

00521  
83



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

**FACULTAD DE QUIMICA**

**DISEÑO DE UN PROCESO HETEROGÉNEO PARA LA  
OBTENCIÓN DE FTALATO DE DIOCTILO "DOP"**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**

**INGENIERA QUÍMICA**

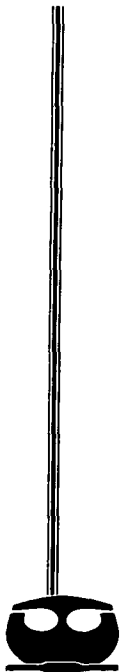
**PRESENTA**

**LORENA MÁRQUEZ SÁNCHEZ**



**EXAMENES PROFESIONALES  
MÉXICO, D.F. FACULTAD DE QUIMICA**

**2003.**



A



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

# PAGINACION

# DISCONTINUA

Journal of Management Studies is a peer-reviewed journal published by Taylor & Francis. The journal covers a wide range of topics in the field of management, including organizational behavior, strategic management, and human resources. The journal is published quarterly and is available in both print and online formats. The journal is indexed in several major databases, including the Social Sciences Citation Index and the Social Scisearch. The journal is a leading source of research in the field of management and is read by a wide range of scholars and practitioners.

**Jurado asignado:**

Presidente	Prof. Jorge Alcaraz Cienfuegos.
Vocal	Prof. Rogelio Cuevas García.
Secretario	Prof. María Cristina Torres Lomeli.
1er. Suplente	Prof. María Rafaela Gutierrez Lara.
2o. Suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa.

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Laboratorio de Investigación en Procesos, E-223,  
Departamento de Ingeniería Química,  
Facultad de Química, conjunto E,  
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema:



---

Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos.

Sustentante:



---

Lorena Márquez Sánchez.

**Papá (Rosendo Márquez Enciso)**

**Mamá (Margarita Leonor Sánchez Hernández):**

Mil gracias por todo el tiempo que han invertido en mi educación, por haber tenido la visión y el interés de que estudiaré una carrera profesional, por dedicar tiempo para enseñarme cosas que ahora parecen tan sencillas (leer, escribir, sumar, restar, etc.) pero que sin lugar a dudas son el cimiento de mi educación.

Gracias por haberme inculcado el amor al estudio y por enseñarme la importancia de estudiar y tener una carrera.

Sé que no es la única ni la última meta que tendré; pero también sé que es muy importante el esfuerzo que hemos hecho hasta ahora, espero no defraudarlos y de todo corazón muchas gracias por todo su cariño, comprensión, dedicación y hasta por sus regaños que también han sido útiles.

Espero que esto sea una pequeñísima demostración de los frutos que se han ganado por todos estos años de dedicación.

Los quiere mucho su hija LGN.

**A mis hermanos: Juan, Rosendo, Antonio y Mercedes:**

Gracias porque mal que bien nos hemos apoyado mutuamente, hemos crecido juntos y creo que también he aprendido cosas de ustedes.

Saben que siempre contarán conmigo así como yo espero contar con ustedes.

C

**A todos mis amigos:**

Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos gracias por el apoyo y el trato amistoso que me brindo a lo largo de este trabajo, por la paciencia que tuvó, creo que este trabajo fue la mejor elección que pude haber hecho.

A mis amigos del Laboratorio E-223: Yao, Lubanski, Federico, Ernesto, José, Felix, Chayo, Laura, Arthur: con los que compartí la mayor parte del tiempo durante el desarrollo de mi tesis, gracias por la ayuda que en su momento cada uno de ustedes me brindo, les deseo la mejor de las suertes. A ti Memo muchas gracias por todo tu cariño y apoyo incondicional y por los momentos padres que hemos compartido.

A todos mis amigos de la carrera: Alina, Angeles, Jorge, Manuel, Moshia, Juan Carlos, Carlos, Marcos, Alejandra, Karina, Erika, Juanito, Beto, Raúl, Alonso, Enrique: con los que compartí momentos de preocupación y de felicidad.

Y en si a todos y cada uno de los profesores con los que en algún momento tome clases.

**"Educar no es dar  
carrera para vivir,  
sino templar el alma para  
las dificultades de la vida."  
(Pitágoras)**

## Índice.

---

---

<b>Introducción.</b> . . . . .	<b>IV</b>
--------------------------------	-----------

### **Capítulo 1. Antecedentes.**

---

1.1. Plastificación . . . . .	1
1.2. Plastificantes . . . . .	1
1.3. Esterificación . . . . .	6
1.4. Generalidades sobre DOP . . . . .	13
1.4.1. Usos y aplicaciones de DOP . . . . .	13
1.4.2. Mercado de DOP en México . . . . .	15
1.5. Generalidades de la materia prima involucrada en el proceso . . . . .	17
1.5.1. Alcohol 2-etil hexílico . . . . .	17
1.5.2. Anhídrido ftálico . . . . .	19
1.6. Catalizadores ácidos . . . . .	20
1.6.1. En procesos homogéneos . . . . .	20
1.6.2. En procesos heterogéneos . . . . .	22
1.6.2.1 Resinas de intercambio iónico . . . . .	25
1.7. Reacción de esterificación para producir DOP . . . . .	35
1.8. Procesos comerciales de producción de DOP . . . . .	37
1.9. Estudios recientes sobre la síntesis de DOP . . . . .	42

### **Capítulo 2. Desarrollo experimental.**

---

2.1. Desarrollo del método analítico para cuantificar reactivos y productos . . . . .	45
---	----



2.2	Procedimiento experimental para la reacción de obtención de DOP	47
2.3	Estudio para seleccionar el catalizador	50
2.4	Pruebas a diferentes temperaturas	52
2.5	Pruebas a diferentes relaciones molares de alcohol 2-etil hexílico y ftalato de mono (2-etil hexilo)	52
2.6	Pruebas con diferente carga de catalizador	53
2.7	Pruebas variando la velocidad de mezclado	53
2.8	Pruebas de estabilidad del catalizador	53
2.9	Pruebas con ácido p-toluen sulfónico	54
2.10	Caracterización del catalizador	54

### **Capítulo 3. Resultados y discusión.**

3.1	Parámetros de operación analizados	58
3.2	Selección del catalizador sólido ácido	59
3.3	Efecto de la temperatura sobre el avance de reacción	61
3.4	Efecto de la relación molar en el avance de reacción	65
3.5	Efecto de la concentración de catalizador sobre el avance de la reacción	68
3.6	Efecto de la velocidad de mezclado	70
3.7	Condiciones de operación favorables para la obtención de DOP	72
3.8	Estabilidad del catalizador	73
3.9	Pruebas con diferentes tipos de reactores	74
3.10	Comparación del sistema heterogéneo contra el homogéneo	77
3.11	Caracterización del catalizador	79

3.11.1	Quimisorción selectiva con amoniaco - - - - -	79
3.11.2	Fisisorción de Nitrógeno a 77K - - - - -	80
3.11.3	Análisis térmico de la resina (Amberlyst 131) - - - - -	81

#### **Capítulo 4. Diseño preliminar del sistema de reacción.**

---

4.1	Determinación de parámetros cinéticos - - - - -	82
4.2	Sistema de reacción - - - - -	87
4.2.1	Balace de masa del proceso - - - - -	89
4.2.2	Diseño de los reactores - - - - -	96

#### **Capitulo 5. Conclusiones - - - - - 99**

---

Referencias bibliográficas - - - - -	103
Apéndice A - - - - -	105
Apéndice B - - - - -	107
Apéndice C - - - - -	108
Apéndice D - - - - -	112
Apéndice E - - - - -	114

## **Introducción.**

*"Todo hay que reducirlo a su máxima simplicidad, pero no a más" (Albert Einstein)*

---

En la actualidad el Ingeniero Químico se enfrenta a la necesidad de mejorar los procesos ya existentes en la industria química, para evitar los problemas ambientales que generan y contribuir en la lucha constante por mantener un planeta limpio. La mejora de los procesos, además de evitar problemas ambientales, también puede repercutir en beneficios económicos como es la reducción de costos de operación o aún en la reducción de costos fijos.

Una de las áreas en la que es posible mejorar los procesos es en el sistema de reacción; en este punto se puede: buscar reducir al mínimo los subproductos que se forman, establecer un reactor que sea el más adecuado para realizar la reacción, buscar las condiciones de operación (Temperatura, concentración de reactivos, carga de catalizador) más favorables para que el tiempo de reacción y los subproductos se reduzcan al mínimo; al encontrar la temperatura más favorable para la reacción se puede reducir la cantidad de energía requerida para el proceso, con lo que se reducirán los costos de operación de la planta. De la misma forma al encontrar la carga de catalizador adecuada se reducen los costos de operación.

En cuanto a las reacciones catalizadas por ácidos, en la Industria Química existe un sinfín de procesos en los que es viable utilizar catalizadores sólidos

## **Introducción.**

ácidos; el estudio de esta área se puede dividir de la siguiente forma: ya sea que se investigue en el desarrollo de nuevos catalizadores o que se estudie el posible uso de catalizadores comerciales en la síntesis de diferentes productos; logrando con esto que el proceso sea heterogéneo y no homogéneo, lo cuál genera importantes beneficios como son: eliminación de la corrosión en los equipos y por lo tanto resulta innecesario utilizar reactores especiales (reducción en costos fijos: inversión), facilita la recuperación del catalizador para su reuso (reducción de costos de operación), facilita la purificación del producto ya que no son necesarias algunas etapas como son neutralización, y lavado posterior para retirar las sales que se forman. Además de los beneficios económicos, en los procesos heterogéneos se observa que el impacto ambiental es bajo debido a que se eliminan los efluentes de agua de lavado que después se tienen que tratar y los residuos que generan las sales al neutralizar el catalizador.

Viendo los grandes beneficios que se pueden obtener al realizar un estudio adecuado de los sistemas de reacción. En el presente trabajo se realiza un estudio para establecer un proceso heterogéneo para la producción de ftalato de dioctilo. El ftalato de dioctilo es un producto cuyo principal uso es como plastificante y su producción nacional en el año 2000 fue de 64, 281 toneladas mientras que en Estados Unidos en el año de 1997 fue de 143,500 toneladas; con estos datos se puede observar que se trata de un producto cuya producción y comercialización son importantes.

estos datos se puede observar que se trata de un producto cuya producción y comercialización son importantes.

En esta tesis se muestran los resultados de una serie de pruebas realizadas a nivel laboratorio con diferentes catalizadores para encontrar el más favorable para la reacción de obtención del DOP; una vez que se ha realizado este estudio se hace un especial énfasis en la resina de intercambio iónico (Amberlyst 131) que fue la que mejor rendimiento dio para la esterificación del ftalato de mono (2-etil hexilo).

Se mencionó que para mejorar el proceso es importante encontrar las condiciones de operación adecuadas que permitan una alta conversión y buena selectividad. Entre las condiciones de operación que se toman en cuenta para el sistema de reacción se encuentran las siguientes: temperatura de reacción, relación molar inicial de los reactivos, carga de catalizador, velocidad de mezclado y tipo de reactor. Estos cinco factores son importantes ya que la rapidez de reacción depende de ellos.

Con los datos que se tienen a nivel laboratorio es posible establecer la cinética de la reacción con un modelo de tipo pseudo-homogéneo y a partir de la ecuación de Arrhenius con datos a diferentes temperaturas se pueden obtener los datos de energía de activación y factor preexponencial.

## **Introducción.**

Una vez que se encontró que la resina Amberlyst 131 es adecuada para nuestra reacción, que se encontraron las condiciones de operación más favorables y que se estableció la cinética de la reacción; el siguiente paso fue proponer un sistema de reacción continuo con la finalidad de reducir los costos de producción del plastificante además de disponer de las ventajas que conlleva la operación de un sistema de este tipo. En el diseño del reactor se buscó el mejor arreglo posible de reactores continuos agitados, dispuestos en serie para obtener la conversión adecuada en cada reactor.

Además de establecer el sistema de reacción se elaboró un diagrama del proceso incluyendo mezcladores, reactores y torres de destilación; esto da lugar al escalamiento a una planta piloto que posteriormente se puede aplicar a nivel industrial.

# Capítulo 1. Antecedentes.

*"No sabemos ni una millonésima parte de lo que debemos saber"*

*(Thomas Edison).*

---

## **1.1. Plastificación:**

Se utiliza para darle flexibilidad y maleabilidad en la fabricación a una resina o a un plástico.

**Tipos de plastificación<sup>(1, 7)</sup>:**

**Plastificación interna:** Un polímero rígido puede ser modificado químicamente para incrementar su flexibilidad.

**Plastificación externa:** Un polímero rígido puede ser plastificado adicionando un plastificante el cual imparte la flexibilidad necesaria, sin ocurrir ninguna reacción química con el polímero.

Las ventajas de este tipo de plastificación son los bajos costos además de que permite que el fabricante produzca artículos con diferente flexibilidad sólo con variar la cantidad de plastificante adicionada en la formulación.

## **1.2. Plastificantes<sup>(1, 2)</sup>:**

Un plastificante es una sustancia orgánica inerte cuya presión de vapor es baja (generalmente son ésteres) que se le agrega a un polímero para reducir su rigidez, es decir, incrementa su flexibilidad para que se pueda manejar fácilmente.

Normalmente, los plastificantes son moléculas pequeñas que son suficientemente compatibles con las moléculas de polímero; de tal forma que puedan mezclarse mejor que un solvente.

El polímero y el plastificante se encuentran unidos por atracciones no químicas de diferente fuerza a veces asociadas con la polaridad.

Los plastificantes también pueden ser utilizados como lubricantes en el procesamiento de termoplásticos, ya que reducen considerablemente la viscosidad.

Existe un número importante de plastificantes, a continuación se nombran algunas de las clases que existen:

- Ésteres tanto alifáticos como aromáticos. Los ésteres alifáticos son utilizados para dar flexibilidad a baja temperatura.
  - **Ftalatos:** Son ésteres de ácidos ftálicos difuncionales; dentro de este tipo se encuentran los siguientes: ftalato de di (2-etil hexilo) (DOP), ftalato de dibutilo (DBP), ftalato de butil bencilo (BBP), ftalato de difenilo (DPP), etc.
  - **Fosfatos:** Son ésteres del ácido fosfórico trifuncional; entre ellos encontramos el fosfato de tributoxi etilo, fosfato de tricresilo (TCP), fosfato de trifenilo (TPP) y el fosfato de isodecil fenilo.



- o **Adipatos:** Son ésteres del ácido adípico; generalmente estos son adecuados para uso alimenticio; dentro de este grupo se encuentra el adipato de di 2-etil hexilo (DOA).
  - o **Trimelitados** como el trimelitato de tri-2-etil hexilo (TOTM), este tipo de compuestos tiene excelentes propiedades térmicas y resistencia a la difusión hacia el exterior.
- También existen plastificantes basados en amidas, como las sulfonamidas, lauramidas, y acetoacetamida, incluyen también n-etil, o-toluen y p-toluen sulfonamida.
- Algunos polímeros regulares pueden tener un uso como plastificante; en este caso encontramos al copolímero de acetato de etilen-vinilo conocido por sus siglas en inglés como (EVA) y el poliisobutileno (PIB). Estos tienen la ventaja de ser menos volátiles, sin embargo; tienen un costo elevado y por ello su uso es limitado.

Es importante resaltar que los plastificantes son usados primordialmente en polímeros no cristalinos; una manifestación directa de su presencia es la reducción de la temperatura de transición vítrea. Su uso en polímeros cristalinos tiende a interferir en el proceso de cristalización. Es decir, por razones de compatibilidad los plastificantes no son utilizados en polímeros de alta cristalinidad.

### **Tipos de plastificantes<sup>(1, 7)</sup>:**

**Plastificantes primarios:** Disminuyen la temperatura de transición vítrea  $T_g$  logrando con esto incrementar la elongación y el ablandamiento del polímero.

Algunas veces la incorporación de pequeñas cantidades de moléculas de un plastificante primario (muy compatible) permite la adición de una cantidad mayor de un plastificante secundario (menos compatible).

**Plastificantes secundarios:** Cuando se adicionan al polímero solos no generan grandes cambios además de que presentan poca compatibilidad con el polímero. Sin embargo, cuando se adicionan en presencia de un plastificante primario; estos incrementan la capacidad de plastificar del plastificante primario.

### **Especificaciones de calidad<sup>(3)</sup>:**

Las principales propiedades que se deben vigilar en un plastificante durante la fabricación de plásticos flexibles son las siguientes:

- Compatibilidad con el plástico.
- Eficiencia de plastificación.
- Volatilidad en plásticos.
- Propiedades eléctricas.

- **Estabilidad.**
- **Procesabilidad.**
- **Permanencia:** Es decir si este se vaporiza con el calor o si se difunde del plástico cuando esta en contacto con solventes o lubricantes.

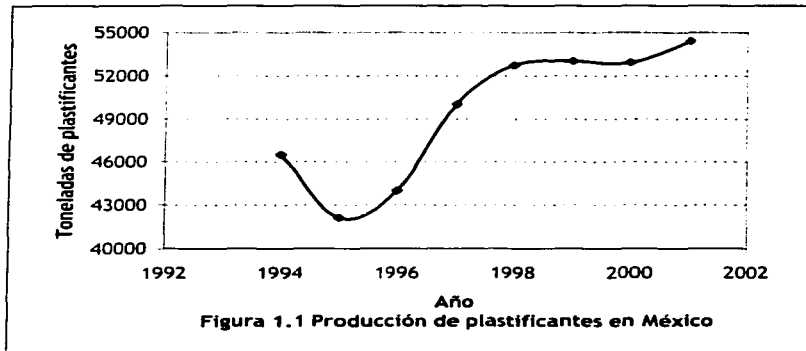
La permanencia esta altamente ligada con la compatibilidad, si hay poca compatibilidad habrá menor permanencia.

#### **Producción de plastificantes<sup>(4), (6)</sup>:**

Como se mencionó anteriormente un grupo importante dentro de los plastificantes lo constituyen los ftalatos, su producción en Estados Unidos fue de 775000 toneladas en 1985, el 90% de esta se utiliza como plastificante. El principal uso es como aditivo del PVC. Entre los ftalatos más importantes se encuentran los siguientes: ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de diisodécilo (DIDP) y el ftalato de diisononilo; los cuáles son sintetizados por la reacción de diesterificación del anhídrido ftálico y el correspondiente alcohol, catalizada por un ácido.

Dentro de toda la variedad de plastificantes que existen; en México la producción de estos en general; varia en un rango de 40000 a 55000 toneladas por año.

En la figura 1.1 se presenta una gráfica que representa la producción de varios plastificantes según estadísticas reportadas por el Banco de Información Económica del INEGI, cuya fuente de información es la Secretaría de Energía (Compendio estadístico del sector de Energía).<sup>(5)</sup>



### 1.3. Esterificación<sup>(5)</sup>

Además de utilizar ésteres como plastificantes; también los podemos encontrar en compuestos en la naturaleza por ejemplo algunos ésteres de bajo peso molecular son líquidos de olor agradable que imparten sus aromas a flores y

frutas; además también están presentes en las grasas animales y aceites vegetales como ésteres de alto peso molecular.

Los ésteres se pueden obtener a partir de ácidos o de anhídridos; a continuación se describen algunos de los métodos para obtener ésteres:

- Los ácidos carboxílicos se convierten directamente en ésteres por una **reacción de sustitución nucleofílica bimolecular  $S_N2$  de una sal carboxilato con un halogenuro de alquilo primario**. A partir del ácido carboxílico con NaOH se forma la sal del ácido; posteriormente el anión carboxilato actúa como nucleófilo atacando el carbono del halogenuro de alquilo primario y sustituyendo al halogenuro. En la figura 1.2 se muestra un ejemplo de este tipo de reacción.

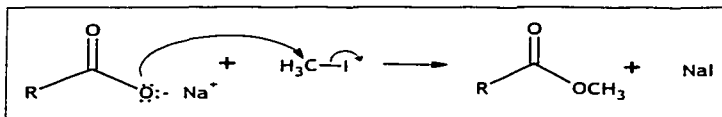


Figura 1.2 Obtención de un éster a partir de una sal orgánica y un halogenuro de alquilo.

- Mediante la **esterificación de Fischer** entre un ácido carboxílico y un alcohol de bajo peso molecular en presencia de un ácido mineral como catalizador.

