.18 de la **Prueba C-R35**.

Tabla 4.33. Resultados obtenidos de la **Prueba C-R35**, cotejados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	31,742	68.26
Segundo pico	MATRPG	19	13,736	
Tercer pico	DATRPG	56	51,642	
Cuarto pico	DTPG	19	2,108	
Picos pequeños	Oligómeros		0,771	
			0,005	

#### IV.5.3. Prueba C-R37

Tomando como referencia el experimento base que es la **Prueba C-R33** y debido al resultado obtenido en la **Prueba C-R35**, el cual arroja una baja conversión con un aumento en la cantidad de catalizador, esta prueba consistió en disminuir la cantidad de catalizador y observar su efecto en la conversión al final de la reacción. Esta prueba se realizó con una cantidad de 0.75 g de LiCl, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R35**. Los datos se muestran en la tabla 4.34.

Tabla 4.34. Datos de la **Prueba C-R37**, cantidades utilizadas, cambio del tipo de catalizador.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiCl	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	0.75	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.19.

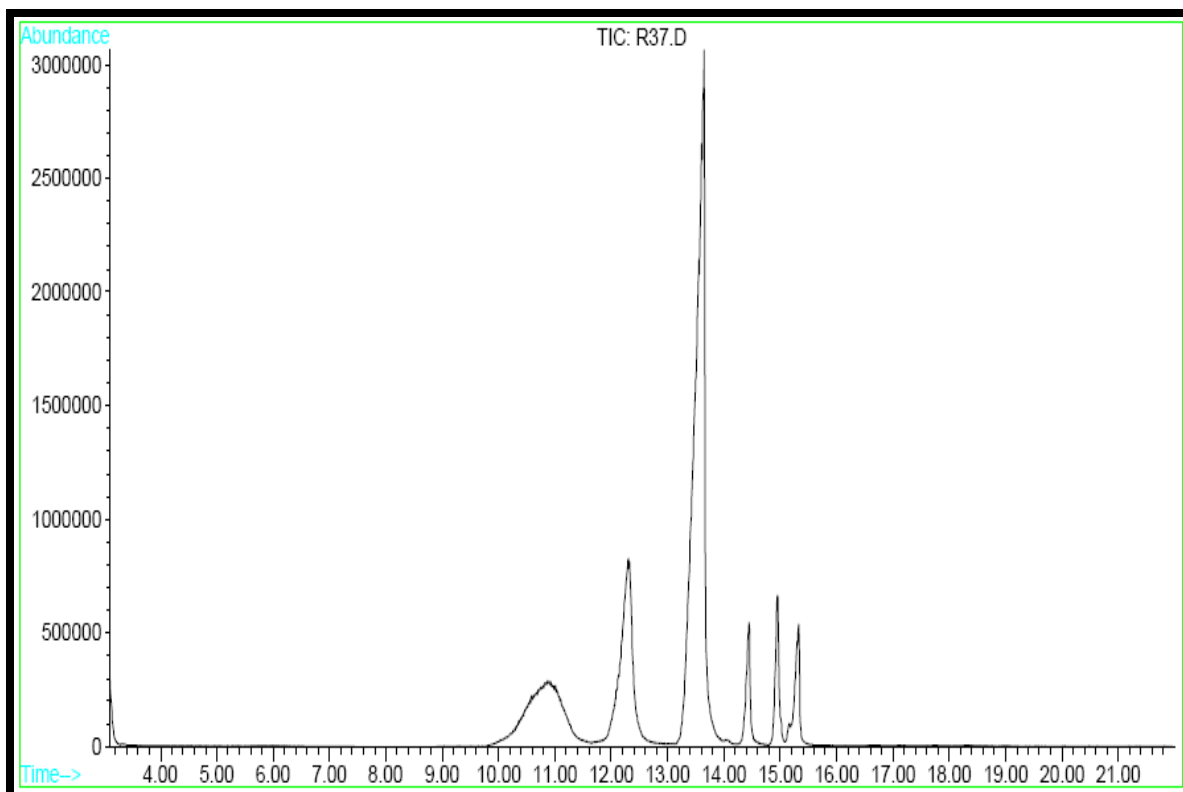


Figura 4.19. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R37**.

**Observaciones:** Como se podrá observar al disminuir la cantidad de catalizador, menor a la cantidad de la prueba base que es la **C-R29**, la conversión obtenida ha mejorado y la cantidad de alcohol presente al final de la reacción también ha disminuido. Por lo que esta medida tomada ha sido acertada, los resultados se pueden ver en la tabla 4.35.

En la tabla 4.35 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.19 de la **Prueba C-R37**.

Tabla 4.35. Resultados obtenidos de la **Prueba C-R37**, cotejados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	18,237	81.76
Segundo pico	MATRPG	19	17,972	
Tercer pico	DATRPG	56	50,45	
Cuarto pico	DTPG	19	4,567	
Picos pequeños	Oligómeros		4,353	
			4,724	

#### IV.5.4. Prueba C-R40

Debido al resultado obtenido en la Prueba C-R37, esta prueba también consistió en una disminución en la cantidad de catalizador de LiCl.

Esta prueba se realizó con una cantidad de 0.5 g de LiCl, con las mismas condiciones utilizadas que en la Prueba C-R37. Los datos se muestran en la tabla 4.36.

Tabla 4.36. Datos de la **Prueba C-R40**, cantidades utilizadas.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiCl	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	0.5	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.20.

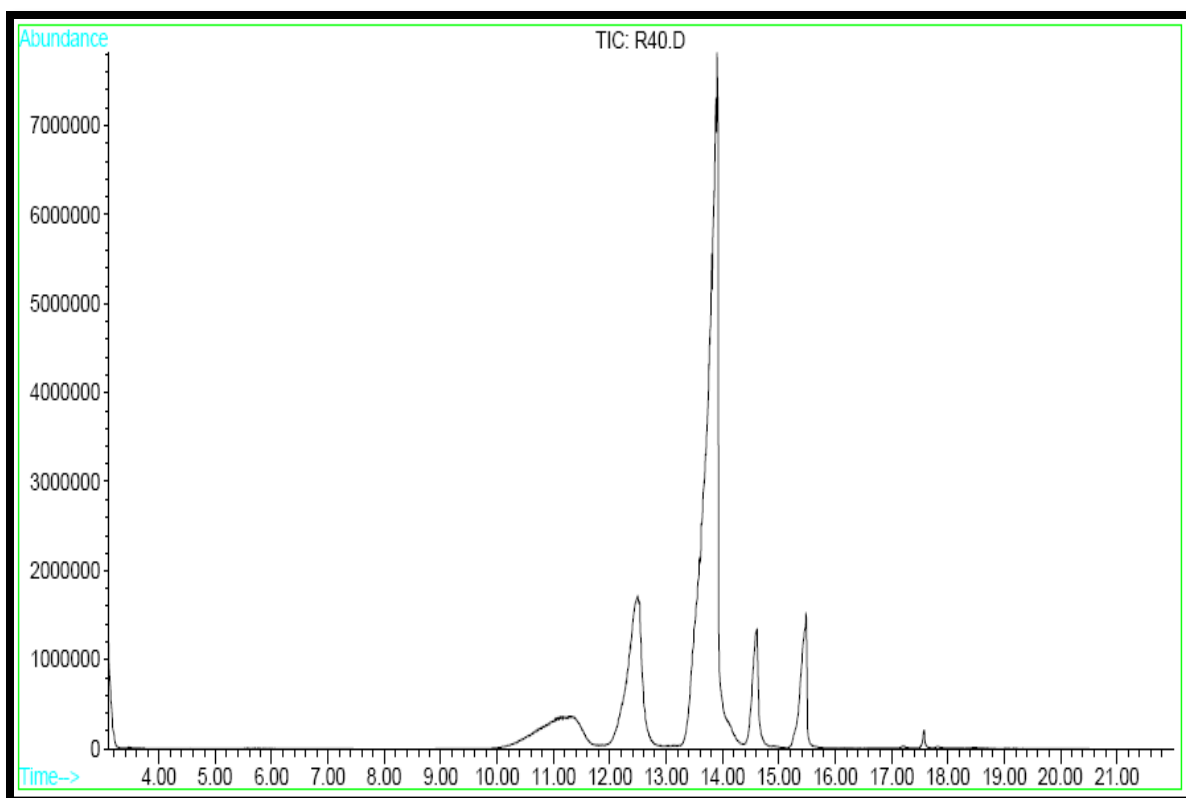


Figura 4.20. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R40**.

**Observaciones:** El resultado obtenido en esta prueba ha sido favorable ya que la cantidad de alcohol ha disminuido considerablemente y la conversión ha aumentado, por lo que la disminución en la cantidad de catalizador ha sido favorable para la reacción. Los resultados de esta prueba se pueden observar en la tabla 4.37. En la tabla 4.37 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.20 de la Prueba C-R40.

Tabla 4.37: Resultados obtenidos de la **Prueba C-R40**, cotejados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	10,406	89.56
Segundo pico	MATRPG	19	16,876	
Tercer pico	DATRPG	56	60,825	
Cuarto pico	DTPG	19	5,599	
Picos pequeños	Oligómeros		6,314	
			0,085	

#### IV.5.5. Prueba C-R31

Como consecuencia de los resultados obtenidos y que han sido favorables se continuó con otras pruebas disminuyendo la cantidad de catalizador. Esta prueba se realizó con una cantidad de 0.4 g de LiCl, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R40**. Los datos se muestran en la tabla 4.38.

Tabla 4.38. Datos de la **Prueba C-R31**, cantidades utilizadas, cambio del tipo de catalizador.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	<b>Catalizador</b>	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	<b>LiCl</b>	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	<b>(g)</b>	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	<b>0.4</b>	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.21.

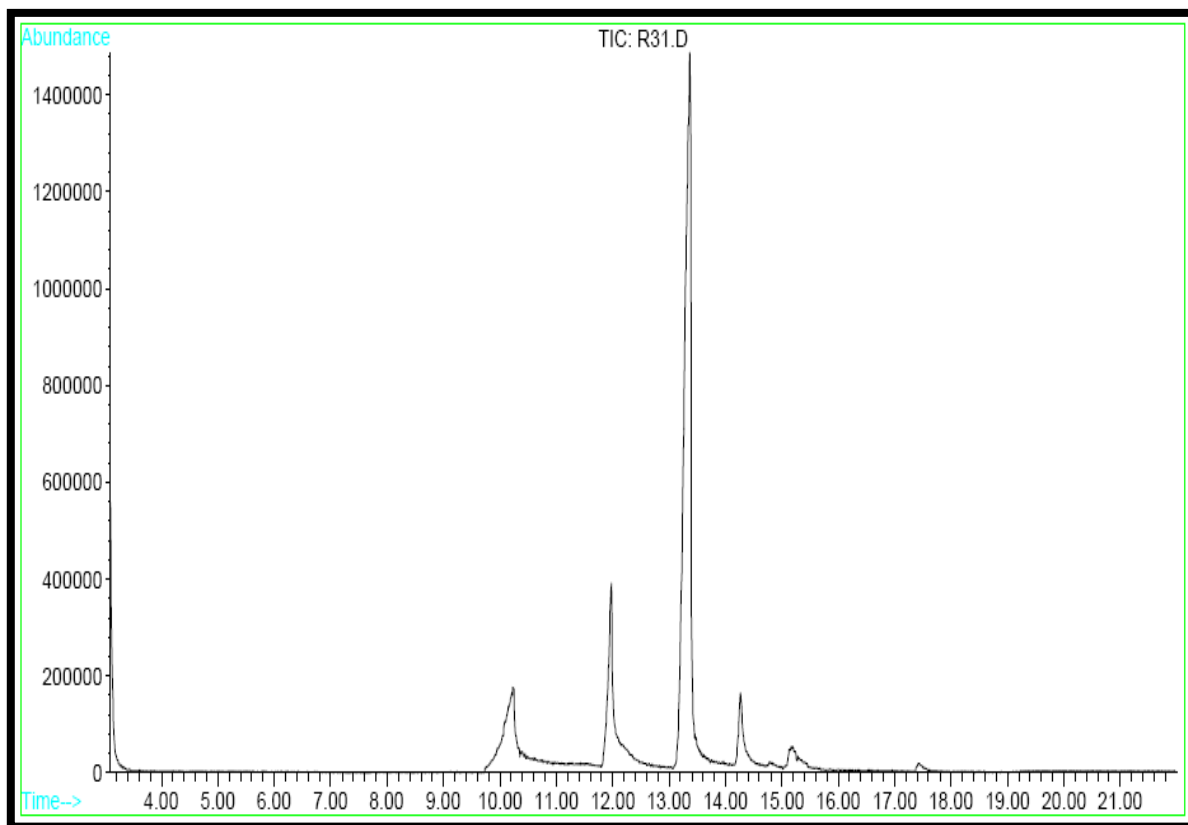


Figura 4.21. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R31**.

**Observaciones:** La interpretación que se le da a este resultado para esta prueba, la disminución en la cantidad de catalizador y a es d eficiente para la reacción, por lo que los resultados obtenidos volvieron a dar una baja conversión y un aumento en la cantidad de alcohol residual al final de la reacción. También se puede notar que la producción de oligómeros ha disminuido. Los resultados se pueden ver en la tabla 4.39.

