



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

PROCESO OPTIMIZADO PARA LA
PRODUCCIÓN DEL DIBENZOATO
DE DIETILENGLICOL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
(PROCESOS)

P R E S E N T A:
ING. MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA



TUTOR:

Dr. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dra. Aída Gutiérrez Alejandre
Primer Vocal:	Dr. Roberto Mendoza Serna
Secretario:	M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado
1 ^{er} . Suplente:	Dr. Néstor Noé López Castillo
2 ^{do} . Suplente:	Dr. Jesús Torres Merino

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 212, Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química UNAM. Conjunto "E"
Universidad Nacional Autónoma de México

TUTOR DE TESIS:
Dr. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ



Dedicatorias

*Este trabajo escrito lo dedico especialmente a las personas más importantes en mi vida, mis hijos. Por ser mis motores en la vida y apoyarme para obtener este logro que se había quedado olvidado. Zyanya y Rubén gracias por regalarme sus tiempos para emplearlos en este trabajo, su amor incondicional me ayudo para concluirlo. Ustedes me dan todo lo que necesito para seguir adelante. **GRACIAS Y RECUERDEN QUE PASE LO QUE PASE SIEMPRE ESTAREMOS JUNTOS.***

Belleza y Chocolatito los Amo.

A Alejandro que a pesar de nuestras crisis seguimos juntos, gracias por tu paciencia y cariño.

A mis padres Eva y Abel por estar siempre dispuestos a ayudarme y apoyarme con mis hijos, los quiero mucho.

A mis hermanos Abel, Gladys y Jesús por apoyarme siempre y en especial con mis peques gracias a ti también hermana (Teresita) aunque estas lejos siempre estoy pensando en ti.

A mis sobrinos: Nati, Yael, Alan, Beto, Rachelle, César, Dany, Abelito, Sophia, Elías y Elizabeth, los quiero mucho.

A Amanda y Salvador por su aportación en este trabajo escrito.



Agradecimientos

Al Dr. Martín Hernández Luna Jefe del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química UNAM por el apoyo otorgado y darme la oportunidad de concluir esta etapa.

Al Dr. Néstor Noé López Castillo por todo el apoyo que me brindó para realizar el trabajo experimental y sus sugerencias las cuales fueron muy importantes así como en la revisión del trabajo escrito.

A mi asesor, el Dr. M. Javier Cruz Gómez por darme la oportunidad de participar en este proyecto.



ÍNDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

Hipótesis

Objetivos

MARCO TEÓRICO

Plásticos

Plastificantes

Obtención del benzoato de metilo industrial

Síntesis del dibenzoato de dietilenglicol

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Introducción

Síntesis y purificación del benzoato de metilo

Reacción de transesterificación del dibenzoato de dietilenglicol

Determinación de las constantes de rapidez

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Introducción

Síntesis y purificación del benzoato de metilo

Reacción de transesterificación del dibenzoato de dietilenglicol

Efecto de la temperatura

Proceso optimizado del dibenzoato de dietilenglicol

CONCLUSIONES

ANEXO A

ANEXO B

ANEXO C

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



RESUMEN

El propósito de este proyecto es proponer un proceso optimizado para la producción del dibenzoato de dietilenglicol, en el cual se establecieron los parámetros tales como temperatura, composición de reactivos, tipo y cantidad de catalizador, tiempo adecuado de reacción para obtener del producto deseado con un mínimo de color y cantidad de monoéster así como la cinética de la reacción, los cuales dieron lugar al proceso optimizado. Para la realización de este proyecto se utilizó benzoato de metilo como uno de los reactivos, este es un subproducto durante el proceso de obtención del dimetil tereftalato, actualmente este subproducto es utilizado para la obtención del plastificante conocido como dibenzoato de dietilenglicol el cual es utilizado en el PCV.

Se presentan dos secuencias de proceso para la obtención del plastificante (dibenzoato de dietilenglicol). La primera es la purificación de la materia prima (benzoato de metilo) mediante una destilación fraccionada a vacío, encontrando que el benzoato de metilo contiene p-tolualdehído y p-toluoato de metilo productos de las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de obtención del dimetil tereftalato. La segunda parte, es efectuar la reacción por transesterificación del benzoato de metilo purificado con el dietilenglicol a diferentes cantidades de reactivos y catalizadores para establecer las condiciones óptimas de dicha reacción. Al realizar la reacción con diferentes catalizadores, el terbutóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) resulto ser el óptimo comparado con el butilhidroxioxido estaño (C_4H_9) SnOOH y el ác. p-toluensulfónico a una temperatura de 170 °C y una relación de reactivos de 77:23 por ciento en peso de benzoato de metilo y dietilenglicol respectivamente en un medio ambiente con N_2 logrando una conversión del 89%, también se pudieron establecer los parámetros cinéticos de dicha reacción considerándose que se llevan a cabo dos reacciones consecutivas de tipo compleja de segundo orden cada una.



1 INTRODUCCIÓN

Los polímeros han sido aplicados exitosamente en campos tales como adhesivos, biomateriales, cubiertas protectoras, fricción y desgaste, dispositivos microelectrónicos, etc. En general, las propiedades tales como composición química, hidrofobicidad, rugosidad, cristalinidad, conductividad, lubricación y densidad de entrecruzado determinan el éxito de un polímero establecido. A menudo, estos no poseen las propiedades para estas aplicaciones. Sin embargo, tienen excelentes propiedades físicas y químicas, son económicos y fáciles de procesar. Por estas razones, las técnicas de modificación pueden transformar materiales económicos en productos con un alto valor agregado que han cobrado importancia en la industria de los plásticos, los llamados commodities. En general, éstas técnicas alteran las propiedades físicas y químicas de los polímeros sin afectar sus propiedades en masa.

Por ejemplo, el poli-(cloruro de vinilo) (PCV), es el segundo termoplástico más utilizado en el mundo, solo rebasado por el polietileno, debido a que es muy barato y fácil de procesar, tiene excelentes propiedades mecánicas y buena durabilidad [1]. El PCV ha sido empleado en grandes cantidades para hacer tubos para agua debido a que es ligero y resistente, sin embargo, su aspereza y poca vistosidad hacen que sea poco atractivo en acabados de casas. Con técnicas de modificación superficial se ha logrado crear nuevos materiales basados en PCV como pisos o muros de casas.

Un plastificante es una sustancia que se incorpora sobre un material para incrementar su maleabilidad, flexibilidad, blandura y distensibilidad. Los plastificantes son los aditivos más usados en la industria del plástico. La mayoría (cerca del 90%) de los plastificantes consumidos son utilizados en el PCV. Desde hace varios años, el ftalato de diisononilo ha sido uno de los plastificantes principales utilizados en juguetes flexibles de PCV.



Recientemente, el uso de los ésteres de ftalato en los juguetes de los niños fabricados con PCV está bajo una intensa supervisión por grupos de interés público y autoridades reguladoras en Europa, Canadá y los Estados Unidos debido a la preocupación por efectos potenciales a largo tiempo en los niños expuestos a estos productos químicos [2].

Por lo tanto, la demanda para un plastificante que no provenga del ftalato se ha intensificado y los plastificantes del benzoato han sido desarrollados como una alternativa para el PCV utilizado en juguetes flexibles debido a su facilidad de procesamiento, funcionamiento del producto final y baja toxicidad.

1.1 Hipótesis

La reacción que se lleva a cabo entre el benzoato de metilo y dietilenglicol en presencia de un catalizador es de transesterificación, por lo que, al emplear diferentes catalizadores dentro de un medio inerte se podrá seleccionar el óptimo para dicha reacción, obteniéndose así las mejores condiciones de operación tales como: temperatura, cantidad de catalizador, tiempo adecuado de reacción y conversión del producto deseado (dibenzoato de dietilenglicol) y que éste pueda ser utilizado como un plastificante en los polímeros.

Una vez establecido lo anterior se podrá establecer la cinética de la reacción y un proceso optimizado para la producción del dibenzoato de dietilenglicol (DBDEG).

1.2 Objetivos

- Sintetizar el DBDEG a partir de benzoato de metilo y dietilenglicol obteniendo un mínimo de color y cantidad de monoéster en la reacción.
- Seleccionar un catalizador adecuado para establecer las condiciones óptimas de reacción.
- Establecer la cinética de la reacción con el catalizador seleccionado.



2 MARCO TEÓRICO

Los materiales poliméricos han tenido un gran auge en la industria mundial durante las últimas dos décadas, debido a su gran adaptabilidad, durabilidad y precio, por lo que en estos momentos no podemos imaginar un producto que no lo contenga. De acuerdo al uso que se les da a los polímeros, estos son clasificados para la industria en: plásticos, fibras, hule (elastómeros), adhesivos y recubrimientos.

2.1 Plásticos

Los plásticos se caracterizan por su alta relación resistencia/densidad, tienen excelentes propiedades para el aislamiento térmico y eléctrico y una buena resistencia a los ácidos, álcalis y disolventes.

Los plásticos son mezclas que contienen polímeros así como otros productos químicos, tales como llenadores, plastificantes, retardadores de flama, antioxidantes, lubricantes, estabilizadores de calor y pigmentos del color, los cuales son agregados a los plásticos del producto para obtenerlos con diversas características.

Estos se dividen en dos categorías importantes, en base a consideraciones económicas (comodities) y a su uso (de ingeniería). Los plásticos comodities se caracterizan por su alto y bajo costo, utilizándose con frecuencia en diferentes artículos disponibles tales como película de empaquetado pero también en productos de larga duración. Los plásticos de ingeniería son de alto costo y bajan mucho en volumen, aunque tienen propiedades mecánicas superiores y son de mayor durabilidad, compitiendo con los metales, la cerámica y el cristal [3].



Los plásticos commodities se dividen principalmente en cuatro polímeros termoplásticos, los cuales se muestran en la tabla 2.1: polietileno, polipropileno, poli (cloruro de vinilo) y poli estireno. El polietileno es un producto conocido en base a su densidad y estructura; polietileno de alta densidad (PEHD) el cual es un polímero lineal y polietileno de baja densidad (PELD) el cual es de tipo ramificado. Los plásticos commodities representan cerca del 90% de toda la producción de termoplásticos el 10% restante corresponde a butadieno-estireno y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) copolímeros, poliamidas y poliésteres.

Tabla 2.1 Polímeros commodities.

Tipo	Abreviación
Polietileno de baja densidad	PELD
Polietileno de alta densidad	PEHD
Polipropileno	PP
Poli (cloruro de vinilo)	PCV
Poliestireno	PS

Los plásticos principales de ingeniería se listan en la tabla 2.2, poli amida, poli carbonato, poliformaldehído, poli (oxido de fenileno) y el poliéster representan cerca del 99% de este mercado.

Tabla 2.2 Principales plásticos de la ingeniería.

Tipo	Abreviatura
Poliformaldehído	POM
Poliamida	----
Poliamideimida	PAI
Poliacrilato	----
Polibenzimidazol	PBI
Policarbonato	PC
Poliéster	----
Polieteretercetona	PEEK
Polieterimida	PEI
Poliimida	PI
Poli(oxido de fenileno)	PPO
Poli(sulfuro de fenileno)	PPS
Polysulfona	----



El consumo total de plásticos en el mundo hasta el 2006 fue de 228 millones de toneladas donde México consumió 4.6 millones de toneladas y el consumo p/habitante fue de 43 Kg. para este año. Lo anterior muestra la importancia de la producción del plástico en nuestro país. Para el año 2005 el consumo integral de la industria del plástico en México fue de 4.4 toneladas, la figura 2.1 muestra que el mayor consumo se efectúa en envases y consumo representando el 81% del total.

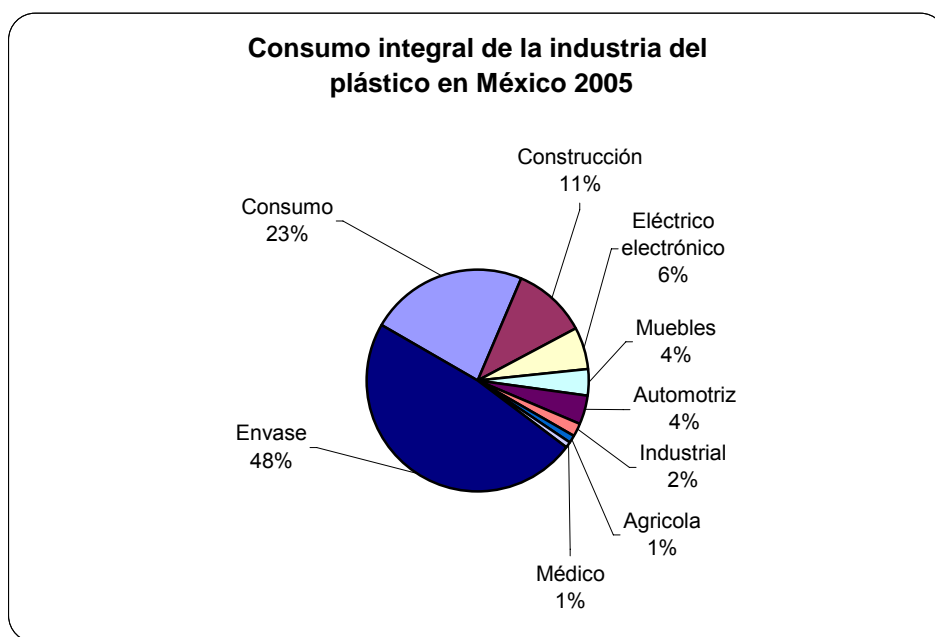


Figura 2.1 Consumo integral del plástico en México.