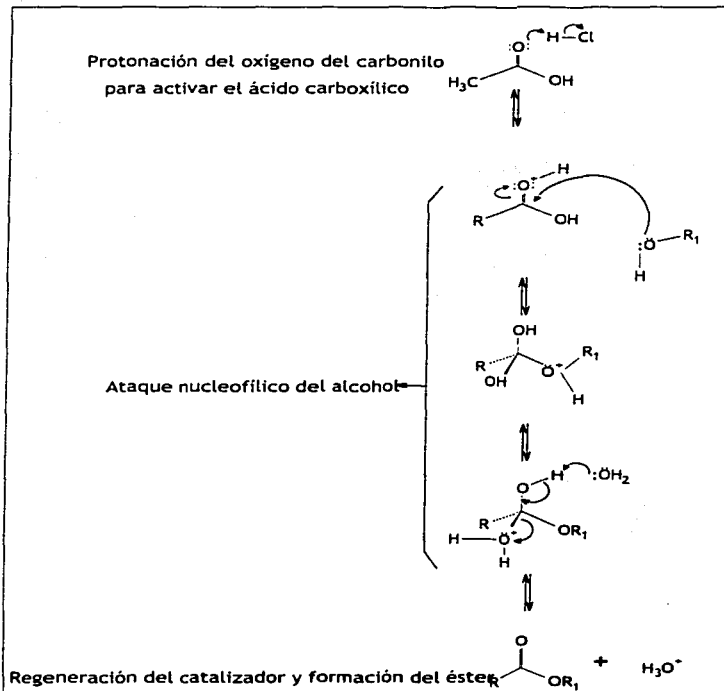
En 1895, Fisher y Speier descubrieron que es posible obtener ésteres por el simple calentamiento de una solución de un ácido carboxílico en

metanol o etanol que contenga una pequeña cantidad de un ácido mineral como catalizador. Mediante este método se obtienen buenos rendimientos, pero es necesario utilizar un exceso de alcohol como solvente. Este procedimiento se utiliza en la síntesis de ésteres metílicos, etílicos y propílicos. Consiste en una reacción de sustitución nucleofílica en el acilo se recomienda que sea en presencia de un ácido mineral fuerte como HCl o  $H_2SO_4$ . El mecanismo se muestra en la figura 1.3 y se puede describir de la siguiente forma: el ácido mineral actúa protonando el átomo de oxígeno del grupo carbonilo, con lo que imparte carga positiva al ácido carboxílico y hace a éste mucho más reactivo hacia el ataque nucleofílico por alcohol. La formación del éster culmina con la pérdida posterior de agua.

- **Por la reacción de un ácido carboxílico con diazometano ( $CH_2N_2$ ).** Este método fue descrito por primera vez en 1894 por Von Pchmann. La reacción ocurre de manera instantánea a temperatura ambiente, con altos rendimientos de los ésteres metílicos. Aunque es muy útil, este proceso no implica una reacción de sustitución nucleofílica en el acilo, pues lo que se rompe es el enlace COO-H del ácido carboxílico y no el CO-OH.

El método del diazometano es ideal para la síntesis de ésteres, ya que ocurre en condiciones suaves y neutras y forma nitrógeno gaseoso como único subproducto. Sin embargo este proceso no se puede utilizar para

la producción de ésteres en grandes volúmenes ya que el diazometano es tóxico y explosivo, de modo que debe ser manejado en cantidades pequeñas.



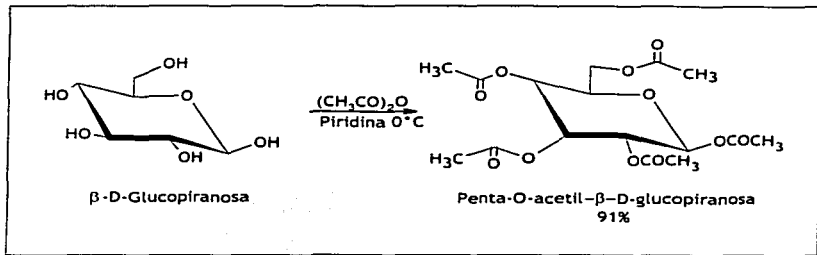
TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 1.3 Mecanismo de la esterificación de Fischer.

- Mediante un **cloruro de ácido por tratamiento con un alcohol en presencia de una base**. Los cloruros de ácido reaccionan con alcoholes para producir ésteres. Las reacciones de alcoholólisis generalmente ocurren en presencia de piridina para que reaccione con el HCl que se forma e impedir que éste cause reacciones laterales. Si no se hiciera esto, el HCl podría reaccionar con el alcohol y formar un cloruro de alquilo, o podría unirse a un doble enlace carbono-carbono que estuviera presente en la molécula.  
Este tipo de esterificación es fuertemente afectada por impedimento estérico por lo tanto el orden de reactividad de los alcoholes es el siguiente: primarios>secundarios>terciarios.
- Mediante un **anhidrido de ácido con alcohol**. Los anhídridos reaccionan con alcoholes para producir ácidos aunque de forma más lenta que los cloruros.
- Se pueden obtener ésteres **a partir de monosacáridos** ya que gran parte de su comportamiento es similar al de los alcoholes sencillos. De tal forma, que los grupos hidroxilo de los carbohidratos pueden convertirse en ésteres. La esterificación se efectúa normalmente tratando el carbohidrato con un cloruro de ácido o con un anhídrido de ácido en presencia de una base. Por ejemplo en la figura 1.4 se



muestra como la  $\beta$ -D-glucopiranososa se convierte en su pentaacetato por tratamiento con anhídrido acético usando piridina como solvente.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.4 Formación de ésteres a partir de monosacáridos y anhídridos.

- También se pueden obtener ésteres *a través de fenoles por reacción con cloruros o anhídridos de ácido*. Las condiciones a las cuales ocurre la reacción son bastante suaves, ya que los fenoles son mucho más ácidos que los alcoholes. En la figura 1.5 se describe la reacción entre el fenol y el cloruro de benzoilo en presencia de una base y agua para obtener benzoato de fenilo al 96%.

Como se puede observar existen muchas formas para obtener ésteres a partir de diferentes reactivos (ácidos carboxílicos, anhídridos, alcoholes, fenoles, diazometano, cloruros, sales, etc.); en síntesis en la figura 1.6 se muestran diferentes reacciones para la elaboración de ésteres.

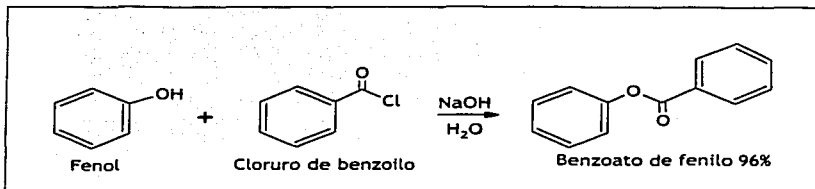
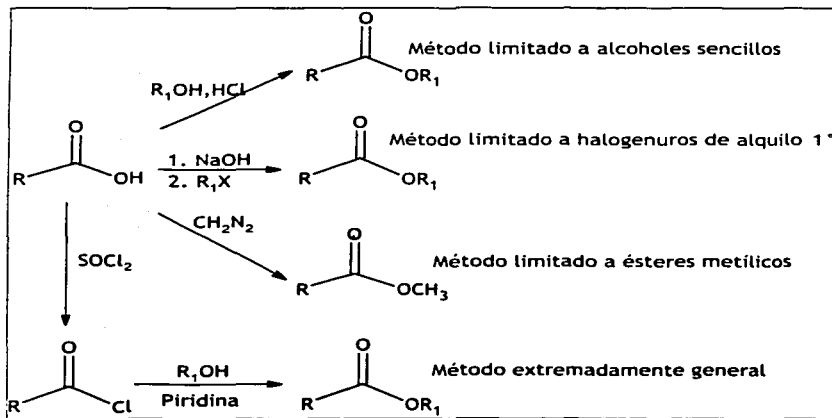


Figura 1.5 Ejemplo de la esterificación de fenoles con cloruros en presencia de una base.

NOTA: Generalmente no se pueden obtener ésteres a través de un fenol y un ácido carboxílico catalizada por ácido (reacción de Fischer).



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 1.6 Reacciones de elaboración de ésteres.

#### 1.4. Generalidades sobre el DOP<sup>(1, 7)</sup>

El ftalato de dioctilo se conoce también como ftalato de bis (2-etil hexilo) o como ftalato de di (2-etil hexilo).

El DOP pertenece al grupo de los ftalatos que se utilizan predominantemente como plastificantes en productos flexibles de PVC.

Presenta buenas características de gelación, viscosidad y acción de ablandamiento. Debido a que su estructura es lineal presenta una viscosidad baja y además se puede manejar a bajas temperaturas.

Algunas de sus propiedades físicas son las siguientes:

$$d_{20}^{20}(\text{densidad relativa}) = 0.986 \text{ g/cm}^3$$

$$M_r(\text{masa molecular}) = 390.57$$

$$\text{Punto de ebullición} = 231 \text{ }^\circ\text{C} (0.66 \text{ kPa})$$

$$\text{Punto de fusión} = -46 \text{ }^\circ\text{C}$$

##### 1.4.1. Usos y aplicaciones del DOP:

De acuerdo con la compañía Mannsville Chemical Products Corporation (1999)<sup>(6)</sup> el 95% de DOP producido se utilizaba como plastificante en la producción de productos flexibles de PVC. El PVC se vuelve flexible al adicionarle un plastificante y es utilizado en diversos artículos como: manteles,

recubrimientos para muebles, recubrimiento de automóviles, juguetes, mangueras para el jardín, empaques, zapatos, cables, tubería médica y bolsas para transfusión de sangre entre otros.

El PVC también se utiliza para producir: equipo médico de auscultación, guantes quirúrgicos, mangueras utilizadas para administrar soluciones vía parenteral y mangueras utilizadas en tratamiento de hemodiálisis (depuración de la sangre por medio de un riñón artificial).

El DOP también se utiliza como plastificante en productos de celulosa, nitrocelulosa, resina clorada, resina sintética y natural<sup>(6)</sup>.

Otros usos que tiene el DOP además de plastificante son: solvente en tintas, como ingrediente inerte en pesticidas, en cosméticos, en bombas de vacío de aceite, como componente de fluidos dieléctricos en capacitores eléctricos y para uso en revisión de sistemas de filtro de aire<sup>(6)</sup>.

En la figura 1.7 se muestran gráficamente datos de los usos que se le dan al DOP en México según datos tomados del anuario de la Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ) 2001.<sup>(8)</sup>

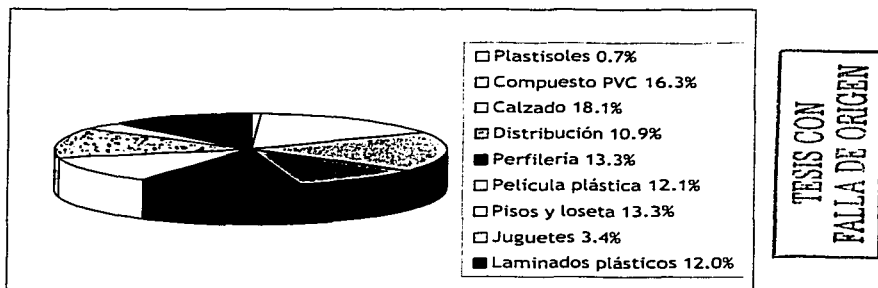


Figura 1.7 Gráfica descriptiva de los usos del DOP en México

#### 1.4.2. Mercado de DOP en México<sup>(8)</sup>:

En México, la producción de DOP en el año 2000 fue de 64, 281 toneladas, de las cuáles se exportaron 3,725 toneladas y se importaron 61 toneladas; por lo tanto el consumo aparente fue de 60, 617 toneladas.

Los principales productores de DOP en México son:

Grace Container S.A. de C.V.

Grupo Primex, S.A. de C.V.

Pyn, S. A.

Síntesis Orgánicas, S.A. de C.V.

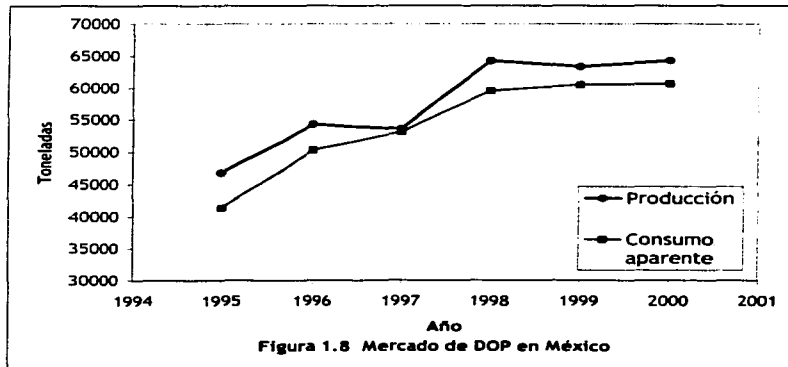
Especialidades Industriales y Químicas, S. A. de C. V.

En la tabla 1.1 se presentan datos de la producción, importación, exportación y consumo aparente desde 1995 hasta el 2000.

Tabla 1.1 Mercado de DOP en México.<sup>(8)</sup>

Año	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Toneladas						
Producción	46766	54278	53557	64274	63320	64281
Importación	381	293	3595	806	398	61
Exportación	5786	4308	4002	5570	3265	3725
Consumo aparente	41361	50263	53150	59510	60453	60617
Incremento anual en el consumo aparente %	-10.4	21.5	5.7	12.0	1.6	0.3
Capacidad instalada	90000	90000	90000	90000	90000	90000

En la figura 1.8 se presentan los datos de producción y consumo aparente de DOP en México y podemos observar que con la producción nacional se satisface la demanda de DOP.<sup>(8)</sup>



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Mientras que en 1999 en Estados Unidos se estimó que la producción de ftalatos de dioctilo (incluidos: ftalato de dietil hexilo, ftalato de diisocilo y el ftalato de di-n-octilo) fue de 142,500 toneladas. En años anteriores la producción fue de: 154,500, 129,000, 140,000, 140,000 y 143,500 toneladas para 1990, 1994, 1995, 1996 y 1997 respectivamente<sup>(6)</sup>.

Algunas de las empresas productoras de DOP en Estados Unidos son las siguientes:<sup>(6)</sup>

- Aristech Chemical Company en Pennsylvania.
- Hatco Chemical Company en Fords, New Jersey.
- Teknor Apex Company en Brownsville.
- Tennessee and Hebronville, Massachussets.
- Tennessee Eastman Company en Kingsport.

## ***1.5. Generalidades de la materia prima involucrada en el proceso***

### ***1.5.1. Alcohol 2-etil hexílico (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O)***

- CAS:104-76-7.
- M=130.23g/mol.
- ρ=0.83g/mL.
- Punto de fusión: -76°C.
- Punto de ebullición: 185°C.
- Punto de inflamación: 81°C.

- Índice de refracción  $n_{20}^{\circ} / D$ : 1.4317.
- Presión de vapor/ $20^{\circ}C$ : 0.36hPa.
- Poco miscible con agua.
- Viscosidad/ $20^{\circ}C$ : 10mPas.
- Constante dieléctrica/ $20^{\circ}C$ : 7.7.
- Temperatura de ignición:  $270^{\circ}C$ .
- Pureza: 99%.
- El reactivo fue abastecido por Merck.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.2 Mercado de 2-etil hexanol.<sup>(B)</sup>

Toneladas	Año	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Producción		0	0	0	0	0	0
Importación		33926	45333	226709	50052	57874	48144
Exportación		8	0	12	11	22	0
Consumo aparente		33918	45333	226697	50041	57852	48144
Incremento anual del consumo aparente %	del	-7.5	33.7	400.1	-77.9	15.6	-16.8
Capacidad instalada		0	0	0	0	0	0

Según datos de la Asociación Nacional de la Industria Química el mercado en México de alcohol 2-etil hexílico se basa en la importación ya que en México no se produce.<sup>(B)</sup> En la tabla 1.2 se presentan estos datos.



### 1.5.2. Anhídrido ftálico ( $C_6H_4O_3$ )

- CAS:85-44-9, M=148.12g/mol.
- Estado: sólido.
- Intervalo de fusión: 131 - 133°C.
- Punto de ebullición: 285°C.
- Presión de vapor/150°C: 20hPa.
- Solubilidad en agua/20°C: 6g/L.
- Temperatura de ignición: 580°C.

En México los principales productores de anhídrido ftálico son:<sup>(8)</sup>

- Grupo Primex, S.A. de C.V.
- Síntesis Orgánicas, S.A.

En la tabla 1.3 se puede observar que en el año 2000 la producción de anhídrido ftálico en México fue de 64,754 toneladas; en esta tabla también se encuentran datos de la producción y consumo aparente desde 1995 hasta el año 2000. Dichos datos se presentan gráficamente en la figura 1.9.<sup>(8)</sup>

**Tabla 1.3 Mercado de Anhídrido ftálico en México.<sup>(8)</sup>**

<b>Año</b>	<b>1995</b>	<b>1996</b>	<b>1997</b>	<b>1998</b>	<b>1999</b>	<b>2000</b>
<b>Toneladas</b>						
<b>Producción</b>	59467	63055	62067	63923	65280	64754
<b>Importación</b>	31	21	1830	132	635	4709
<b>Exportación</b>	18266	20033	10948	17369	13488	9462
<b>Consumo aparente</b>	41232	43043	52949	46686	52427	60001
<b>Incremento anual del consumo aparente %</b>	-5.1	4.4	23.0	-11.8	12.3	14.4
<b>Capacidad instalada</b>	95000	60000	83500	83500	80000	80000

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

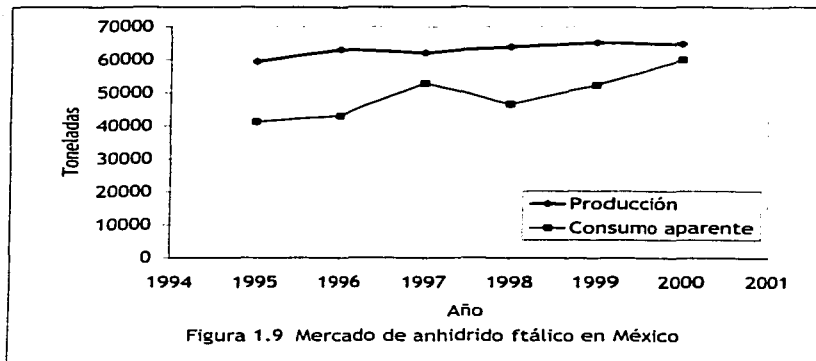


Figura 1.9 Mercado de anhídrido ftálico en México

### 1.6. Catalizadores ácidos<sup>(9), (10)</sup>

Los catalizadores se han convertido en una herramienta poderosa para la industria manufacturera. En la actualidad estos tienen un impacto importante en las actividades humanas tanto en el desarrollo económico como en la preservación ambiental y en el progreso social. Como es sabido dentro de la gran variedad de reacciones químicas que se pueden llevar a cabo; existen reacciones que requieren catalizadores de naturaleza básica o ácida. En especial nos enfocaremos en los catalizadores ácidos ya que la reacción de obtención de DOP estudiada requiere un catalizador de naturaleza ácida.

#### 1.6.1. En procesos homogéneos<sup>(11)</sup>

Aún en la actualidad en México existen procesos químicos que utilizan catalizadores ácidos en fase homogénea; algunos de los catalizadores

convencionales son: ácido sulfúrico, ácido p-toluen sulfónico, ácido metan-sulfónico, ácido clorhídrico, etc.

Este tipo de catalizadores ocasionan corrosión en los equipos debido a que se encuentran mezcladas en las corrientes del proceso (por lo tanto el pH de las corrientes es ácido); debido a la alta corrosión que ocasionan los catalizadores, el material de construcción de los equipos tiene que ser especial lo cual ocasiona que los costos fijos y la inversión sean más altos.

Además del problema que se tiene por la alta corrosión en los equipos; existen problemas de contaminación ambiental como consecuencia de que muchos de los procesos que se desarrollaron se basaron en la selectividad y la conversión que se podía alcanzar dejando a un lado el impacto ambiental que tienen por los residuos inorgánicos y los subproductos tóxicos que se generan a lo largo del proceso.

Un gran número de industrias químicas basadas en reacciones en fase líquida utilizan ácidos inorgánicos o minerales. En estos procesos la purificación del producto requiere procesos de blanqueado y neutralización lo cual contribuye en la generación de enormes cantidades de residuos peligrosos. Además de que las industrias requieren invertir en la disposición final que se le da a estos residuos lo cuál genera un costo adicional.

Debido precisamente a la necesidad de sustituir los catalizadores convencionales; particularmente en la obtención de diferentes ésteres, actualmente se utilizan catalizadores como: titanatos y estanatos. Sin embargo, el uso de este tipo de catalizadores requiere altas temperaturas de operación lo

cual repercute económicamente en altos costos de operación además de que para remover este tipo de catalizadores se utiliza una hidrólisis alcalina para formar dióxido de titanio; posteriormente se filtra y se destila el exceso de alcohol utilizado; generando con esto costos por purificación y por disposición del dióxido de titanio.

### **1.6.2. En procesos heterogéneos <sup>(9)</sup>, <sup>(10)</sup>**

Debido a la importancia de los catalizadores y a la necesidad de mejorar los procesos para reducir los problemas antes mencionados; en la actualidad ha surgido la necesidad de trabajar en el desarrollo e investigación de nuevos catalizadores que mejoren los procesos de producción lo cual repercute económicamente en bajos costos de producción y bajo impacto ambiental de los procesos.

En este continuo desarrollo han surgido los catalizadores sódidos los cuales se utilizan en sistemas heterogéneos que presentan ventajas sobre un proceso homogéneo como son:

- **Baja corrosión en los equipos:** por lo que no se requiere que el equipo sea de material especial; en cambio en los procesos homogéneos debido a la alta corrosión se requiere que el equipo sea: vidriado, de acero inoxidable, de acero al carbón con recubrimiento inerte, etc.
  
- **Fácil recuperación del catalizador para su reuso:** El arreglo del proceso es menos complicado ya que la recuperación del catalizador no es tan compleja; sólo se requiere una filtración.

- **Fácil purificación del producto:** El producto no está mezclado con el catalizador ácido que se tiene que remover para que no se deteriore el producto.
- **Tienen un impacto ambiental bajo:** Se eliminan los efluentes de ácidos neutralizados ya que para retirar el catalizador no son necesarias las etapas de neutralización y de lavado de la mezcla que sale del reactor; con esto se evita el tratamiento posterior del agua para eliminar los residuos de catalizador o las sales solubles de este. Se minimiza la cantidad de residuos repercutiendo económicamente ya que el costo que implica deshacerse de estos residuos muchas veces excede el valor del producto.