En la tabla 4.39 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.21 de la Prueba C-R31.

Tabla 4.39: Resultados obtenidos de la **Prueba C-R31**, cotejados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	18,632	81.37
Segundo pico	MATRPG	19	18,123	
Tercer pico	DATRPG	56	51,858	
Cuarto pico	DTPG	19	7,843	
Picos pequeños	Oligómeros		2,876	

#### IV.5.6. Prueba C-R45

Para seguir los resultados obtenidos en la disminución en la cantidad de catalizador, se realizó otra prueba para verificar si la deficiencia conducía a conversiones bajas y la modificación bajo las mismas condiciones de reacción no son favorables. Esta prueba se realizó con una cantidad de 0.32 g de LiCl, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R31**. Los datos del experimento se muestran en la tabla 4.40.

Tabla 4.40. Datos de la **Prueba C-R45**, cantidades utilizadas, cambio del tipo de catalizador.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiCl	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	<b>0.32</b>	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.22.

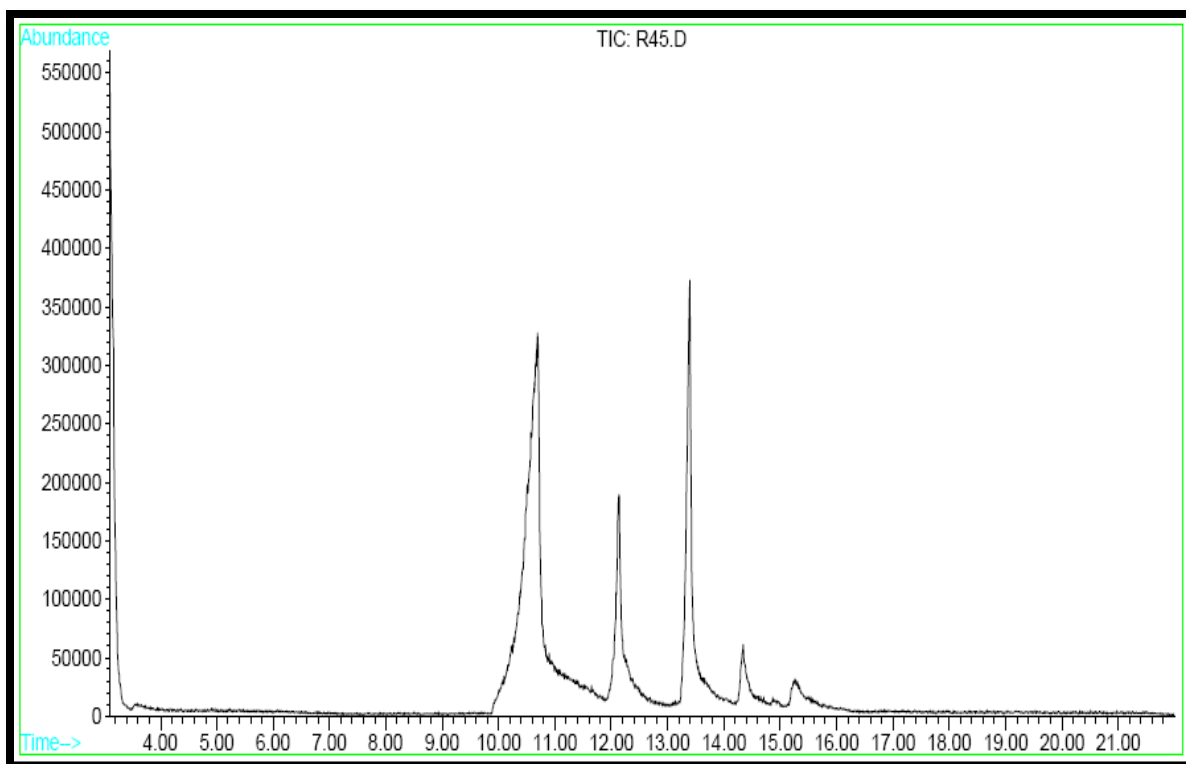


Figura 4.22. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R45**.

**Observaciones:** Esta prueba permitió confirmar que una deficiente cantidad de catalizador de LiCl, ya no es favorable para la reacción porque se obtiene una conversión muy baja y un alto contenido de alcohol en la mezcla de reacción final. Este hecho se puede observar en los resultados reportados en la tabla 4.41. En la tabla 4.41 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.22 de la **Prueba C-R5**.

Tabla 4.41. Resultados obtenidos de la **Prueba C-R45**, cotejados con la muestra estándar de TRPGDA.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	61,152	38.85
Segundo pico	MATRPG	19	10,132	
Tercer pico	DATRPG	56	25,586	
Cuarto pico	DTPG	19	4,008	
Picos pequeños	Oligómeros		0,444	



#### IV.5.7. Prueba C-R32

Esta prueba se realizó con una cantidad de 1.0 g de LiCl, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R29**. Los datos del experimento se muestran en la tabla 4.42. Esta prueba se realizó con el fin de verificar la reproducibilidad de los experimentos y en el análisis confirmara este hecho.

Tabla 4.42. Datos de la **Prueba C-R32**, cantidades utilizadas, cambio del tipo de catalizador.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiCl	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	1.0	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.23.

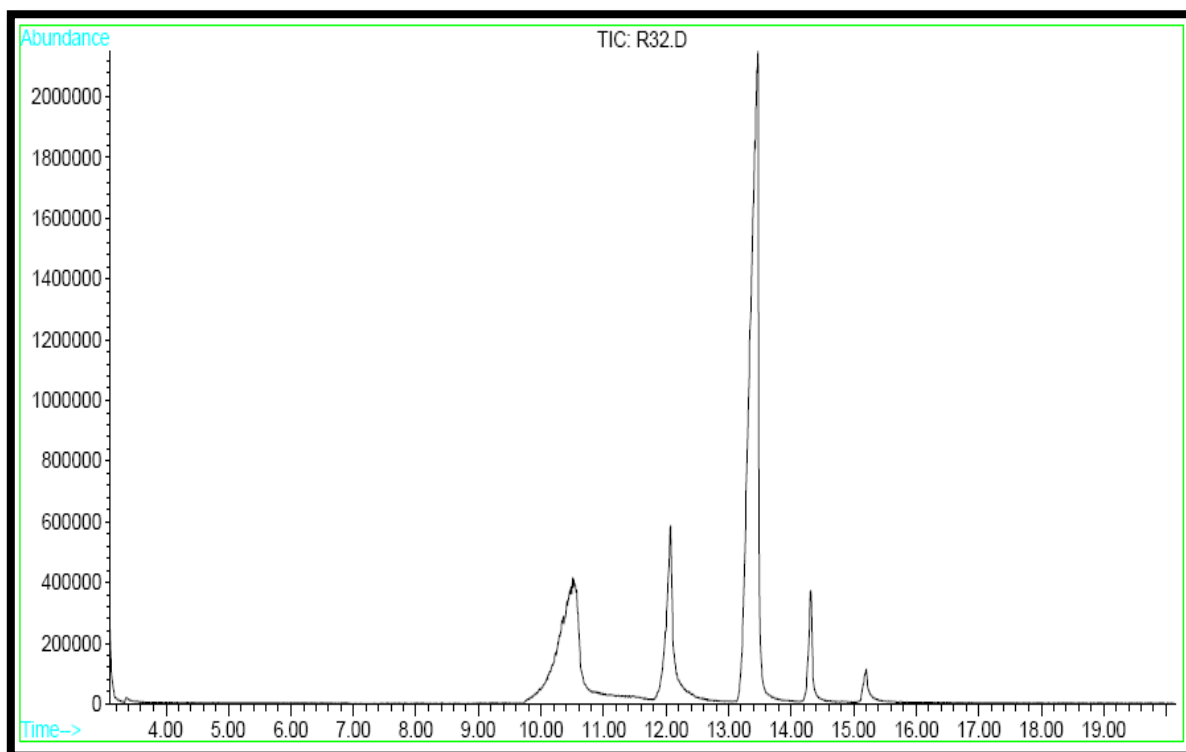


Figura 4.23: Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R32**.

**Observaciones:** Los resultados obtenidos en esta prueba son muy cercanos a la **Prueba C-R29**, por lo se puede afirmar que bajo las mismas condiciones de reacción se obtienen los mismos resultados.

En la tabla 4.43 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.23 de la **Prueba C-R32**.

Tabla 4.43. Resultados obtenidos de la **Prueba C-R32**, cotejados con la muestra estándar de TRPGDA.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	21,052	78.95
Segundo pico	MATRPG	19	12,480	
Tercer pico	DATRPG	56	59,435	
Cuarto pico	DTPG	19	4,734	
Picos pequeños	Oligómeros		1,862	
			0,089	

#### IV.5.8. Prueba C-R34

Esta prueba se realizó para reproducir el experimento de la **Prueba C-R29**, con las mismas condiciones pero a 65 °C de temperatura, con el fin de observar si la diferencia de temperaturas de las dos pruebas se observaría gran diferencia en los resultados. Los datos del experimento se muestran en la tabla 4.44.

Tabla 4.44. Datos de la **Prueba C-R34**, cantidades utilizadas en el experimento.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiCl	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	1.0	3.0	65	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.24.

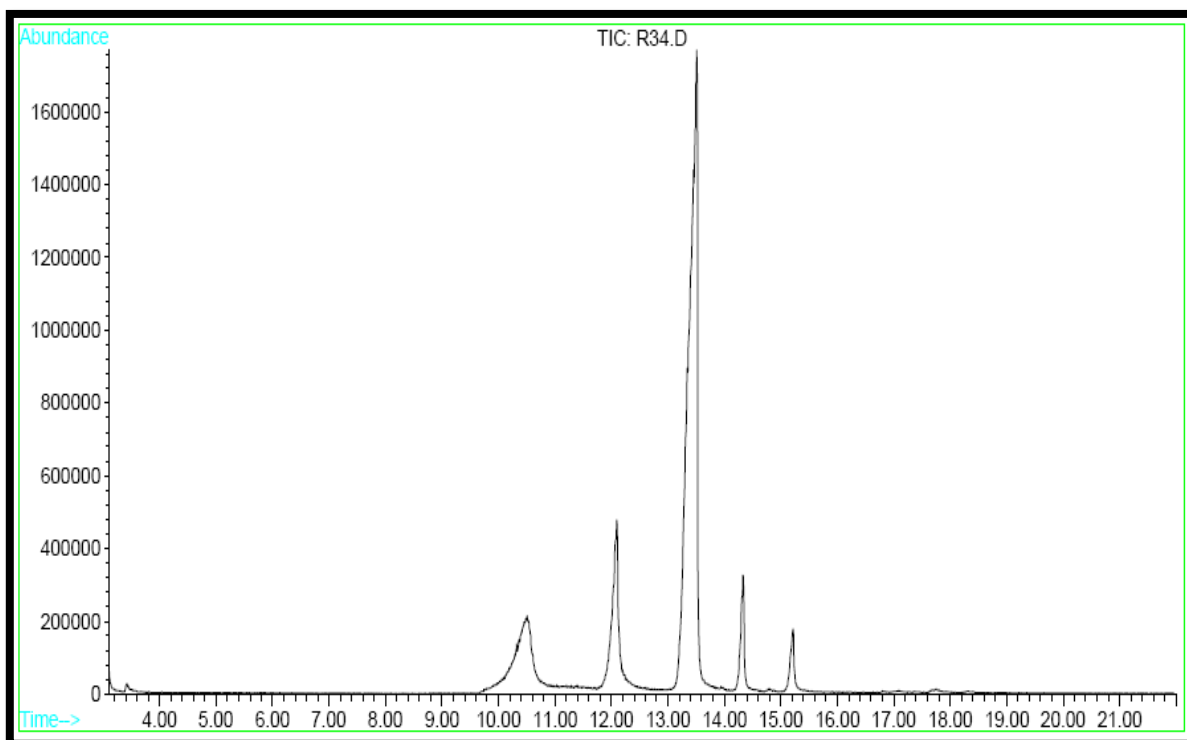


Figura 4.24. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R34**.

**Observaciones:** De acuerdo a los resultados obtenidos, éstos no difieren mucho para la **Prueba C-R29** y la **Prueba C-R34**, se mantienen cercanos aún con la diferencia de 1 °C a una de otra la prueba. Los resultados de la **Prueba C-R34** se pueden ver en la tabla 4.45.

En la tabla 4.45 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.24 de la **Prueba C-R34**.

Tabla 4.45. Resultados obtenidos de la **Prueba C-R34**, comparados con la muestra estándar de TRPGDA.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	16,296	83.70
Segundo pico	MATRPG	19	13,082	
Tercer pico	DATRPG	56	62,396	
Cuarto pico	DTPG	19	4,882	
Picos pequeños	Oligómeros		2,848	
			0,567	

#### IV.5.9. Prueba C-R24

Esta prueba se realizó para reproducir el experimento de la **Prueba C-R40**, con las mismas condiciones pero a 65 °C de temperatura, con el fin de observar si la diferencia de temperaturas de las dos pruebas se observaría gran diferencia en los resultados. Los datos del experimento se muestran en la tabla 4.46.