2.1.1 *Forma y acabado de los plásticos*

Las técnicas empleadas para conseguir la forma final y el acabado de los plásticos dependen de tres factores: tiempo, temperatura y deformación. La naturaleza de muchos de estos procesos es cíclica, si bien algunos pueden clasificarse como continuos o semicontinuos.



Los termoplásticos se fabrican utilizando el extrusor, que es una máquina que procesa estos materiales. La materia prima en forma de granos pequeños se introduce por un embudo en un cañón caliente, donde un cilindro con rosca de tornillo la transporta a lo largo del tubo. En el trayecto el material se va fundiendo por lo que ocupa menos espacio, hasta salir por el otro extremo, lo anterior se muestra en la figura 2.2. Posteriormente, la fabricación del plástico se completa mediante dos procesos: la extrusión combinada con soplado y el moldeo con inyección a presión [4].

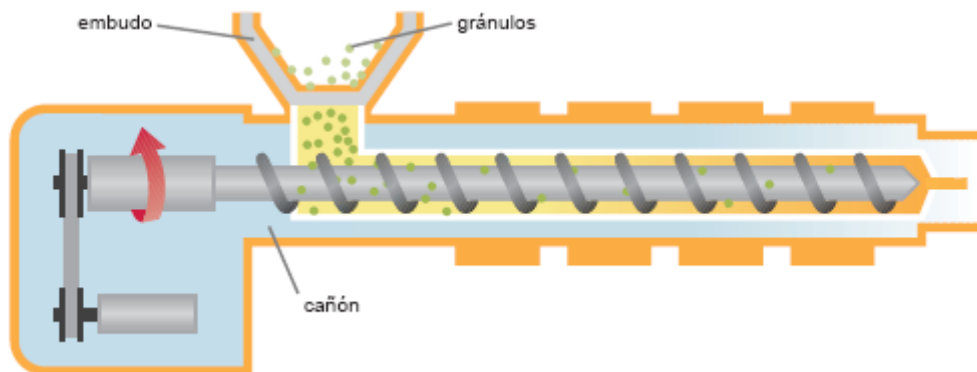


Figura 2.2 Proceso de extrusión.

Una máquina de extrusión consiste en un aparato que bombea el plástico a través de un molde con la forma deseada. Los productos extrusionados, como por ejemplo los tubos, tienen una sección con forma regular. La máquina de extrusión también realiza otras operaciones, como moldeo por soplado o moldeo por inyección.

- Moldeo con inyección a presión

Es muy utilizado en los termoplásticos. El polímero granulado se funde dando un líquido viscoso, que mediante un émbolo se inyecta a través de una boquilla en una cavidad (molde), y se mantiene la presión hasta que la masa ha solidificado. Finalmente se abre el molde, se retira la pieza, se cierra el molde y se



vuelve a repetir el ciclo. Son muy utilizados porque tienen una gran velocidad de procesamiento [5]. La figura 2.3 muestra un esquema representativo del proceso.

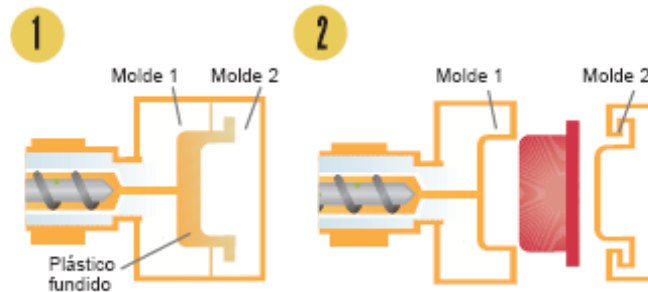


Figura 2.3 Moldeo por inyección a presión.

- Moldeo por soplado

Es similar al proceso de obtención de botellas de vidrio. Primero se extruye una preforma, en estado semihundido la preforma se coloca entre dos piezas del molde que tiene la forma que se requiere. Se cierra el molde, se inyecta aire o vapor a presión dentro de la preforma para que las paredes de ésta adquieran la forma del contorno del molde. La figura 2.4 muestra una representación del proceso.

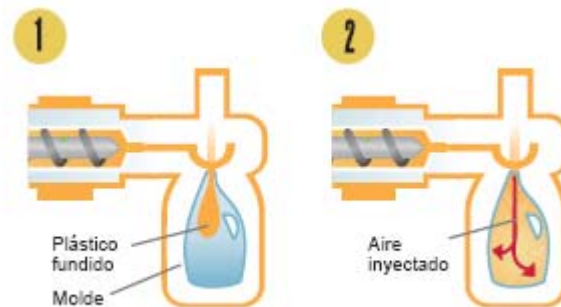


Figura 2.4 Moldeo por soplado.

Otros procesos utilizados son el moldeo por compresión, en el que una presión se aplica al plástico hasta adoptar una forma concreta, y el moldeo por transferencia, en el que un pistón introduce el plástico fundido a presión en un



molde. El calandrado es otra técnica mediante la que se forman láminas de plástico. Algunos plásticos, y en particular los que tienen una elevada resistencia a la temperatura, requieren procesos de fabricación especiales. Por ejemplo el politetrafluoretileno tiene una viscosidad de fundición tan alta, que debe ser prensado para conseguir la forma deseada, es decir, expuesto a temperaturas extremadamente altas que convierten el plástico en una masa cohesionada sin necesidad de fundirlo.

2.1.2 *Aditivos*

Una manera importante de mejorar las características del plástico es empleando aditivos. Estos agentes han dado una alta contribución al uso extenso de los plásticos siendo una herramienta útil para solucionar problemas en un futuro.

Se llama aditivo en la industria de plástico, a cualquier sustancia que modifique las propiedades físicas, químicas o mecánicas de un polímero o que reduzca su costo. Con frecuencia se utilizan aditivos químicos para conseguir una propiedad determinada, por ejemplo; los antioxidantes protegen al polímero de degradaciones químicas causadas por el oxígeno o el ozono. De una forma parecida, los estabilizadores lo protegen de la intemperie. Los plastificantes producen un polímero más flexible, los lubricantes reducen la fricción y los pigmentos colorean los plásticos. Algunas sustancias retardadoras de flama y antiestáticas se utilizan también como aditivos.

Algunos aditivos se encargan de mejorar la estética de los polímeros (mediante retardadores de flama, agentes antiestáticos, estabilizadores de luz ultravioleta, etc.). Estos se pueden clasificar en dos grandes grupo [6]:



- Aditivos ayudantes del procesado, los cuales cumplen con dos funciones básicas: i) facilitar el flujo del plástico fundido, evitando su adherencia al molde y ii) evitar la degradación térmica y oxidativa del polímero durante el proceso de transformación cuando es sometido a altas temperaturas (conocidos como estabilizadores).

Los Estabilizadores evitan que algunos polímeros se degraden durante las condiciones de operación, generalmente por integridad mecánica, exposición a la luz (especialmente UV) y también debido a la oxidación. Los estabilizadores son variados y dependen del polímero a estabilizar y la propiedad que se necesita proteger.

- Aditivos modificadores de las propiedades del producto, entre estos se encuentran los colorantes, plastificantes, retardadores de flama, rellenos o cargas, etc.

Los Plastificantes: mejoran la flexibilidad, ductilidad y tenacidad de los polímeros. Su presencia reduce la dureza y fragilidad. Los plastificantes suelen tener baja presión de vapor y bajo peso molecular. Estas pequeñas moléculas se sitúan entre las grandes del polímero y reducen las interacciones intermoleculares (enlaces secundarios).

Los de Relleno: se adicionan a los polímeros para aumentar la resistencia a la tracción, a la compresión, a la abrasión, la tenacidad y la estabilidad térmica y dimensional. Se puede utilizar sílice, arena, vidrio, arcilla, talco, caliza e incluso polímeros sintéticos finamente pulverizados.

Colorantes: estos dan un color determinado a un polímero. Se pueden utilizar tintes o pigmentos. También se agregan estos para dar opacidad.



Los Retardadores de flama: la inflamabilidad de los polímeros es de máximo interés en la fabricación de productos textiles y de juguetes. La mayoría de los polímeros en estado puro son inflamables a excepción de los que contienen fluoruros y cloruros. Estos compuestos tienen la misión de interferir en el proceso de la combustión mediante una fase gaseosa o iniciando una reacción química que enfría la zona y cesa el fuego.

Muchos plásticos se fabrican en forma de material compuesto, lo que implica la adición de algún material de refuerzo (normalmente fibra de vidrio o de carbono) a la matriz de la resina plástica. Los materiales compuestos tienen la resistencia y la estabilidad de los metales, pero por lo general son más ligeros. Las espumas plásticas, compuestas de plástico y gas, proporcionan una masa de gran tamaño pero muy ligera. La selección de aditivos y cantidad dependen de cada aplicación.

Aunque los aditivos pueden ser agregados al monómero antes de la polimerización, estos son generalmente introducidos inmediatamente después de la polimerización, mezclados y extruidos obteniéndose productos y compuestos de forma granular (pellets). Muchos aditivos son agregados hasta que los gránulos son procesados sobre moldes, películas o fibras.

2.2 Plastificantes

Los plastificantes son líquidos no reactivos o sólidos de peso molecular bajo. Pueden añadirse a los plásticos rígidos para aumentar la flexibilidad y la facilidad de procesamiento [7]. La acción es similar a la de los disolventes, excepto en el hecho de que los plastificantes no se evaporan con la rapidez de éstos. Los plastificantes separan las cadenas del polímero y las lubrican, permitiendo que se deslicen unas sobre otras. La evaporación del plastificante es baja, debido a las fuerzas de Van der Waals que se desarrollan entre éste y el polímero. La figura 2.5 muestra un termoplástico plastificado.

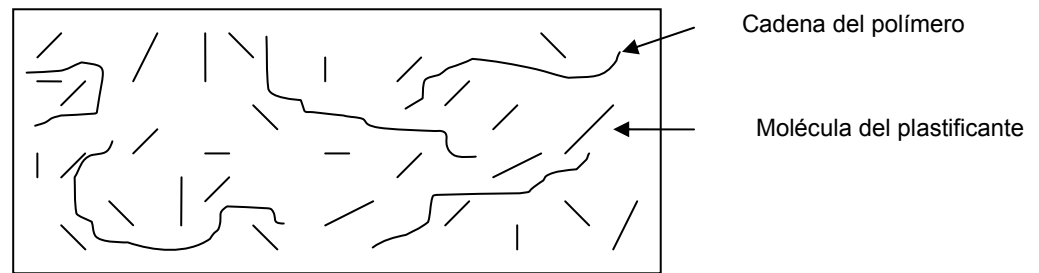


Figura 2.5 Termoplástico plastificado.

Los plastificantes no tienen aplicación generalizada porque hay muchos polímeros para los cuales no hay plastificantes compatibles conocidos. Entre los factores que regulan la compatibilidad están los enlaces de hidrógeno, dipolos, fuerzas de Van der Waals, densidad de energía de cohesión y parámetro de solubilidad [8].

El plastificante es un material que es compatible con una resina, la cual lo reblandece o disminuye su fragilidad. La variación en la cantidad de plastificante permite alcanzar cualquier grado de reblandecimiento que se desee. El plastificante también da lugar a que la resina sea más fácil de procesar. La resina plastificada puede considerarse como una solución de plastificante en polímero. Para que una resina pueda ser compatible con los plastificantes esta debe ser polar (o no interactuará o será “solvatada” por el plastificante) pero no demasiado polar (porque entonces interactuaría consigo misma).

Los plastificantes actúan como separadores de las cadenas del polímero, reduciendo las atracciones intermoleculares y promoviendo una mayor movilidad, específicamente a la rotación de los segmentos de las cadenas, la cual se facilita y el material se vuelve más flexible.



La ventaja de la plastificación es la posibilidad de variar la flexibilidad del polímero entre límites muy amplios. Una desventaja es que el plastificante puede aflorar a la superficie del producto o es extraído de él por alguna sustancia con la cual esté en contacto lo anterior puede presentarse si la concentración del plastificante es muy alta o si no tiene suficiente compatibilidad con el polímero.

El polietileno no puede plastificarse excepto con polietileno de bajo peso molecular y los nylon's sólo pueden ser plastificados por medio de humedad y con compuestos muy polares, los cuales, destruyen los enlaces de hidrógeno, como los glicoles y las p-toluensulfonamidas.

2.2.1 *Propiedades de los plastificantes*

Los plastificantes son líquidos claros, puros, de baja volatilidad y sin color ni olor. Deben ser neutros, térmicamente estables, resistentes a la acción de los rayos UV y de baja o ninguna toxicidad cuando el producto va a estar en contacto con los alimentos.