Para que el uso de catalizadores sólidos sea viable no sólo se tiene que minimizar la producción de residuos; también tiene que mostrar alta conversión y selectividad comparable o superior a la obtenida en el proceso homogéneo.

En los catalizadores sólidos es importante considerar el tamaño de las moléculas de los reactivos y de los productos ya que el impedimento estérico debido a la estructura porosa del catalizador no conduce a un catalizador selectivo de forma.

Dentro de los catalizadores sólidos se encuentran los catalizadores sólidos ácidos que reemplazan a muchos de los catalizadores convencionales (como los ácidos minerales).

En la actualidad existen procesos comerciales que utilizan catalizadores sólidos ácidos, por ejemplo: en la reacción de desintegración catalítica de hidrocarburos y en la síntesis de etilbenceno se utiliza zeolita, la hidratación de etileno a etanol se realiza sobre ácido fosfórico soportado, etc. Además de que continuamente se realizan estudios para determinar la aplicación de catalizadores sólidos tanto en la industria petroquímica como en la producción de químicos de alta especialidad.

Algunos de los problemas que presentan los catalizadores sólidos ácidos en muchos casos son: menor vida catalítica debido al depósito de alquitran y materiales carbonosos sobre la superficie del catalizador. Otro problema es la pérdida de sitios ácidos por lo que es necesario tener una serie de reactores entre la reacción y la regeneración del catalizador o montar una columna de regeneración catalítica combinada con un reactor de lecho fluidizado para circular catalizador entre estos.

Cuando se llevan a cabo reacciones en fase líquida es importante que la difusión del producto de los sitios activos sea rápida para minimizar la desactivación del catalizador.

Algunas de las características de los catalizadores sólidos ácidos que se deben tomar en cuenta para su uso en determinada reacción y tener alta selectividad son las siguientes:

- Naturaleza ácida: Acidez Bronsted y Lewis.
- Fuerza ácida.
- Número total de sitios ácidos.
- Estructura: Área superficial, Tamaño de poro.

Ya que dependiendo del tipo de reacción a veces se requieren ácidos fuertes o débiles. En algunas es indispensable tener sitios Bronsted y otras veces sitios Lewis.

#### **1.6.2.1 Resinas de intercambio iónico<sup>(12)</sup>:**

Las resinas son: estructuras tridimensionales de polímeros insolubles, rígidas e irregulares, que cuentan con iones susceptibles de migración (contra-iones) atados a grupos funcionales fijos en dichas estructuras. Una resina de intercambio iónico se compone de dos partes esenciales: una parte estructural (matriz polimérica o malla reticular) y una parte funcional constituida por los grupos funcionales fijos en la matriz polimérica.

Las propiedades de las resinas cambian según la combinación entre la matriz polimérica y la parte funcional.

Si los iones intercambiables (contra-iones) son cationes, la resina es ácida y se le conoce como catiónica; de lo contrario la resina es básica y se le denomina como aniónica.

De acuerdo a su estructura las resinas de intercambio iónico pueden clasificarse en:

- De tipo gel o microrretícula
- De macroporo o macrorretícula

La diferencia entre estos dos tipos es el tamaño de poro.

***Propiedades de las resinas de intercambio iónico:<sup>(12)</sup>***

**Capacidad:** Es el número de equivalentes del ión migratorio (contra-ión) presentes en una cantidad dada de resina.

**Grupos funcionales:** El comportamiento de una resina esta notablemente determinado por el número y la naturaleza química de los grupos funcionales. El número de grupos funcionales determina la capacidad de una resina. La naturaleza química de los grupos funcionales nos permite inferir el grado de acidez o basicidad de la resina según sea el caso.

**Grado de dilatación:** Es el aumento de volumen de la partícula de resina, dicho aumento resulta del equilibrio establecido entre dos grupos de fuerzas opuestas: entre las fuerzas que ejercen las moléculas del solvente



sobre la matriz polimérica y la propia fuerza de la red (fuerzas elásticas). La dilatación de la resina aumenta la velocidad de transporte de los reactivos hacia el interior de esta; lo cual mejora su actividad.

El grado de dilatación depende de muchos factores entre ellos se encuentran:

***Polaridad del solvente:*** Se ha visto que los solventes polares inducen un grado de dilatación mayor que los no polares. Sin embargo también se sabe que una constante dieléctrica baja (solvente de baja polaridad) favorece las repulsiones electrostáticas entre los iones de la matriz polimérica (misma carga).

***Grado de enlace cruzado:*** El grado de enlace cruzado de una resina ocasiona mayor rigidez en esta, por lo tanto limitan la capacidad de dilatarse de dicha resina.

***Grupos ionógenos de la resina:*** La afinidad entre los grupos funcionales de la resina y el solvente aumenta la capacidad de dilatarse. Entre más grande sea la afinidad mayor será la dilatación.

***Capacidad de intercambio:*** En las resinas de alta capacidad de intercambio se observa un grado de dilatación más pronunciado que el obtenido en las resinas de menor capacidad.

***Contra-iones de la resina:*** En resinas con grado de enlace cruzado alto es conveniente que se utilicen contra-iones que en su estado solvatado ocupen mayor espacio. En una resina catiónica el grado de

dilatación será más alto si se tiene como contra-ión al  $\text{Li}^+$  a que si se tiene al  $\text{Cs}^+$  como contra-ión.

En cambio en las resinas con bajo grado de enlace cruzado será conveniente utilizar contra-iones de baja valencia ya que el número de contra-iones disminuirá al aumentar la valencia.

***Asociación de las especies iónicas:*** El grado de dilatación se reduce cuando los contra-iones y los grupos funcionales fijos a la estructura se asocian o forman complejos.

***Concentración de la solución:*** Se observa un mayor grado de dilatación al tener una baja concentración iónica en la solución externa.

**Estructura y porosidad:** Determinan el tamaño de las especies que pueden tener acceso al interior de la resina. En base al tamaño de la estructura de la resina; estas se pueden clasificar en dos tipos:

***Resinas de microrretícula o del tipo gel:***<sup>(13)</sup> Este tipo de resina se encuentra constituido por partículas rígidas y transparentes; en la figura 1.10 a) se muestra un ejemplo de estas. Cuando la resina esta completamente seca, posee la matriz polimérica colapsada y las cadenas del polímero se encuentran muy próximas entre sí. Esta es la razón por la cual deben utilizarse con un solvente adecuado para que se dilate de lo contrario su actividad será baja.

**Resinas de macrorretícula o macroporo:**<sup>(13)</sup> Estas resinas están constituidas por aglomerados de pequeñas microesferas de resina tipo gel. Como se puede observar en la figura 1.10 b) los espacios entre cada microesfera son de mayor tamaño.

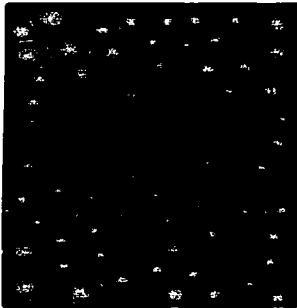


Figura 1.10 a) Resina de microrretícula o tipo gel

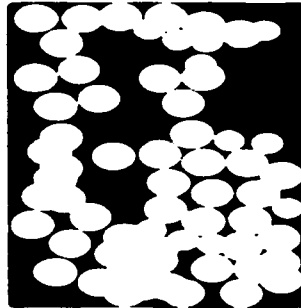


Figura 1.10 b) Resina de macrorretícula o macroporo.

**Estabilidad térmica:** Como característica las resinas tienen una temperatura a la cual se degradan químicamente.

**Estabilidad química:** Las causas de la degradación química son: temperaturas elevadas y las reacciones de oxidación.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Estabilidad mecánica:** La degradación física puede provenir de la agitación mecánica cuando se halla en líquidos, de cambios violentos de volumen cuando se cambia de solvente, etc.

En general las resinas de intercambio iónico como catalizadores se pueden utilizar en reactores intermitentes, en un arreglo continuo, semicontinuo, etc.

Las resinas se utilizan en reacciones en fase líquida, especialmente en las reacciones donde participan compuestos como agua o alcoholes de bajo peso molecular. Se utilizan en grandes cantidades en la producción de petroquímicos y solventes, además también son indispensables en la síntesis de importantes productos intermedios y medicinas.

Las resinas de intercambio catiónicas se emplean en varias reacciones de hidratación, algunos de los ejemplos comerciales en reacciones en fase líquida son los siguientes:

- Hidratación selectiva de iso-buteno a t-butanol.
- Hidratación de acroleína a 3-hidroxipropionaldehído.

Estas resinas también tienen una amplia aplicación en diferentes reacciones de esterificación en fase líquida, así como en reacciones de eterificación.

Las resinas de intercambio iónico se utilizan en la producción de sustancias importantes como lo son: metil ter butil éter (MTBE), etil ter-butil éter (ETBE),

ter amil metil éter (TAME), bisfenol A, alquilación de fenol e hidratación de olefinas, en la esterificación de anhídrido maleico con etanol para producir maleato de dietilo.

Dentro de las ventajas que se tienen al utilizar resinas se encuentran las siguientes:

- Se pueden remover fácilmente del producto por decantación o filtración.
- Es posible utilizar una operación continua.
- La pureza de los productos es alta porque las reacciones secundarias se pueden eliminar completamente o casi completamente.
- Se puede discriminar entre moléculas largas y pequeñas.

En general la difusión del exterior al interior de la resina no es el paso controlante de la reacción a menos que la viscosidad de los reactivos sea muy alta o que la agitación sea muy lenta.

En la tabla 1.4 se presentan algunos ejemplos de resinas de intercambio iónico así como sus propiedades y principales usos<sup>(14)</sup>.

**Tabla 1.4 Diferentes tipos de resina, propiedades y usos.**

Nombre	Matriz	Grupo funcional	Capacidad		Temperatura máxima de operación		Usos
			eq/kg	eq/L	°C	°F	
Amberlyst 119 húmeda	Gel	SO <sub>3</sub> H	4.90	1.80	130	270	Reacciones de esterificación. Proceso de acetatos y acrilatos.
Amberlyst 131 húmeda	Gel	SO <sub>3</sub> H	4.80	1.35	130	265	Producción de Bisfenol A.
Amberlyst 15 seca	MR*	SO <sub>3</sub> H	4.70	-	120	250	Reacciones de alquilación.
Amberlyst 15 húmeda	MR*	SO <sub>3</sub> H	4.70	1.70	120	250	Producción de MTBE, ETBE y TAME.
Amberlyst 16 húmeda	MR*	SO <sub>3</sub> H	4.80	1.70	120	250	Purificación de fenol.
Amberlyst 31 húmeda	Gel	SO <sub>3</sub> H	4.80	1.35	130	265	Producción de Bisfenol A,
Amberlyst 35 seca	MR*	SO <sub>3</sub> H	5.20	-	150	300	Reacciones de alquilación.
Amberlyst 35 húmeda	MR*	SO <sub>3</sub> H	5.20	1.90	150	300	Producción de MTBE, ETBE y TAME.
Amberlyst 36 seca	MR*	SO <sub>3</sub> H	5.40	-	150	300	Reacciones de alquilación.
Amberlyst 36 húmeda	MR*	SO <sub>3</sub> H	5.40	1.80	150	300	Purificación de fenol e hidratación de olefinas.
Amberlyst 39 húmeda	MR*	SO <sub>3</sub> H	5.00	1.15	130	265	Reacciones de esterificación, por ejemplo: acrilatos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Nombre	Matriz	Grupo funcional	Capacidad		Temperatura máxima de operación		Usos
			eq/kg	eq/L	°C	°F	
Amberlyst 40 húmeda	MR*	SO <sub>3</sub> H	-	2.20	140	285	Recuperación de catalizadores metálicos en la producción de ácido adipico.
Amberlyst CH10	MR*	SO <sub>3</sub> H/Pd	4.80	1.60	120	250	Reacciones de hidrogenación.
Amberlyst CH28	MR*	SO <sub>3</sub> H/Pd	4.80	1.60	120	250	Reacciones de hidrogenación.
Amberlyst™ A21	Estireno MR*	Aminas terciarias	1.25	- - -	100	210	Eliminación de ácidos en fenol y glicerina. Desmineralización de agua
Amberlyst™ A23	Fenólica MR*	Aminas terciarias	1.80	- - -	50	120	Eliminación de ácidos en fenol.
Amberlyst™ A24	Acrílica Gel	Aminas terciarias	1.60	- -	50	120	Eliminación de Fe <sup>3+</sup> y Zn <sup>2+</sup> del HCl. Recuperación de plata en los efluentes del proceso fotográfico. Eliminación de ácidos en el formaldehído.
*MR = Macroreticular							

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

- **Resina de intercambio iónico: Amberlyst 131<sup>(13)</sup>, <sup>(14)</sup>**

Debido a que experimentalmente se observó que se obtienen buenos resultados en cuanto a conversión y selectividad empleando como catalizador la resina Amberlyst 131; a continuación se describen las características de esta resina.

Es un copolímero de estireno/divinilbenceno sulfonado, debido a su estructura se trata de una resina microreticular de intercambio iónico.

Su número de identificación CAS es: 68037-26-3.

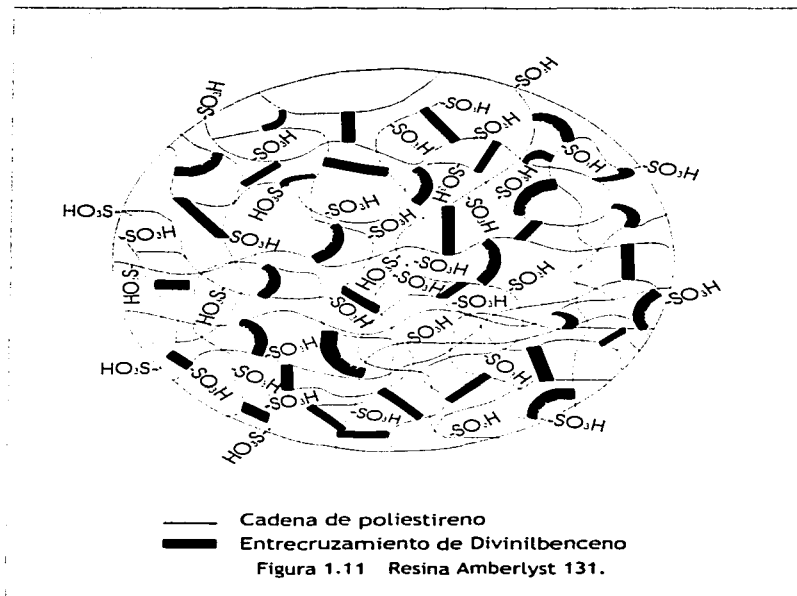
Algunas de sus propiedades físicas y químicas son las siguientes:

- La temperatura máxima que resiste es 250 °C,
- El grupo activo es:  $-\text{SO}_3\text{H}^+$ ,
- La capacidad de intercambio es de 1.8meq/mL o 4.8meq/g.

NOTA: Se utilizó resina grado industrial suministrada por Rohm and Haas).

De manera general en la figura 1.11<sup>(13)</sup> se puede observar como esta constituida la resina Amberlyst 131.



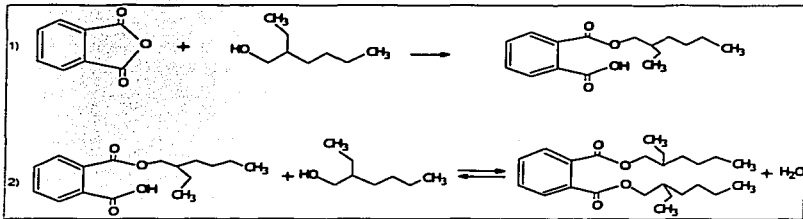


TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

### 1.7. Reacción de esterificación para producir DOP<sup>(15)</sup>:

El DOP se produce por esterificación del anhídrido ftálico con alcohol 2-etil hexílico en presencia de un catalizador ácido.

En la figura 1.12 se presenta el esquema de reacción para la obtención de ftalato de dioctilo.



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 1.12 Reacción para la obtención de ftalato de dioctilo (DOP)

El primer paso es la alcoholisis del anhídrido ftálico para producir el monoéster este paso es rápido y se obtiene una conversión alta (casi completa). Generalmente esta reacción empieza a temperaturas elevadas y posteriormente procede exotérmicamente.

El segundo paso es la conversión del monoéster a diéster; en este paso se forma agua. Esta reacción es reversible y más lenta que la primera. Por lo tanto el segundo paso es el que determina la rapidez de reacción. Con el fin de obtener altas conversiones es necesario remover el agua producida mediante una separación azeotrópica, además de que se requieren altas temperaturas.

Este último paso es catalítico y los catalizadores convencionales son: ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido p-toluensulfónico, titanatos de alquilo, etc.

### **1.8. Procesos comerciales de producción de DOP.<sup>(16)</sup>**

El proceso para la obtención de DOP incluye los siguientes pasos: esterificación, neutralización y lavado de la mezcla de reacción, destilación del exceso de alcohol, purificación del éster y filtración. En la mayoría de los casos esta reacción se lleva a cabo en un reactor por lotes aunque para el caso de la producción de plastificantes de alto consumo se utiliza un proceso continuo.

En el proceso convencional la conversión y la selectividad basadas en el anhídrido ftálico pueden llegar hasta 99.2 y 99.8 respectivamente; para lograr esto es necesario emplear el 20% de exceso de alcohol 2-etil hexílico.

Dicho exceso se puede recuperar por evaporación del producto, prácticamente no se requiere de ninguna purificación después de la síntesis gracias a la alta selectividad de la reacción, usualmente solo se requiere de una decoloración.

Un subproducto típico es el dialquil éter que se forma por condensación de dos moléculas de alcohol 2 etil hexílico. Otro subproducto es el 3-metil hepteno que se forma por la deshidratación del alcohol 2-etil hexílico; esta reacción genera una mol de agua por cada mol de alcohol deshidratado.

En catálisis comercialmente se tienen varias opciones; dentro de las cuáles encontramos: ácido sulfúrico, ácido p-toluen sulfónico, titanatos (compuestos orgánicos de Titanio). Y recientemente se han realizado estudios para el posible uso a nivel industrial de: heteropolíácidos, aluminofosfatos y silicoaluminofosfatos.

**a) Proceso de esterificación con ácido sulfúrico y ácido p-toluen sulfónico<sup>(15)</sup>**

Tradicionalmente uno de los catalizadores que se ha utilizado es el ácido sulfúrico la ventaja que presenta es el bajo precio. Otra opción de catálisis ácida es el uso de ácido p-toluen sulfónico sin embargo, es problemático reciclar estos catalizadores y resultan ser un desecho químico tóxico.

Los ácidos minerales y los ácidos aril sulfónicos poseen alta actividad catalítica en las reacciones de esterificación en un rango de temperatura que va desde 100-150°C. Sin embargo, presentan muchas desventajas, entre estas encontramos que no sólo aumentan la rapidez de la reacción principal sino que también activan la reacción de deshidratación del alcohol; generando subproductos en mayor cantidad que imparten color a la mezcla de reacción. En la figura 1.13 se muestran las reacciones de deshidratación del alcohol.

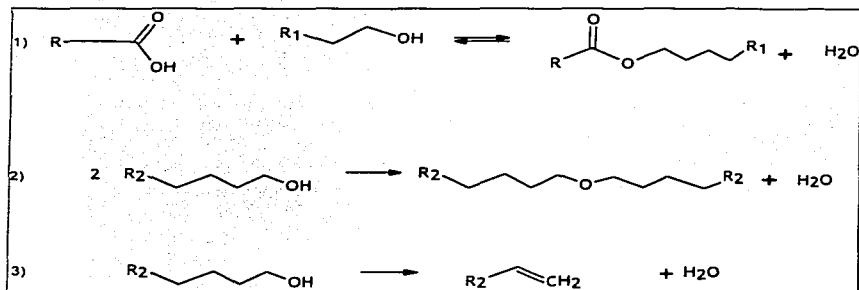


Figura 1.13 1) Reacción de esterificación entre un ácido carboxílico y un alcohol. 2), 3) Reacciones de deshidratación del alcohol.

Además los ésteres que están en contacto con los catalizadores ácidos tienden a hidrolizarse y su color se degrada; por ello es importante remover el catalizador mediante una neutralización y lavado de la mezcla de reacción.

Se conocen diferentes formas de neutralizar con soluciones acuosas de hidróxido de sodio o carbonato de sodio; los métodos difieren en la temperatura y en la concentración de la base.

Algunas patentes sugieren llevar a cabo la neutralización en dos pasos o en la presencia de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Posteriormente a la neutralización se lleva a cabo un lavado con agua caliente para remover las sales que se formaron.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En muchas ocasiones la neutralización y el lavado no remueven por completo los ésteres del ácido sulfúrico que se forman cuando el catalizador se esterifica.

En la figura 1.14 se presenta el esquema de reacción de otro de los subproductos que se forman; esta se debe a que cuando se adiciona ácido sulfúrico al alcohol se forma un ácido alquil sulfúrico; el cual puede ser parcialmente alquilado a un sulfato dialquílico neutro.