Tabla 4.46. Datos de la **Prueba C-R24**, cantidades utilizadas en el experimento.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	<b>Catalizador</b>	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	<b>LiCl</b>	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	<b>(g)</b>	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	<b>0.5</b>	3.0	65	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.25.

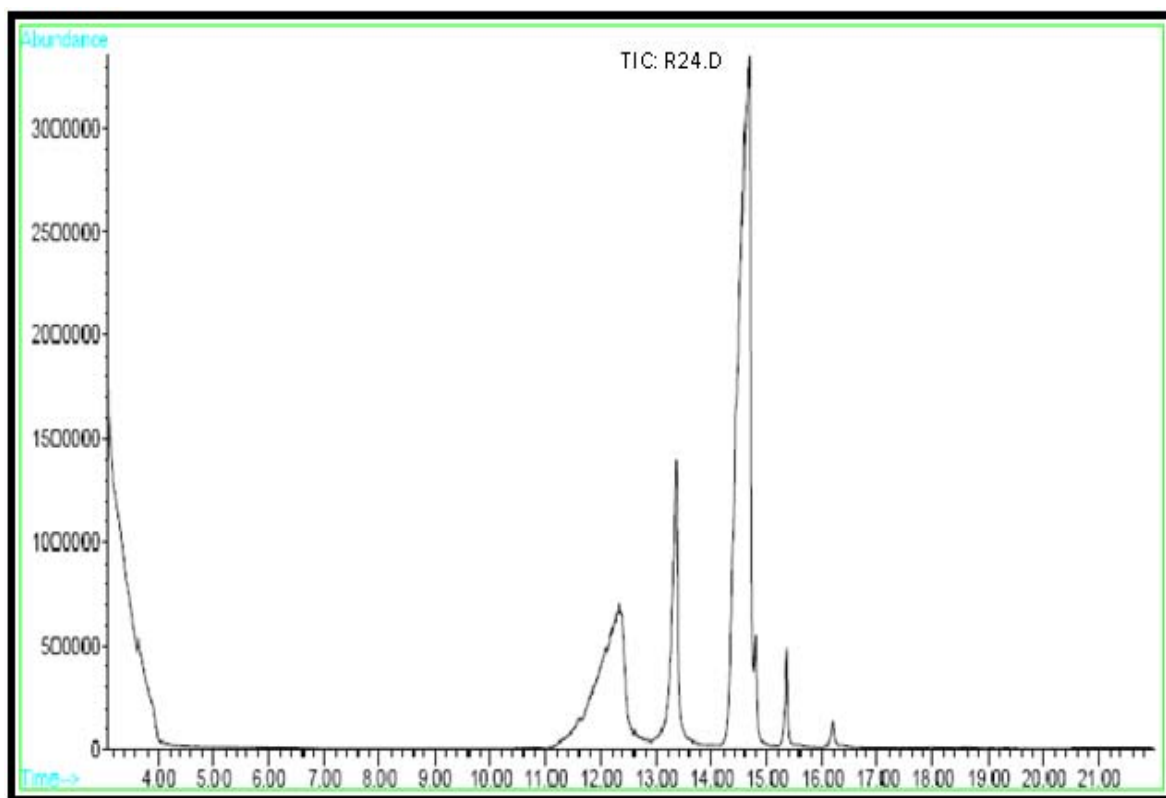


Figura 4.25. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R24**.

**Observaciones:** De acuerdo a los resultados obtenidos, éstos si difieren mucho para la Prueba C-R24 y la Prueba C-R40, la diferencia en cuanto a resultados se ve marcada por la diferencia de 1 °C de una a otra la prueba. Los resultados de la Prueba C-R24 se pueden ver en la tabla 4.47.

En la tabla 4.47 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.25 de la **Prueba C-R34**.

Tabla 4.47. Resultados obtenidos de la **Prueba C-R24**, comparados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	25,373	74.63
Segundo pico	MATRPG	19	12,737	
Tercer pico	DATRPG	56	56,091	
Cuarto pico	DTPG	19	2,510	
Picos pequeños	Oligómeros		0,629	

#### IV.5.10. Prueba C-R23

Esta prueba se realizó para reproducir el experimento de la **Prueba C-R31**, con las mismas condiciones pero a 65 °C de temperatura, con el fin de observar si la diferencia de temperaturas de las dos pruebas se observaría gran diferencia en los resultados. Los datos del experimento se muestran en la tabla 4.48.

Tabla 4.48. Datos de la **Prueba C-R23**, cantidades utilizadas.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	<b>LiCl</b>	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	<b>(g)</b>	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	<b>0.4</b>	3.0	65	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.26.

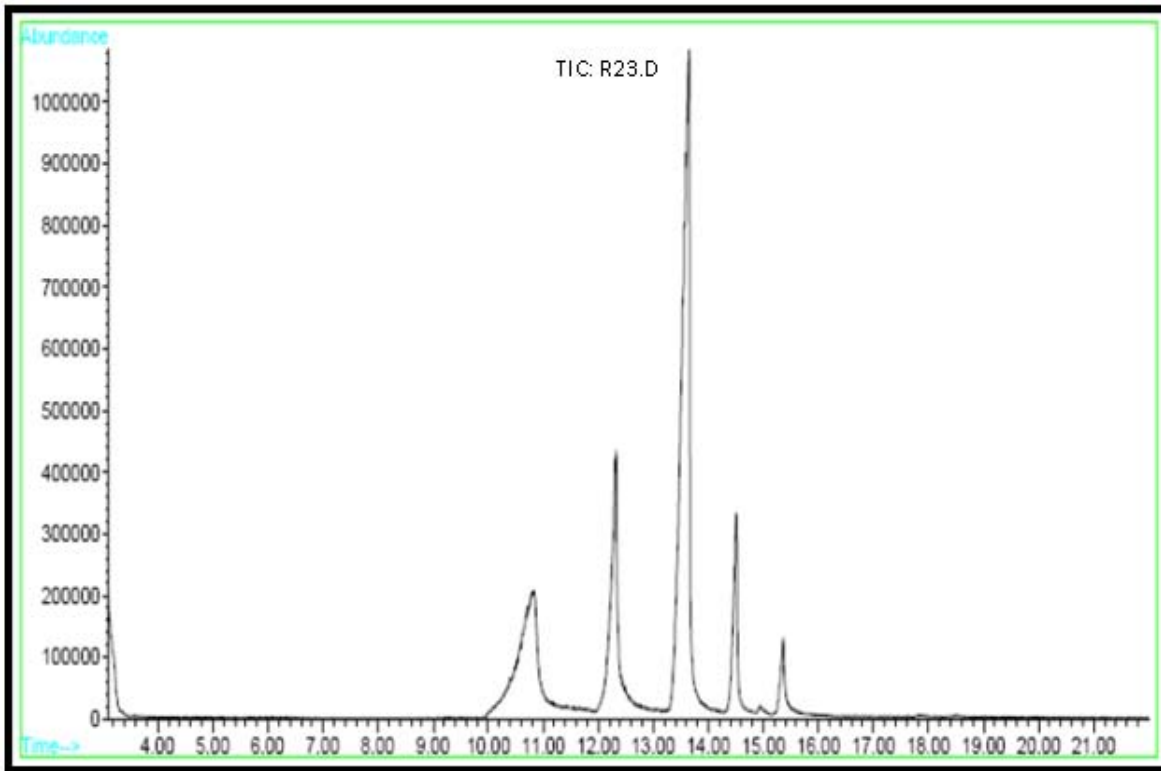


Figura 4.26. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R23**.

**Observaciones:** De acuerdo a los resultados obtenidos, éstos no difieren mucho para la **Prueba C-R31** y la **Prueba C-R23**, los valores reportados se mantienen cercanos aún con la diferencia de 1 °C. Los resultados de la **Prueba C-R23** se pueden ver en la tabla 4.49. En la tabla 4.49 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.26 de la **Prueba C-R23**.

Tabla 4.49: Resultados obtenidos de la **Prueba C-R23**, comparados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	TRPGDA Estándar (%)	TRPGDA Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	20,003	79.98
Segundo pico	MATRPG	19	18,262	
Tercer pico	DATRPG	56	51,204	
Cuarto pico	DTPG	19	7,744	
Picos pequeños	Oligómeros		2,834	

## IV.6. ESTUDIO DE LA CANTIDAD DE REACTIVO EN EXCESO

De acuerdo al principio de Le Chatelier, el efecto que produce en las reacciones el exceso de uno de los reactivos, es desplazar la reacción hacia los productos. Por lo que se decidió observar este efecto realizando 6 pruebas para poder establecer la cantidad óptima de acrilato de metilo para lograr la mejor conversión. Para estas pruebas se utilizó como catalizador el LiOH.

Las pruebas permitieron conocer el siguiente parámetro:

- El volumen adecuado de acrilato de metilo para lograr la mejor conversión.

Estas pruebas se realizaron tomando las bases de la **Prueba C-R33**, donde el exceso en volumen de acrilato de metilo es el doble que el de tripropilenglicol.

El volumen que se estableció para el reactivo en exceso es de 60 mL para el acrilato de metilo que es la cantidad que se fijó para la mayoría de las reacciones, resolver el problema y cumplir los objetivos del presente trabajo de acuerdo a la teoría sobre las reacciones, para el siguiente experimento se planteó disminuir 10 ml del volumen de ese exceso. Y observar los resultados.

### IV.6.1. Prueba C-R38

Esta prueba se realizó con una cantidad de 50 ml de acrilato de metilo, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R33**, que es el experimento base. Los datos se muestran en la tabla 4.50.

Tabla 4.50: Datos de la **Prueba C-R38**, cantidades utilizadas.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	<b>Acrilato de metilo</b>	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	<b>(mL)</b>	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	<b>50</b>	30	0.4	1	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.27.

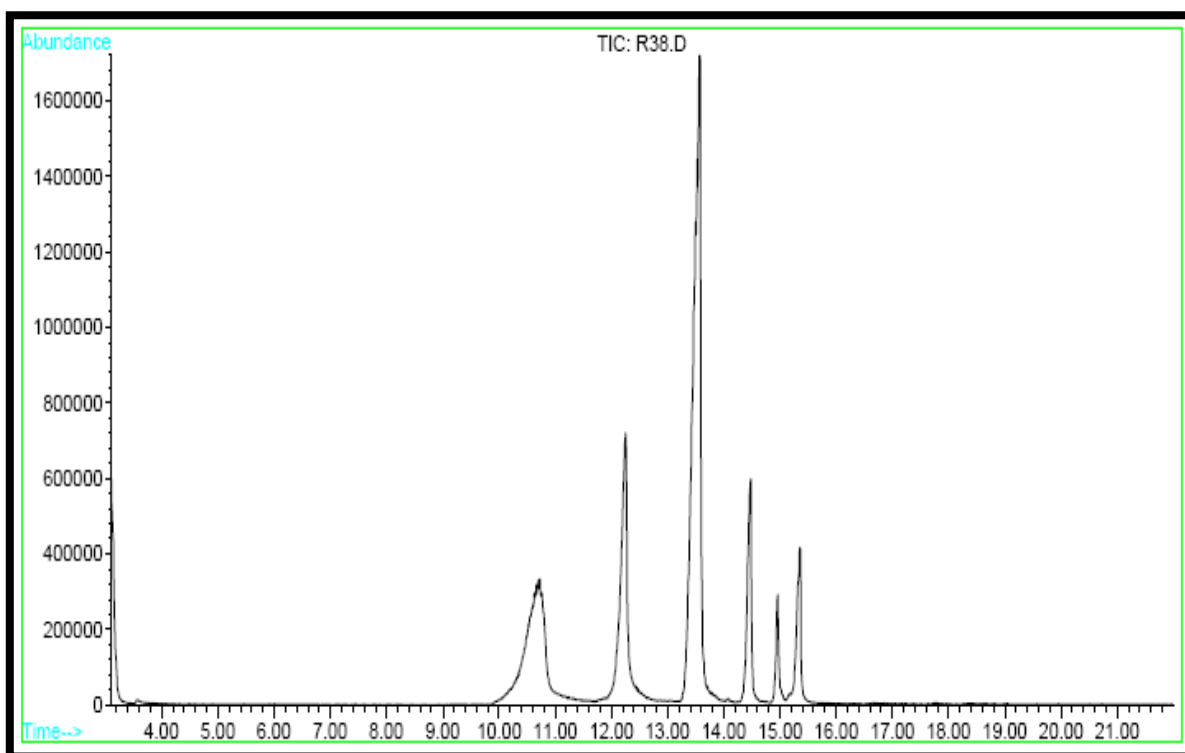


Figura 4.27. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R38**.

**Observaciones:** De acuerdo con el cambio de volumen que se realizó, los resultados obtenidos arrojaron una disminución en la conversión y un aumento en la cantidad residual de alcohol en la mezcla de reacción. Por lo que este cambio de volumen no fue favorable para la reacción. Los resultados se pueden ver en la tabla 4.51. En la tabla 4.51 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.27 de la **Prueba C-R38**.