La durabilidad de un plastificante puede estimarse por su volatilización en una corriente de aire caliente, por la rapidez de difusión y por la migración del plastificante de un polímero sobre otro. Según la teoría de la lubricidad de plastificantes, el plastificante reduce la atracción intermolecular que previene el resbalamiento entre las cadenas del polímero. La teoría propuesta por Doolittle [9] fue la más aceptada, esta teoría menciona que el plastificante reduce el grado de la agregación de las cadenas del polímero, y por lo tanto la eficacia del plastificante, relacionando con la atracción intermolecular entre las cadenas y la movilidad del plastificante.



Los plastificantes deben ser estables en color durante el procesamiento. Deben ser resistentes a los productos químicos y es importante su estabilidad a la luz, debido a que estos se tornan amarillos durante su exposición a la luz, no son útiles en láminas transparentes.

Al seleccionar un plastificante, el tecnólogo casi no se preocupa de las propiedades del plastificante puro, sino de las propiedades de la combinación polímero-plastificante, la tabla 2.3 muestra una lista de las propiedades físicas de los plastificantes. Los plastificantes son también usados en otras aplicaciones tales como en pinturas las cuales requieren de una cubierta especial [10].

Tabla 2.3 Propiedades físicas de los plastificantes.

Propiedades de los plastificantes
Compatibilidad con resina
Fuerza de reblandecimiento
Estabilidad a la luz y a la temperatura de procesamiento
Temperatura de gelación (la temperatura a la cual el plastificante empieza a fundirse con resina).
Precio
Propiedades del compuesto
Propiedades mecánicas del polímero plastificado (compuesto)
Pérdida por volatilidad
Extractibilidad con agua, soluciones de detergentes y disolventes orgánicos.
Propiedades a baja temperatura
Propiedades eléctricas (resistividad volumétrica, pérdida dieléctrica)
Riesgos de incendio y toxicidad
Costo en volumen



El poli (cloruro de vinilo) es un ejemplo excelente en la industria de los plastificantes. Las propiedades mecánicas más importantes del PCV plastificado (fuerza tensil, modulo y elongación a la ruptura) son similares en importancia a la de un polímero sin plastificar. La fuerza de reblandecimiento de un ftalato de dialquilo disminuye a medida que las cadenas alquílicas se alargan.

Los plastificantes obtenidos a partir de ésteres de cadena lineal reblandecen más que los de cadena ramificada; los alquilos primarios reblandecen más que los secundarios. Los plastificantes menos viscosos reblandecen más que los más viscosos. Los plastificantes poliméricos y los ésteres fosfóricos tienen menor fuerza de reblandecimiento que los ftalatos, que a su vez son menos efectivos que los adipatos.

Un plastificante debe ser permanente. Una vez incorporado en el compuesto del PCV en caliente, no debe evaporarse durante el proceso ni durante el uso, porque de lo contrario el PCV se haría quebradizo. No debe poder extraerse con agua, solución de detergentes o disolventes orgánicos; ni debe migrar a otros materiales [8].

2.2.2 *Efectos del plastificante en las características del PCV.*

Ciertas características son más importantes para algunos usos que otras y por lo tanto algunos plastificantes son mayormente utilizados en algunas áreas de aplicación que en otras. Primero se debe comprobar las características más importantes del PCV y después elegir el plastificante correcto. A continuación se listan las características que debe tener un plastificante para el PCV [11]:

- Eficiencia. Se debe usar la concentración requerida para producir un efecto específico en dureza, flexibilidad o módulo en el producto.



-
- Propiedades a bajas temperaturas. Los plastificantes de baja polaridad tiene baja Tg (temperatura de gelación) y en consecuencia, contribuyen mejor a la flexibilidad a temperaturas bajas. La flexibilidad de un producto de PCV a bajas temperaturas es una función de la TG del plastificante y de la resina. Tg es la temperatura a la cual los materiales se vuelven rígidos. Algunos polímeros son rígidos a temperatura ambiente. Otros, como el polietileno y los hules, deben enfriarse a temperaturas muy bajas para que se vuelvan rígidos.
 - Propiedades de gelación. Las características de gelación son una medida de la capacidad que tiene un plastificante de fundirse con el polímero para generar un producto con una máxima elongación (alargamiento) y suavidad. Las propiedades son medidas como una temperatura de proceso, la temperatura a la cual el plastificante y el polímero se funden o como la temperatura de la solución, donde un grano de polímero se disuelve en un exceso de plastificante, dando una medida de la fuerza de solvatación del plastificante. La facilidad de gelación esta relacionada a la polaridad y al peso molecular del plastificante.
 - Permanencia. La pérdida de plastificante puede ocurrir por vaporización, afloración o extracción. Los plastificantes poliméricos y los homéricos de cadena lineal son los de menor volatilidad. La afloración y la posibilidad de ser extraídos decrecen al aumentar la compatibilidad polímero-plastificante. Por supuesto, la cantidad extraíble depende también del líquido con que estará en contacto el producto.
 - Estabilidad térmica. Es necesario que los plastificantes resistan las temperaturas de procesado. La oxidación es el factor que más contribuye a la degradación, produciendo pérdida de flexibilidad en el producto, afloración, mal color, olor y malas propiedades eléctricas en el producto.



-
- Estabilidad a la luz UV. La degradación de los plastificantes causada por la luz solar tiene los mismos efectos que la degradación térmica.
 - Resistencia a la flama. El PCV sin plastificar es autoextinguible, la mayoría de los plastificantes son inflamables, exceptuando a los fosfatos y los hidrocarburos clorados, los cuales son utilizados para obtener mezclas con plastificantes para que estos tengan resistencia a la flama.

2.2.3 Tipos de plastificantes

Existen dos métodos principales para ablandar un polímero y dar el efecto de la plastificación. Un polímero rígido puede ser plastificado internamente por medio de modificaciones químicas al polímero o monómero, lo cual ocasiona que la flexibilidad en el polímero se vea incrementada. Alternativamente, un polímero puede ser plastificado externamente por la adición de un agente plastificante [12], por ejemplo, un producto que contenga una resina y un plastificante.

2.2.3.1 Plastificante interno

Se ha dedicado mucho trabajo en la posibilidad de que el PCV sea plastificado internamente. Sin embargo, durante la realización de estos se han presentado una serie de problemas durante la copolimerización tales como: 1) en la afinidad de la cadena creciente del polímero del cloruro de vinilo al incorporar el comonómero en la cadena se requiere de una presión significativa; 2) puesto que el uso del monómero recuperado en la producción del PCV se realiza mediante una rutina específica, la contaminación del cloruro de vinilo con el comonómero genera problemas adicionales; y 3) la complejidad de la reacción puede conducir a tiempos de reacción más largos y altos costos. Debido a lo anterior normalmente se prefiere el plastificante externo por ser relativamente barato.



2.2.3.2 *Plastificante externo*

Existen dos tipos de estos plastificantes:

- **Primario**

Cuando el plastificante es agregado a un polímero provoca cambios en sus propiedades, aumentando su elongación y suavidad en el polímero. Aunque esto no garantiza una buena compatibilidad.

- **Secundario**

Cuando es adicionado solo al polímero, este no presenta cambios y puede presentar una compatibilidad limitada con el polímero. Sin embargo, cuando es adicionado al polímero en combinación con un plastificante primario, los plastificantes secundarios mejoran el funcionamiento de la plastificación en el plastificante primario. Por esta razón a los plastificantes secundarios también se les conoce como suplementos.

Los plastificantes secundarios juegan un papel importante en la formulación del PCV. Estos no solo dan flexibilidad al PCV, si no también al producto final.

El plastificante ideal deberá ser de baja volatilidad, no tóxico, compatibilidad, firmeza, libre de olor, color o sabor, bajo costo y una buena flexibilidad sobre un rango de temperatura. Los plásticos flexibles son producidos por copolimerización de cloruro de vinilo con pequeñas cantidades de otros monómero como el acetato de vinilo. Por lo tanto el proceso de la copolimerización es por medio de una plastificación interna y la flexibilización por aditivos es la plastificación externa [9].

Existe una gran variedad de plastificante pero los más comunes son los ftalatos, la tabla 2.4 muestra una lista de plastificantes obtenidos de diferentes compuestos [13].



Tabla 2.4 Plastificantes más comunes.

A partir de:	Plastificante	Abreviatura
Ftalatos	di-2-etil hexil ftalato bis(n-butil) ftalato diisononil ftalato butilbencil Ftalato diisodecil ftalato di n-octil ftalato dietil ftalato diisobutil ftalato di n-hexil ftalato	DEHP DnBP, DBP DINP BBP DIDP DOP o DnOP DEP DIBP
Adipatos	bis(2-etilhexil) adipato dimetil adipato monometyl adipato dioctil adipato	DOA DMAD MMAD DOA
Trimelitados	trimetil trimelitato tri (2-etilhexil) trimelitato tri (n-octil, ndecil) trimelitato tri (reptil, nonil) trimelitato n-octil trimelitato	TMTM TEHTM-MG ATM LTM OTM
Maleatos	dibutil maleato diisobutil maleato	DBM DIBM
Sebacatos	dibutil sebacato dimetil sebacato diisooctil sebacato di-2-etilhexil sebacato	DBS DMS DIOS DOS
Benzoatos	dipropilenglicol dibenzoato dietilenglicol dibenzoato	
Sulfonamidas	N-etil tolueno sulfanamida N-(2-hidroxipropil) benceno sulfonamida N-(n-butil) benceno sulfonamida	ETSA HP BSA BBSA-NBBS
Fosfatos	tricresil fosfato tributil fosfato	TCP TBP
Glicol/polieteres	trietilenglicol dihexanoato tetraetilenglicol diheptanoato	3G6, 3GH 4G7
	poliméricos	



2.2.4 *Mecanismo del plastificante*

Lo siguiente solo se referirá al plastificante secundario. Varias teorías han sido propuestas para explicar la acción del plastificante. Algunas teorías incluyen el análisis detallado de la polaridad, solubilidad, y los parámetros de la interacción y la termodinámica del comportamiento del polímero, mientras que otros tratan el proceso de la plastificación como una lubricación simple de cadenas del polímero. Aunque cada teoría no es exhaustiva, para el proceso de la plastificación se pueden combinar ideas de cada teoría [12].

Los pasos que se realizan para la incorporación de un plastificante sobre un producto de PCV puede dividirse en cinco etapas:

1. El plastificante es mezclado con la resina de PCV.
2. El plastificante entra y se hincha en las partículas de la resina.
3. Los grupos polares en la resina de PCV son liberados.
4. Los grupos polares del plastificante interactúan con los grupos polares de la resina.
5. La estructura de la resina es reestablecida cuando todo el plastificante es retenido.

Los pasos 1 y 2 pueden describirse como una plastificación física, los detalles exactos de cómo se realiza esto dependen de la tecnología que se utilice. La velocidad con que ocurre el paso 2 depende de las propiedades físicas del plastificante tales como viscosidad, porosidad de la resina y tamaño de partícula.

Los pasos 3 y 4, sin embargo, pueden describirse como una plastificación química dependiendo también del proceso que se emplee y de sus propiedades químicas de polaridad molecular, volumen molecular y peso molecular.



El paso 5 no puede considerarse importante, si los pasos del 1-4 no ocurren rápidamente y con facilidad, si el plastificante no se conserva hasta el producto final se considera incompleto. Para muchos polímeros, si los pasos del 1-4 proceden adecuadamente pero el plastificante no se conserva en el producto final, el producto no se considera aceptable.

2.2.5 *Los benzoatos*

Una serie de dibenzoatos de glicol han sido sintetizados por transesterificación de glicoles con benzoato de metilo para obtener un plastificante para el poli (cloruro de vinilo) PCV. Una variedad de benzoatos han sido introducidos al mercado por la compañía de Velsicol Chemical Corp. bajo el nombre comercial de “Benzoflex”. Estos productos son utilizados como plastificantes para el PCV. Algunas aplicaciones de estos es la plastificación de elastómeros de uretano, poli (acetato de vinilo) basado en látex y adhesivo de alta temperatura y sellantes para poliacrilatos y copolímeros de vinil/acrilato.

Los plastificantes de benzoatos son comúnmente utilizados en una amplia variedad de adhesivos, siendo el dibenzoato de dietilenglicol (Benzoflex 2-45) un excelente plastificante en aplicaciones de látex proporcionando una alta viscosidad y buenas características de aplicación, Sin embargo, el DBDEG es un sólido a temperatura ambiente por lo que es generalmente mezclado con otros dibenzoatos para mejorar sus propiedades de almacenamiento y maleabilidad.

Recientemente se encontró que una mezcla del DBDEG con el monobenzoato de dietilenglicol es un plastificante líquido a temperatura ambiente presentando un excelente funcionamiento en los adhesivos de látex [14]. La nueva mezcla de benzoatos comercialmente llamada Benzoflex® 3200 fue comparada con otros plastificantes que contienen DBDEG, los cuales son comercialmente



conocidos como Benzoflex® 50 y Benzoflex® 2088, la tabla 2.5 muestra los componentes presentes en los plastificantes antes mencionados.