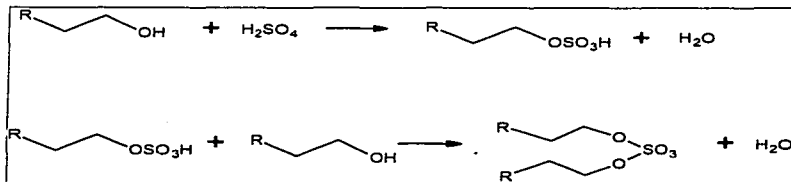


Figura 1.14 Reacción entre el alcohol y el ácido sulfúrico.

La neutralización no remueve los sulfatos dialquílicos del plastificante; lo cual degrada la calidad del plastificante especialmente el color. Al calentar el plastificante durante los pasos de purificación y tratamiento se descomponen parcialmente los sulfatos dialquílicos con la separación del ácido alquil sulfúrico tal cual se muestra en la figura 1.15.

Esta descomposición afecta el color, valor ácido y las propiedades hidrolíticas y dieléctricas del plastificante.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Figura 1.15 Reacción de descomposición de los sulfatos dialquílicos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Para remover los sulfatos se requiere de una posterior purificación del plastificante con: agua, carbonato de sodio seco, carbón activado alcalino, amoníaco, aminas, óxidos e hidróxidos de metales alcalino-térreos, sales, aire u oxígeno. Este tratamiento se lleva a cabo a altas temperaturas (100-200°C), además de que posteriormente se requiere un lavado con agua. Como se puede observar la etapa de purificación es muy complicada.

#### b) Proceso de esterificación utilizando titanatos<sup>(15), (17)</sup>

En el continuo desarrollo de catalizadores y debido a la problemática que implicaba utilizar catalizadores como el ácido p-toluenosulfónico y el ácido sulfúrico; se buscó emplear otro tipo de catalizadores como: óxidos, hidróxidos, sales y compuestos orgánicos de metales como Aluminio, Titanio, Zirconio, Zinc, Molibdeno, Bismuto, Antimonio, Hierro entre otros. Obviamente los óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{MoO}$  presentan baja actividad catalítica; pero los hidróxidos de Aluminio y Titanio que contengan aditivos alcalinos son catalizadores efectivos para la esterificación. Por lo tanto los compuestos orgánicos de Titanio son los que presentan mejor actividad catalítica. El uso de

estos compuestos no provoca que el alcohol reaccione para producir olefinas; por lo tanto puede ser recirculado sin necesidad de un tratamiento previo.

Los titanatos se han utilizado para tres clases de esterificación: esterificación directa, transesterificación (o alcoholólisis) y poliesterificación.

Las ventajas que presentan los titanatos se deben a que son ésteres y por lo tanto son neutros; lo cual ayuda a que el alcohol no se degrade y la cantidad de subproductos se reduce. Los titanatos son efectivos a temperaturas entre 180°C - 220°C; por ello una de las desventajas que presenta es la alta cantidad de energía que se requiere. En este proceso se presentan pocos problemas en la eliminación de los residuos del lavado debido a la pureza del producto.

Al final de la reacción el catalizador se remueve a través de una hidrólisis alcalina para formar dióxido de titanio, seguida de un paso de filtración y destilación del exceso de alcohol.

### **1.9. Estudios recientes sobre la síntesis de ftalato de dioctilo (DOP)**

#### **a) Síntesis de DOP utilizando heteropoliácidos<sup>(18), (19)</sup>**

Se han realizado estudios de la reacción de esterificación del anhídrido ftálico con diferentes alcoholes usando heteropoliácidos; especialmente el ácido



dodecatungstosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ). Este catalizador tiene mayor actividad a más bajas temperaturas y puede ser empleado en proceso homogéneo o soportado en carbón.

El estudio del comportamiento de los heteropoliácidos ha sido de gran interés debido a la baja toxicidad que presentan además de alta acidez. El uso de heteropoliácidos se ha dado incluso a escala industrial y se han estudiado en reacciones de: esterificación, eterificación, hidratación de olefinas, de-esterificación, deshidratación de alcohol y polimerización de tetrahydrofurano. La acidez de los heteropoliácidos varía con la estructura de este.

Los heteropoliácidos consisten de un heteroátomo normalmente fósforo o silicio rodeado por 12 átomos de metal; en la mayoría de los casos molibdeno o tungsteno, en cuatro grupos de tres. El heteroátomo esta unido al metal por oxígenos. El anión presenta la siguiente fórmula:  $X^nM_{12}O_{40}^{(8-n)-}$ . La carga esta bien distribuida y si los protones están presentes como contra-iones estos son muy móviles y por lo tanto presentan buenas propiedades de acidez.

Las posibles ventajas de este tipo de catalizadores son:

- Ausencia de subproductos formados por reacciones de la base conjugada del ácido.

- Debido a la alta actividad que presenta el catalizador es posible que el proceso de producción requiera de baja temperatura.

**b) Reacción de esterificación sobre aluminofosfatos y silicoaluminofosfatos**

A nivel laboratorio se ha estudiado la reacción de esterificación del mono (2-etil hexil) ftalato con alcohol 2-etil hexílico utilizando como catalizador aluminofosfatos y silicoaluminofosfatos.

Los aluminofosfatos ( $\text{AlPO}_4$ ) son materiales sólidos inorgánicos porosos y cristalinos los cuales pueden estar formados de forma alternativa por tetrahedros de  $\text{AlO}_4$  y  $\text{PO}_4$ .

Las diminutas moléculas de fosfato de Aluminio ( $\text{AlPO}_4$ ) fueron sintetizadas por primera vez por Wilson y sus colaboradores. Los materiales que se obtienen cuando se sustituye silicio en la estructura molecular de  $\text{AlPO}_4$  son conocidos con el nombre de silicoaluminofosfatos.

## **Capítulo 2. Desarrollo Experimental.**

*"La mayoría de las ideas fundamentales de la ciencia son esencialmente sencillas y, por regla general pueden ser expresadas en un lenguaje comprensible para todos" (Albert Einstein)*

---

---

### **2.1 Desarrollo del método analítico para cuantificar reactivos y productos**

Las muestras obtenidas del reactor se analizaron en un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 5890 serie II acoplado a una estación de trabajo; se monitoreó la evolución del DOP y del alcohol 2-etil hexílico; cuyos tiempos de retención; con las condiciones del método cromatográfico desarrollado; que se describen son: 0.367 y 5.745 min. respectivamente. En el cromatógrafo se utilizó una columna capilar HP-1 (metil-silicona) con medidas de 5m \* 0.53 mm \* 2.65 µm (largo\* diámetro\* espesor de la película).

El método cromatográfico desarrollado consistió en fijar una temperatura de 250°C para el inyector y el detector. Además se utilizó la rampa de calentamiento del horno que se muestra en la figura 2.1.

Se utilizó nitrógeno (N<sub>2</sub>) como acarreador a una presión de 40 psia dando una relación de split de 110 a 10.

En el detector FID se utilizó aire e hidrógeno a una presión de 260kPa y 130kPa respectivamente; dando por resultado un flujo de 300mL/min y 30mL/min respectivamente antes de encender la flama.

El volumen de cada inyección fue de 0.2 $\mu$ L.

Las concentraciones del 2-etil hexanol y del DOP se obtienen mediante una correlación obtenida con estándares cuya concentración es conocida (ver Apéndice A).

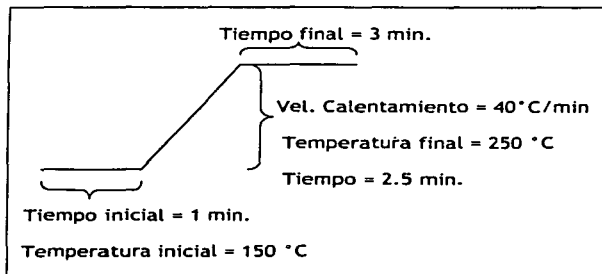


Figura 2.1. Calentamiento del horno del cromatógrafo.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Además de la cromatografía de gases, se utilizó la titulación con el reactivo de Karl Fischer para cuantificar el agua formada durante la reacción y la volumetría con hidróxido de sodio (NaOH) 0.1N para cuantificar el monoéster sin reaccionar. En este último método la muestra de reacción se utilizó en solución con alcohol etílico en presencia de fenofaleína como indicador.

## **2.2 Procedimiento experimental para la reacción de obtención de DOP**

### **2.2.1 Material**

Para las pruebas de reacción se utilizó alcohol 2-etil hexílico grado analítico abastecido por Merck y anhídrido ftálico grado industrial. Los catalizadores (ácido p-toluen sulfónico, 2-etil hexil titanato (líq.), 2-etil hexil titanato soportado, nafión y zirconia sulfatada) se utilizaron sin ningún tratamiento previo a excepción de la resina de intercambio iónico: Amberlyst 131, la cuál previamente se lavó con agua desionizada; posteriormente con etanol y una vez que se observó que el etanol estaba limpio se seco en una estufa de vacío a 95°C durante 12 horas.

### **2.2.2 Equipo de laboratorio**

En la figura 2.2 se muestra el equipo utilizado el cuál consistió en un reactor semicontinuo constituido por un matraz bola de 250mL con tres entradas; se le acopló una columna de rectificación y un refrigerante que fungió como condensador, además se utilizó un sistema de agitación, una mantilla de calentamiento, un sistema de control de Temperatura y un termopar tipo J como sensor de temperatura. Se utilizó un reactor semicontinuo ya que fue necesario desplazar el equilibrio hacia la formación de DOP retirando el agua que se

formaba; para lograr retirar el agua se burbujeo nitrógeno  $N_2$  a la mezcla para disminuir la presión de vapor y separar la mayor cantidad de agua posible.

### 2.2.3 Procedimiento

Como se mencionó anteriormente el sistema de reacción para la obtención de DOP consiste de dos pasos, en este trabajo se estudió la reacción entre el alcohol 2-etil hexílico y el ftalato de mono (2-etil hexilo) ya que es el paso lento en el sistema y por lo tanto es el paso que controla la rapidez de reacción.

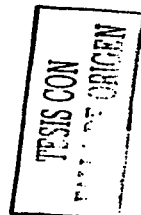
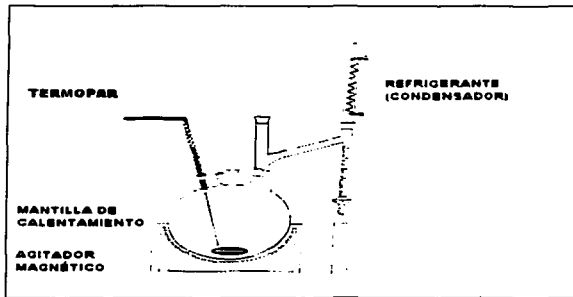


Figura 2.2 Equipo de laboratorio

La reacción de formación de ftalato de mono (2-etil hexilo) es rápida y no necesita catalizador para que se lleve a cabo. Para producir el monoéster primero se colocaron los reactivos (anhídrido ftálico y alcohol 2-etil hexílico) en el matraz bola; se calentó y agitó hasta que el anhídrido ftálico se disolvió; el

## Capítulo 2. Desarrollo Experimental.

tiempo para que la reacción entre el alcohol 2-etil hexílico y el anhídrido ftálico para producir ftalato de mono (2-etil hexilo) se lleve a cabo al 100% es sólo de unos minutos. Para verificar que se alcanzó el 100% de conversión se utilizó como técnica de determinación la volumetría con hidróxido de sodio 0.1N.

Una vez que se ha verificado que el anhídrido ftálico se ha convertido a monoéster en su totalidad se agrega el catalizador y se calienta a la temperatura de operación; cuando se alcanza esta temperatura se comienza a agitar. La presión de operación fue la atmosférica. El control de la temperatura en el transcurso de la reacción fue de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Durante el transcurso de la reacción se tomaron varias muestras cada 15min. Estas muestras se analizaron con cromatografía de gases. El muestreo se realizó con una jeringa que se encontraba acoplada al sistema de reacción, en la punta de la aguja se empleo una malla pequeña para evitar la pérdida de catalizador durante la toma de muestra.

El promedio del volumen de cada muestra tomada fue de 0.2mL por lo tanto el cambio de volumen por muestreo fue del 7% para todas las pruebas aproximadamente.

El agua que se produce durante la reacción forma un azeótropo con una pequeña cantidad del alcohol 2-etil hexílico presente; para que el equilibrio se

desplace hacia la formación de DOP es necesario destilar y rectificar este azeótropo de la mezcla reaccionante. Debido a que durante la destilación hay perdida de alcohol es necesario reponer cierta cantidad de alcohol 2-etil hexílico para mantener el exceso de alcohol.

### 2.3 Estudio para seleccionar el catalizador

Se realizaron varias pruebas con diferentes catalizadores sólidos para decidir que catalizador ofrecía mayores ventajas: avance en la reacción de esterificación del ftalato de mono(2-etil hexilo) con 2-etil hexanol en un tiempo más corto y que las condiciones de operación (temperatura de reacción, cantidad de catalizador, relación molar de reactivos) favorecieran el proceso económicamente. Además como referencia; también se hicieron pruebas con ácido p-toluensulfónico y 2-etil hexil titanato en catálisis homogénea.

En la tabla 2.1 se muestran algunos de los catalizadores utilizados así como algunas de sus propiedades físicas y químicas.

**Tabla 2.1 Propiedades de algunos catalizadores utilizados.**

<b>Catalizador</b>	<b>Descripción</b>
2-etil hexil titanato/ $Al_2O_3$ soportado	Fórmula: $(TiCl(O-Pr)_3)_n$ . Contenido de Titanio por cada gramo de catalizador: 24mg de titanio.
Amberlyst 131	Copolimero de estireno/divinilbenceno sulfonado. Grupo activo: $-SO_3^- \cdot H^+$ Temperatura máxima de operación: 250°C



<b>Catalizador</b>	<b>Descripción</b>
Nafión	<p>Copolímero de tetrafluoroetileno con algún otro monómero que actúa como catalizador superácido, su acidez en la escala de Hammett, <math>H_0</math>, esta entre -11 y -13.</p> <p>El peso molecular del polímero varía entre 950 y 1800.</p> <p>El número de sitios ácidos determinado se encuentra entre 0.55 y 1.05 meq/g.</p> <p>Este catalizador es estable en ambientes corrosivos; contiene una parte hidrofóbica (<math>-CF_2CF_2-</math>) y otra hidrofílica (<math>-SO_3H</math>), la superacidez del grupo sulfónico se debe a que las cadenas de grupos perfluorocarbono atraen electrones de los grupos sulfónico.</p> <p>Térmicamente resiste temperaturas de hasta 200°C.</p>
Ziconia sulfatada	<p>Es un sólido superácido que ofrece mayor acidez que el ácido sulfúrico.</p> <p>Este catalizador puede ser utilizado en una variedad de reacciones como: ésterificación, isomerización, alquilación, eterificación, polimerización, etc.</p> <p>Se puede manejar en forma de pastilla; gracias a esto se pueden utilizar reactores con camas catalíticas durante el proceso.</p> <p>Presenta ventajas ambientales por su baja corrosión, además de que se evita generar residuos ácidos y la separación del catalizador es fácil.</p> <p>Área: 165 m<sup>2</sup>/g</p>
Amberlyst 36	<p>Resina macroporosa</p> <p>Acidez: 5.4 meq/g</p> <p>Área: 35 m<sup>2</sup>/g</p> <p>Promedio del diámetro de poro: 200 Å</p> <p>Temperatura máxima de operación: 150°C (300°F)</p>

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

#### **2.4 Pruebas a diferentes temperaturas**

Para determinar el efecto que provoca el llevar a cabo la reacción a diferentes temperaturas sobre la conversión y la selectividad se realizaron pruebas a las siguientes temperaturas (130°C, 140°C, 150°C y 155°C).

En cada una de estas pruebas se utilizaron 0.1 moles de anhídrido ftálico, 0.25 moles de alcohol 2-etil hexílico y la cantidad de catalizador fue del 2.2% en peso de la mezcla de reactivos.

Todas estas pruebas se realizaron de manera isotérmica con una variación de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Para el caso de las pruebas a 140°C y 150°C se realizaron varias veces para verificar la reproducibilidad de los resultados.

#### **2.5 Pruebas a diferentes relaciones molares de alcohol 2-etil hexílico y ftalato de mono(2-etil hexilo)**

Para determinar que tan importante es el efecto que ocasiona el exceso de alcohol 2-etil hexílico sobre la conversión y la selectividad, se realizaron pruebas con diferentes cantidades de alcohol (relaciones molares diferentes). Estas pruebas se realizaron con las demás variables fijas (temperatura de reacción, cantidad de catalizador).

Las relaciones molares entre el alcohol 2-etil hexílico "AL" y el anhídrido ftálico "AF" (AL/AF) que se estudiaron fueron las siguientes: 2, 2.5 y 4.

### **2.6 Pruebas con diferente carga de catalizador**

Para conocer como afecta la cantidad de catalizador a la reacción se realizaron pruebas variando esta; los porcentajes en masa utilizados fueron los siguientes: 1.1%, 2.2% y 5.5%; estos se calcularon en base a la cantidad total inicial de reactivos.

Estas pruebas se realizaron a temperatura y relación molar constantes.

### **2.7 Pruebas variando la velocidad de mezclado**

Esta prueba se realizó con la finalidad de determinar si existe algún cambio en la conversión que se alcanza a determinado tiempo al variar la velocidad de agitación.

Con estos datos se podrá determinar si existen problemas de difusión externa, de la solución a la superficie del catalizador.

### **2.8 Pruebas de estabilidad del catalizador**

Como se mencionó dentro de las ventajas de un proceso heterogéneo se encuentra el hecho de que el catalizador se puede utilizar para la producción de

varios lotes. Por ello es necesario conocer que tan estable es el catalizador, es decir con que eficiencia se puede volver a utilizar.

Como una primera aproximación para conocer cuantos lotes de DOP se pueden producir reusando la misma resina y obteniendo el mismo porcentaje de conversión; se realizaron pruebas reusando el catalizador.

Además también para conocer el porcentaje de sitios ácidos que se pierden después de varios usos, se utilizó quimisorción selectiva de  $\text{NH}_3$  (sólo neutraliza el grupo funcional) como técnica de determinación de acidez y se realizó una comparación con los resultados de acidez obtenidos en la resina nueva.

### ***2.9 Prueba con ácido p-toluen sulfónico***

Debido a que el grupo activo de la resina Amberlyst 131 es el mismo que el del ácido p-toluen sulfónico es importante comparar ambos sistemas (heterogéneo y homogéneo) para hacer un cálculo rápido de la eficiencia de la resina. Para cumplir con dicho objetivo es necesario realizar una prueba bajo las mismas condiciones de operación (temperatura, relación molar y número de equivalentes del grupo activo en el catalizador).

### ***2.10 Caracterización del catalizador***

Las pruebas de caracterización que se le hicieron al catalizador fueron las siguientes:

- **Quimisorción selectiva con amoníaco:** Esta técnica se emplea para conocer el número total de sitios ácidos en el catalizador; esta prueba se realizó en el equipo QUANTACRHOME Autosorb-1C; para dicho análisis el catalizador se lava previamente con agua desionizada, posteriormente con etanol y después se seca en la estufa de vacío a 95°C durante 12 horas. Una vez que está seco se somete a una desgasificación en el equipo de adsorción con vacío a una presión de  $10^{-5}$  mmHg a 60°C por 12 horas.

Después de la desgasificación se pesa una muestra de aproximadamente 100mg; teniendo cuidado de que el catalizador no se hidrate con la humedad del ambiente y el equipo comienza el análisis que consiste en trabajar de manera isotérmica a 42°C; una vez que se alcanza esta temperatura el equipo realiza diferentes inyecciones de amoníaco en estado gaseoso (un compuesto básico para el caso de catalizadores ácidos) permitiendo que parte del amoníaco se adsorba en el catalizador; lo cual genera cambios en la presión. Con dichos datos de presión el equipo genera una correlación entre la presión de equilibrio y el volumen de amoníaco adsorbido; en este momento el equipo genera la isoterma de adsorción combinada.

Debido a que existen dos tipos de adsorción: quimisorción y fisorción, es necesario que se haga vacío para que se desorba lo débilmente adsorbido (físicamente) y nuevamente se inyecta amoníaco (gas) ocasionando que se adsorba débilmente y de igual forma se generan cambios de presión que el equipo detecta y lo correlaciona con el volumen de amoníaco adsorbido.

De esta forma se genera una isoterma de adsorción débil y la isoterma de adsorción fuerte se genera por diferencia entre la combinada y la débil.

Para obtener el número de sitios ácidos se emplea el método de extrapolación a  $P = 0$ . Este método consiste en utilizar puntos obtenidos a alta presión o en la región lineal de la isoterma; ya que son puntos que se obtienen cuando la superficie esta saturada por amoníaco adsorbido químicamente y extrapolar a  $P = 0$ .

- **Fisorción con nitrógeno a temperatura del nitrógeno líquido:** Dicha técnica se utilizó para conocer el área del catalizador.

Esta prueba también se realizó en el equipo QUANTACRHOME Autosorb-1C; y de igual forma el catalizador se lava previamente con agua desionizada, posteriormente con etanol y después se seca en la estufa de vacío a  $95^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas. Una vez que esta seco se somete a una desgasificación en el equipo.

Después de la desgasificación se pesa una muestra de aproximadamente 2g (para el caso de la resina que es tipo gel y al estar seca es difícil medir el área); el equipo comienza el análisis que consiste en trabajar de manera isotérmica a la temperatura del nitrógeno líquido; una vez que se alcanza esta temperatura el equipo realiza diferentes inyecciones de nitrógeno en estado gaseoso permitiendo que parte del nitrógeno se adsorba en el catalizador; lo cuál genera cambios en la presión. Con dichos datos de presión el equipo genera una correlación entre la presión de equilibrio y el

volumen de nitrógeno adsorbido; en este momento el equipo genera la isoterma de adsorción.