Tabla 4.51: Resultados obtenidos de la **Prueba C-R38**, comparados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	17,896	82.10
Segundo pico	MATRPG	19	16,370	
Tercer pico	DATRPG	56	47,479	
Cuarto pico	DTPG	19	8,897	
Picos pequeños	Oligómeros		2,972	
			6,382	



#### IV.6.2. Prueba C-R39

Esta prueba se realizó con una cantidad de 40 ml de acrilato de metilo, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R33**, que es el experimento base. Los datos se muestran en la tabla 4.52.

Tabla 4.52. Datos de la **Prueba C-R39**, cantidades utilizadas.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	<b>Acrilato de metilo</b>	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	<b>(mL)</b>	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	<b>40</b>	30	0.4	1	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.28.

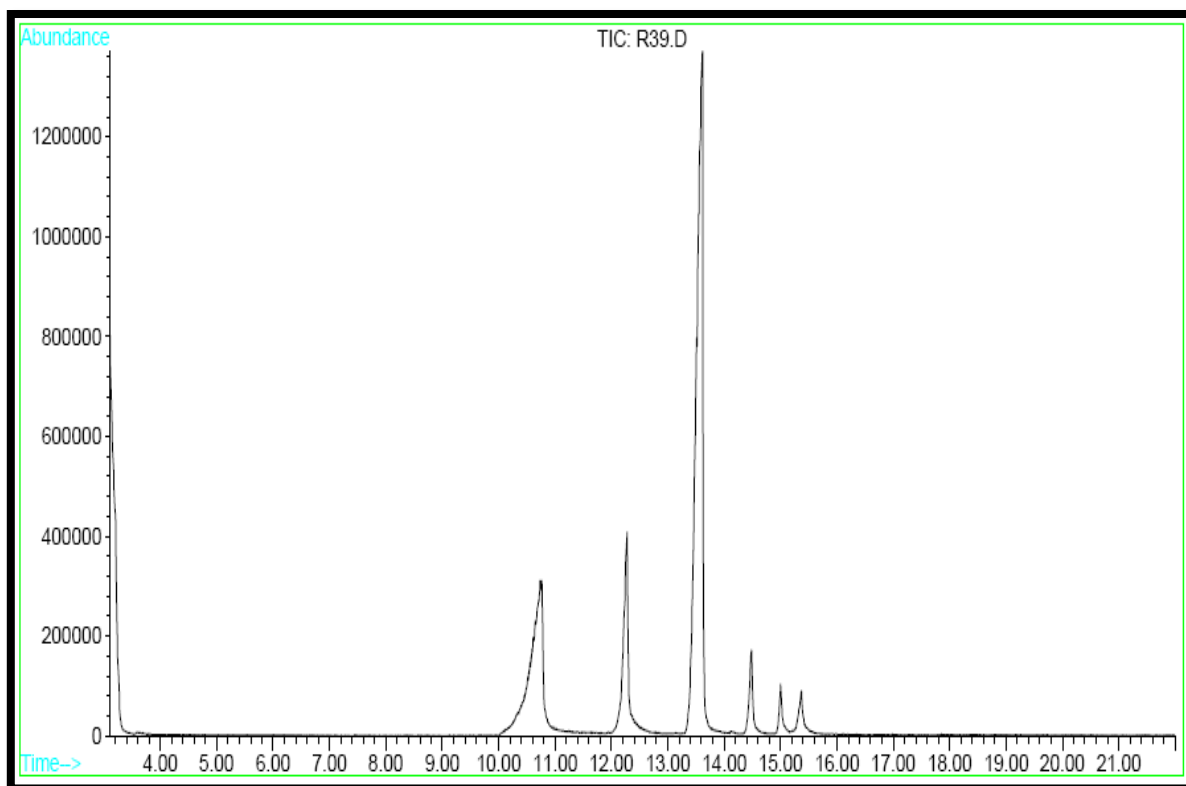


Figura 4.28. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R39**.

**Observaciones:** De acuerdo con el cambio de volumen que se realizó, los resultados obtenidos arrojaron una disminución en la conversión y un aumento en la cantidad residual de alcohol en la mezcla de reacción, aún mayor que en la **Prueba C-R38**. Por lo que este cambio de volumen no fue favorable para la reacción. Los resultados se pueden ver en la tabla 4.53

En la tabla 4.53 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.28 de la **Prueba C-R39**.

Tabla 4.53. Resultados obtenidos de la **Prueba C-R39**, comparados con la muestra estándar de TRPGDA.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	24,431	75.57
Segundo pico	MATRPG	19	12,652	
Tercer pico	DATRPG	56	54,297	
Cuarto pico	DTPG	19	3,861	
Picos pequeños	Oligómeros		1,964	
			0,795	

#### IV.6.3. Prueba C-R41

Esta prueba se realizó con una cantidad de 30 ml de acrilato de metilo, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R39**. Los datos se muestran en la tabla 4.54.

Tabla 4.54. Datos de la **Prueba C-R61**, cantidades utilizadas.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	<b>Acrilato de metilo</b>	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	<b>(mL)</b>	(mL)	(g)	(g)	(g)	<b>(°C)</b>	(h)
30	<b>30</b>	30	0.4	1	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.29.

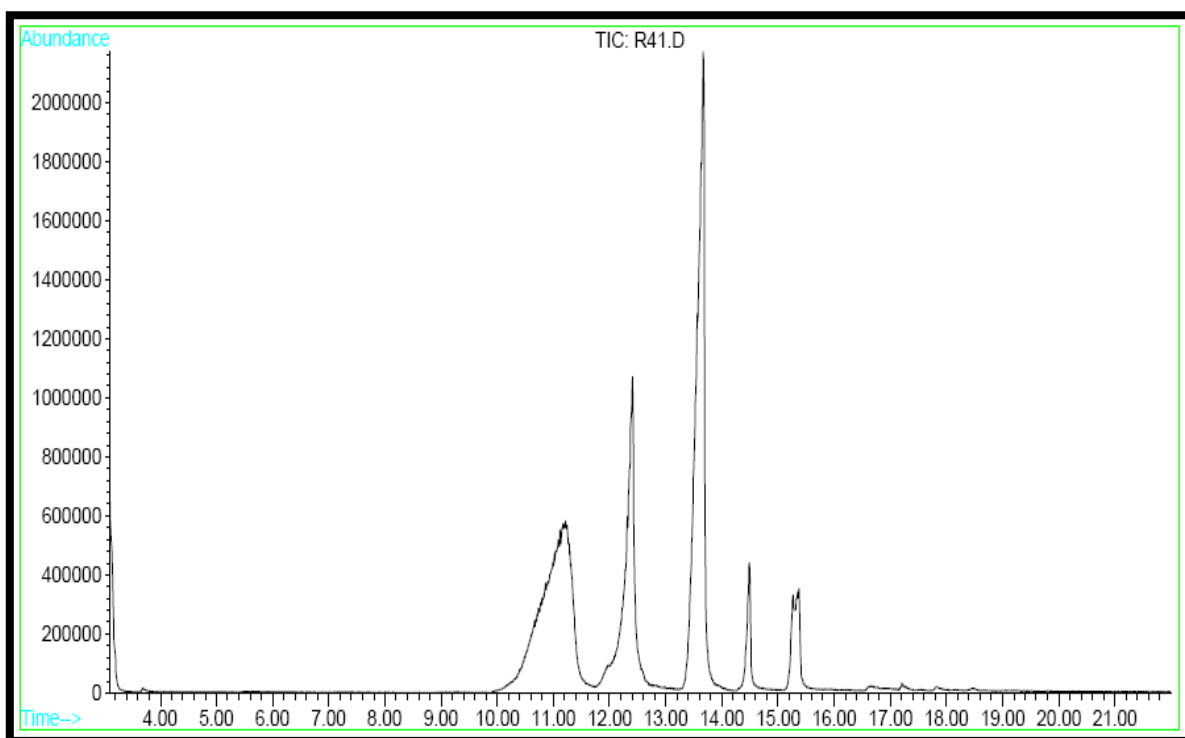


Figura 4.29. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R41**.

**Observaciones:** De acuerdo con el cambio de volumen que se realizó, los resultados obtenidos arrojaron una disminución en la conversión y un aumento en la cantidad residual de alcohol en la mezcla de reacción, aun mayor que en la **Prueba C-R39**. Por lo que este cambio de volumen no fue favorable para la reacción. Los resultados se pueden ver en la tabla 4.55.

En la tabla 4.55 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.29 de la **Prueba C-R41**.

Tabla 4.55. Resultados obtenidos de la **Prueba C-R41**, comparados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	34,939	65.06
Segundo pico	MATRPG	19	20,702	
Tercer pico	DATRPG	56	34,673	
Cuarto pico	DTPG	19	3,546	
Picos pequeños	Oligómeros		3,533 1,223	

#### IV.6.4. Prueba C-R42

Esta prueba se realizó con una cantidad de 70 mL de acrilato de metilo, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R41**. Los datos se muestran en la tabla 4.56.

Tabla 4.56. Datos de la **Prueba C-R42**, cantidades utilizadas.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	<b>Acrilato de metilo</b>	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	<b>(mL)</b>	(mL)	(g)	(g)	(g)	<b>(°C)</b>	(h)
30	<b>70</b>	30	0.4	1	3.0	66	2:25

La muestra de TRPGDA obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.30.

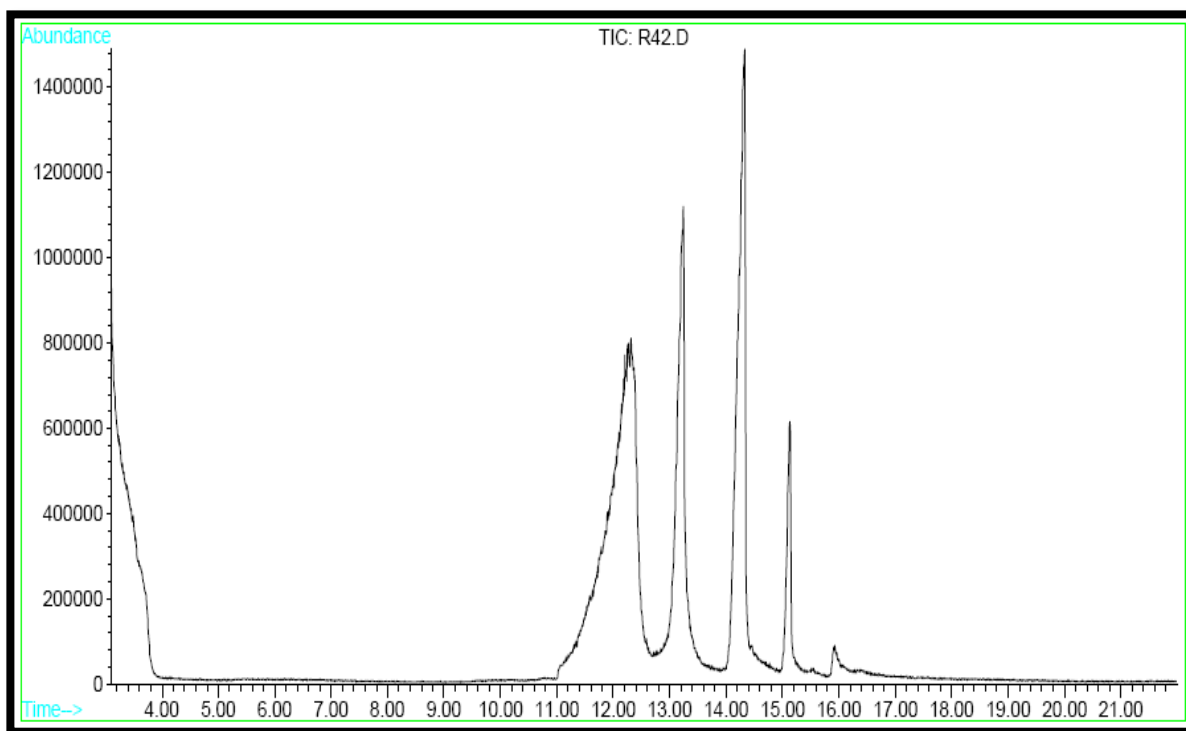


Figura 4.30. Cromatograma del producto obtenido TRPGDA de la **Prueba C-R42**.

**Observaciones:** De acuerdo a la teoría la cantidad de exceso de reactivo, se tenía que obtener una mejor conversión, pero en esta prueba no se logró lo que se esperaba y los resultados se reportan en la tabla 4.57.

En la tabla 4.57 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.30 de la **Prueba C-R42**.

Tabla 4.57. Resultados obtenidos de la **Prueba C-R42**, comparados con la muestra estándar de TRPGDA.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	37,094	62.91
Segundo pico	MATRPG	19	14,930	
Tercer pico	DATRPG	56	44,452	
Cuarto pico	DTPG	19	2,087	
Picos pequeños	Oligómeros		1,439	

#### IV.6.5. Prueba C-R36

Esta prueba se realizó sin CaO, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R39**. Los datos se muestran en la tabla 4.58. Esta prueba se realizó con el fin de intentar retirar del sistema de reacción el CaO, mas adelante se explicaran los resultados obtenidos sin el empleo de este catalizador y su efecto en la muestra obtenida. Los datos del experimento se muestran en la tabla 4.58.