Tabla 2.5 Componentes presentes de los plastificantes.

Plastificante	Mezcla de compuesto	% peso
Benzoflex® 2-45	Dibenzoato de dietilenglicol	89.9
	Monobenzoato de dietilenglicol	5.85
	Dibenzoato de dipropilenglicol	1.5
Benzoflex® 50	Dibenzoato de dietilenglicol	41.9 - 54.9
	Dibenzoato de dipropilenglicol	41.9 - 54.9
	Monobenzoato de dietilenglicol (impureza)	0.045 - 2.75
	Monobenzoato de dipropilenglicol (impureza)	0.045 - 2.75
Benzoflex® 3200	Dibenzoato de dietilenglicol	No se tiene el dato
	Monobenzoato de dietilenglicol	

El Benzoflex 3200 funciona muy bien como un plastificante adhesivo, es compatible en polímeros adhesivos comunes. Adicionalmente presentó cualidades en la viscosidad y adherencia específica utilizando Benzoflex® 3200 las cuales fueron tan buenas como la de otros plastificantes.

2.3 Obtención del benzoato de metilo industrial

El proceso para la producción del ácido tereftálico a partir de p-xileno y metanol es una manera de obtener el tereftalato de dimetilo (DMT) por oxidación, durante esta producción se obtienen grandes cantidades de benzoato de metilo como un subproducto.

Las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos por medio de oxígeno y catalizada con metales, transcurren por mecanismos de radicales libres. Para este caso la conversión del p-xileno a ácidos carboxílicos (ácido p-toluíco (pTA), ácido tereftálico (TPA)) es un caso típico de proceso.



2.3.1 *Proceso de obtención del tereftalato de dimetilo*

Para obtener el tereftalato de dimetilo se emplea el proceso de producción del ácido tereftálico a partir de p-xileno y metanol por oxidación, al oxidador se le suministra aire en presencia de un catalizador de acetato de cobalto junto con el p-xileno y una corriente de recirculación conteniendo principalmente p-toluato de metilo. Del oxidador se obtienen principalmente ácido p-toluíco y monometil tereftalato a una temperatura de entre 140-170 °C y una presión de 4-8 bar, estos productos son enviados a un reactor de esterificación para separar el metanol a una temperatura de 220-280 °C y a una presión de 20-25 bar. El éster obtenido contiene principalmente p-toluato de metilo y tereftalato de dimetilo, estos son enviados a una columna de separación, el metanol con trazas de éster son purificados para ser enviados nuevamente al reactor de esterificación [15].

Durante la destilación se obtiene un éster conteniendo fracciones de p-toluato de metilo y un aldehído tereftálico, los cuales son enviados por recirculación al oxidador, el tereftalato de dimetilo es enviado a la columna de DMT para llevar acabo una hidrólisis y obtener el ácido tereftálico, El metanol obtenido de la separación es enviado al reactor de esterificación. El proceso antes descrito se muestra en la figura 2.6.

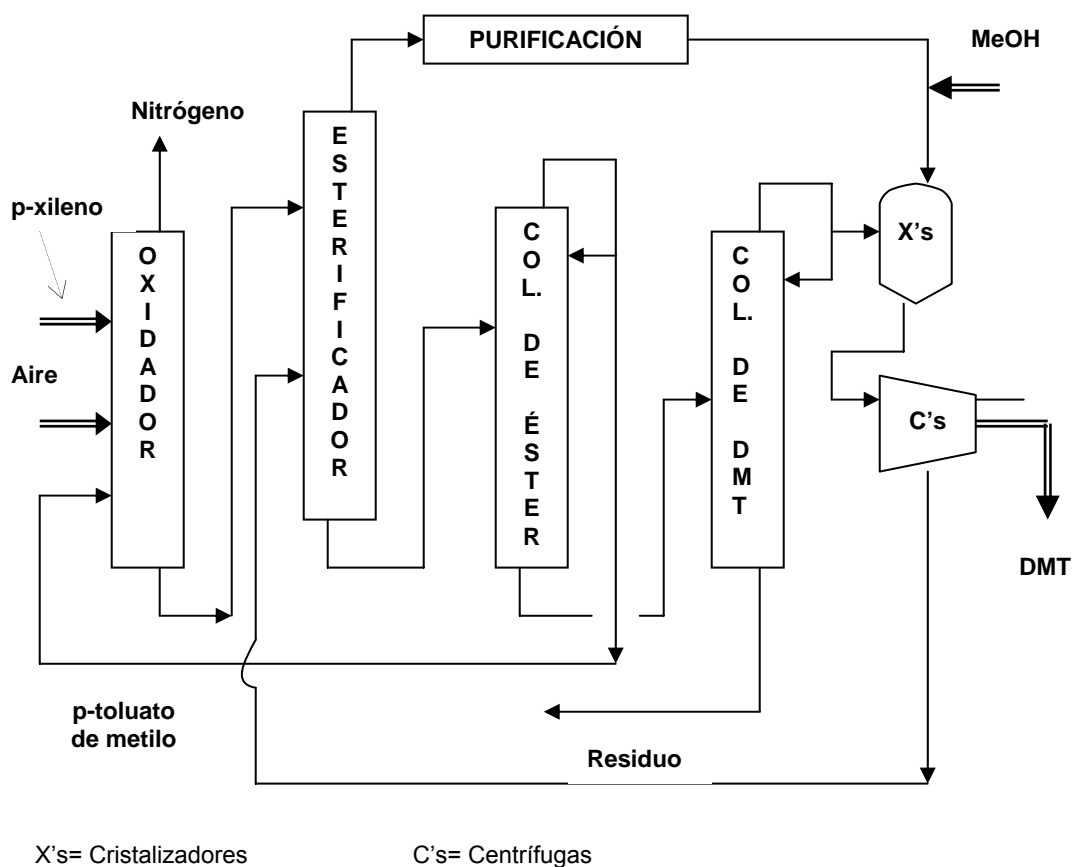


Figura 2.6 Proceso para la producción del DMT.

2.3.2 Reacciones para la obtención del tereftalato de dimetilo

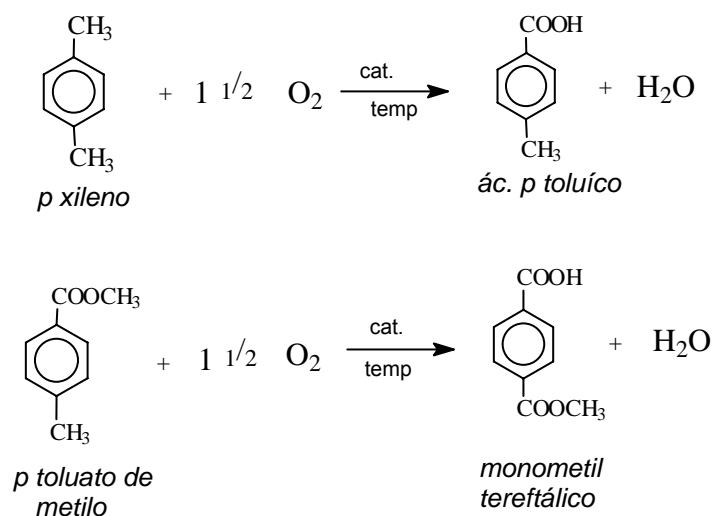
El proceso químico para la producción del DMT consta de dos etapas: Oxidación con aire y esterificación con metanol. Cada una se realiza en condiciones diferentes. La oxidación requiere de un catalizador para que la reacción se lleve a cabo a 140-170 °C, además de un ligero burbujeo de aire para facilitar el contacto entre el oxígeno y los compuestos orgánicos (p-xileno, ácido p-toluíco p-toluoato de metilo etc.). En cambio la esterificación se lleva a cabo a 220-280 °C y no se requiere de catalizador, debido a que la presencia de grupos ácidos promueve la reacción. En el oxidador menos del 40% de los grupos metilo que entran (-CH₃) se transforman a ácidos o a productos intermedios (aldeídos,



alcohol, etc.), mientras que en el esterificador más del 90% de los grupos ácidos se transforman en éster.

2.3.2.1 Reacciones de oxidación con aire

En esta primera etapa se lleva a cabo la oxidación con aire del p-xileno y p-tolueno de metilo para producir los ácidos precursores del DMT, como son el ácido p-toluico y el ácido monometil tereftálico. La reacción de la oxidación se denomina autooxidación y se inicia con la presencia de un catalizador de Co III, oxígeno y temperatura. El esquema 2.1 muestra las reacciones para obtener los ácidos precursores.

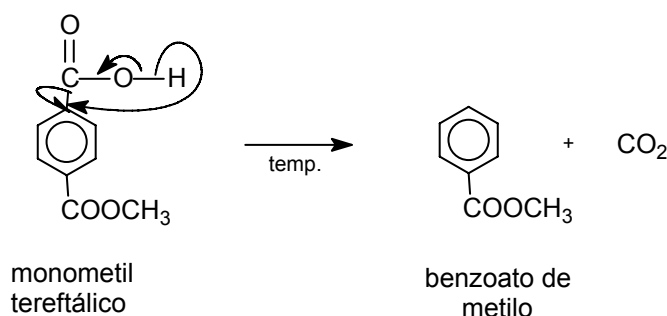


Esquema 2.1 Reacciones de oxidación con aire.



2.3.2.3 Formación del benzoato de metilo

El benzoato de metilo es un subproducto ligero que se forma durante el proceso del tereftalato de dimetilo. Este subproducto es obtenido a través de la descarboxilación de los ácidos, monometil tereftálico, ác. p-toluíco, ác. tereftálico etc., por efecto de la temperatura, el esquema 2.4 muestra la reacción a partir del monometil tereftálico. La descarboxilación de los ácidos es la vía por la cual se genera la mayor cantidad de benzoato de metilo.



Esquema 2.4 Descarboxilación del monobenzoato de metilo.

Existe la posibilidad de que la reacción se lleve a cabo por radical libre a partir de los radicales acilo y carboxílico formados durante la oxidación del p-xileno, con la producción del benzoato de metilo, CO y CO₂ respectivamente.

2.3.2.4 Formación de impurezas del DMT

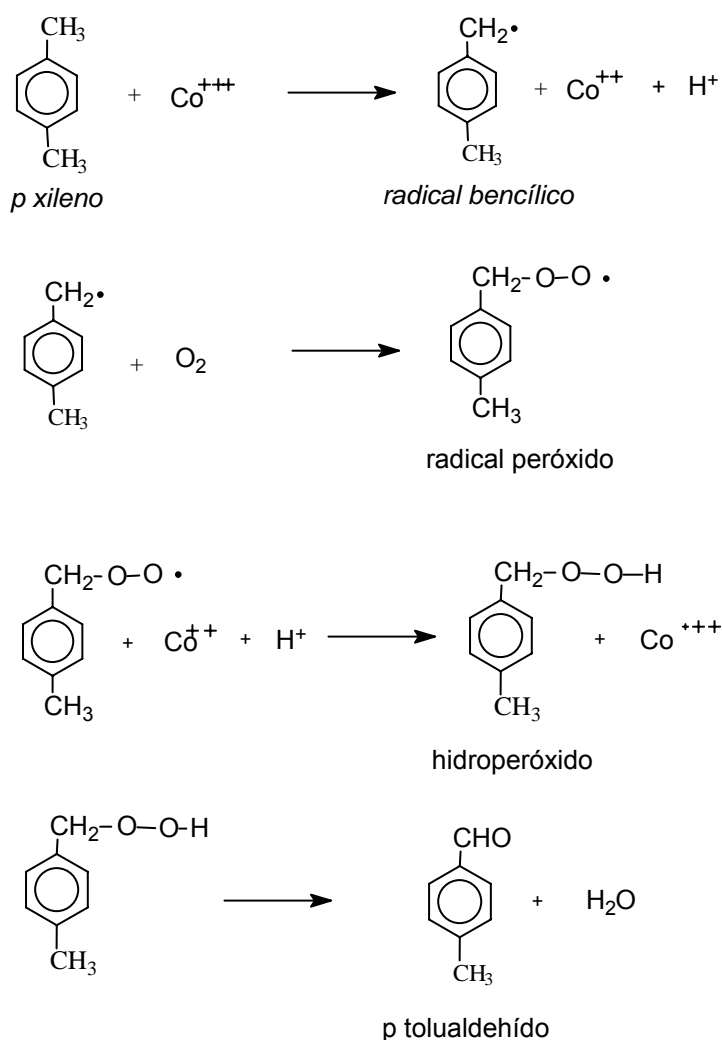
Durante el proceso de obtención del DMT se consideran impurezas una mezcla de aldehídos éster tales como: benzaldehído, p-tolualdehído, 4-carboxibenzaldehído (aldehído ácido), 4-carbometoxibenzaldehído (aldehído ester) y dimetil acetal de 4-carbometoxibenzaldehído (DMAAE).