Posteriormente para generar la curva de desorción se aplica vacío poco a poco permitiendo que parte del nitrógeno se desorba con los cambios de presión se sabe el volumen de nitrógeno desorbido (cada vez que se aplica vacío se registra el volumen desorbido); una vez que se tienen los datos de adsorción y de desorción se genera la gráfica de la ecuación de BET con la cuál se obtiene el área en  $m^2/g$ .

• ***Estabilidad térmica.***

Para determinar la estabilidad térmica del catalizador se realizaron las siguientes pruebas de análisis térmico: Termogravimetría (TG), Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Termogravimetría Diferencial (DTG).

Las tres pruebas se realizaron con un intervalo de temperatura de: Temperatura ambiente a  $350^{\circ}C$ ; en atmósfera inerte y con una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}C/min$ .

## Capítulo 3. Resultados y discusión.

*"Tres facultades hay en el hombre: la razón que esclarece y domina; el coraje o ánimo que actúa, y los sentidos, que obedecen." (Platón)*

---

### 3.1 Parámetros de operación analizados

De manera general en la tabla 3.1 se muestran los parámetros de operación que se analizaron (temperatura de reacción, tipo de catalizador, concentración de catalizador y relación molar de reactivos).

Rango de temperatura de reacción	130°C - 155°C
Concentración de catalizador en % en masa.	1.1%, 2.2% y 5.5%.
Relación molar de reactivos alcohol 2-etil hexílico/anhidrido ftálico (AL/AF)	2, 2.5 y 3.
Tipo de catalizador	2-etil hexil titanato soportado, Nafión, Zirconia sulfatada, Amberlyst 36 y Amberlyst 131.
Tiempo de reacción	En general 3 horas.

Como evidencia de que realmente se obtiene DOP; para las primeras pruebas realizadas se realizó un análisis de espectroscopia de infrarrojo al

TESTES CON  
FALLA DE ORIGEN



producto final y se coteja con el espectro correspondiente al DOP grado analítico, gracias a esto se sabe que realmente se obtiene DOP. (Ver apéndice B )

### **3.2 Selección del catalizador sólido ácido**

Como se mencionó; se utilizaron diferentes catalizadores sólidos en la reacción de esterificación del ftalato de mono (2-etil hexilo) con alcohol 2-etil hexílico; las pruebas se realizaron con la misma relación molar de reactivos sin embargo la cantidad de catalizador utilizado y la temperatura de reacción fueron diferentes aunque de la misma magnitud.

En la tabla 3.2. se muestran los resultados que se obtuvieron con diferentes catalizadores; se puede observar que los catalizadores que dan mayor conversión son: 2-etil hexil titanato soportado, la resina Amberlyst 131 y la resina Amberlyst 36. Sin embargo la resina Amberlyst 131 requiere menor temperatura y tiempo para alcanzar una conversión prácticamente del 82%; además con respecto a la resina Amberlyst 36 se obtiene 28% más de selectividad. Estos resultados nos permitieron identificar que esta resina es la adecuada para llevar a cabo la reacción de esterificación vía catálisis heterogénea.

De igual forma en la figura 3.1 se puede observar que el avance de reacción utilizando como catalizador la resina Amberlyst 131 es mayor con respecto a los demás catalizadores.

Entre algunas otras ventajas que presenta la resina es que se trata de un catalizador comercial cuyo método de elaboración y control de calidad ya están bien establecidos y por lo tanto se puede tener la seguridad de que sus propiedades no cambiarán entre un lote y otro.

**Tabla 3.2. Obtención de ftalato de dioctilo con diferentes catalizadores.**

Catalizador utilizado	Masa de catalizador (g)	Relación molar de reactivos (AL/AF)*	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (hr.)	Conversión
2-etil hexil titanato soportado	1	2.5	170	5.28	89.1
Nafión	1.5009	2.5	150	1.9	41.3
Zirconia Sulfatada	1.1449	2.5	160	1.4	56.7
Amberlyst 36	0.9239	2.5	150	3	71.7
<b>Amberlyst 131</b>	<b>1.0377</b>	<b>2.5</b>	<b>150</b>	<b>3.4</b>	<b>82.7</b>

\*AL/AF = Alcohol 2-etil hexílico/ anhídrido ftálico.

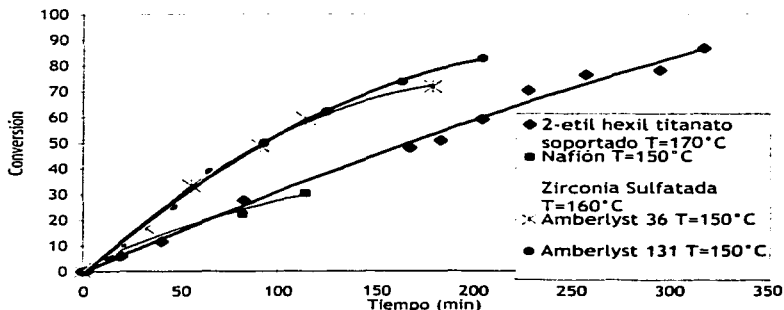


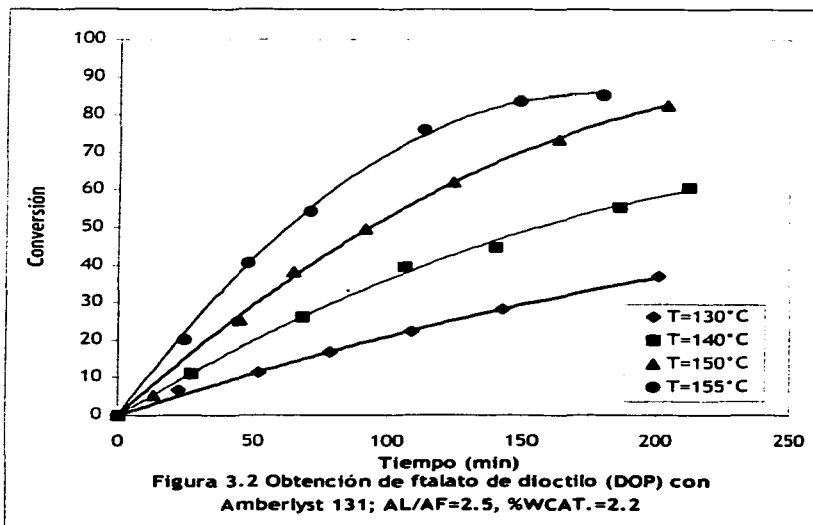
Figura 3.2. Avance de la reacción con diferentes catalizadores. AL/M=1.5, 2.2% de catalizador.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.3 Efecto de la temperatura sobre el avance de reacción empleando Amberlyst 131

La reacción de producción de DOP se realizó a varias temperaturas para observar el comportamiento que tiene la reacción ante esta variable, se eligieron las siguientes 4 temperaturas: 130°C, 140°C, 150°C y 155°C.

Las pruebas con estas temperaturas se realizaron con la misma cantidad de catalizador y relación molar de 2-etil hexanol / anhídrido ftálico (AL/AF).



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la figura 3.2 se puede observar que la curva correspondiente a la prueba a temperatura de 155°C tiene una clara tendencia de aumento de conversión en un tiempo menor; es decir la rapidez de reacción es grande al inicio de la reacción alcanzando una conversión de 85% en un tiempo de 3hrs., pero también es cierto que en el tiempo final el comportamiento de la curva es asintótico ya que la rapidez de reacción es lenta y tiende a cero, esto debido a que la rapidez de reacción depende de la concentración del o los reactivos y al final la concentración disminuye por lo tanto la rapidez de reacción tiende a cero.

Si se observa la curva que se obtiene a una temperatura de 150°C se puede decir que aunque al inicio de la reacción la rapidez de reacción es menor a aquella en el mismo tiempo a 155°C, después de un tiempo considerable a 150°C el avance de reacción es mayor al que se tiene a 155°C.

Un factor importante para seleccionar las condiciones de operación más favorables es la selectividad que se tenga hacia la formación de DOP (cantidad de subproductos que se generan); según los datos que se tienen gracias a un análisis de espectroscopia de masas; la principal reacción secundaria que se favorece es la deshidratación de una molécula de alcohol 2-etil hexílico para formar el 3-metileno-heptano, es por ello que en la tabla 3.3 se muestra la cantidad de subproductos que se forma, así como la selectividad que se obtiene al final de la reacción hacia la formación de DOP en base al alcohol 2-etil hexílico y al monoéster; con diferente temperatura de reacción.

Las selectividades con respecto al ftalato de mono(2-etil hexilo) y al alcohol 2-etil hexílico se calcularon de la siguiente manera:

- Selectividad con respecto al ftalato de mono(2-etil hexilo) "S<sub>M</sub>":

$$S_M = \frac{\text{Moles}_{DOP}}{\text{Moles}_{\text{Monoéster}}^0 - \text{Moles}_{\text{Monoéster}}^f} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde:

Moles<sup>0</sup><sub>Monoéster</sub> = Moles iniciales de monoéster.

Moles<sup>f</sup><sub>Monoéster</sub> = Moles finales de monoéster.

Moles<sup>0</sup><sub>Monoéster</sub> - Moles<sup>f</sup><sub>Monoéster</sub> = Moles que reaccionaron de monoéster.

- Selectividad con respecto al alcohol 2-etil hexílico "S<sub>A</sub>" una vez que se ha consumido en su totalidad el anhídrido ftálico para producir ftalato de mono(2-etil hexilo).

$$S_A = \frac{\text{Moles}_{DOP}}{\text{Moles}_{\text{Alcohol}}^0 - \text{Moles}_{\text{Alcohol}}^f} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde:

Moles<sup>0</sup><sub>Alcohol</sub> = Moles de alcohol 2-etil hexílico una vez que el anhídrido ftálico se convirtió en su totalidad en ftalato de mono(2-etil hexilo).

Moles<sup>f</sup><sub>Alcohol</sub> = Moles de alcohol 2-etil hexílico al final de la reacción.

Moles<sup>0</sup><sub>Alcohol</sub> - Moles<sup>f</sup><sub>Alcohol</sub> = Moles que reaccionaron de alcohol 2-etil hexílico por cada mol de ftalato de mono(2-etil hexilo).

**Tabla 3.3 Formación de subproductos a diferente temperatura.**

Temperatura de reacción (°C)	Moles de subproductos finales	Selectividad hacia la formación de DOP	
		En base al alcohol 2-etil hexílico "S <sub>A</sub> "	En base al monoéster "S <sub>M</sub> "
		130	0.001
140	0.022	0.738	0.895
150	0.013	0.843	0.993
155	0.097	0.44	0.911

Por lo tanto la razón para afirmar que la temperatura de 150°C es la más favorable es que se aprecia menor formación de subproductos y a la vez una conversión hacia ftalato de dioctilo alta.

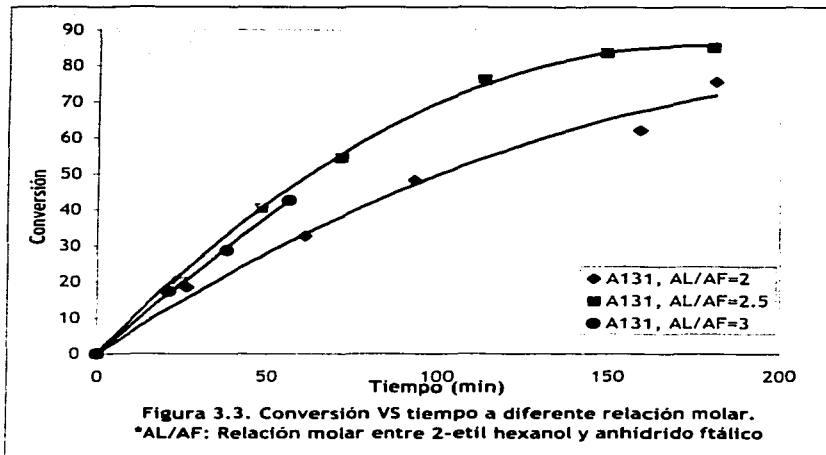
Acercas de los resultados obtenidos a las temperaturas de 130°C y 140°C la rapidez de reacción es pequeña de tal forma que comparando con la reacción a 150°C se observa una diferencia en la conversión en el mismo tiempo de: 42% y 20% respectivamente

### ***3.4 Efecto de la relación molar de reactivos en el avance de la reacción.***

Para estudiar el efecto que provoca la relación molar en la rapidez de reacción se hicieron pruebas con diferente relación molar manteniendo constantes las otras condiciones de operación (temperatura, cantidad de catalizador). Una de las pruebas se realizó con los reactivos en cantidades estequiométricas para saber si la reacción se puede llevar a cabo sin trabajar con exceso de alcohol.

La otra prueba se realizó con 25% de exceso de alcohol 2-etil hexílico respecto al anhídrido ftálico. En la figura 3.3 se observa que al utilizar un exceso del 25% de alcohol 2-etil hexílico existe mayor avance en la reacción que al utilizar las cantidades estequiométricas; dando un 10% más en la conversión en el mismo tiempo.

Viendo la importancia de dicho exceso, se realizó otra prueba con el 100% de exceso de 2-etil hexanol respecto al anhídrido ftálico, es decir una relación molar (AL/AF) de 4; sin embargo en la figura 3.3. se observa que al usar un gran exceso de alcohol ya no existe una diferencia notoria en el avance de la reacción.

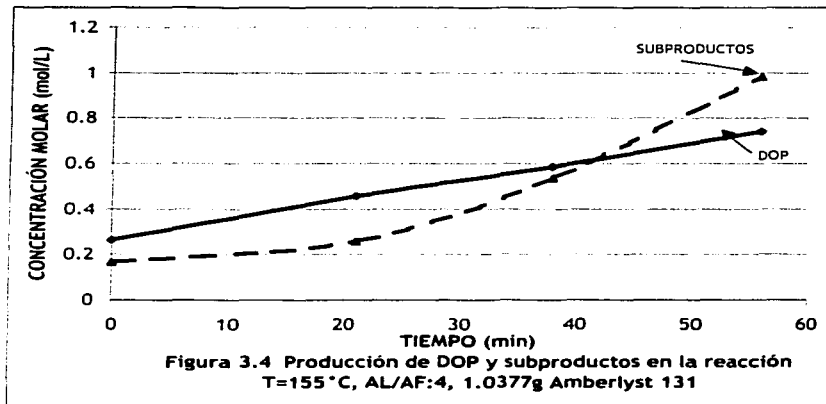


Aunque la prueba que se realizó con AL/AF=4 no se monitoreó durante un tiempo prolongado; en la figura 3.4 podemos observar que además de que se promueve la reacción de formación de DOP también se promueven reacciones secundarias que involucran al 2-etil hexanol que pueden ser la formación del 2-etil hexeno o del Bis (2-etil hexil) éter, es decir, que el alcohol se está consumiendo tanto en la producción de DOP como en la generación de subproductos. Esto puede ser la causa de porque no se observa una diferencia importante al utilizar un mayor exceso de 2-etil hexanol.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



En la tabla 3.4 se presenta la concentración de subproductos que se forman en moles a diferente relación molar. Se puede decir que al utilizar mayor concentración de 2-etil hexanol se favorece la deshidratación de este generando el 2-etil hexeno.



Relación molar de reactivos alcohol 2-etil hexílico/anhidrido ftálico (AL/AF)	Concentración de subproductos mol/L
2	0.7756
2.5	1.203
4	1.2188

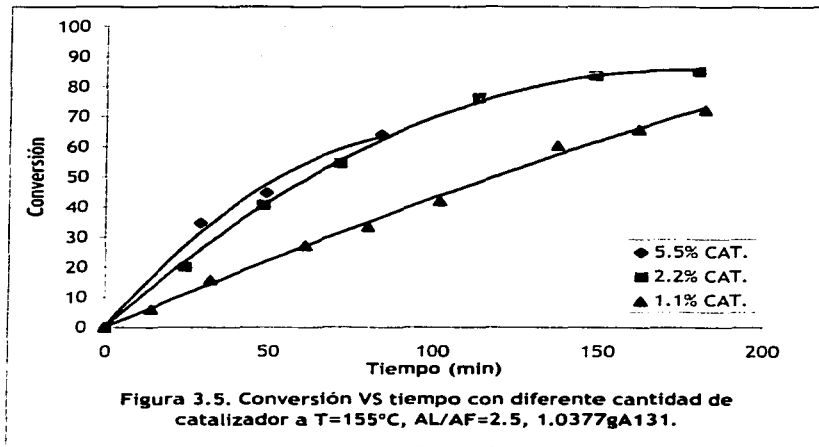
Por lo descrito anteriormente se concluye que la mejor relación molar de operación es 2.5; es decir, utilizando 25% de exceso de alcohol 2-etil hexílico respecto al anhídrido ftálico.

### ***3.5 Efecto de la concentración de catalizador sobre el avance de reacción.***

Otra variable importante que afecta el avance de la reacción es la cantidad de catalizador utilizada; por ello se realizaron pruebas con diferente cantidad de catalizador; una vez más las pruebas se realizaron a la misma temperatura y con la misma relación molar de alcohol 2-etil hexílico y anhídrido ftálico.

Se realizaron tres pruebas con las siguientes concentraciones de catalizador: 1.1%, 2.2% y 5.5%; estos porcentajes en masa son con respecto a la cantidad total de reactivos utilizada.

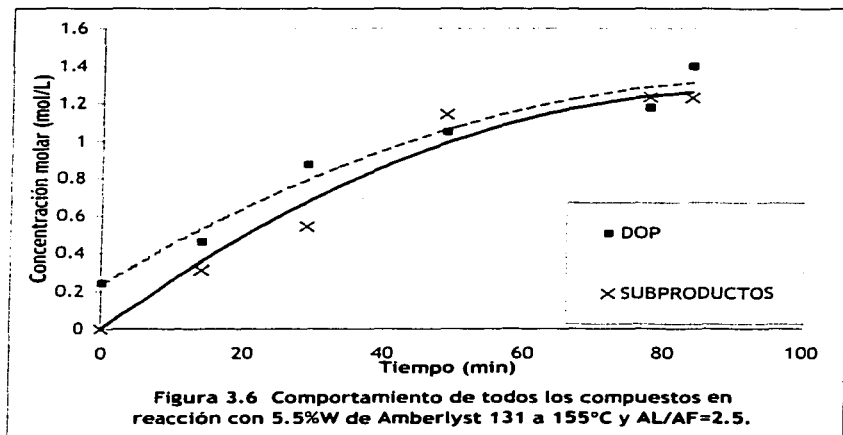
En la figura 3.5 se observa que entre las pruebas con 2.2% y 1.1% existe una diferencia en la conversión alcanzada del 12.7% en un tiempo total de reacción de 180min.



TESIS CON  
 FALTA DE PAGOS  
 FAL

Comparando en el mismo tiempo las reacciones hechas con 2.2% y 5.5% de catalizador se observa que en un tiempo de 84 min. con 5.5% de catalizador se obtiene una conversión de 64% y con 2.2% de catalizador al mismo tiempo la conversión aproximadamente es de 62%; con lo cual se concluye que no es necesario utilizar una gran cantidad de catalizador ya que de cualquier manera no existe una diferencia importante en la conversión debido a que este catalizador ya no puede disminuir más la energía de activación y en cambio si puede ser perjudicial para el proceso ya que al aumentar la cantidad de catalizador se promueve el aumento de la rapidez de formación de subproductos, además de que al usar una mayor cantidad de catalizador aumenta el costo de producción. En la figura 3.6. se muestra que utilizando el 5.5% de catalizador

existe un aumento considerable en la cantidad del subproducto: 3-metileno heptano (compuesto identificado y cuantificado mediante espectroscopia de masas y cromatografía de gases).

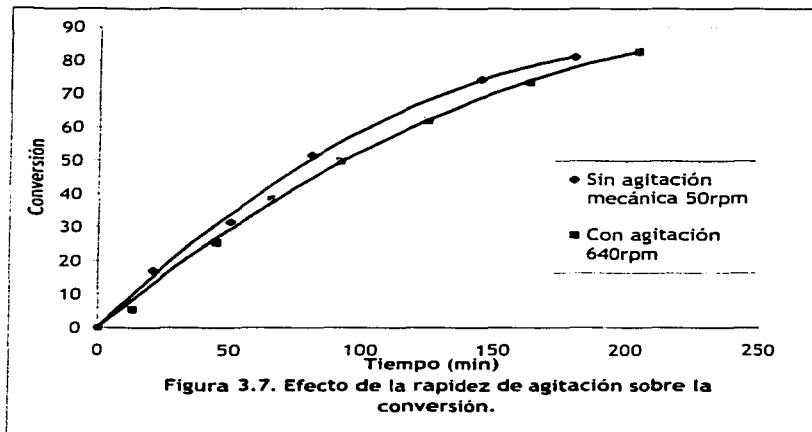


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.6 Efecto de la velocidad de mezclado.