Tabla 4.58: Datos de la **Prueba C-R36**, cantidades utilizadas.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	MEHQ	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	0.4	1	-	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.32.

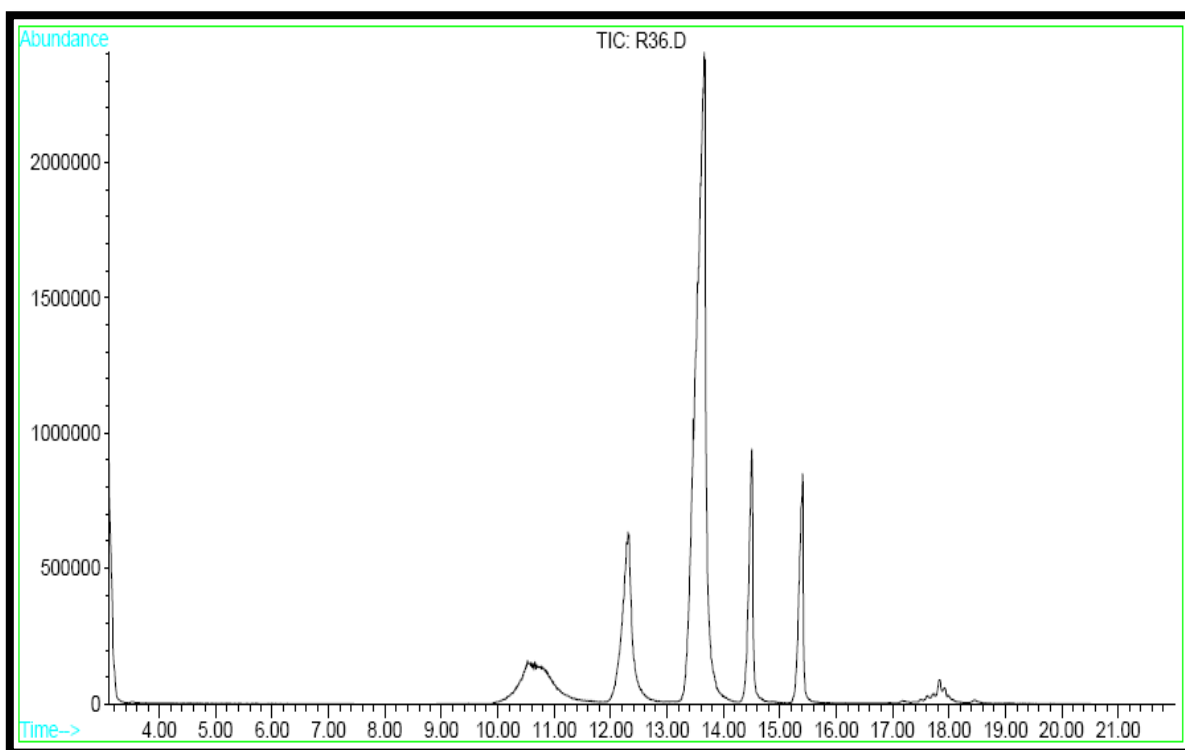


Figura 4.31. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R36**.

**Observaciones:** En términos de resultados esta prueba se obtuvo con una buena conversión, pero la muestra obtenida era muy viscosa y gelatinosa, por lo que la presencia de CaO es indispensable para obtener las propiedades físicas adecuadas del DATRPG.

En la tabla 4.59 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.31 de la **Prueba C-R36**.

Tabla 4.59: Resultados obtenidos de la **Prueba C-R36**, comparados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	10,578	89.42
Segundo pico	MATRPG	19	14,401	
Tercer pico	DATRPG	56	56,656	
Cuarto pico	DTPG	19	8,985	
Picos pequeños	Oligómeros		8,379	
			0,987	

## IV.7. ESTUDIO DEL EFECTO DEL INHIBIDOR DE AZUL DE METILENO

Se realizó una sola prueba ya que el color obtenido de la muestra es muy difícil de eliminar, sin embargo los resultados obtenidos en cuanto a conversión es muy bueno.

La prueba permitió obtener lo siguiente:

- Una alta conversión de DATRPG

### IV.7.1. Prueba C-R21

Esta prueba se realizó con azul de metileno, con las mismas condiciones utilizadas que en la **Prueba C-R33**, que es el experimento base de las reacciones.

Los datos se muestran en la tabla 4.60.

Tabla 4.60: Datos de la **Prueba C-R21**, cantidades utilizadas.

Reactivo	Reactivo	Solvente	Inhibidor	Catalizador	Catalizador	Parámetro	Parámetro
TPG	Acrilato de metilo	Ciclohexano	<b>Azul de Metileno</b>	LiOH	CaO	Temperatura	Tiempo
(mL)	(mL)	(mL)	<b>(g)</b>	(g)	(g)	(°C)	(h)
30	60	30	<b>0.4</b>	1	3.0	66	2:25

La muestra de DATRPG obtenida por reacción de esta prueba se analizó por cromatografía de gases y se obtuvo el cromatograma que se observa en la figura 4.32.

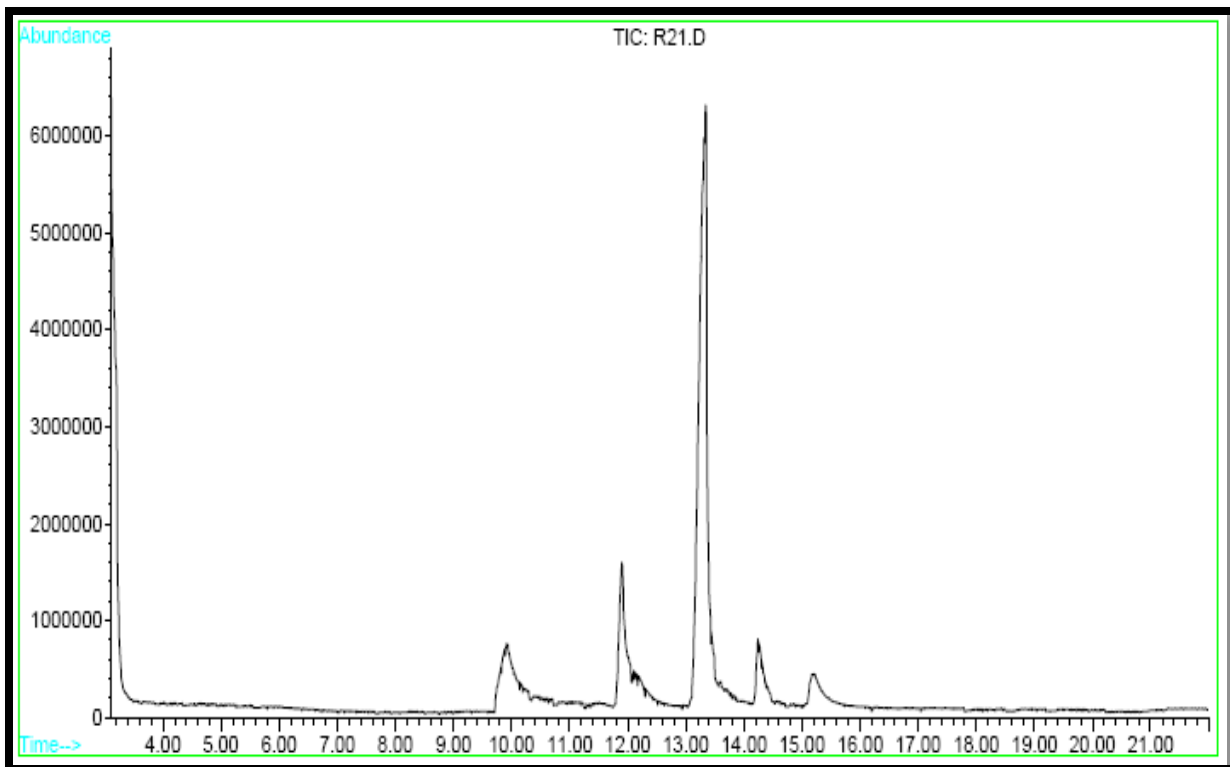


Figura 4.32. Cromatograma del producto obtenido DATRPG de la **Prueba C-R21**.

**Observaciones:** Los resultados obtenidos con el inhibidor de azul de metileno son excelentes, pero la fuerte coloración que le imprime a la muestra hace casi imposible de retirar el color. Con este inhibidor se obtiene una muestra muy fluida. Los resultados de esta prueba se reportan en la tabla 4.61.

En la tabla 4.61 se reportan los resultados obtenidos del análisis realizado por cromatografía de gases del cromatograma de la figura 4.32 de la **Prueba C-R21**.

Tabla 4.61. Resultados obtenidos de la **Prueba C-R21**, comparados con la muestra estándar de DATRPG.

Picos	Sustancia	DATRPG Estándar (%)	DATRPG Muestra (%)	Conversión (TPG) (%)
Primer pico	TPG	0	5,123	94.88
Segundo pico	MATRPG	19	13,564	
Tercer pico	DATRPG	56	84,324	
Cuarto pico	DTPG	19	8,254	
Picos pequeños	Oligómeros		2,234 0,342	



#### **IV.8. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA PURIFICACIÓN POR VOLATILIZACIÓN A ROTAVAPOR**

Las muestras purificadas con el equipo de destilación a rotavapor, el DATRPG se obtiene con fuerte olor a acrilato de metilo en combinación con las otras sustancias no deseadas presentes en las muestras, además se obtienen con un color más amarillento debido a que se calienta a temperaturas mayores que el ambiente y la muestra que se obtiene es muy viscosa.

#### **IV.9. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA PURIFICACIÓN POR VOLATILIZACIÓN A ALTO VACIO**

Las muestras purificadas con destilación a alto vacío, el producto DATRPG se obtiene casi sin olor, un color más transparente, menos viscosa (porque se realiza a temperatura ambiente) y le logran retirar todas las impurezas (el exceso de acrilato de metilo, el disolvente empleado, los catalizadores y el inhibidor).

#### **IV.10. RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS INHIBIDORES EMPLEADOS**

Los resultados obtenidos de los inhibidores de polimerización que se usaron fueron el MEHQ y el azul de metileno, se emplearon solos y combinados; sin embargo, en los casos en los que se usó azul de metileno se obtuvo un producto con coloración azul marino intensa o violeta, dependiendo de la cantidad usada. En la figura 4.33, se pueden ver como quedan los productos cuando se usa cada uno de los inhibidores. Se llevó a cabo una reacción utilizando los dos inhibidores mencionados, la muestra que se obtuvo empleando azul de metileno fue menos viscosa a la obtenida usando MEHQ como inhibidor.

A)



B)



Figura 4.33 A) Muestra con MEHQ. B) Muestra con azul de metileno.

La muestra con azul de metileno se puso en contacto con carbón activado para eliminar el color; sin embargo, fueron necesarias varias filtraciones para retirar el carbón activado, al final se obtuvo un producto con un color igual al de la muestra que contenía MEHQ.

#### IV.11. ANÁLISIS DE RESULTADOS

##### IV.11.1. ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL CATALIZADOR DE LiOH

En la tabla 4.62 se reportan las condiciones de reacción encontradas para el análisis de LiOH como catalizador, donde la única variable de estudio fue la cantidad, éste fue el parámetro que se modificó manteniendo las condiciones de reacción constantes.

##### Estudio de la cantidad de catalizador (LiOH)

Tabla 4.62. Condiciones de reacción encontradas para el catalizador LiOH.

<b>30 mL de TPG</b>	<b>0.4 g de MEHQ</b>	<b>2.25 horas</b>
<b>30 mL de Ciclohexano</b>	<b>3.0 g de CaO</b>	
<b>60 mL de Acrilato de metilo</b>	<b>66 °C</b>	<b>T</b>

**Resultados experimentales.** En la tabla 4.63 y en la figura 4.34 se muestran los resultados experimentales logrados para el estudio del catalizador de LiOH, los porcentajes de cada sustancia presente en la mezcla de reacción se obtuvieron mediante la cromatografía de gases. Al igual que con el estudio con LiCl, aquí también se observó el efecto del catalizador sobre la cantidad de alcohol que queda remanente al finalizar cada reacción.

Tabla 4.63. Resultados experimentales sobre el efecto de la cantidad de catalizador de LiOH.