El p-tolualdehído se produce por las reacciones durante la oxidación del p-xileno que en presencia del catalizador (cobalto III) se produce un radical bencílico



y que al reaccionar con el oxígeno del aire forma el radical peróxido, el peróxido reacciona con cobalto II y en presencia de un protón (del medio ácido de la masa reactante) produce el hidróperóxido el cual se descompone para producir aldehído y agua.

El hidróperóxido es un producto intermedio en el proceso de obtención de los ácidos precursores del DMT. El esquema 2.5 muestra la secuencia de las reacciones para formar el p-tolualdehído.



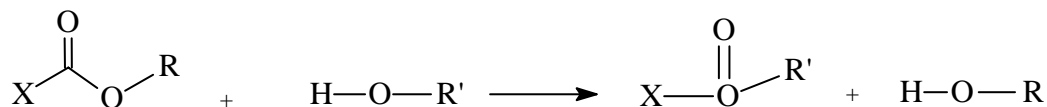
Esquema 2.5 Reacciones durante la formación del p-tolualdehído.



2.4 Síntesis del dibenzoato de dietilenglicol

Las reacciones de transesterificación son catalizadas por ácidos y bases. Son reacciones en equilibrio que pueden cambiar de dirección. Estas juegan un papel importante en la industria y son importantes en prácticas de laboratorio y en química analítica. Pueden ser usadas para reducir el punto de ebullición de un éster por medio del intercambio del grupo alcohol de cadena larga por uno corto como el metanol. Las reacciones de transesterificación pueden ser útiles si las reacciones de esterificación directa con el alcohol deseado son técnicamente difíciles por razones físicas tales como alto punto de ebullición, baja solubilidad o alta viscosidad [16].

La reacción de transesterificación ocurre entre un éster y un alcohol en la cual el grupo $-O-R$ del éster y el grupo $-O-R'$ del alcohol intercambian posiciones, esto se muestra en el esquema 2.6.



Esquema 2.6 Reacción de transesterificación.

2.4.1 *Mecanismo de reacción*

2.4.1.1 *Reacciones de transesterificación*

Un proceso importante industrialmente es la esterificación/transesterificación del ácido tereftálico/tereftalato de dimetilo con etilenglicol. Estas reacciones se utilizan en la industria como la primera etapa para



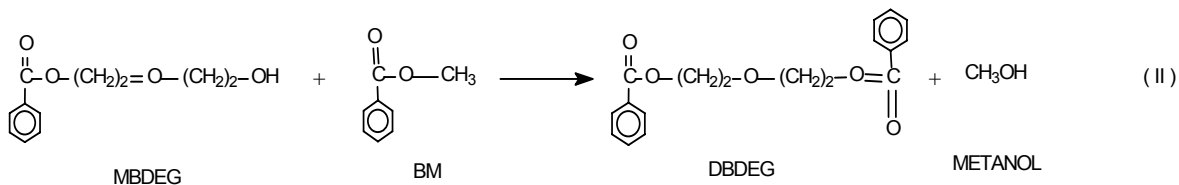
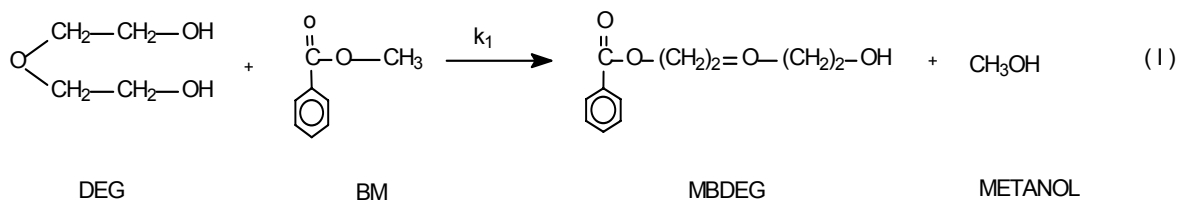
la producción de poli (tereftalato de etileno) (PTE). El PTE es un polímero el cual es altamente utilizado en forma de fibras, cubiertas y como un material para moldear.

En las reacciones de esterificación o transesterificación de ácidos carboxílicos o ésteres con alcoholes, generalmente se utilizan catalizadores homogéneos tales como ácidos minerales, hidróxidos de metal y alcoholóxido de metal. Utilizar catalizadores líquidos proporciona ciertas ventajas, la más importante es hacer más fácil el trabajo durante el proceso, facilitando la separación del catalizador de la mezcla de reacción y la reducción de agentes contaminantes evitando la formación de sales [17].

2.4.1.2 *Transesterificación de benzoato de metilo*

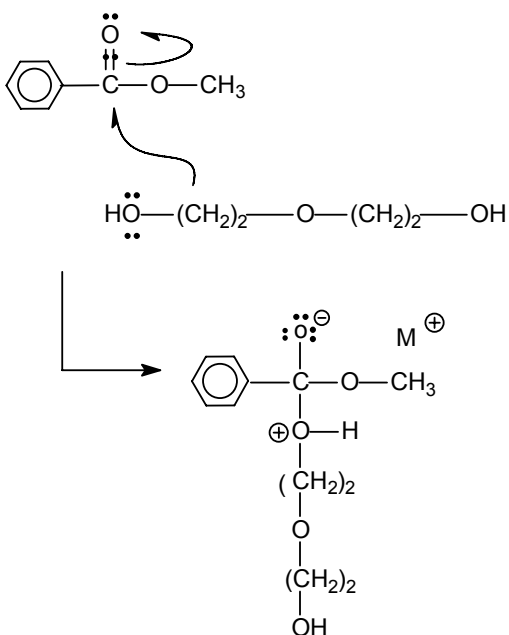
La reacción del benzoato de metilo (BM) con dietilenglicol (DEG) produce monobenzoato de dietilenglicol (MBDEG) como un producto intermediario y como producto final el dibenzoato de dietilenglicol (DBDEG).

El grupo metoxi de una molécula del benzoato de metilo se intercambia con el grupo hidroxilo del dietilenglicol donde éste se une al éster y el grupo metoxi con el hidrógeno para formar el metanol. La reacción ocurre en dos pasos, el primero forma el monobenzoato de dietilenglicol con una molécula de BM y el segundo forma el dibenzoato de dietilenglicol con la otra molécula. La reacción para la transesterificación del dibenzoato de dietilenglicol se muestra en el esquema 2.7:



Esquema 2.7 Reacción de transesterificación del dibenzoato de dietilenglicol.

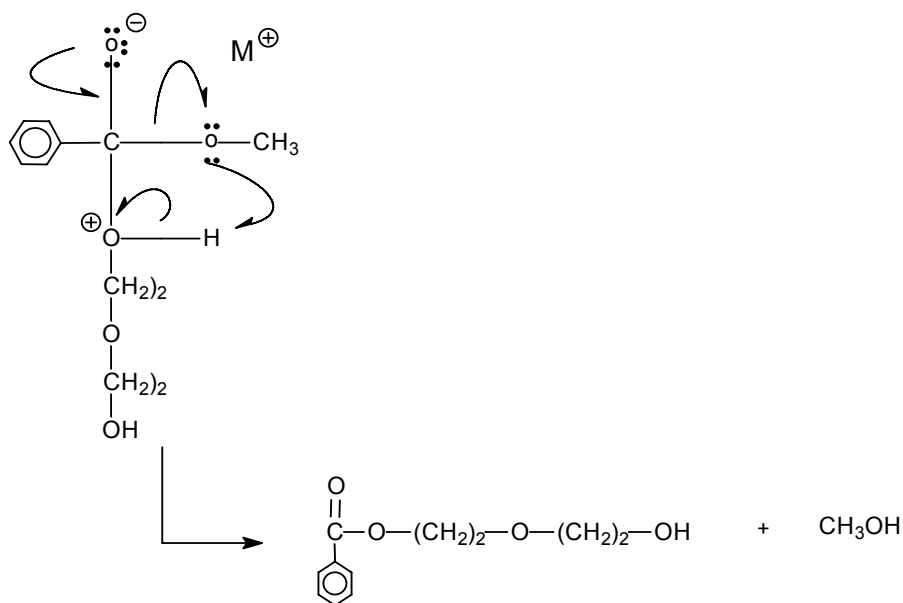
El oxígeno de un carbonilo es mucho más electronegativo que el carbono, por lo tanto, atrae hacia sí los electrones. Esto deja al carbono con una carga parcial positiva, lo cual significa que puede ser fácilmente atacado por un par de electrones que provengan de cualquier parte. Cuando hay un alcohol cerca como el dietilenglicol, los pares electrónicos no compartidos del oxígeno compartirán esos electrones. El mecanismo de la reacción se muestra en el esquema 2.8.



Esquema 2.8 Primer paso del mecanismo de reacción.



Por lo tanto, un par de electrones del doble enlace carbono-oxígeno se desplaza hacia el oxígeno del carbonilo, creándole una carga negativa. Entre tanto, el oxígeno del alcohol adquiere una carga positiva. El resultado final de todo este intercambio, es que el grupo hidroxilo del dietilenglicol termina unido al éster y el grupo metoxi del éster es expulsado para formar una molécula de metanol, lo anterior se muestra en el esquema 2.9.



Esquema 2.9 Segundo paso del mecanismo de reacción.

El mismo mecanismo ocurrirá en el otro extremo del dietilenglicol para obtener el dibenzoato de dietilenglicol.

2.4.2 *Cinética de la reacción*

La cinética química se ocupa de la descripción del avance de la reacción química con el tiempo, estableciendo formulaciones matemáticas de ecuaciones cinéticas que relacionan la rapidez de reacción con las condiciones de trabajo y la



composición del medio. El conocimiento de estas leyes cinéticas es indispensable para el diseño de los sistemas en los que transcurren las reacciones.

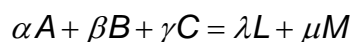
El objetivo de la cinética química es el estudio de la rapidez de las reacciones químicas y de los factores de los que depende dicha rapidez. De estos factores, los más importantes son la concentración y la temperatura. Esto se refiere principalmente a las leyes cinéticas y al análisis de los resultados experimentales empleando conceptos sencillos para así determinar la forma en que la rapidez depende de la concentración.

Para obtener la cinética de una reacción es necesario:

- Establecer el mecanismo químico de la reacción.
- Contar con datos experimentales.
- Compararlos con ecuaciones teóricas.

2.4.2.1 Rapidez de reacción

En relación a la rapidez de reacción, se dice que es la variación de la concentración debida a la reacción química. Para una reacción lejos del equilibrio y a temperatura constante, la rapidez depende de la concentración de cada una de las especies reaccionantes, de manera que la rapidez de reacción es proporcional a la concentración de los reactivos elevada a una potencia determinada. Lo anterior se representa por la siguiente ecuación estequiométrica [18]:



Si la rapidez de reacción, $\frac{-1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$ es proporcional a $[A]^p [B]^q [C]^r$, donde p, q y r es el orden de reacción con respecto a A, B y C respectivamente.



Existen en esta definición dos puntos implícitos:

- La rapidez de una reacción química suele ser una función de la concentración de cada reactivo, pero no es habitual que dependa de la concentración de un producto de la reacción.
- Las ordenes de la reacción p , q y r no deben confundirse con los coeficientes estequiométricos α , β y γ , estos no deben ni tienen que ser igual al orden de la reacción.

Al introducir una constante se tiene que:

$$\text{rapidez de reaccion} = r_A = \frac{-1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k_n [A]^p [B]^q [C]^r \quad (2.1)$$

donde k_n es una constante de velocidad de orden n . La magnitud de k_n puede considerarse una medida de la rapidez de la reacción.

El orden de la reacción es la suma de los exponentes y se determina experimentalmente, para el ejemplo anterior, la $n = p + q + r$. Si $n = 1$ se dice que la reacción es de primer orden, si $n = 2$ se dice que la reacción es de segundo orden y si $n = 0$, se dice que la reacción es de orden cero.

Las reacciones complejas implican en principio una combinación de procesos compuestos. En la práctica, son las reacciones sucesivas donde intervienen los componentes en tal orden que se comportan como reacciones en paralelo y reacciones opuestas simultáneamente. El esquema 2.7 muestra la reacción que se lleva a cabo en este proyecto.

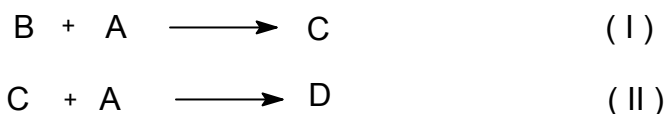
Para fines prácticos se denotarán los componentes presentes en la reacción de la siguiente manera:



-
- A: benzoato de metilo (BM)
 - B: dietilenglicol (DEG)
 - C: monobenzoato de dietilenglicol (MBDEG)
 - D: dibenzoato de dietilenglicol (DBDEG)

Para este tipo de reacciones se puede mencionar que tan, rápido como se forma el monobenzoato de dietilenglicol reacciona con el benzoato de metilo para producir el dibenzoato de dietilenglicol, por lo que al consumir benzoato de metilo en la reacción (II) la concentración de los reactivos (I) se ve afectada. Estas no son simplemente reacciones sucesivas, es decir, la transformación del dietilenglicol en el monobenzoato y del monobenzoato en el dibenzoato, sino que también son reacciones paralelas que consumen el mismo reactivo (benzoato de metilo). Este tipo de reacciones no se comportan exclusivamente como paralelas ni sucesivas sino son de ambos tipos llamadas reacciones complejas [19].