Uno de los problemas que se presentan al utilizar como catalizador un sólido en una reacción heterogénea es la transferencia de masa de los reactivos hacia la superficie externa del catalizador. Una forma para verificar si existen fuertes problemas de este tipo de transferencia de masa es llevando a cabo la reacción a diferentes velocidades de mezclado. Para conocer el efecto que tiene la velocidad de mezclado sobre la conversión y la selectividad en la reacción se

realizó la prueba dos veces a diferentes revoluciones por minuto (640rpm y 50rpm). Estas reacciones se realizaron a las mismas condiciones: Temperatura de 150°C, Relación molar de reactivos (2-etil hexanol/anhidrido ftálico "AL/AF") de 2.5 y concentración de catalizador en porcentaje en masa del 2.2%.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la figura 3.7. se observa que al variar la velocidad de agitación no existe una variación considerable en la conversión lo cual quiere decir que no existen problemas de difusión de la solución hacia la interfase en la superficie del catalizador.

Por lo tanto la difusión de la solución externa a la superficie del catalizador no limita la rapidez de reacción, es decir, no es el paso controlante del proceso.

La ventaja que se tiene con esto es que comercialmente se pueden utilizar reactores en los que el catalizador este contenido en una canastilla y por lo tanto el producto no estará mezclado con el catalizador y se elimina el paso de filtración para separar el catalizador.

### **3.7 Condiciones de operación más favorables para la obtención de ftalato de di(2-etil hexilo) "DOP"**

En forma resumida en la tabla 3.5 se muestran de manera sencilla los resultados de conversión que se obtuvieron variando las condiciones de operación y en base a los resultados obtenidos en las pruebas se proponen las siguientes condiciones de operación como las más adecuadas: concentración del 2.2% en masa de catalizador, una relación molar de reactivos (alcohol/anhidrido ftálico de 2.5 es decir 25% de exceso de alcohol inicial respecto al anhidrido ftálico y a una temperatura de reacción de 150°C.

La selectividad se calculo como anteriormente se describió y el rendimiento se calculó de la siguiente manera:

- Rendimiento "R":

$$R = \frac{Masa_{DOP.exp}}{Masa_{DOP.teo}} * 100 \quad \text{Ec. 3.3}$$

La masa de DOP experimental se obtiene con la masa de la mezcla reaccionante y la concentración de DOP obtenida experimentalmente. Y la masa

de DOP teórica corresponde a la que se obtendría si se tuviera 100% de selectividad hacia la formación de DOP y si la conversión alcanzada fuera del 100%.

Tabla 3.5. Resumen de las condiciones de operación estudiadas.

Corrida	Masa de catalizador (g)	Relación molar de reactivos AL/AF	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (min.)	% Conversión	R	S <sub>M</sub>	S <sub>A</sub>
1	1.037	2.5	130	201	42.5	40.16	0.883	0.914
2	2.1005	2.5	130	239	76.418	----	0.833	0.810
3	1.037	2.5	140	212	64.6	60.62	0.895	0.738
4	1.037	2.5	140	217	59.5	58.024	0.899	0.880
5	1.037	2.5	150	207	82.1	72.067	0.926	0.600
6	1.037	2.5	150	204	82.7	76.975	0.993	0.843
7	1.037	2.5	155	180	85.6	76.4456	0.911	0.440
8	1.037	2	155	124	49.15	57.004	----	0.593
9	1.037	4	155	56	42.62	42.799	----	0.294
10	0.5188	2.5	155	187	73.26	59.809	0.762	0.447
11	2.3684	2.5	155	49	67	61.584	0.956	0.439

### 3.8 Estabilidad del catalizador.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Para estudiar la estabilidad del catalizador se llevó a cabo la reacción con las condiciones anteriormente descritas (Temperatura de 150°C, 25% de exceso de alcohol 2-etil hexílico sobre el anhídrido ftálico, 2.2% en masa de Amberlyst 131 sobre el total de los reactivos) pero reutilizando el catalizador durante 4

corridas. En la tabla 3.6 se hace una comparación de la conversión alcanzada con catalizador nuevo y con el catalizador utilizado en cuatro reacciones (12hrs.).

En dicha tabla se puede observar que la conversión baja 4.5% después de utilizar el catalizador cuatro veces.

**Tabla 3.6. Análisis de la estabilidad del catalizador.**

Catalizador	Tiempo	Conversión
Nuevo	3	85.155
Cuarto uso (12hrs)	3	80.65

### **3.9 Pruebas con diferentes tipos de reactores**

Todas las pruebas anteriores se realizaron en un reactor semicontinuo ya que; como se mencionó anteriormente, la reacción es reversible y para desplazar el equilibrio hacia la formación de DOP es necesario eliminar el agua que se produce.

Se sabe que un reactor semicontinuo en el cual uno de los reactivos se agregue poco a poco a lo largo de la reacción ayuda a eliminar la cantidad de subproductos que se puedan formar por reacciones secundarias de uno de los reactivos. Con la finalidad de determinar si este tipo de arreglo nos ayuda a eliminar en su totalidad o casi en su totalidad la reacción de deshidratación del alcohol 2-etil hexílico para producir 3-metileno heptano se realizaron dos pruebas:

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



- Agregando lentamente alcohol 2-etil hexílico al monoéster que desde un principio se encuentra en el reactor con el catalizador a la temperatura de operación (150°C). El alcohol 2-etil hexílico se añadió poco a poco con la ayuda de una bomba XPER-CHROM modelo 400 que dosificó el alcohol con un flujo constante de 0.358mL/min. En esta prueba también se utilizó el refrigerante para retirar el agua que se fue formando. Las condiciones de operación fueron a 150°C, con una concentración de 2.2% en masa de catalizador y con agitación constante. La finalidad fue agregar 1.5 moles de alcohol 2-etil hexílico por cada mol de ftalato de mono (2-etil hexilo) cargada.
- Debido a que con la prueba anterior en ningún momento se trabajo con exceso de alcohol, se realizó otra prueba en la cuál el alcohol 2-etil hexílico estaba desde un inicio en el reactor y ahora el monoéster fue el que se adicionó poco a poco de igual forma con una bomba XPER-CHROM modelo 400, cuyo flujo de dosificación fue de 0.20625mL/min. En este caso las condiciones de operación fueron a 130°C; en el reactor se colocaron 28.8801g (0.2218moles) de alcohol 2-etil hexílico y en total se dosificaron 41.1g de solución, la cuál era una mezcla de monoéster con alcohol; la concentración de monoéster fue de 3.248571mol/L y la concentración de alcohol 2-etil hexílico fue de 0.683806mol/L, la concentración de catalizador en por ciento en masa fue del 2.2%.

En la tabla 3.7 se muestran los resultados que se obtuvieron con estas dos pruebas además de los resultados que se obtienen con el arreglo anterior.

Se observa que efectivamente la reacción secundaria de deshidratación del alcohol 2-etil hexílico se minimiza cuando se dosifica el alcohol a la mezcla de monoéster; la selectividad con respecto al alcohol es prácticamente 1, en cambio en el sistema en el que se dosifica monoéster la selectividad con respecto al alcohol 2-etil hexílico es baja, esto se debe a que el alcohol se encuentra en continuo contacto con el catalizador y la cantidad que no reacciona con el monoéster no tiene ningún impedimento para que se deshidrate.

Sin embargo, en el arreglo en el que los dos reactivos están mezclados en todo momento; se obtiene mayor conversión en menos tiempo que con cualquiera de los otros dos arreglos propuestos; en el caso en el que se agrega poco a poco el ftalato de mono(2-etil hexilo) la concentración de este es baja y por lo tanto la rapidez también; en el caso en el que el alcohol 2-etil hexílico se agrega poco a poco no existe exceso de alcohol desde el inicio lo cual como se mencionó anteriormente provoca que la rapidez de reacción sea baja. Además en la tabla 3.7 se observa que la producción de DOP por unidad de tiempo es mayor al tener los dos reactivos mezclados que cuando se dosifica el alcohol 2-etil hexílico.

Tabla 3.7 Reacción con diferente operación en el reactor.

Sistema	T. °C	Tiempo (min)	%M* A131	%X*	Moles de monoéster		Moles de DOP	Selectividad hacia DOP en base a		Producción de DOP. (g/hr)
					Inicial	Final		monoéster	alcohol 2-etil hexílico	
Semi-continuo (monoéster dosificado)	130	160	2.2	48.1	0.14	0.054	0.068	1	0.63	7.0809
Semi-continuo (alcohol dosificado)	150	271	2.2	79.9	0.28	0.056	0.222	1	1	6.8497
Los dos reactivos mezclados.	130	239	4.4	76.4	0.1	0.024	0.064	0.833	0.810	6.6362
Los dos reactivos mezclados.	130	201	2.2	42.5	0.1	0.054	0.040	0.883	0.914	4.6817
Los dos reactivos mezclados.	150	204	2.2	82.7	0.1	0.022	0.072	0.990	0.840	8.2788

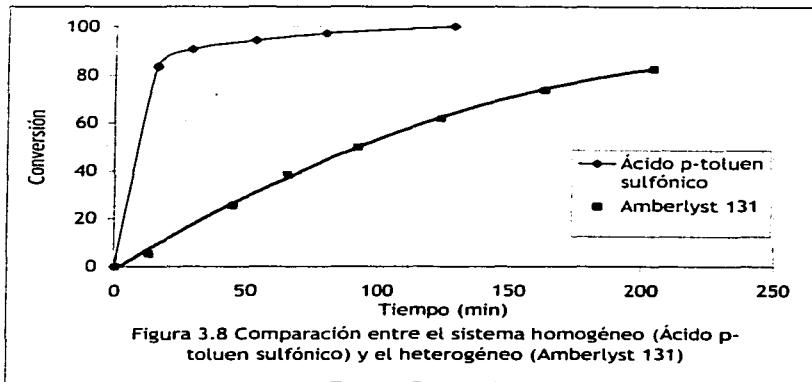
%X\*: % de Conversión, %M\*:Concentración en por ciento en masa.

Adicionalmente al realizar un cálculo para determinar el tamaño de un reactor semicontinuo con el balance de masa de este tipo de reactor; se encontró que después de 12 horas la conversión alcanzada es del 92%, en este momento la rapidez tiende a cero y no se aprecia algún cambio importante en la conversión; debido a que este tipo de reactores se tiene que cargar, calentar, descargar y enfriar para cada lote; el uso de un arreglo con este tipo de reactor industrialmente no sería viable. (Ver Apéndice E)

### 3.10 Comparación del sistema heterogéneo contra el homogéneo.

Con la finalidad de determinar la eficiencia que presentó la resina Amberlyst 131 durante la reacción de esterificación; se realizó una prueba bajo

las mismas condiciones utilizando como catalizador ácido p-toluen sulfónico esto se hizo partiendo de que el grupo activo en ambos casos es el grupo sulfónico ( $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$ ). En la figura 3.8 se muestran de manera comparativa los resultados que se obtuvieron al utilizar ácido p-toluen sulfónico y resina Amberlyst 131 a las mismas condiciones de temperatura, relación molar, concentración de catalizador y velocidad de agitación. Con ácido p-toluen sulfónico se observa que la rapidez de reacción en el inicio de la reacción es grande y tiende a cero en poco menos de 130min.



Para conocer la eficiencia de la resina y tener una idea de hasta que punto se difunden los reactivos en el interior de esta. Se puede realizar el siguiente calculo<sup>(20)</sup>:

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$$\eta = \frac{r_r}{r_t} \quad \text{Ec. 3.4}$$

En donde:

$r_r$  = Rapidez de reacción global real.

$r_t$  = Rapidez de reacción que se observaría si toda la superficie interior estuviera expuesta a las condiciones de la superficie exterior.

Es decir, en este caso la rapidez que se observa con el ácido p-toluen-sulfónico se utilizó como aquella que se observaría si toda la superficie interior de la resina Amberlyst 131 estuviera expuesta.

Como ambas pruebas se realizaron a las mismas condiciones de operación y con el mismo número de equivalentes del grupo activo se puede realizar el cálculo con la ecuación 3.4 de la siguiente manera:

$$\text{eficiencia} = \frac{k_{A131}}{k_{ApTS}} = \frac{0.0082}{0.0847} * 100 = 9.6\% \quad \text{Ec. 3.5}$$

El valor de la eficiencia nos confirma que efectivamente existen problemas difusionales de los reactivos hacia el interior del catalizador.

### 3.11 Caracterización del catalizador.

#### 3.11.1 Quimisorción selectiva con amoniaco

La prueba se realizó para la resina nueva y para la resina utilizada una vez y 4 veces. Para el caso de la resina utilizada una vez se observa que hay una diferencia en la acidez con respecto a la resina nueva del 25% (1.074mmol/g).

En cambio en la resina utilizada una vez y cuatro veces no se observa un cambio importante en la acidez. No se aprecia ningún cambio en la apariencia física de la resina utilizada una vez y la utilizada 4 veces, entre la resina nueva y la resina utilizada por primera vez se observa un ligero cambio de color.

### 3.11.2 Fisorción con Nitrógeno

Debido a que la resina Amberlyst 131 es una resina tipo gel al estar seca se caracteriza por tener baja área, mediante esta técnica se determinó que el área de este catalizador es de  $2.18\text{m}^2/\text{g}$ , cabe mencionar que este valor no corresponde al que se utiliza realmente en el transcurso de la reacción ya que la resina se dilata con el alcohol 2-etil hexílico y por lo tanto el área disponible es mayor.

Los resultados obtenidos en la fisorción y en la quimisorción se presentan en la tabla 3.8.

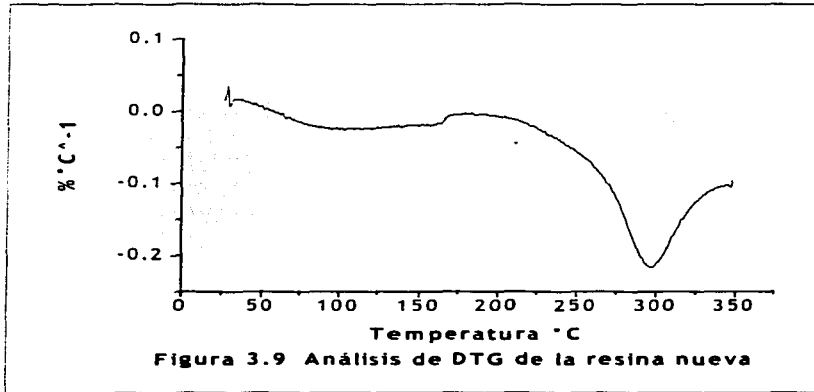
Tabla 3.8 Características de la resina (acidez y área)		
Resina	Acidez (mmol/g)	Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
A131 nueva	4.255	2.18
A131 utilizada una vez. (3hrs)	3.181	-----
A131 utilizada cuatro veces. (12hrs)	3.062	-----



### 3.11.3 Estabilidad térmica de la resina (Amberlyst 131)

En la figura 3.9 se presenta el análisis de DTG en el cuál se observa que la resina resiste hasta 200°C antes de presentar el punto de inflexión que determina su degradación.

El análisis térmico se realizó también para la resina que se utilizó cuatro veces y se observa el mismo comportamiento. Ver Apéndice D.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **Capítulo 4    Diseño preliminar del sistema de reacción.**

*"La duda es la madre de la invención" (Galileo Galilei)*

---

### **4.1    Determinación de los parámetros cinéticos**

Una primera aproximación para encontrar la energía de activación y el factor preexponencial es considerando el sistema como pseudo-homogéneo.

Es sabido que para obtener la rapidez de forma precisa se requiere que la temperatura y la concentración de reactivos y productos a un tiempo dado sean iguales en toda la mezcla de reacción lo cuál se logra experimentalmente con un buen mezclado. Además también se requiere que las concentraciones sólo cambien a causa de la reacción para ello el volumen debe permanecer constante.

Se puede decir que los datos obtenidos cumplen con estas dos condiciones ya que en el transcurso de la reacción se utilizó agitación y al final de las pruebas se observo una disminución del volumen en promedio del 7% lo cuál no es significativo.

Se utilizó el método integral para encontrar la expresión que describiera la rapidez de reacción. En este caso aunque la reacción es reversible se propondrá una ecuación del tipo irreversible ya que experimentalmente se ha retirado el agua formada lo cuál favorece que el equilibrio se desplace hacia la formación de DOP.



El método consiste en seleccionar entre varias expresiones de diferente orden de reacción aquella a la que mejor se ajusten los datos experimentales, es decir, que de acuerdo al modelo graficado se observe una tendencia lineal; lo cual quiere decir que el valor de la constante de reacción en todos los tiempos medidos es el mismo o hacer el cálculo correspondiente para conocer el valor de la constante de rapidez en cada tiempo y analizar dichos valores con el fin de encontrar el orden en el que el valor de la constante no cambia significativamente entre punto y punto.

Los resultados nos indican que los datos experimentales se ajustan a la expresión 4.1 que es de orden 1 respecto al monoéster:

$$r_m = -\frac{dC_m}{dt} = kC_m \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde:

$r_m$  = Rapidez de desaparición del ftalato de mono 2-etil hexilo [mol/min\*L]

$C_m$  = Concentración molar de ftalato de mono 2-etil hexilo. [mol/L]

$k$  = Constante de rapidez de reacción. [min<sup>-1</sup>]

Reordenando la ecuación 4.1 se tiene:

$$-\frac{dC_m}{C_m} = kdt \quad \text{Ec. 4.2}$$

Se utilizaron las siguientes condiciones para integrar la ecuación 4.2.

Iniciales:  $t=0$        $C_m=C_m^0$

Finales:  $t=t_r$        $C_m=C_m^f$

Donde:

$C_m^0$ : Concentración molar del monoéster al inicio de la reacción.

$C_m^f$ : Concentración molar del monoéster al final de la reacción.

$T^f$ : Tiempo total de reacción.

$$- \int \frac{dC_m}{C_m} = k \int dt$$

El resultado de la integración es el siguiente:

$$\ln C_m^0 - \ln C_m^f = kt \quad \text{Ec. 4.3}$$

La ecuación anterior en términos de la conversión y despejando la constante de rapidez de reacción queda de la siguiente manera:

$$k = \frac{\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)}{t} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Con la ecuación 4.4 se calculó la constante de rapidez para cada una de las pruebas realizadas a diferente temperatura en cada tiempo de análisis y posteriormente se hizo el promedio de dichos valores.

En la tabla 4.1 se presentan los valores para la constante de rapidez de reacción a cada temperatura.

Tabla 4.1. Valor de la constante de rapidez a diferente temperatura.		
Temperatura °C	Temperatura K	k (min. <sup>-1</sup> )*10 <sup>-3</sup>
130	403.15	2.31747
140	413.15	4.43029
150	423.15	7.68273
155	428.15	11.11941

El método gráfico para aplicar el procedimiento de integración consiste en graficar la función de la conversión (Ec. 4.4) en función de  $t$ ; en la figura 4.1 se observa que el comportamiento de dicha función es lineal y hay poca dispersión en los datos; con lo cual se puede corroborar que la rapidez de reacción es de orden 1 respecto al monoéster.

Al aplicar regresión lineal por mínimos cuadrados a las gráficas se obtienen las siguientes ecuaciones con sus respectivas correlaciones.

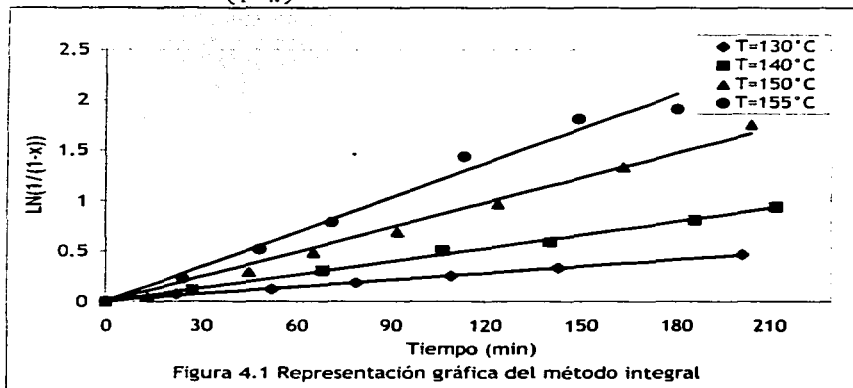
$$T = 155^{\circ}\text{C} \quad \ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = 0.0114t \quad R^2=0.9836$$

$$T = 150^{\circ}\text{C} \quad \ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = 0.0082t \quad R^2=0.9912$$

$$T = 140^{\circ}\text{C} \quad \ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = 0.0044t \quad R^2=0.9968$$

$$T = 130^{\circ}\text{C} \quad \ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = 0.0023t \quad R^2=0.9972$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



En la figura 4.2 se muestra la forma linearizada de la ecuación de Arrhenius a partir de la cual se obtienen los valores del factor preexponencial y de la energía de activación.