Sustancias	DATRPG estándar	Cantidad de catalizador LiOH						
		DATRPG Muestras						
		0.5 g	0.6 g	1 g	2 g	2.5 g	3 g	3.5 g
		C-R43	C-R44	C-R33	C-R13	C-R27	C-R28	C-R25
	%	%	%	%	%	%	%	%
<b>TPG</b>	0	27.812	61.342	<b>7.391</b>	11.039	17.535	22.861	24.159
<b>MATRPG</b>	19	9.989	12.645	<b>5.132</b>	10.611	11.506	11.92	14.313
<b>DATRPG</b>	56	56.214	21.742	<b>75.808</b>	63.611	68.663	60.008	58.788
<b>DTPG</b>	19	3.4	0.345	<b>4.016</b>	3.57	2.295	3.106	2.739
<b>Oligómeros</b>		1.521	1.674	<b>4.933</b>	2.196	0.385	1.466	1.374

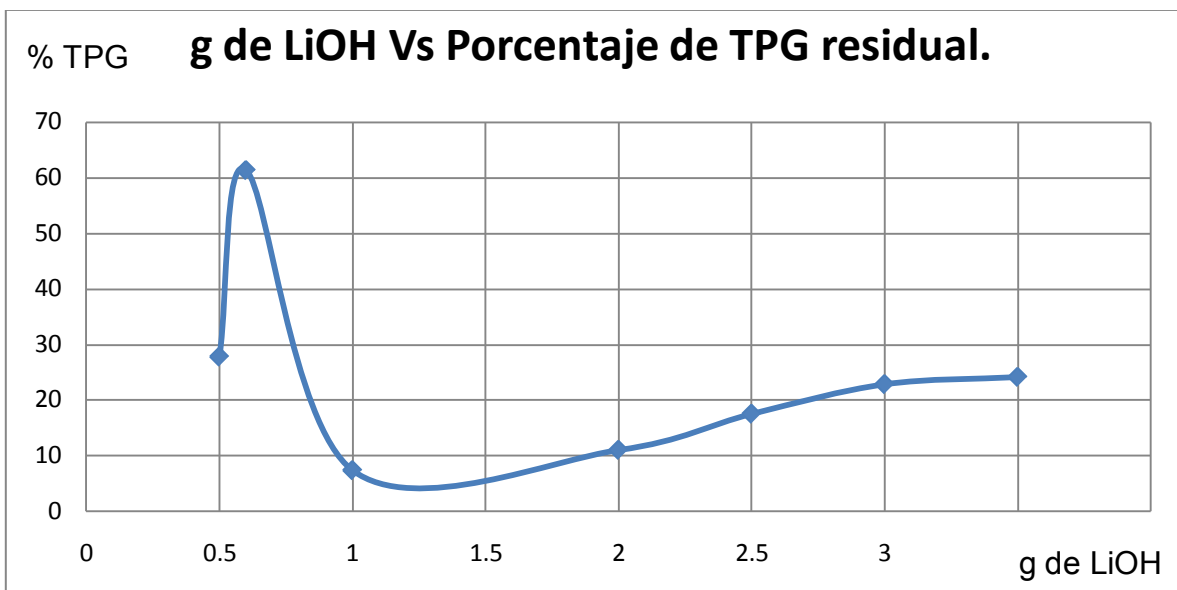


Figura 4. 34. Comportamiento del porcentaje de TPG presente en la mezcla de reacción, usando como catalizador LiOH.

**Análisis.** Al observar la figura 4.34 se puede constatar que este comportamiento es similar al estudio logrado con el catalizador de LiCl, pero para este caso el punto de mayor conversión se encuentra en un 1 g de LiOH, ya que en este punto se encuentra la menor cantidad de TPG residual, por lo tanto en este punto, es el de mayor conversión y rendimiento, éste resultado también se puede observar en la figura 4.35, como el punto máximo de la grafica.

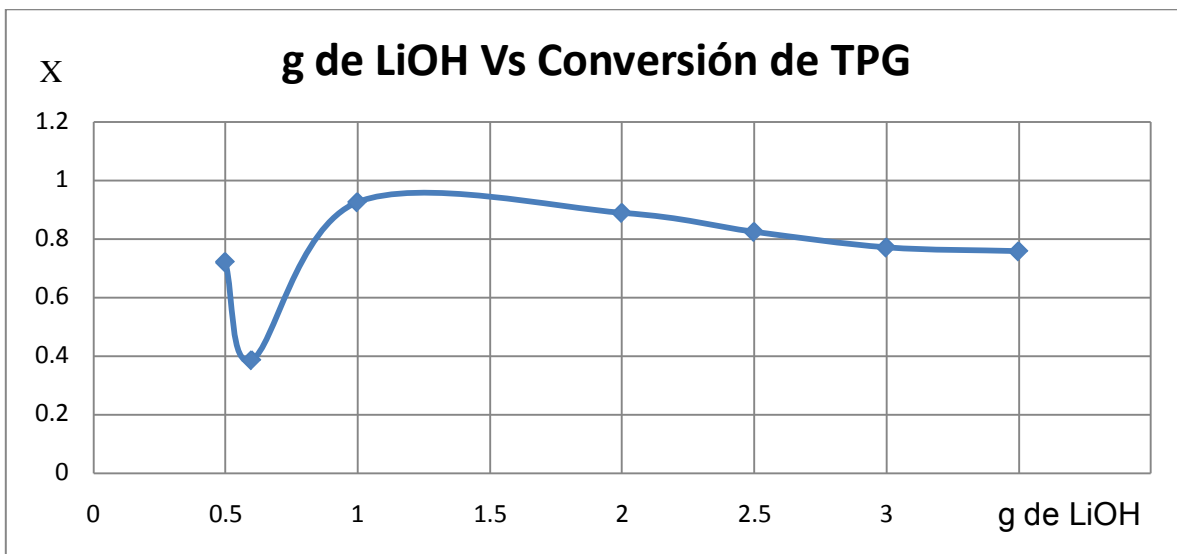


Figura 4.35. Conversión de TPG respecto a la cantidad de catalizador utilizado de LiOH.

Al observar la figura 4.35 la tendencia indica que en tre mayor y menor cantidad de catalizador de LiOH mayor contenido de TPG se tiene al final de cada reacción, lo que significa una menor conversión. La mejor conversión lograda es aquella reacción donde se utilizó 1 g de catalizador, como se puede notar en la figura 4.35 que es punto máximo de la línea que corresponde a la mejor conversión encontrada.

#### IV.11.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL CATALIZADOR DE LiCl

Las condiciones de reacción encontradas para el estudio del efecto de la cantidad de catalizador de LiCl, son similares a las de LiOH, por lo que en este estudio solo se cambió la cantidad manteniendo los demás parámetros constantes.

##### Estudio de la cantidad de catalizador (LiCl)

Tabla 4.64. Condiciones de reacción encontradas para el catalizador LiOH.

30 mL de TPG	0.4 g de MEHQ	2.25 horas
30 mL de Ciclohexano	3.0 g de CaO	
60 mL de Acrilato de metilo	66 °C T	

**Resultados experimentales.** En la tabla 4.65 se presentan los resultados obtenidos de las muestras de DATRPG experimentales, analizados con la cromatografía de gases, la cual arroja los porcentajes de cada sustancia presente al final de la reacción. En la tabla 4.65 y figura 4.36 se puede observar el comportamiento del porcentaje de TPG residual presente al final de la reacción respecto a la variación de la cantidad de catalizador empleado, manteniendo constantes las condiciones de reacción en cada experimento realizado.

Tabla 4.65. Muestras experimentales de DATRPG con diferentes cantidades de LiCl comparado con el DATRPG estándar.

Sustancias	DATRPG estándar	Cantidad de catalizador LiCl					
		DATRPG Muestras					
		0.32 g	0.4 g	0.5 g	0.75 g	1 g	2 g
		C-R45	C-R31	C-R40	C-R37	C-R29	C-R35
	%	%	%	%	%	%	%
<b>TPG</b>	0	61.152	18.632	<b>10.406</b>	18.237	20.241	31.742
<b>MATRPG</b>	19	10.132	18.123	<b>16.876</b>	17.972	11.338	13.736
<b>DATRPG</b>	56	25.686	51.858	<b>60.825</b>	50.45	62.727	51.642
<b>DTPG</b>	19	4.008	7.843	<b>5.599</b>	4.567	2.421	2.108
<b>Oligómeros</b>		0.444	2.876	<b>6.314</b>	4.353	1.232	0.771
				<b>0.085</b>	4.724		0.005

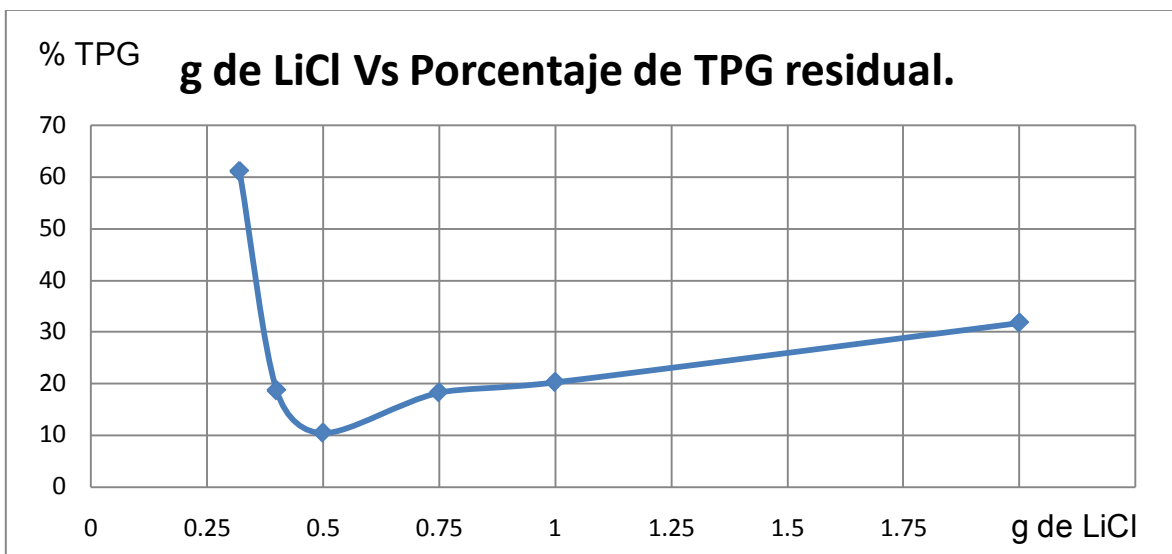


Figura 4.36. Comportamiento del alcohol residual (TPG) presente en la mezcla de reacción, respecto a la cantidad de catalizador (LiCl) agregado.

**Análisis.** Se puede observar en la figura 4.36, a mayor cantidad de catalizador de LiCl, el porcentaje de TPG presente en la reacción aumenta, se puede afirmar que un exceso de catalizador afecta la conversión, lo mismo sucede cuando tenemos una deficiente cantidad, esto lo podemos observar en los tres primeros puntos que están en la figura 4.36, por lo que estos dos extremos de exceso y deficiencia no ayudan a obtener una buena conversión, solo el proporcional que se ha encontrado con 0.5g, donde la cantidad de TPG residual es mínima y se ha obtenido la mejor conversión con este catalizador.

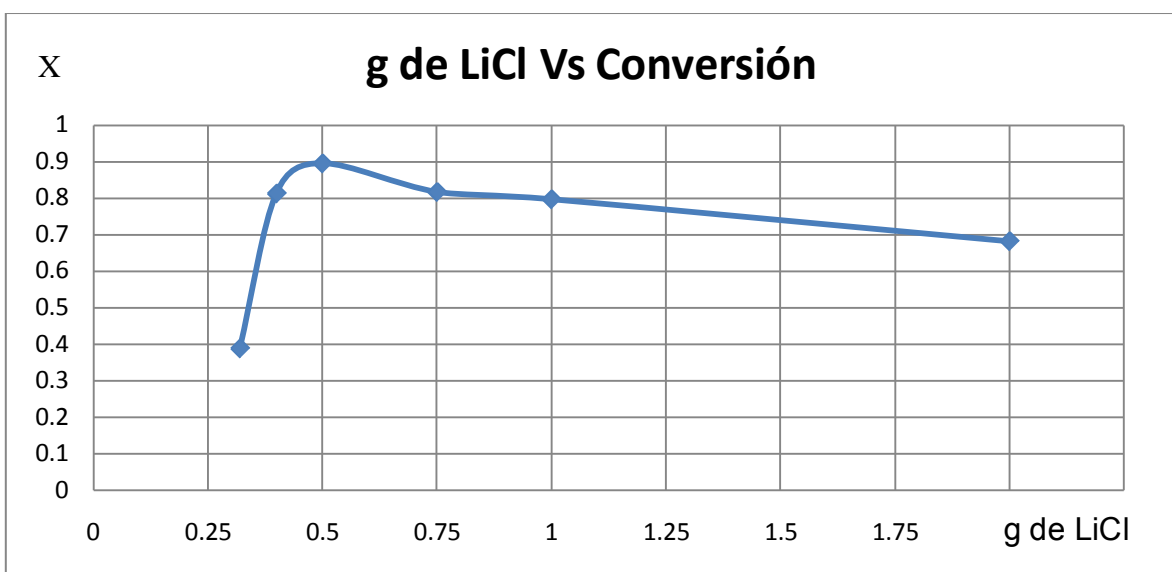


Figura 4.37. Conversión de (TPG) presente en la mezcla, respecto a la cantidad de catalizador (LiCl) agregado.