Este tipo de reacción corresponde al esquema mostrado en el esquema 2.10.



Esquema 2.10 Sistema de reacciones complejas.

Debido al tipo de reacciones y para el caso de este proyecto se consideró que ambas son de segundo orden y que son irreversibles por lo que las ecuaciones diferenciales de la rapidez de reacción quedan como se muestra en el esquema 2.11. Cabe mencionar que para este sistema no se considera el MeOH debido a que este es eliminado por destilación durante la reacción.



$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B] \quad (2.2)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] - k_2[A][C] \quad (2.3)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[A][C] \quad (2.4)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[A][C] \quad (2.5)$$

Esquema 2.11 Ecuaciones diferenciales de la rapidez de reacción.

Para la resolución de las ecuaciones diferenciales se utilizó el método del modelo de error de variables (EVM), el cual, nos da un acercamiento no lineal que considera correctamente el error en todas las variables. Este método fue realizado por Van der Meer y col. [20] y Patino-Leal y col. [21]. El EVM es un método apropiado estadísticamente pues considera el error en las variables independientes y dependientes. El método del EVM reduce al mínimo la suma cargada de los cuadrados de la distancia del punto observado con el valor estimado.

2.4.2.2 Efecto de la temperatura

Arrhenius sugirió que las moléculas deben poseer una cantidad mínima de energía para reaccionar. Esa energía proviene de la energía cinética de las moléculas que colisionan. La energía cinética sirve para originar las reacciones, pero si las moléculas se mueven muy lento, las moléculas solo rebotarán al chocar con otras moléculas y la reacción no sucede.

Para que reaccionen las moléculas, estas deben tener una energía cinética total que sea igual o mayor que cierto valor mínimo de energía llamado energía de activación (E_a). Una colisión con energía E_a o mayor, consigue que los átomos de



las moléculas alcancen el estado de transición. Pero para que se efectúe la reacción es necesario que las moléculas estén orientadas correctamente.

La constante de rapidez de una reacción (k) depende también de la temperatura ya que la energía cinética depende de ella. La relación entre k y la temperatura está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.6)$$

donde A es el factor de frecuencia y tiene las mismas unidades de k . Una forma alternativa de esta ecuación se obtiene tomando logaritmos en ambos lados de la ecuación.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.7)$$

esta ecuación implica que el logaritmo de la constante de rapidez sea una función lineal del inverso de la temperatura. La ecuación de Arrhenius es básicamente el de una ecuación puramente empírica, sirve como instrumento de interpolación o extrapolación de la constante de rapidez a otras temperaturas.



3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

El objetivo principal de este proyecto es el de sintetizar el dibenzoato de dietilenglicol a partir de benzoato de metilo y dietilenglicol obteniendo un mínimo de color y cantidad de monoéster (monobenzoato de dietilenglicol) presente en el dibenzoato el cual es un plastificante utilizado en el PCV.

Para la producción del dibenzoato de dietilenglicol se llevaron a cabo dos etapas de experimentación, para lo cual, se utilizaron diferentes cantidades de benzoato de metilo y dietilenglicol como reactivo limitante así como diferente tipo de catalizador para realizar la reacción.

El benzoato de metilo fue proporcionado por la industria privada, el cual, es un subproducto de la obtención del tereftalato de dimetilo (DMT) a partir de p-xileno, por lo que se realizó la purificación del benzoato de metilo antes de realizar la reacción de transesterificación.

La segunda etapa fue producir el dibenzoato de dietilenglicol (DBDEG) a partir del benzoato de metilo (BM) ya purificado. La reacción se efectuó con diferentes catalizadores y temperaturas con la finalidad de establecer las condiciones de operación óptimas para la reacción.

3.2 Síntesis y purificación del benzoato de metilo

La síntesis del compuesto es una de las etapas más importantes para el estudio cinético debido a que el grado de pureza con que se obtenga dependerá del éxito industrial del compuesto que se quiere obtener. El benzoato de metilo utilizado para la reacción fue proporcionado por la compañía Resinas y Materiales



S.A. de C.V. Quien a su vez lo obtuvo de plantas productoras de tereftalato de dimetilo (DMT), tanto nacionales como internacionales, debido a que estas plantas lo obtienen como subproductos de sus procesos principales.

3.2.1 *Caracterización del benzoato de metilo*

Al reactivo proporcionado y al obtenido después de la purificación se le realizaron diversos análisis los cuales se enlistan a continuación:

- Identificación del grupo aldehído mediante pruebas por ensayo de Brady y Tollens.
- Cromatografía de gases.
- Espectroscopia de infrarrojo.

3.2.1.1 *Identificación del grupo aldehído*

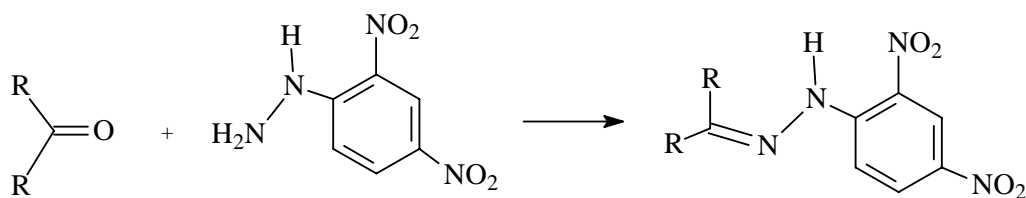
Los aldehídos reaccionan con una gran variedad de compuestos. Los químicos han aprovechado la facilidad con que un aldehído puede oxidarse para desarrollar varias pruebas visuales para su identificación. Las pruebas que se utilizaron para la identificación de aldehídos fueron el ensayo de Tollens y la formación de 2,4-dinitrofenilhidrazonas.

- Formación de 2,4-dinitrofenilhidrazonas (ensayo de Brady).

La mayoría de los aldehídos y cetonas reaccionan con el reactivo 2,4-dinitrofenilhidrazina para dar precipitados de 2,4-dinitrofenilhidrazonas. Generalmente, los ésteres y las amidas no responden a este tipo de pruebas y pueden ser eliminados en las bases.



El color del precipitado depende del grado de conjugación del aldehído o cetona. Los grupos carbonil alifáticos no conjugados, tales como butanal o ciclohexanona, dan un precipitado de color amarillo. Los carbonilos conjugados tales como benzaldehídos o metil vinil cetona dan un precipitado rojo [22]. El esquema 3.1 muestra la reacción que se efectúa para la identificación del grupo aldehído.



Esquema 3.1 Reacción de identificación de grupo carbonilo.

Para preparar la solución se realizó lo siguiente:

Se disolvieron 3 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina en 15 mL de H_2SO_4 concentrado. Se añadió esta solución sobre otra la cual contenía 20 mL de agua y 70 mL de etanol. Se mezclaron las soluciones y se filtraron.

Para la identificación del grupo aldehído se realizó lo siguiente:

Se disolvieron 0.2 mL (4 gotas) del compuesto problema en 2 mL de etanol. Se adicionaron 2 mL de la solución 2,4-dinitrofenilhidrazina, después se calentó en un baño de agua (80 °C) por 5 min. y se dejó enfriar. Se indujo la cristalización agregando una gota de agua y se enfrió en hielo. Finalmente, se filtró el precipitado y recristalizó con etanol o etanol-agua.

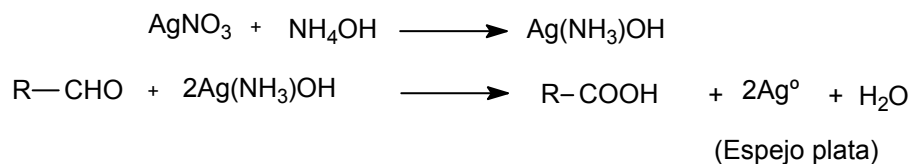
Si el producto cristalino es amarillo, esto es identificación de un compuesto carbonílico saturado, si se obtiene un precipitado naranja indica la presencia de un



sistema α , β -insaturado y un precipitado rojo es indicativo de un aldehído aromático.

- *Ensayo de Tollens (prueba de espejo de plata)*

Esta prueba implica la reducción de una solución alcalina del hidróxido de plata amoniacal a plata metálica y la oxidación del aldehído, pero no una cetona, a un ácido carboxílico. Al utilizar el reactivo de Tollens, se produce plata metálica como un espejo brillante sobre las paredes del matraz o del tubo de ensayo. El esquema 3.2 muestra la reacción. El reactivo es una disolución amoniacal de AgOH que se prepara en el momento de su utilización.



Esquema 3.2 Disolución amoniacal del nitrato de plata.

En un tubo de ensayo se colocaron 2 mL de solución de nitrato de plata al 5 %, una a dos gotas de sosa al 10% y gota a gota, con agitación una solución de hidróxido de amonio al 5%, justo hasta el punto en que se disuelva el óxido de plata que precipitó, evitando cualquier exceso. Este reactivo debe usarse recién preparado. Al reactivo recién preparado se le agregaron 2 gotas del compuesto problema se agitó y colocó en baño de agua a 80 °C brevemente. La aparición de un espejo de plata indica prueba positiva.



3.2.1.2 Cromatografía de gases

La cromatografía agrupa un conjunto importante y diversos métodos, que permite separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible separar por otros medios. En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se desplaza con una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase móvil se hace pasar a través de una fase estacionaria con la que es inmisible, y que fija a una columna o una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma, que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria.

El análisis de la reacción en estudio se realizó en un cromatógrafo HP 6890 GS System utilizando una columna capilar HP-5 (crosslinkked 5% OH Me Silicone) estableciéndose las siguientes condiciones de operación en el equipo para la identificación del benzoato de metilo.

- Temp. del horno : inicial 90 °C, rampa de 10 °C/min hasta 150 °C.
- Split: 130:1.
- Tiempo de análisis: 12.5 min.
- Tiempo de retención del BM: 5.22 min.

El equipo cuenta con una base de datos de donde se obtuvo el espectro de masas del reactivo, el cual se muestra en la figura 3.1 así como el cromatograma del componente puro (figura 3.2).

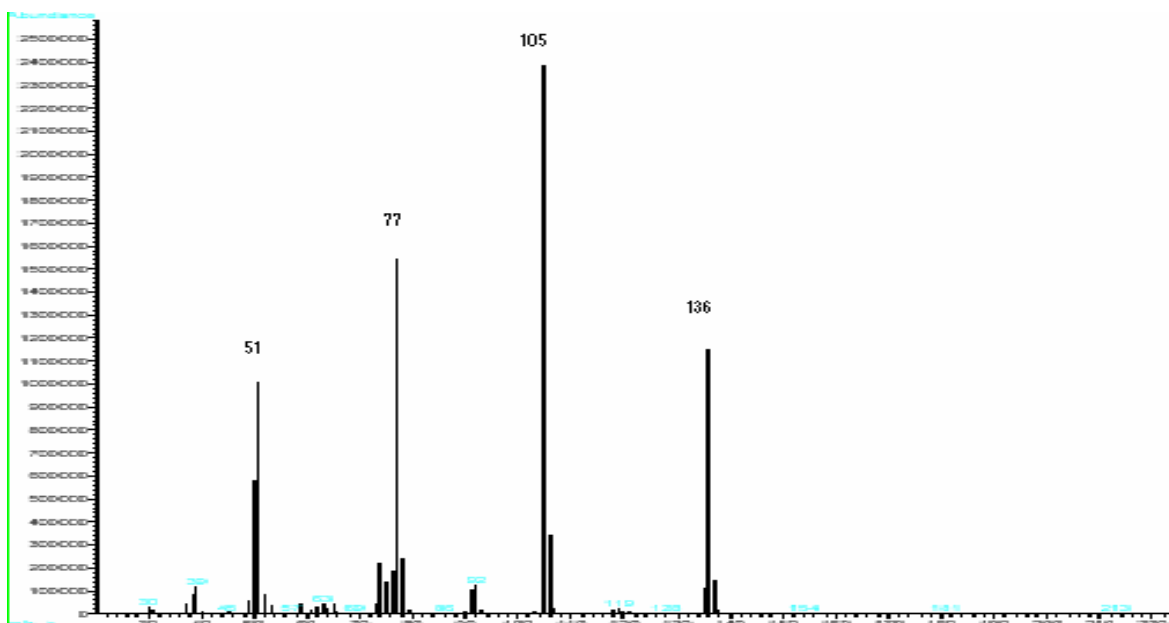


Figura 3.1 Espectro de masas del benzoato de metilo.