Según la forma linearizada de la ecuación de Arrhenius los valores del factor preexponencial y de la energía de activación son los siguientes:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{RT}$$

$$\ln(k) = 20.599 - \frac{10751}{T}$$

$$A = \exp(20.599) = 883145037.194$$

$$-\frac{E}{R} = -10751$$

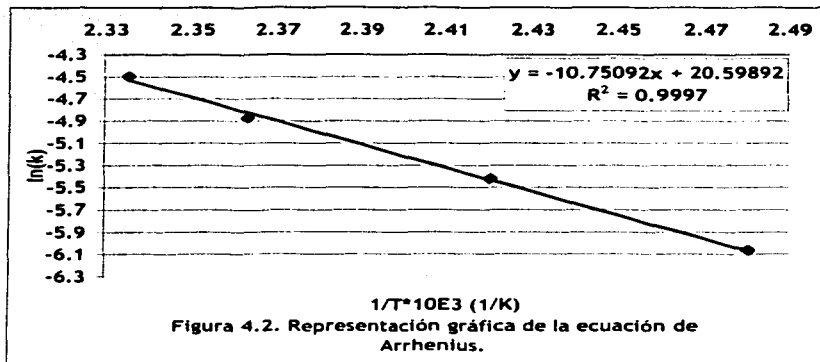
$$R = 1.985 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

$$E = 10751 * 1.985 = 21340.735 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

La expresión de la constante de rapidez de reacción es la siguiente:

$$k = A * e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$k = 8.8314 \times 10^8 * e^{-\frac{21340.735}{1.985T}}$$



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

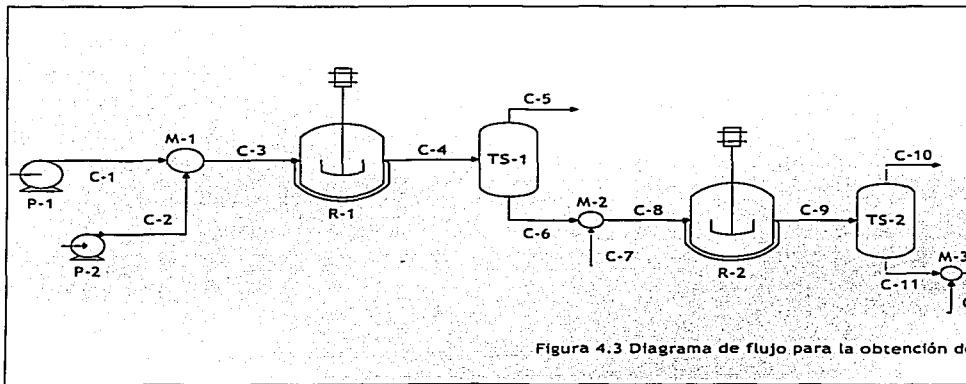
#### 4.2 Sistema de reacción

Una vez que se tiene la cinética de la reacción se buscó un arreglo de reactores como una primera aproximación para uso a nivel industrial; se encontró que el tipo de reactor que conviene por el tamaño, productividad, etc. es el reactor de tanque con agitación continua, además con la finalidad de reducir el tamaño del reactor se hizo un cálculo previo para saber si es conveniente colocar varios reactores en serie y se observó que un arreglo de 3 reactores de tanque con agitación continua conviene operacionalmente y económicamente ya que comparado con un arreglo de un solo reactor se reduce el tamaño hasta 16 veces.

En la figura 4.3 se muestra el diagrama del proceso incluyendo los reactores, torres de separación necesarias y mezcladores. La composición de cada una de las corrientes se encuentran en la tabla de corrientes 4.2.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Capítulo



**Tabla 4.2** Tabla de corrientes

Compuestos	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
Alcohol 2-etil hexílico (mol/hr)		68.94	68.94	27.80		27.80	1.08	28.88	22.07
Ftalato de mono(2-etil hexilo) (mol/hr)	41.62		41.62	6.70		6.70		6.70	0.91
Ftalato de dioctilo (mol/hr)				34.68		34.68		34.68	40.42
Agua (mol/hr)				41.14	41.14				6.82
Alqueno (mol/hr)				6.46	6.46				1.07
Subproducto del monoéster mol/hr				0.25		0.25			0.29

#### 4.2.1 Balance de masa del proceso

Para resolver el balance de masa en todo el proceso se conoce lo siguiente:

Considerando la demanda de DOP en México del año 2000 de 60,617 toneladas, y proyectando la producción anual, se diseñará para una producción anual de 124,482.47 toneladas; es decir, la capacidad instalada de la planta debe ser de 124,482.47 toneladas de DOP/año.

- Considerando 3 turnos de trabajo de 8 horas cada uno y 320 días de trabajo al año la producción de DOP por hora debe ser de: 16.2 toneladas de DOP/hora. Se requiere que el flujo molar de DOP en la corriente 16 (después de purificarse) sea de 41.5 moles/hr.
- La conversión total de monoéster hacia DOP en el proceso para poder obtener una pureza del 99.3% debe ser del 99.7% .
- A la entrada al proceso la relación de alcohol 2-etil hexílico - monoéster debe ser de 1.5 (corrientes 1 y 2)
- La selectividad de la reacción en base al alcohol 2-etil hexílico que reacciona es: 0.843.
- Para conservar la selectividad de la reacción se debe reponer el alcohol 2-etil hexílico que se convierte en el alqueno.
- La reacción secundaria del alcohol 2-etil hexílico produce 1 mol de agua por cada mol de alqueno.
- En las columnas de separación se considerará una eficiencia del 100%.
- La selectividad hacia el DOP en base al monoéster es del 99.3%.

- La temperatura de operación será de 150°C y se utilizará el 2.2% en masa de catalizador.

Tomando en cuenta todas estas consideraciones a continuación se muestran los cálculos que se realizaron a fin de resolver el balance y de este modo conocer la composición de cada una de las corrientes que conforman el proceso.

**Solución del balance de masa de todo el proceso:**

**Corriente 1:** Tomando en cuenta que industrialmente es conveniente obtener el DOP con una pureza de 99.3%; en un cálculo previo se observó que para lograr esta pureza es conveniente alcanzar una conversión del 99.7%, por lo tanto el flujo de monoéster esta dado de la siguiente forma:

$$F_1^M = \frac{F_1^D}{x} = \frac{41.5}{0.997} = 41.62 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

**Corriente 2:** Conociendo que en el reactor 1 la conversión será de 83.9%, que la selectividad hacia la formación de DOP en base al monoéster es de 0.843 y que la relación molar entre el alcohol 2-etil hexílico y el monoéster es de 1.5; el flujo molar de alcohol 2-etil hexílico es:

$$F_2^A = (1.5 * F_1^M) - x F_1^M * \left( \frac{1}{S_M} - 1 \right) = 1.5 * 41.62 + 0.839 * 41.62 * \left( \frac{1}{0.843} - 1 \right) = 68.94 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$



**Corriente 3:** Esta es el resultado de mezclar las corrientes 1 y 2; por lo tanto el flujo de cada uno de los compuestos que la conforman es el siguiente:

$$F_2^A = F_3^A = 68.94 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_1^M = F_3^M = 41.62 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

**Corriente 4:** Con la conversión en el primer reactor y la selectividad que se tiene en base al alcohol 2-etil hexílico y en base al monoéster se puede determinar el flujo molar de cada uno de los componentes de esta corriente:

$$F_4^A = F_3^A - \frac{x F_1^M S_M}{S_{AL}} = 68.94 - \frac{0.839 * 41.62 * 0.993}{0.843} = 27.80 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_4^M = F_3^M * (1 - x S_M - x * \left( \frac{1}{S_M} - 1 \right)) = 41.62 * \left[ 1 - 0.839 * 0.993 - 0.839 * \left( \frac{1}{0.993} - 1 \right) \right] = 6.7 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_4^D = x S_M F_3^M = 0.839 * 0.993 * 41.62 = 34.68 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_4^{AG} = x F_3^M S_M + x F_3^M S_M * \left( \frac{1}{S_A} - 1 \right) = (0.839 * 41.62 * 0.993) \left( 1 + \left( \frac{1}{0.843} - 1 \right) \right) = 41.14 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_4^{AL} = x F_3^M S_M * \left( \frac{1}{S_A} - 1 \right) = (0.839 * 41.62 * 0.993) \left( \frac{1}{0.843} - 1 \right) = 6.46 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_4^{SM} = x F_3^M * \left( \frac{1}{S_M} - 1 \right) = 0.839 * 41.62 * \left( \frac{1}{0.993} - 1 \right) = 0.25 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

**Corriente 5:** A la salida del primer reactor se encuentra la torre de destilación 1; considerando que dicha torre tiene una alta eficiencia y que el domo esta constituido por agua y alqueno, los flujos de dichos compuestos son los siguientes:

$$F_3^{AG} = F_4^{IG} = 41.14 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_3^{AL} = F_4^{AL} = 6.46 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

**Corriente 6:** Por el fondo de la torre de destilación 1 solamente va monoéster, alcohol 2-etil hexílico y DOP.

$$F_n^M = F_2^M = 6.7 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_n^D = F_4^D = 34.68 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_6^A = F_4^A = 27.80 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_6^{SM} = F_4^{SM} = 0.25 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

**Corriente 7:** Esta corriente sirve para reponer el flujo de alcohol 2-etil hexílico que se convierte en alqueno, para el segundo reactor la cantidad de alcohol que se debe reponer es:

$$F_7^A = x_2 F_3^M * \left( \frac{1}{S_{AL}} - 1 \right) = (0.139 * 41.62) \left( \frac{1}{0.843} - 1 \right) = 1.08 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

**Corriente 8:** Es el resultado de mezclar las corrientes 6 y 7, por lo tanto los flujos molares de los diferentes compuestos son los siguientes:

$$F_8^V = F_6^V = 6.70 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_8^D = F_6^D = 34.68 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_8^I = F_6^I + F_7^I = 22.81 + 1.13 = 28.88 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

**Corriente 9:** La conversión que se obtiene en el segundo reactor es del 13.9%, se considera que la selectividad con respecto al alcohol es de 0.843 y con respecto al monoéster es de 0.993; de tal forma que los flujos en esta corriente son los siguientes:

$$F_9^I = F_8^I - x_2 F_3^V \frac{S_M}{S_{II}} = 28.88 - \frac{0.139 * 41.62 * 0.993}{0.843} = 22.07 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_9^V = F_3^V * (1 - x_{r2} S_M - x_{r2} * \left(\frac{1}{S_M} - 1\right)) = 41.62 * \left[1 - 0.978 * 0.993 - 0.978 * \left(\frac{1}{0.993} - 1\right)\right] = 0.91 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_9^D = x_{r2} S_M F_3^V = 0.978 * 0.993 * 41.62 = 40.42 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_9^{IG} = x_2 F_3^V S_M + x F_3^V * \left(\frac{1}{S_A} - 1\right) * S_M = (41.62 * 0.139 * 0.993) \left(1 + \left(\frac{1}{0.843} - 1\right)\right) = 6.82 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_9^{IL} = x_2 F_3^V S_M * \left(\frac{1}{S_A} - 1\right) = (0.139 * 41.62 * 0.993) \left(\frac{1}{0.843} - 1\right) = 1.07 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_9^{IV} = x_{r2} F_3^V * \left(\frac{1}{S_M} - 1\right) = 0.978 * 41.62 * \left(\frac{1}{0.993} - 1\right) = 0.29 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

**Corriente 10:** Nuevamente se considera que en la segunda torre de destilación por el domo se separa el agua y el alqueno con alta eficiencia:

$$F_{10}^{IG} = F_9^{IG} = 6.82 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{10}^{AL} = F_9^{AL} = 1.07 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

**Corriente 11:** Por el fondo de la columna se separa el alcohol 2-etil hexílico, el DOP y el monoéster:

$$F_{11}^M = F_9^M = 0.91 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{11}^D = F_9^D = 40.42 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{11}^A = F_9^A = 22.07 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{11}^{SM} = F_9^{SM} = 0.29 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

**Corriente 12:** La reposición de alcohol para el tercer reactor tomando en cuenta que la conversión en dicho reactor debe ser del 1.9% es:

$$F_{12}^A = x_1 F_3^M S_{11} * \left( \frac{1}{S_1} - 1 \right) = (0.019 * 41.62 * 0.993) \left( \frac{1}{0.843} - 1 \right) = 0.15 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

**Corriente 13:** Después de mezclar las corrientes 11 y 12 el flujo de cada compuesto es el siguiente:

$$F_{13}^M = F_{11}^M = 0.91 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{13}^D = F_{11}^D = 40.42 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{13}^A = F_{11}^A + F_{12}^A = 22.07 + 0.15 = 22.22 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{13}^{SM} = F_{11}^{SM} = 0.29 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

**Corriente 14:** Después de pasar por el reactor 3 se obtiene una conversión total del 99.7%; por lo tanto en el reactor 3 la conversión debe ser del 1.9%.

$$F_{14}^I = F_{13}^I - \frac{x_3 F_3^M S_M}{S_{II}} = 22.21 - \frac{0.019 \cdot 41.62 \cdot 0.993}{0.843} = 21.28 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{14}^M = F_3^M \cdot (1 - x_{r3} S_M - x_{r3}) = \left( \frac{1}{S_M} - 1 \right) = 41.62 \cdot \left[ 1 - 0.997 \cdot 0.993 - 0.997 \cdot \left( \frac{1}{0.993} - 1 \right) \right] = 0.12 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{14}^D = x_{r3} S_M F_3^M = 0.997 \cdot 0.993 \cdot 41.62 = 41.21 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{14}^{IG} = x_3 F_3^M S_M + x_3 F_3^M \cdot \left( \frac{1}{S_I} - 1 \right) \cdot S_M = (41.62 \cdot 0.019 \cdot 0.993) \left( 1 + \left( \frac{1}{0.843} - 1 \right) \right) = 0.93 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{14}^{II} = x_3 F_3^M S_M \cdot \left( \frac{1}{S_A} - 1 \right) = (0.019 \cdot 41.62 \cdot 0.993) \left( \frac{1}{0.843} - 1 \right) = 0.15 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{14}^{SM} = x_{r3} F_3^M \cdot \left( \frac{1}{S_M} - 1 \right) = 0.997 \cdot 41.62 \cdot \left( \frac{1}{0.993} - 1 \right) = 0.29 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

**Corriente 15:** Por último para obtener el DOP con una pureza de 99% se considera que la columna de destilación 3 deberá separar por el domo el alcohol 2-etil hexílico, agua y alqueno; esta columna opera con 100% de eficiencia:

$$F_{15}^{IG} = F_{14}^{IG} = 0.93 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{15}^{II} = F_{14}^{II} = 0.15 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{15}^I = F_{14}^I = 21.28 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

**Corriente 16:** Por el fondo de la columna 3 se obtiene únicamente monoéster y DOP:

$$F_{16}^M = F_{14}^M = 0.12 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{16}^D = F_{14}^D = 41.21 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

$$F_{16}^{SM} = F_{14}^{SM} = 0.29 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

En la tabla 4.2 se muestran los resultados que se obtuvieron al resolver el balance de masa del proceso.

#### 4.2.2 Diseño de los reactores.

Para encontrar el volumen de cada reactor es necesario hacer uso de las ecuaciones de diseño para un reactor de tanque con agitación continua, que son los balances de masa:

$$\text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generación} = 0$$

$$F_{A0} - F_{A5} + r_{A1}V_1 = 0 \quad (4.28)$$

$$QC_{A0} - Q_S C_{A5} + r_{A1}V_1 = 0 \quad (4.29)$$

Donde:

F: Flujo molar del reactivo A en la entrada (0) y en la salida (5);

[mol/L\*min]

V: Volumen del reactor [L]

$r_{A1}$ : Rapidez de desaparición del reactivo A [molA/L\*min]

$C_A$ : Concentración del reactivo A en la entrada (0) y en la salida (5)

[molA/L]

Q: Gasto volumétrico [L/min]

Los balances de masa para cada uno de los reactores están dados por las siguientes ecuaciones:

$$\text{Reactor 1: } QC_{A3}^0 - QC_{A4}^S + r_{A1}V_1 = 0 \quad (4.30)$$

$$\text{Reactor 2: } QC_{A8}^0 - QC_{A9}^S + r_{A2}V_2 = 0 \quad (4.31)$$

$$\text{Reactor 3: } QC_{A13}^0 - QC_{A14}^S + r_{A3}V_3 = 0 \quad (4.32)$$

Rearreglado la ecuación 4.30 se sabe que para el primer reactor el volumen se calcula de la siguiente forma:

$$V_{\text{volumen}} = \frac{(Q \cdot x C_{A0})}{r_{A1}} = \frac{(Q \cdot C_p)}{r_{A1}} = \frac{\text{Producción}}{r_{A1}} \quad (4.33)$$

La rapidez de desaparición del reactivo A esta dada por la siguiente ecuación:

$$r_{A1} = 8.8314 \cdot 10^8 * e^{-\frac{21340.735}{1.9857}} * C_{A0}(1-x) \quad (4.34)$$

Para los demás reactores los balances de masa (ecuaciones 4.31 y 4.32) nos indican que el volumen para dichos reactores es el siguiente:

$$V_2 = \frac{QC_{A2}^0 - QC_{A2}^S}{-r_{A2}} \quad (4.35)$$

$$V_3 = \frac{QC_{A13}^0 - QC_{A14}^S}{-r_{A3}} \quad (4.36)$$

Una vez que se han calculado estos volúmenes; para obtener el volumen total final del reactor es necesario considerar el volumen total que ocupa la resina dilatada (la resina se dilata hasta un 60% de su tamaño al estar en contacto con alcohol 2-etil hexílico); además también se tiene que tomar en cuenta que en la realidad los reactores se operan al 80% de su capacidad nominal. Se ha visto que esta resina ocupa  $1.4\text{cm}^3$  por cada gramo.

De acuerdo a la masa total de reactivos que se encuentra en cada uno de los reactores se calcula la cantidad de resina; tomando en cuenta que se propuso que la concentración de catalizador deberá ser del 2.2% en masa respecto a la

cantidad total de reactivos alimentados. La masa de catalizador para cada reactor debe ser la siguiente: 6244g, 5806.7g y 5806g para el primer, segundo y tercer reactor respectivamente. Y el volumen que ocupa el catalizador dilatado en cada uno de los reactores es el siguiente: 14L, 13L y 13L respectivamente.

En la tabla 4.4 se reporta el volumen de cada uno de los reactores así como la conversión que se alcanza en cada uno de estos.

**Tabla 4.4 Volumen de cada reactor y conversión alcanzada.**

Reactor	Conversión %	Volumen	
		Litros	Galones
1	83.9	375.99	99.32
2	13.9	349.66	92.37
3	1.9	349.62	92.36
Total	99.7	1075.27	284.05



## Capítulo 5 Conclusiones.

*"No debemos de llenar la cabeza de los jóvenes con fórmulas complicadas que pueden encontrar en cualquier libro, hay que enseñarles a razonar" (Albert Einstein)*

---

Dentro de los catalizadores que se probaron (nafión, zirconia sulfatada, 2-etil hexil titanato soportado, Amberlyst 36 y Amberlyst 131) para la reacción de obtención de DOP; se encontró que la resina de intercambio iónico Amberlyst 131 ofrece mayores ventajas en cuanto a selectividad y conversión.

El principal subproducto que se identificó a través de un análisis de espectroscopia de masas fue el 3-metileno heptano por lo tanto la principal reacción secundaria que se promueve es la deshidratación de una molécula de alcohol 2-etil hexílico para formar el alqueno: 3-metileno heptano.

Se encontró que a 150°C se obtiene un avance de reacción alto y la reacción de deshidratación del alcohol 2-etil hexílico para formar la olefina (3-metileno heptano) no se activa de manera significativa, por lo tanto se obtiene buena selectividad. El efecto que ocasiona trabajar a temperaturas mayores a 150°C es que se promueve la reacción de formación del 3-metileno heptano.

Al mantener un exceso de alcohol 2-etil hexílico del 25% con respecto al anhídrido ftálico se favorece el avance de la reacción de obtención de DOP y se obtiene buena selectividad. No es conveniente trabajar con un exceso mayor a este porque se promueve la formación del 3-metileno heptano.

La concentración de catalizador en por ciento en masa requerida para obtener alta conversión y buena selectividad es del 2.2%. Resulta innecesario

trabajar con mayor concentración de catalizador ya que no se observa un aumento importante en el avance de la reacción y sólo aumentarían los costos de producción con un gasto innecesario.

El cambio en la velocidad de mezclado no afecta el avance en la reacción, lo cual quiere decir que no existen problemas de difusión del exterior hacia la superficie del catalizador. Este parámetro es importante ya que se puede trabajar con un reactor en el que el catalizador este sostenido en una canastilla; lo cuál facilita la separación del catalizador para su reuso.

Las condiciones de operación que se recomiendan son las siguientes: temperatura de 150°C, relación molar de reactivos alcohol 2-etil hexílico/anhidrido ftálico de 2.5 (25% de exceso de alcohol respecto al anhídrido), concentración en por ciento en masa de catalizador de 2.2% y se propone que el catalizador se utilice contenido en una canastilla para mejorar el proceso de purificación.

Otro aspecto importante de un catalizador sólido es que se puede reusar. Para ello en las pruebas realizadas reusando la resina Amberlyst 131 se observó que después de 4 usos no existe un cambio importante en la conversión alcanzada a un tiempo determinado; con lo que se puede asegurar que la resina no sufre ningún tipo de degradación importante que afecte la conversión alcanzada y no existe impedimento para que la resina se reuse en el proceso logrando con esto reducir los costos de operación.

Por otro lado al realizar una comparación entre los resultados que se obtienen con ácido p-toluen sulfónico y los obtenidos con la resina Amberlyst 131

se puede afirmar que existen problemas de difusión hacia el interior del catalizador ya que la eficiencia de la resina resulta ser de 9.6%. Aunque la resina seca tiene baja área superficial se observó que se dilata un 60-80% de su tamaño al estar seca en presencia del alcohol 2-etil hexílico; lo cuál en cierta forma facilita la difusión de los reactivos hacia el interior de la resina.