Al observar la figura 4.37, el punto máximo de la línea corresponde la mejor conversión lograda al emplear como catalizadores la mezcla de LiCl/CaO, con una cantidad de 0.5 g para el LiCl. Debido a que el LiCl como catalizador es más activo.

#### IV.11.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

Las condiciones de reacción establecidas se presentan en la tabla 4.66 donde la realización de este estudio permitieron confirmar el principio de Le Châtelier, el exceso de uno de los reactivos ayudó a desplazar la reacción hacia los productos, este hecho se puede observar donde se utilizó la mayor cantidad de volumen de acrilato de metilo se obtuvo una mayor conversión.

##### Estudio de la cantidad de reactivo en exceso

**Tabla 4.66.** Condiciones de reacción encontradas para el reactivo en exceso.

<b>30 mL de TPG</b>	<b>0.4 g de MEHQ</b>	<b>2:25 horas</b>
<b>30 mL de Ciclohexano</b>	<b>3.0 g de CaO</b>	
<b>1.0 g de LiOH</b>	<b>66 °C T</b>	

**Resultados experimentales.** Logrando la mejor conversión en el estudio de la cantidad de catalizador con LiOH, que fue con 1.0 g (ver tabla 4.63), se decidió realizar experimentos para observar el efecto de la cantidad de reactivo de acrilato de metilo, en el equilibrio el exceso de reactivo sirve como empuje para desplazar los reactivos hacia los productos. Las condiciones de reacción se mantiene constantes y lo que se varía es la cantidad de reactivo.

Tabla 4.67. Comportamiento del exceso de reactivo de acrilato de metilo respecto a la cantidad residual de TPG presente en la mezcla final de reacción.

Sustancia	TRPGDA estándar	Exceso de reactivo (Acrilato de Metilo)				
		TRPGDA muestras				
		30 mL (equimolar)	40 mL	50 mL	60 mL	70 mL
		C-R41	C-R39	C-R38	C-R33	C-R42
	%	%	%	%	%	%
<b>TPG</b>	0	34.939	24.431	17.896	<b>7.391</b>	37.094
<b>MATRPG</b>	19	20.702	12.652	16.37	<b>5.132</b>	14.930
<b>DATRPG</b>	56	34.673	54.297	47.479	<b>75.808</b>	44.452
<b>DTPG</b>	19	3.546	3.861	8.897	<b>4.016</b>	2.087
<b>Oligómeros</b>		3.533	1.964	2.972	<b>4.933</b>	1.439
		1.223	0.795	6.382	<b>1.654</b>	

Se ha demostrado que un exceso de catalizador en los dos estudios realizados sobre LiOH y LiCl no se obtiene un buen rendimiento, sucede lo mismo a cantidades mínimas lo que se ha encontrado es una cantidad proporcional para cada catalizador, 0.5 g para LiCl y 1 g para LiOH, mientras que el exceso de reactivo ha sido favorable logrando buenas conversiones con 60 mL.

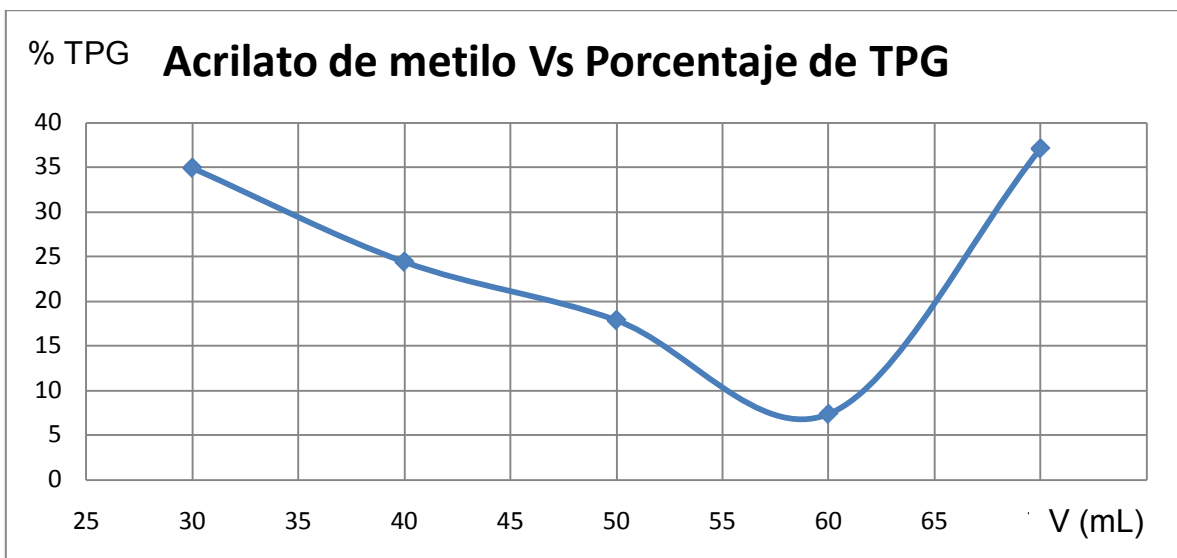


Figura 4.38. Efecto de la cantidad de reactivo respecto al porcentaje residual de TPG.

**Análisis.** Este resultado se puede observar como muy favorable en las figuras 4.38 y 4.39, ya que con 60 mL de acrilato de metilo se logró la mayor conversión posible, en otras palabras la concentración residual de TPG se acerca a cero.

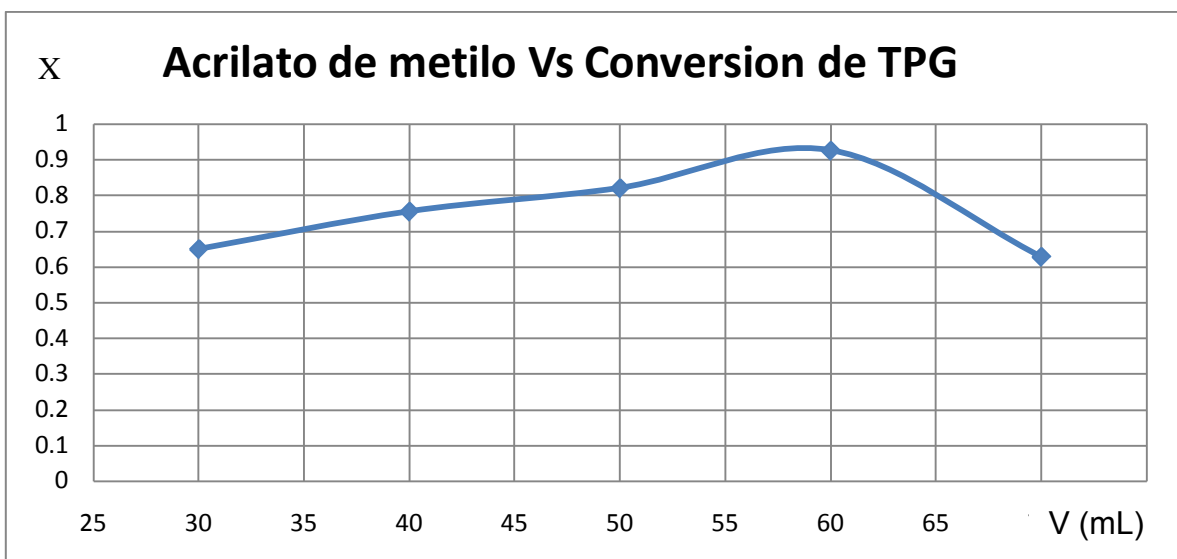


Figura 4.39: Efecto de la cantidad de reactivo de acrilato de metilo respecto a la conversión de TPG.

## CAPÍTULO V.

### CONCLUSIONES

De acuerdo a las pruebas realizadas y los resultados obtenidos, se puede afirmar que se realizó un buen trabajo, las conversiones obtenidas son altas, un mejor manejo de los equipos y la forma en la que se manipulen los reactivos y la purificación del producto ayudarían a aumentar el rendimiento.

Es posible obtener diacrilato de tripropilenglicol, usando una mezcla de compuestos como catalizadores, ya sea LiOH/CaO o bien LiCl/CaO, al emplear éste último la cantidad requerida es menor que la mezcla de LiOH/CaO.

Se logró la síntesis de una manera adecuada para obtener el éster de DATRPG, bajo las condiciones de reacción realizadas en las pruebas anteriormente descritas. En general, la conversión de las muestras con menor concentración de TPG, es mayor del 90%.

Los parámetros que se estudiaron permitieron obtener altas conversiones en las reacciones, estos parámetros son los siguientes: la temperatura, el volumen de reactivos, cantidad de catalizador y cantidad de inhibidor, la presión aunque también es una variable, se estableció para todas las reacciones, como la presión atmosférica.

El MEHQ y el azul de metileno funcionan como inhibidores de la polimerización, siempre y cuando el oxígeno este presente en el sistema, la cantidad requerida es mínima e inhibe la polimerización. El color del producto final es ligeramente amarillento al emplear MEHQ. Se obtiene un producto con baja viscosidad si se utiliza azul de metileno como inhibidor que el MEHQ, sin embargo proporciona un color intenso a la muestra, aunque se emplee en cantidades pequeñas, si es el caso se puede eliminar con carbón activado; sin embargo, se requiere de mucho tiempo de contacto y varias filtraciones para retirar el carbón.



Para retirar las impurezas de las muestras la purificación por volatilización a alto vacío fue mas eficiente que en el rotavapor, donde en éste último se debe emplear calentamiento.

Los resultados de espectroscopia de masas indica, en la mayoría de los cromatogramas analizados, existe una cantidad de tripropilenglicol que queda sin reaccionar (primer pico de los cromatogramas), este residuo de alcohol es igual o menor al 10% obtenido en las mejores conversiones. Por lo que se puede afirmar que los resultados son buenos, ya que la cantidad de alcohol presente en la mezcla final es despreciable, al observarse éstas pequeñas cantidades y los parámetros modificados fueron acertados al obtenerse éstos resultados.

Las condiciones de reacción encontradas son buenas, por lo que una mejor optimización del proceso se logrará realizando más pruebas experimentales a nivel laboratorio.

Las condiciones de reacción encontradas que llevaron a una mejor conversión son las siguientes:

<b>30 mL de TPG</b>	<b>0.4 g de MEHQ</b>	<b>2.25 horas</b>
<b>30 mL de Ciclohexano</b>	<b>3.0 g de CaO</b>	
<b>60 mL de Acrilato de metilo</b>	<b>66 °C T</b>	

- Bajo estas condiciones y con una cantidad de 1.0 g de LiOH se logró una conversión de 0.9260.
- Bajo estas condiciones y con una cantidad de 0.5 g de LiCl se logró una conversión de 0.8959.

El exceso de la cantidad de reactivo para todos los experimentos fue 60 mL de acrilato de metilo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) REVESTIMIENTOS, TINTAS Y ADHESIVOS CURADOS CON ULTRAVIOLETA Y HAZ DE ELECTRONES, Julio de 2004, *Clean Air Technology Center* (MD-12), *Information Transfer and Program Integration Division, Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina 27711, EE.UU.*
- (2) Schollosser Fritz, Arndt Peter J., Mueller Manfred, Janssen Lothar. "Method for preparing esters of acrylic acid and methacrylic acid by transesterification". US 4,672,105. 9/junio/1987.
- (3) Bongiovanni, R. et al. High performance UV-cured coatings for wood protection. *Progress in Organic Coatings*, 45 (4), 359, 2002.
- (4) Masson, F. et al. UV-curable formulations for UV-Transparent optical fiber coatings: I. Acrylic resins. *Progress in Organic Coatings*, 49 (1), 1, 2004
- (5) Levy, J. *Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 30, 569-576 (1992)
- (6) <http://www.faqs.org/patents/app/20100145092#ixzz1E4DZ6iki>.
- (7) Emil Fischer, Arthur Speier (1895). «Darstellung der Ester». *Chemische Berichte* **28**: pp. 3252–3258. doi:10.1002/cber.189502803176.
- (8) *Tetrabutylammonium tribromide mediated condensation of carboxylic acids with alcohols* Sarala Nair, Veerababurao Kavalala, Rangam Gopinath, and Bhisma K. Patel *Arkivoc* **2006** (i) 119-127.
- (9) A. S. Windrove y R. L. Carret. *Química Orgánica*. Harper & Row Latinoamericana. México, 1984.
- (10) R. J. Fessenden y J. S. Fessenden. *Organic Chemistry*. Brooks/Cole Publishing Company, 5ta. edición. Estados Unidos, 1994.
- (11) [www.patentados.com/patente/acido-hialuronico-acrilatado](http://www.patentados.com/patente/acido-hialuronico-acrilatado)
- (12) A. S. Windrove y R. L. Carret. *Química Orgánica*. Harper & Row Latinoamericana. México, 1984. R. J. Fessenden y J. S. Fessenden. *Organic Chemistry*. Brooks/Cole Publishing.
- (13) Trapasso Louise E., Padegimas Stanley J., Epstein Peter F., Hung Paul L. K., Mukhopadhyay Purnendu, Meisel Philip L. "Organotin catalyzed transesterification products". US 5,554,785. 10/September/1996.