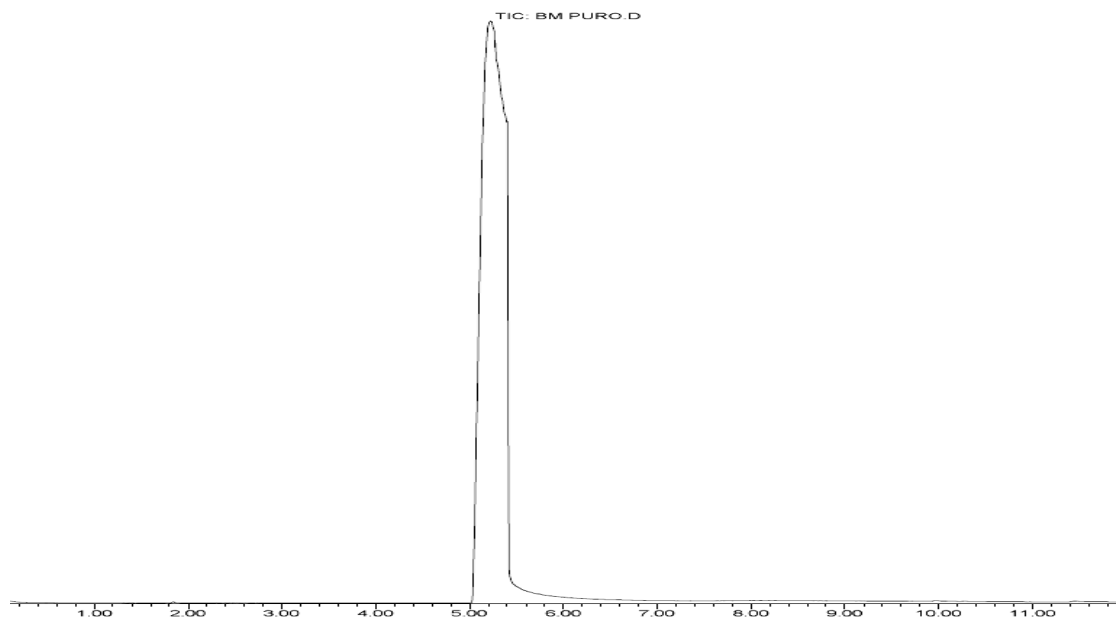


Figura 3.2 Cromatograma del benzoato de metilo puro.



3.2.1.3 Espectroscopia de infrarrojo IR

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es una técnica espectroscópica donde se analizan las vibraciones moleculares [23]. Esta estudia la interacción entre la radiación del infrarrojo y la materia. Se puede considerar que la radiación infrarroja comprende un intervalo de longitudes de onda de 0.75 a 1.000 μm (número de ondas de 13.000 a 10 cm^{-1}).

El registro gráfico o digital de la intensidad de radiación infrarroja transmitida o absorbida por una muestra en función de su número de onda es lo que se conoce como espectro infrarrojo. El análisis de las bandas de absorción registrados en ciertos intervalos de número de ondas, considerando intensidad, área, anchura media etc., permiten obtener datos fisicoquímicos moleculares como simetría, estructura, longitudes de enlace, momentos de inercia, distribuciones electrónicas, interacciones con otras moléculas. Cada molécula o especie química tiene un espectro infrarrojo característico [24].

Para la identificación del espectro para el benzoato de metilo se utilizó un espectrofotómetro Varian 800 FT-IR Scimitar a temperatura ambiente, ventana de bromuro de potasio, 10 barridos y una resolución de 8 por espectro.

3.2.2 Purificación del benzoato de metilo

Para la purificación del benzoato de metilo, se colocó el reactivo en un matraz de tres bocas con la finalidad de realizar una destilación fraccionada a vacío, el equipo utilizado se muestra en la figura 3.3, la destilación debe hacerse muy lentamente. Al producto obtenido se le realizaron pruebas para identificar que el benzoato de metilo no contenga otros componentes, en el caso de que las pruebas den positivas se deberá realizar nuevamente otra destilación a vacío.

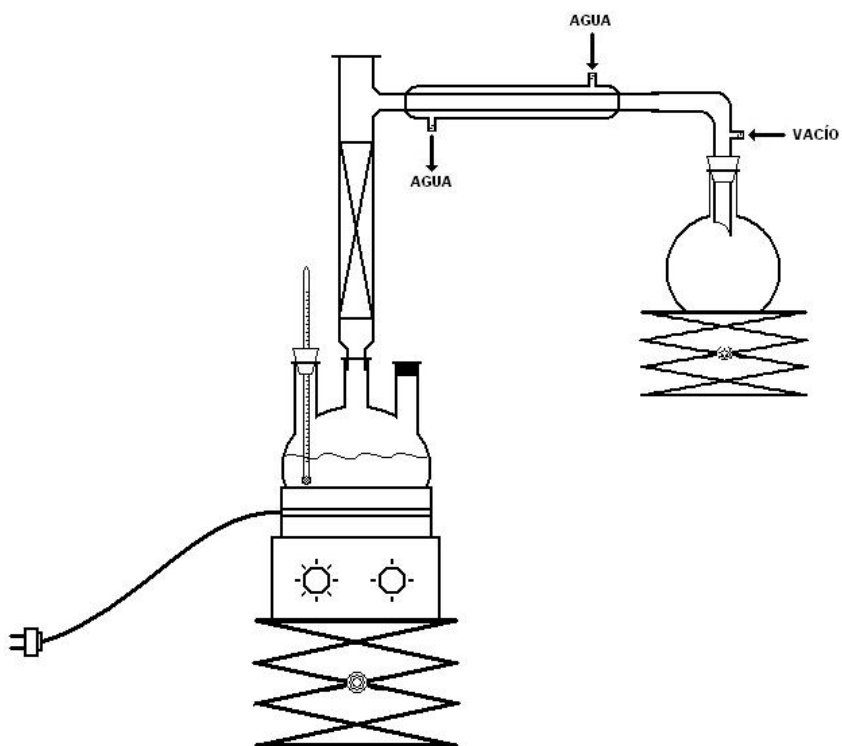
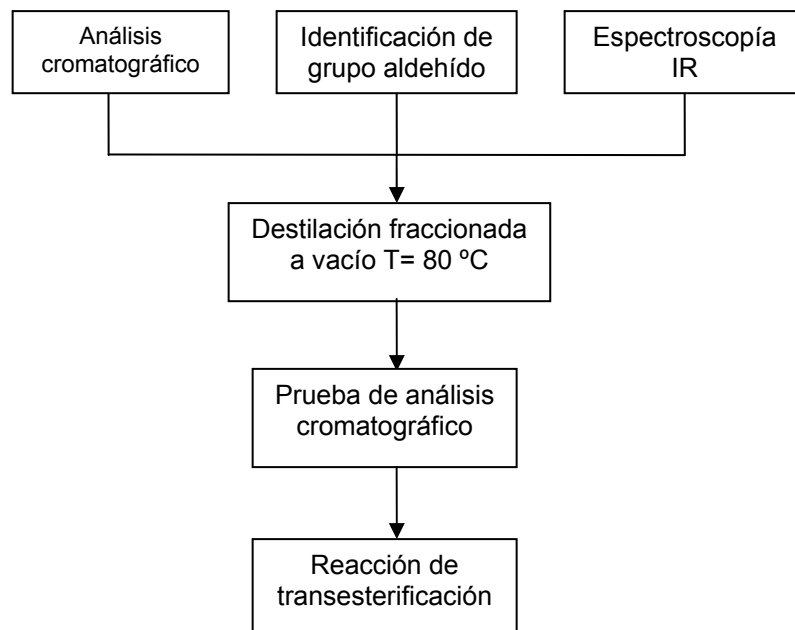


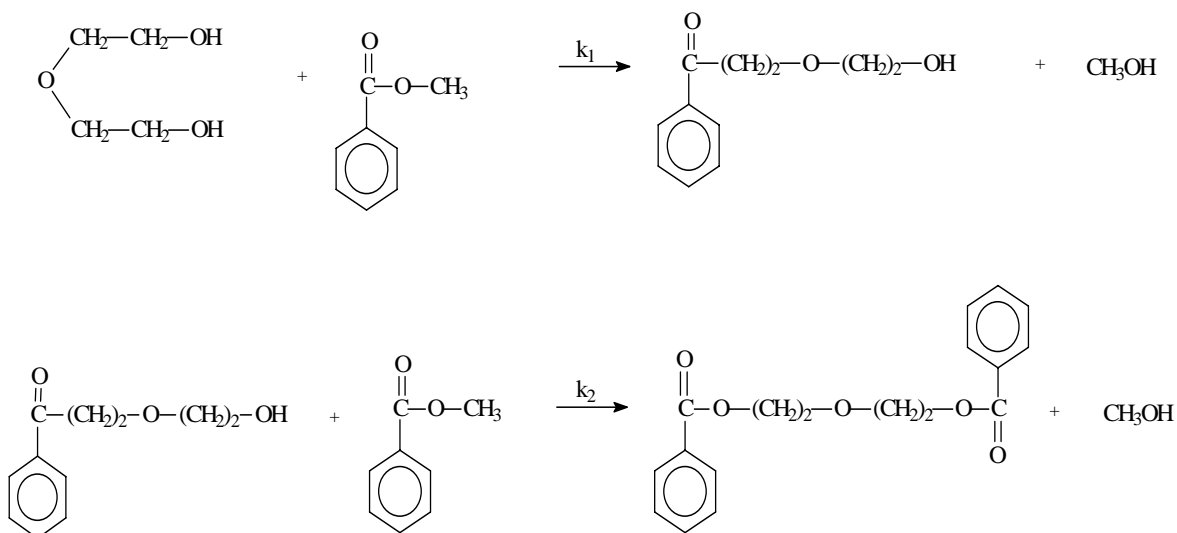
Figura 3.3 Sistema de destilación para la purificación del benzoato de metilo.

El siguiente diagrama de bloques muestra la secuencia de purificación del reactivo (benzoato de metilo).



3.3 Reacción de transesterificación del dibenzoato de dietilenglicol.

Los estudios cinéticos requieren que las condiciones a las cuales se realiza la reacción, tales como temperatura, pureza de los reactivos, tiempo de reacción, deben ser controladas lo mejor posible para garantizar buenos resultados. Ya que de esto dependerá en gran parte la calidad del estudio cinético de este proyecto. El esquema de reacción para el dibenzoato de dietilenglicol que se llevará a cabo para realizar el estudio cinético es el mostrado en el esquema 3.3:



Esquema 3.3 Reacción para el dibenzoato de dietilenglicol.

Con el benzoato de metilo destilado y el dietilenglicol se realiza la reacción para obtener el dibenzoato de dietilenglicol.

Las condiciones experimentales a las cuales se realizó este estudio cinético son las siguientes.

- Benzoato de metilo: 137.97 gramos.
- Dietilenglicol: 41.36 gramos.
- Intervalo de temperatura: 162-170 °C
- Catalizador utilizado.

En la etapa de transesterificación se llevan a cabo dos reacciones consecutivas donde se forman el MBDEG y a partir de este se forma el DBDEG. Las reacciones ocurren inmediatamente y para evitar el equilibrio en la reacción es necesario adicionar a la reacción un exceso de BM. Cabe mencionar que al inicio de la reacción, la primera reacción ocurre más rápidamente que la segunda reacción. Para llevar a cabo la reacción esta requiere de un catalizador por lo que



los empleados para esta reacción fueron considerados para un sistema homogéneo

La reacción se efectuó en un matraz de tres bocas, en el cual, se colocaron los reactivos. La figura 3.4 muestra el equipo utilizado.

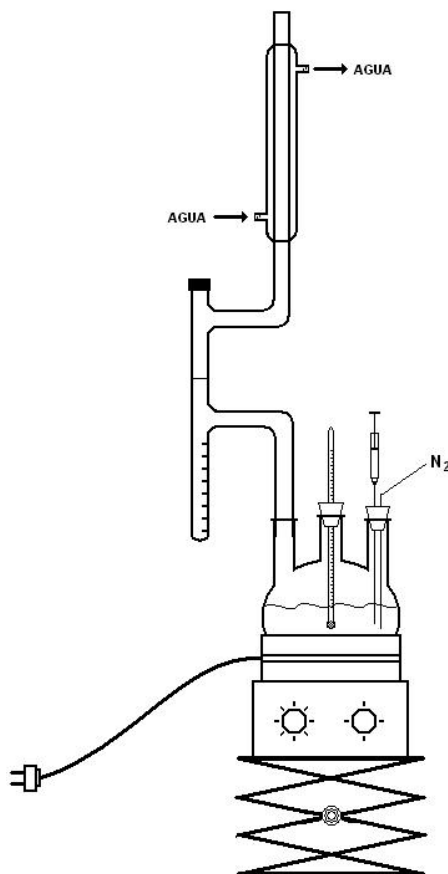


Figura 3.4 Equipo de reacción para la obtención del DBDEG.

La tabla 3.1 muestra los catalizadores utilizados así como la temperatura a la que se realizó dicha reacción. Las reacciones se llevaron a cabo en un ambiente de aire, N_2 y He suministrándose éste durante la reacción.



Tabla 3.1. Catalizadores utilizados para la reacción de transesterificación del DBDEG.