Se puede afirmar que a pesar de la eficiencia de la resina el uso de un proceso heterogéneo reduce los costos fijos, los costos de operación y tiene menor impacto ambiental por las siguientes razones: se elimina la corrosión en los equipos: reducción de costos fijos ya que el equipo no tiene que ser de material especial, se reducen etapas en el proceso al resultar innecesarios los pasos de neutralización y lavado (reducción de costos de operación y fijos), se elimina la producción de efluentes de ácido neutralizado lo cual conlleva a reducir el impacto ambiental del proceso, la separación del catalizador para su reuso sólo requiere una filtración y si el catalizador esta sostenido en una canastilla la corriente de salida del reactor no llevará catalizador, reuso del catalizador (reducción de costos fijos).

Por lo que se refiere a la cinética de la reacción con la propuesta del modelo pseudo-homogéneo, el orden de la reacción es 1 y los valores de los parámetros cinéticos encontrados mediante la linearización de la ecuación de Arrhenius son: energía de activación de 21340.74cal/mol y el factor preexponencial es de 883145037.194.

En cuanto al sistema de reacción se observo que para evitar la reacción secundaria de formación del 3-metileno heptano debido a la deshidratación del

alcohol 2-etil hexílico se puede utilizar un reactor semicontinuo en el que se alimenta poco a poco el alcohol. En la prueba que se realizó a nivel laboratorio se observó que se logra una selectividad prácticamente de 1. Sin embargo, en un cálculo de escalamiento elaborado se observó que a pesar de que se aumentó el tiempo de reacción no se logra obtener mayor conversión al 92% (para obtener esta conversión se requieren más de 12 horas; otra desventaja de este tipo de reactor es que cada vez que se utilice se tiene que cargar y una vez que transcurre el tiempo de reacción es necesario descargar; entonces a la larga se invierte demasiado tiempo en cargar, calentar, descargar y enfriar este tipo de reactor, ocasionando que la productividad sea mucho más pequeña que si se trabaja con un sistema continuo.

En cuanto al diseño del proceso heterogéneo, que se realizó para una capacidad instalada de 124,482.47 toneladas/año, se encontró que el mejor arreglo para el sistema de reacción; que sea industrialmente viable, corresponde a 3 reactores de tanque con agitación continua en serie en el que se obtiene una conversión del 99.7%. En cada uno de estos tres reactores la conversión adecuada es la siguiente: 83.9% en el primer reactor, 13.9% y 1.9% en el segundo y tercer reactor respectivamente. El volumen requerido de acuerdo a la producción y la conversión de cada uno de los reactores es de 99.32galones, 92.37galones y 92.36galones; respectivamente. Se observó que esta es la máxima conversión que se puede alcanzar antes de que se llegue al equilibrio y el volumen requerido de los reactores sea tan grande que industrialmente no sea viable.

## Referencias bibliográficas.

---

1. Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry. República Federal de Alemania, VCH Publishers, 1992, 5ª. ed. (A9, A20).
2. Jean-Michel Charrier. Polymeric Materials and Processing Plastics, Elastomers and Composites. Munich Vienna New York. Hanser Publishers.
3. Malcolm P. Stevens. An Introduction Polymer Chemistry. University of Hartford, New York Oxford, Oxford University Press, 1990, second edition.
4. Banco de Información Económica del INEGI (Compendio estadístico del sector de energía de la Secretaría de Economía).
5. John McMurry, Química Orgánica, Grupo Editorial Iberoamérica S.A. de C.V., Cornell University, E.U.A.
6. Agency for toxic Substances and disease registry, toxicological Profile Information Sheet, Atlanta Estados Unidos.  
Contacto en Internet: [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp9.html](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp9.html)
7. McKetta, John J; Cunningham, William A. Encyclopedia of Chemical Processing and Design. EE.UU., Marcel Bekker, Inc., 1983 (19).
8. Anuario de la Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ) 2001.
9. Domenico Sanfilippo, Catalysis: through cultural synergism to the target, Catalysis today, Vol. 34, Elsevier, Donato Milanese Italy, 1997.
10. Akio Mitsotani, Future possibilities of recently commercialized acid/base-catalyzed chemical processes, Catalysis Today Japan 73 (2002) 57-63, Elsevier Science.
11. Karen Wilson and James H. Clark, Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis, Pure and Applied

- Chemistry, Vol. 72, No. 7, pp. 1313-1319, 2000.
12. Tarsicio Bernardo Argüero Licea. "Tesis: Catálisis con Resinas de Intercambio Iónico". Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de estudio superiores, Cuautitlán Izcalli, México, 1981
  13. A.R. Pitochelli, Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects, Fluid Process Chemicals, Rohm and Haas.
  14. Información Técnica de la compañía Rohm & Haas.  
Contacto en Internet: [www.rohmhaas.com](http://www.rohmhaas.com)
  15. L. M. Bolotina and A. I. Kutsenko, The Soviet Chemical Industry, 1974, "Improvement in the process for producing esters as plasticizers"
  16. Lide, David R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. E.U., CRC Press, 1997, 78a. ed.
  17. Til12A, "Tilcom Catalysts for ester manufacture", Til Division, Tioxide UK Limited.
  18. M. Arabi, M. Mohammadpour Amini, M. Abedini, A. Nemati, M. Alizadeh, Esterification of phthalic anhydride with 1-butanol and 2-ethylhexanol catalyzed by heteropolyacids, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 200 (2003) 105-110.
  19. Marco A. Schwegler and Herman van Bekkum, Heteropolyacids as catalysts for the production of phthalate diesters, *Applied Catalysis*, 74 (1991) 191-204, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
  20. H. Scott Fogler, *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Prentice Hall 3ra. Edición, 2001.
  21. Otros contactos en Internet:  
<http://www.dupont.com/tysor/pdf/plasticizer.pdf>  
[http://www.j-energy.co.jp/job/news/news980722\\_2eng.html](http://www.j-energy.co.jp/job/news/news980722_2eng.html)

**Apéndice A. Curva de calibración para el monitoreo del DOP y el alcohol 2-etil hexanol por cromatografía de gases.**

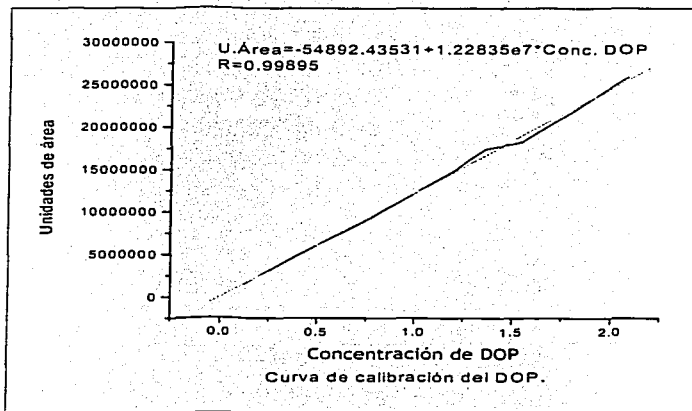
Los tiempos de retención obtenidos a partir de los compuestos puros son los siguientes:

Compuesto	Tiempo de retención
DOP (ftalato de dioctilo)	0.39 - 0.4
Alcohol 2-etil hexílico	5.9 - 6

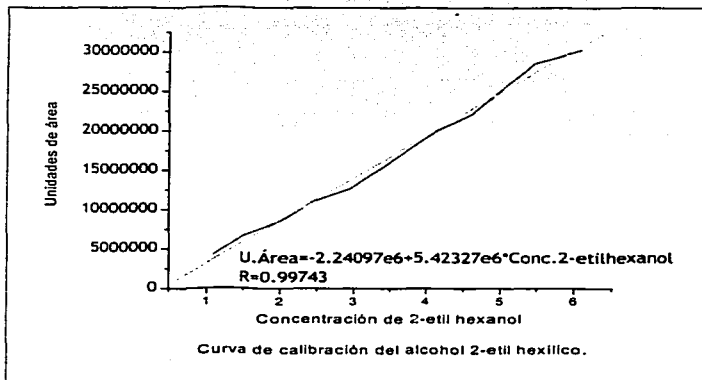
Una vez conocidos los tiempos de retención se prepararon 12 muestras de concentración conocida; se tomaron alícuotas de 0.2 $\mu$ L y se inyectaron 3 veces cada una.

Con los datos obtenidos se estableció la relación entre la concentración de DOP en la mezcla y el área que abarca; se hizo lo mismo para el caso del 2-etil hexanol.

A continuación se presenta la curva de calibración obtenida para el DOP y para el 2-etil hexanol:

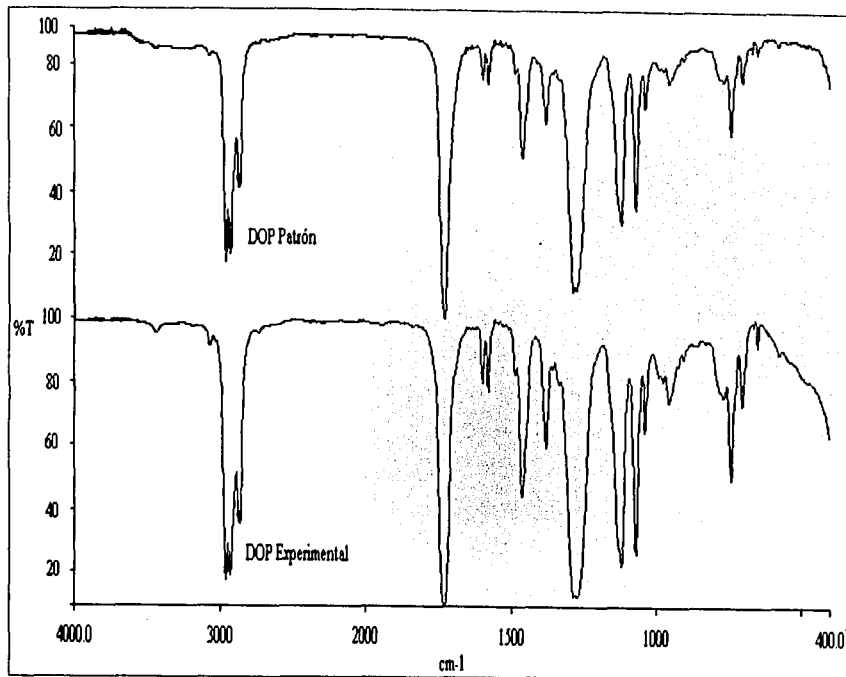


TESIS CON  
FALTA DE CISEN





Apéndice B. Espectro de infrarrojo del ftalato de dioctilo "DOP" que se obtuvo experimentalmente y de la muestra patrón.

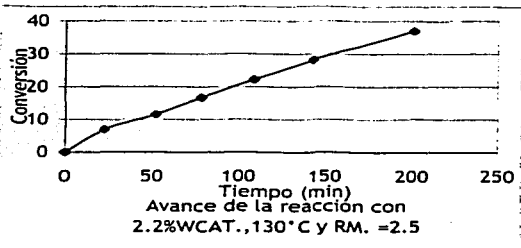


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Apéndice C. Resultados de conversión contra tiempo obtenidos para todas las corridas.**

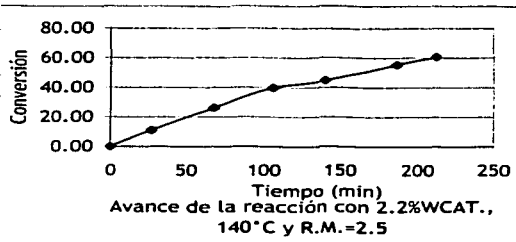
Temperatura = 130 °C

Muestra	Tiempo (min.)	Conversión X
1	0	0
2	22	6.86
3	52	11.52
4	79	16.75
5	109	22.16
6	143	28.19
7	201	37.02



Temperatura = 140°C

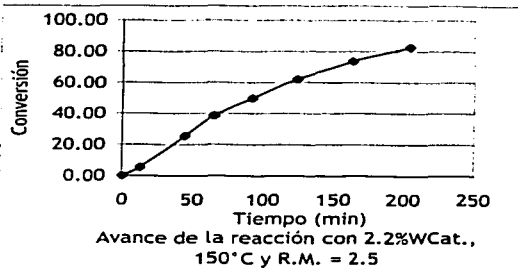
Muestra	Tiempo (min.)	Conversión X
1	0	0.00
2	27	11.07
3	68	26.24
4	106	39.74
5	140	44.72
6	186	55.41
7	212	60.69



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

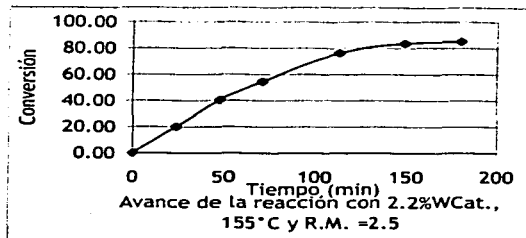
Temperatura = 150°C

Muestra	Tiempo (min.)	Conversión X
1	0	0.00
2	13	5.48
3	45	25.46
4	65	38.41
5	92	49.84
6	124	62.08
7	163	73.65
8	204	82.73



Temperatura = 155°C.

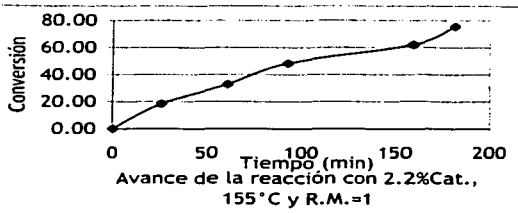
Muestra	Tiempo (min.)	Conversión X
1	0	0.00
2	24	20.11
3	48	40.56
4	71	54.50
5	113	76.18
6	149	83.61
7	180	85.16



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

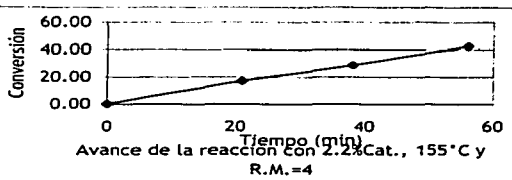
Relación molar = 1

Muestra	Tiempo (min.)	Conversión X
1	0	0.00
2	26	18.45
3	61	32.70
4	93	48.29
5	159	62.17
6	181	75.52



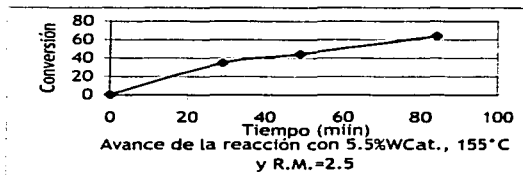
Relación molar = 4

Muestra	Tiempo (min.)	Conversión X
1	0	0.00
2	21	17.29
3	38	28.73
4	56	42.62



Concentración de catalizador = 5.5%W.

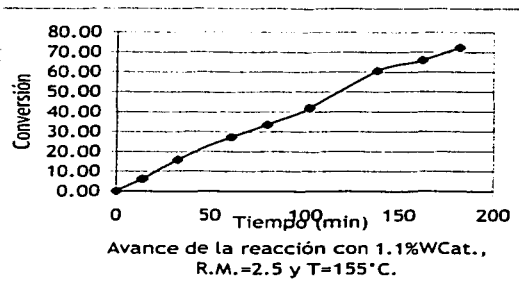
Muestra	Tiempo (min.)	Conversión X
1	0	0.00
2	29	34.63
3	49	44.54
4	84	63.98



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

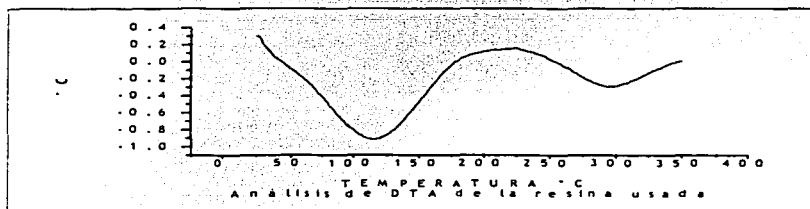
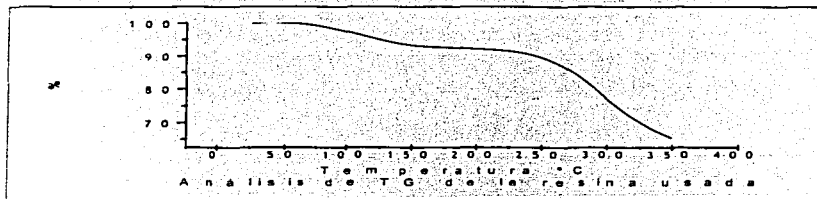
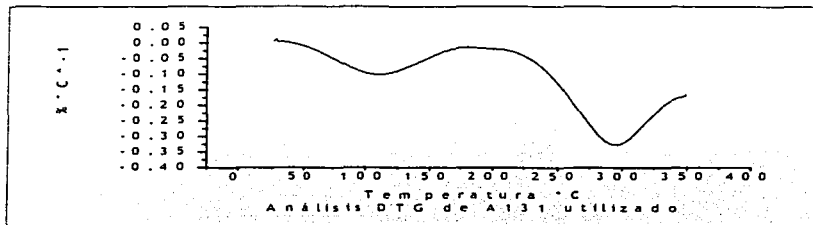
Concentración de catalizador = 1.1%W.

Muestra	Tiempo (min.)	Conversión X
1	0	0.00
2	14	6.23
3	32	15.93
4	61	27.32
5	80	33.52
6	102	41.90
7	138	60.53
	162	65.89
	182	72.40

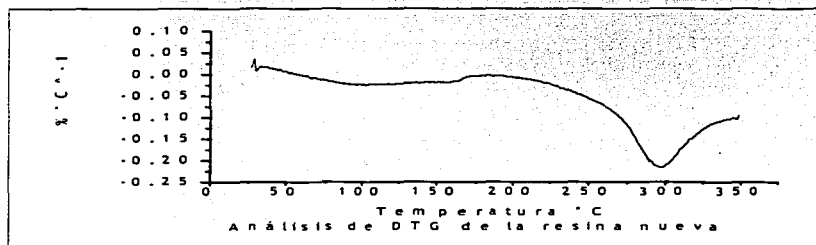
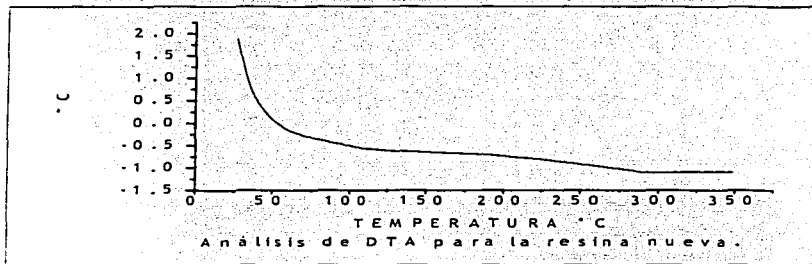
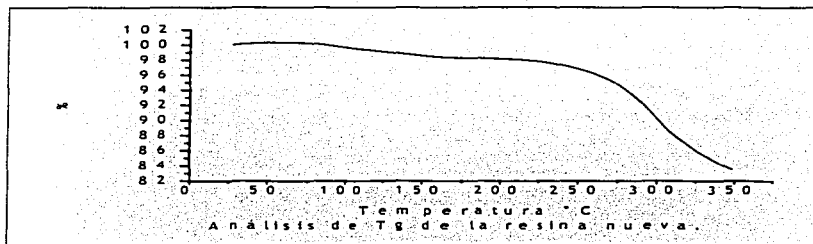


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Apéndice D. Análisis térmico de la resina Amberlyst 131 utilizada y nueva.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Apéndice E. Cálculo rápido para un reactor semicontinuo.**

El cálculo se realizó de la siguiente manera:

Balance de masa para un reactor semicontinuo:

$$F_A + r_i V = \frac{d(n_i)}{dt} \quad \text{A}$$

Donde:

$F_A$  = Velocidad molar de alimentación.

$r$  = Rapidez de reacción

$V$  = Volumen (L)

$n$  = Moles de la especie  $i$ .

$T$  = Tiempo (min)

En el caso de mezclas líquidas existen cambios pequeños de densidad y por lo tanto se considera que la densidad es constante; se puede definir la siguiente ecuación:

$$\frac{dV}{dt} = Q_f \quad \text{(B)}$$

Debido a que la velocidad de alimentación es constante la ecuación B se puede integrar de inmediato generando la siguiente expresión:

$$V - V_o = Q_f t$$

$$V = Q_f t + V_o \quad \text{(C)}$$

La conversión de alcohol es la relación de moles de alcohol que ha reaccionado con respecto a las moles totales agregadas hasta ese momento:

$$n_{alcohol} = F_{alcohol} t (1 - x) \quad \text{(D)}$$



La rapidez de desaparición del alcohol esta dada por la siguiente expresión:

$$r_{alcohol} = \frac{kF_{alcohol}t(1-x)}{V} \quad (E)$$

Sustituyendo las ecuaciones C, D y E en la ecuación A queda de la siguiente manera.

$$F_A + \frac{kF_{alcohol}t(1-x)}{V} V = \frac{d(F_{alcohol}t(1-x))}{dt} \quad (F)$$

Al simplificar la derivada la ecuación F queda de la siguiente manera:

$$F_A + \frac{kF_{alcohol}t(1-x)}{V} V = F_{alcohol}t(1-x) - \frac{F_{alcohol}t dx}{dt} \quad (G)$$

Al despejar la ecuación G en términos de dx/dt y simplificando queda de la siguiente manera:

$$\frac{dx}{dt} = (kF_{alcohol}t(1-x) - x) \frac{1}{t} \quad (H)$$

A partir de la ecuación H se puede conocer la conversión a diferentes tipos y con la ecuación C se obtiene el volumen requerido.