- (14) MCMURRY, J OHN. "Química Orgánica". Grupo Editorial Iberoamérica. México, 1992.
- (15) Carey, Francis A. "*Advanced Organic Chemistry. Parte B: Reactions Synthesis*". Editorial Springer. Estados Unidos. 2000
- (16) Stanley, R., Sandler, "Organic Chemistry", A series of monographs, Academic press New York, pag. 246-249, 270, 271, 286, 287 (1979).
- (17) Rodger W. Griffin Jr. Química Orgánica Moderna. Reacciones de los ésteres. Editorial Reverté, S. A. 1982. p 386.
- (18) P.W. ATKINS, J. DE PAULA, Physical Chemistry, Oxford University Press, 8th Ed, 2006).
- (19) Braun, E y Gallardo, I., Introducción a la Física y Química, México, Trillas, 1993.
- (20) Hein, M., Química, México, Iberoamericana, 1992, 705 pp.
- (21) BROWN THEODORE L., Y COLS. QUÍMICA: La Ciencia Central (Novena Edición), Editorial Pearson Educación, México, 2004.
- (22) Principios de Química General - Vila Romano (Uruguay) Editorial Monteverde S.A.
- (23) Raymond Chang. Química. Equilibrio químico. Editorial McGraw-Hill Interamericana Editores, S. A. de C. V. Séptima Edición, México D. F. 2002. p. 506.
- (24) Michel Letté, « Henry Le Châtelier ( 1850-1936) et ses archives privées déposées à l'Académie des Sciences » in Cahier d'histoire de l'aluminium, n°18, été 1996, pages 84-90.
- (25) Brown, T., LeMay H. & B. Bursten. (2004). Química La Ciencia Central Cinética Química. Capítulo 14. 9na Edición. Prentice Hall.
- (26) Mortimer E., Ch., Química, México, Iberoamericana, 1983, 768pp.
- (27) Zumdahl S., S., Fundamentos de química, México McGraw-Hill, 1933.
- (28) [www.fichasdeseguridad.com/datos\\_seguridad.php](http://www.fichasdeseguridad.com/datos_seguridad.php). TRIPROPILENGLICOL
- (29) Encyclopedia of Chemical Processing and Design, ACRYLIC ACID AND DERIVATIVES. John J. McKetta, Vol. 1, p.p. 401-428, Marcel Dekker, Inc., USA, 1976.
- (30) Encyclopedia of Polymer Science and Technology, ACRYLIC ESTER POLYMERS, Interscience Publishers, USA, 1964, p.p. 246-328.

- (31) Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, POLYACRYLATES, fifth edition, VCH Publishers, INC., Republic of Germany, 1992, Vol. A21, p. 157-178.
- (32) Tesis. Síntesis de acrilato de metilo vía catálisis heterogénea. [Quevedo Aguilar, Olivia](#); 1997; 001-00521-Q2-1997-7, p cap. II, p 20.
- (33) [www.methanex.com/products/documents/MSDSespañol.pdf](http://www.methanex.com/products/documents/MSDSespañol.pdf)
- (34) [www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/9metanol.pdf](http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/9metanol.pdf)
- (35) [www.chemblink.com/products/42978-66-5.htm](http://www.chemblink.com/products/42978-66-5.htm)
- (36) J. M. Coulson, J. F. Richardson. Ingeniería Química. Editorial Reverté, S. A. España 1984.
- (37) Richard M. Felder, Ronald W. Rousseau, "Principios elementales de los procesos químicos" 2ª Edición, Addison Wesley Iberoamericana, Wilmington, Delaware 1991, Apéndice B, p.p. 671-678.
- (38) Levenspiel, O. *Ingeniería de las reacciones químicas*, New York, Ed. John Wiley & Sons, 1999.
- (39) [anderquim.com/Solventes/Solventes/Ciclohexano\\_FDS.pdf](http://anderquim.com/Solventes/Solventes/Ciclohexano_FDS.pdf)
- (40) [www.siafa.com.ar/fisq/fisq-hidroxidodelitio.htm](http://www.siafa.com.ar/fisq/fisq-hidroxidodelitio.htm)
- (41) [fagalab.com/Hojas%20de%20Seguridad/CLORURO%20DE%20LITIO.pdf](http://fagalab.com/Hojas%20de%20Seguridad/CLORURO%20DE%20LITIO.pdf)
- (42) [www2.udec.cl/matpel/sustanciaspdf/o/OXIDODECALCIO.pdf](http://www2.udec.cl/matpel/sustanciaspdf/o/OXIDODECALCIO.pdf)
- (43) [www.fichasdeseguridad.com/hidroquinona.htm](http://www.fichasdeseguridad.com/hidroquinona.htm)
- (44) Hendricks, Christensen, J. B., and Kristiansen, Jette E. Sonderborg, Denmark. "Antibakterielle Eigenschaften der Phenothiazine: Eine Behandlungsoption für die Zukunft". *Chemotherapie Journal*, 2005.
- (45) Gerard Taurand, fenotizina y derivados. Enciclopedia Ullman de Química Industrial, Wiley-VCH, Weinheim. 2005.
- (46) [www.tbhq.org/mehq.htm](http://www.tbhq.org/mehq.htm)
- (47) [www.brcontrols.com.au/pdf/appliedanalytics/MEHQ](http://www.brcontrols.com.au/pdf/appliedanalytics/MEHQ)
- (48) [www.ctr.com.mx/pdfcert/AzuldeMetileno.pdf](http://www.ctr.com.mx/pdfcert/AzuldeMetileno.pdf)
- (49) Gillman. El azul de metileno, inhibidor potente. *Podar Journal Anaesth*, PMID, 2001.
- (50) Hewlett-Packard Company. Hardware Manual of HP 5973 MSD, first edition 8/96, printed USA, 1996.

# ANEXOS

## ANEXO I

### DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO PARA EL ANÁLISIS

#### Cromatógrafo de gases

La espectroscopia de masas es una técnica analítica utilizada para identificar compuestos desconocidos, para cuantificar compuestos conocidos, y para elucidar la estructura y propiedades químicas de moléculas. La detección de compuestos puede llevarse a cabo con cantidades realmente pequeñas (algunos moles) de muestra y obtener información característica como el peso y en ocasiones, la estructura del analito. El equipo del cromatógrafo de gases se puede observar en la figura 4.40.

Este equipo funciona mediante impacto electrónico que produce una fragmentación en el espectrómetro de masas generando iones fragmento que proporcionan información estructural del compuesto. El espectro obtenido es una huella dactilar del producto lo que permite ser comparado con una librería de espectros para poder identificar el compuesto.

Esta técnica produce la ionización de la molécula mediante la pérdida de un electrón de la misma, generando un catión-radical  $M^+$  que lleva la información de la masa molecular del compuesto. En modo rutina, la detección de los iones se realiza en modo Full Scan positivo (no es común la producción de iones negativos). Se establece un programa de calentamiento que va desde 0 a 450 °C, manteniendo esa temperatura durante 22 minutos y aplicando un voltaje de fragmentación de 70eV.

La espectroscopia de masas comprende básicamente cuatro etapas:

- Introducción.
- Ionización de la muestra.
- Dispersión de los iones según su masa/carga.
- Detección de los iones y producción de la correspondiente señal eléctrica.

Con la Espectrometría de Masas se proporciona información acerca de:

- La composición elemental de las muestras
- La composición de las moléculas inorgánicas, orgánicas y biológicas.
- La composición cualitativa y cuantitativa de mezclas complejas.
- La estructura y composición de superficies sólidas.
- Las relaciones isotópicas de átomos en las muestras.

Condiciones de la muestras

- Muestras a analizar: sólidas, líquidas.
- Cantidad: se recomienda un mínimo de 50  $\mu\text{L}$ .
- Concentración: del orden de 0.2-1 mg/mL.
- Pureza: tan puras como sea posible.

Intervalo de aplicación:

- Peso molecular comprendido entre 50 y 800 u.
- Compuestos volátiles.
- Poco termolábiles.
- Polaridad baja o media.

Disolventes:

- Los disolventes volátiles son los más adecuados.
- Los preferidos: metanol, agua, diclorometano y cloroformo.
- Evitar disolventes con altos puntos de ebullición, tales como el DMSO, que son problemáticos en la Espectrometría de Masas.
- Se ruega consultar antes de hacer uso de otros disolventes y aditivos.

No se pueden analizar mediante esta técnica:

- Compuestos con puntos de fusión superior a 400 °C, o que fundan con descomposición.
- Compuestos muy volátiles (líquidos o sólidos sublimables)
- Evitar ácidos, bases y sales inorgánicas, así como cualquier sustancia no volátil.



Figura 4.40. Equipo empleado para el análisis en cromatografía de gases.

### **Procedimiento y Manejo del equipo para el análisis**

1. Se toma una cantidad de 6 gotas de la muestra y se disuelve en 1 ml de disolvente, para todas las muestras se utilizó metanol y se deposita en un vial identificado.
2. Se agita el vial hasta que se tenga una solución homogénea, se toma 1  $\mu$ L de solución con la jeringa puede inyectar al cromatógrafo.
3. Se programa el cromatógrafo en la computadora con el programa: "GC\_Instrument #1", que se utiliza para correr la muestra. Para este trabajo, se utilizó el método "GLICOL1" el cual es capaz de identificar a los compuestos de cadena larga de carbono como los ésteres acrílicos.



4. En el programa “ *GC\_Instrument #1*” se oprime el botón “*Method*”, donde aparece una ventana donde se escriben los datos de la muestra (nombre del archivo, nombre de la muestra que se trata, nombre del operador y si se desea el número de vial), después para correr la muestra se elige la opción de “*Run Method*”.
5. Se espera a que se guarde el archivo y el cromatógrafo está listo para utilizarse cuando aparece un recuadro que indica que se puede inyectar la muestra.
6. Se oprime en el cromatógrafo el botón de “*Prep Run*”, se inyecta inmediatamente 1  $\mu$ L de la solución de muestra para analizar y se presiona en el cromatógrafo el botón de “*Start*” e inicia el análisis.
7. Transcurrido el tiempo para el análisis (tiempo establecido por el método), se guardan los cambios con los resultados obtenidos realizados por el cromatógrafo.
8. En el programa “ *Data Analysis #1*”; se busca el archivo guardado con el nombre de la muestra, aparece un cromatograma (una gráfica de Abundancia vs tiempo de residencia) en éste se pueden analizar, identificar y cuantificar los componentes que contiene la muestra que se inyectó.
9. En el mismo programa (“*Data Analysis #1*”) se oprime el botón “*Cromatogram*” y se elige la opción de “*Integrate*”, permite que se integren los picos y se obtenga el tiempo de residencia de cada uno de ellos. Se presiona sobre el pico que se desea analizar (con el botón derecho del mouse) y se obtiene un gráfico con la distribución de pesos moleculares; se presiona nuevamente sobre este gráfico con el botón derecho del mouse y se obtiene una tabla de las moléculas de las que podría identificarse el compuesto de cada muestra con un alto porcentaje de probabilidad.
10. En la misma ventanilla de “*Cromatogram*” se oprime la opción *percent* el cual arroja los porcentajes que representa cada pico y el total de estos debe sumar siempre 100%. El porcentaje de cada pico corresponde a un compuesto y a identificado y permite cuantificar su abundancia en la muestra y de esta forma obtener la conversión por medio de este método.



## **ANÁLISIS DE UN CROMATOGRAMA**

Para el análisis de las pruebas de las reacciones de transesterificación se identificaron los siguientes correspondientes compuestos: el alcohol TPG residual, monoacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, dímeros de tripropilenglicol y oligómeros, estos cuatro últimos compuestos también aparecen en la muestra estándar con el cromatógrafo de gases. En los resultados de cada una de estas reacciones aparecen las sustancias identificadas y sus respectivos tiempos de residencia.

Se presentan los cromatogramas obtenidos de cada reacción analizada, en ellos se puede observar que está marcado en cada pico, se tiene su respectivo tiempo de residencia por la integración del área de estos. De la tabla de probabilidad de moléculas presentes, solo se tomaron las moléculas que presentaban un porcentaje superior a 80%.

## **ANEXO II**

### **ALGORITMO DE CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN**

La conversión se calculó a partir del reactivo limitante (TPG), los cálculos se realizaron a partir de los resultados arrojados de los cromatogramas como resultado de la integración por el método GLICOL1.

La conversión se calculó de la siguiente forma:

Como la suma de los porcentajes de cada pico en total debe ser 100%, por lo tanto a cada pico le corresponde un porcentaje particular. El porcentaje que arroja el cromatógrafo para el TPG es el residual o remanente, entonces lo que se tiene de ese porcentaje es lo que ya no reaccionó y siempre es mínimo. Este porcentaje mínimo se le resta al 100% y el resultado que se obtiene es la cantidad de alcohol que se ha convertido.

Por lo tanto el cálculo se efectúa de la siguiente forma:

X: Cantidad de alcohol remanente en porcentaje o lo que no reaccionó y que se encuentra al final de la mezcla de reacción.

X- 100%: Conversión obtenida de TPG