Catalizador	% peso catalizador	Relación de reactivos	Temp. (°C)	Atmósfera
Ác. p-toluensulfónico	0.1	Estequiométrica	≈ 170	Aire
		20% exceso de BM		N ₂
Butilhidroxioxo estaño C ₄ H ₉ SnOOH (tegocat 256)	0.1	Estequiométrica	170	N ₂
		Estequiométrica	135	He
			150	
			170	
	0.3	Estequiométrica	170	He
		20% exceso de BM		
		30% exceso de BM		N ₂
		40% exceso de BM		
0.3	30% exceso de BM	170	N ₂	

En un matraz de tres bocas se colocaron el benzoato de metilo (BM) y el dietilenglicol (DEG) en una relación molar de 2:1 (con el exceso de BM para cada caso). La mezcla BM-DEG se calientan hasta 140 °C, a esta temperatura se agregó el catalizador, en este momento se inició la reacción donde a los 160 °C se inicia la destilación eliminando metanol con la finalidad de evitar el equilibrio en la reacción. La temperatura se incrementó gradualmente hasta mantenerla en 170 °C. Durante la reacción se realizaron los análisis por cromatografía de gases para así tener un indicio de cuando se debería detener la reacción, por lo que el tiempo de reacción fue una variante en función del componente intermediario presente.

Después de haber concluido la reacción se realizó la purificación del dibenzoato de dietilenglicol obtenido. El exceso de benzoato de metilo es eliminado mediante destilación a vacío. Para minimizar la cantidad de productos (DBDEG y MBDEG) arrastrado por el benzoato de metilo la temperatura es



controlada y debe ser menor a los 100 °C. El diagrama de la figura 3.5 muestra la secuencia del proceso de obtención del DBDEG.

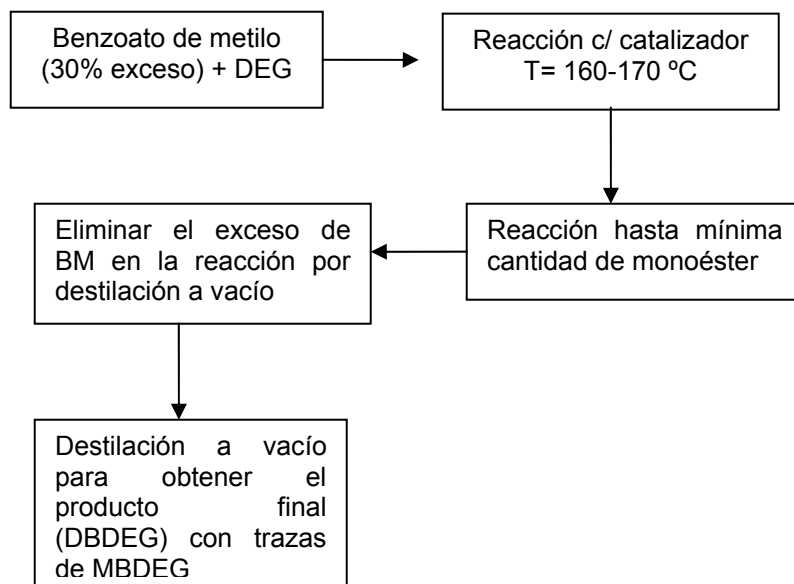


Figura 3.5 Diagrama del proceso de obtención del DBDEG.

3.3.1 Caracterización del producto (DBDEG)

El plastificante (dibenzoato de dietilenglicol), a nivel industrial debe cumplir con determinados parámetros de calidad para competir en el mercado con otros plastificantes para el PCV, algunas de estas son: menor cantidad de monoéster (monobenzoato de dietilenglicol) y color.

3.3.1.1 Cromatografía de gas

El análisis se realizó en un cromatógrafo HP 6890 GS System, para lo cual, se establecieron las condiciones del equipo para la identificación de los componentes de la reacción. A una muestra proporcionada por la compañía



Rymsa se le realizó el análisis cromatográfico, la figura 3.6 muestra el resultado del análisis.

Las condiciones del cromatógrafo fueron las siguientes:

- Helio: 25 cm³/s
- Temp. del horno : inicial 100 °C hasta 200 °C, rampa 1 de 20 °C/min hasta 300 °C
- Split: 100:1
- Tiempo de análisis: 13.5 min.
- Tiempo de retención: 9.84 min.

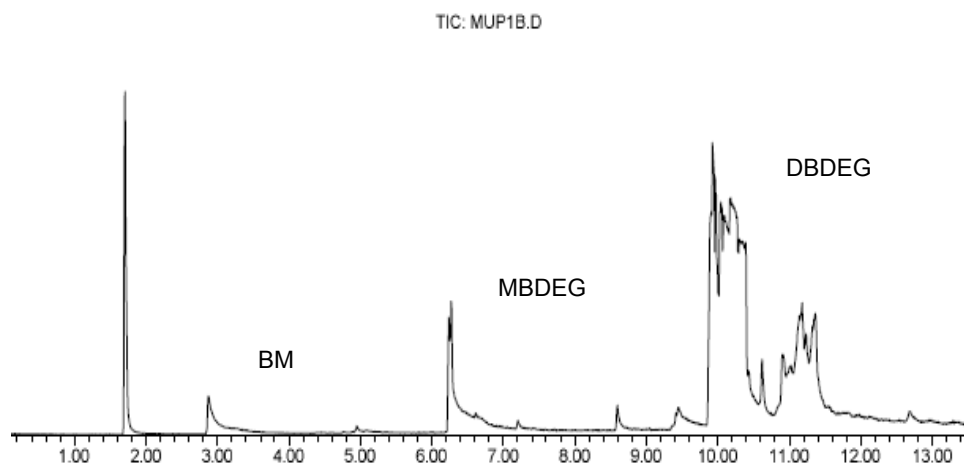


Figura 3.6 Cromatograma del dibenzoato dietilenglicol.

El cromatograma de la figura 3.6 muestra que el dibenzoato proporcionado no es de buena calidad debido a que tiene otros compuestos tales como benzoato de metilo y monobenzoato de dietilenglicol y otros compuestos.

3.4 Determinación de la constante de rapidez

Para realizar esta actividad se utilizó diferentes catalizadores con la finalidad de seleccionar el más óptimo para esta reacción. Al tener el catalizador óptimo se efectuaron pruebas con diferente cantidad del mismo para garantizar la mejor



conversión del plastificante. Con las ecuaciones diferenciales propuestas en el Capítulo 2 y con el “método del modelo de error variable (EVM)”, el cual, es un método de regresión no lineal multivariable, considera el error de todas las variables, empleando programa de optimización uwhaus y la funcionalidad con el tiempo, el cual se resuelve mediante un Runge-Kutta de cuarto orden. El anexo B muestra el programa empleado para la reacción de esterificación.

Para la reacción del DBDEG a partir del DEG y BM se realizaron pruebas a diferentes temperaturas (120, 155 y 170 °C) con la finalidad de determinar los parámetros cinéticos de esta reacción.

La literatura menciona que la aplicación de varios compuestos a base de titanio son catalizadores utilizados para las reacciones de esterificación y transesterificación [25]. Las reacciones de esterificación son tradicionalmente catalizadas por ácidos protónicos fuertes, los cuales son catalizadores activos y baratos. Una desventaja del catalizador a base de titanio es que presenta baja selectividad de los ácidos protónicos causada por su habilidad de acelerar varios lados de la reacción. Se ha realizado una búsqueda de catalizadores nuevos para las reacciones de esterificación y transesterificación; encontrándose una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos de varios metales pero los compuestos de titanio ocupan un lugar importante entre ellos.



4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Introducción

Para la transesterificación del dibenzoato de dietilenglicol se empleó como materia prima el benzoato de metilo y el dietilenglicol, antes de efectuar la reacción se realizó la purificación del benzoato de metilo debido a que se identificaron otros compuestos tales como el p-tolualdehído y p-toluato de metilo por lo que se demostró que éste no era un compuesto puro.

Una vez obtenido el reactivo (benzoato de metilo), sin p-tolualdehído y p-toluato de metilo, se deberá realizar la reacción con el dietilenglicol en un 30% de exceso de benzoato de metilo siendo que la cantidad de 0.3% peso de catalizador es el óptimo y a una temperatura entre 160-170 °C.

Lo anterior se concluyó después de haber realizado varias reacciones a diferentes temperaturas y cantidades de catalizador.

4.2 Síntesis y purificación del benzoato de metilo

Como ya se mencionó anteriormente el benzoato de metilo proporcionado por la compañía Rymsa fue el que se utilizó para llevar a cabo la obtención del producto final (DBDEG). A la materia prima se le realizaron diferentes pruebas con la finalidad de determinar el grado de pureza que se tenía en el reactivo, encontrándose finalmente que esta materia prima contenía además de benzoato de metilo los compuestos de p-tolualdehído y p-toluato de metilo, lo anterior fue determinado por medio de cromatografía de gases, espectroscopia de infrarrojo y por un método analítico (identificación del grupo aldehído).



4.2.1 Caracterización del benzoato de metilo

A la materia prima se le realizó comparativos con respecto al benzoato de metilo puro obteniéndose los siguientes resultados:

4.2.1.1 Identificación del grupo aldehído

Al realizar la prueba por el método de ensayo de Tollens y formación de 2,4 dinitrofenilhidrazonas mostraron los resultados mostrados en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Identificación de grupo aldehído

Benzoato de metilo	2,4 dinitrofenilhidrazonas	Ensayo de Tollens
Puro	No hay precipitado	No hay presencia de espejo de plata
Rymssa	Precipitado color naranja	Espejo de plata

Al realizar estas pruebas se observó que para el benzoato de metilo de marca Aldrich dieron negativas, es decir, no se percibió la presencia de un espejo de plata, ni se obtuvo precipitado al realizar la identificación del grupo aldehído, en cambio, para la materia prima proporcionada por Rymssa ambas pruebas dieron positivas. La figura 4.1 muestra una fotografía del comparativo entre ambos reactivos al realizar la prueba con 2,4 dinitrofenilhidrazonas.

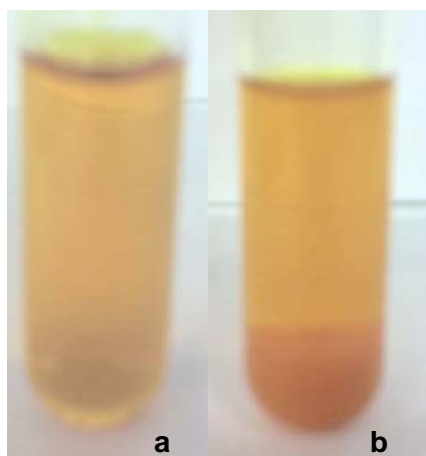


Figura 4.1 Comparativos de la prueba por ensayo de Tollens: a) puro y b) Rymsa.

4.2.1.2 Cromatografía de gases

Al realizar esta prueba también se detectó la presencia del grupo aldehído además del compuesto p-tolurato de metilo. Lo anterior se muestra en el cromatograma de la figura 4.2.

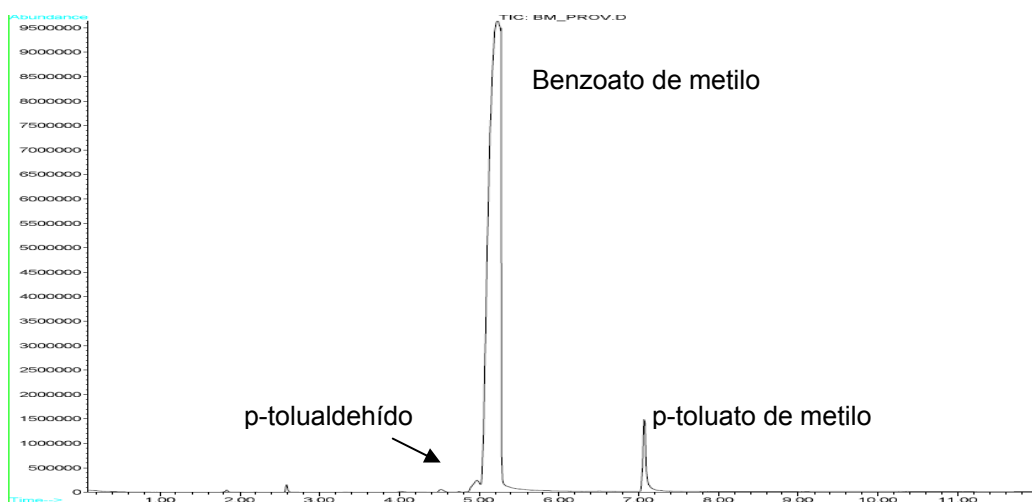


Figura 4.2 Cromatograma del BM sin tratamiento (reactivo de Rymsa).



Lo anterior muestra la presencia del p-tolualdehído con el 1.3% en peso, para el BM del 95.3% y para el p-toluoato de metilo del 3.4%, este cromatograma muestra que realmente la materia prima no es un compuesto puro.

4.2.1.3 Espectroscopia de infrarrojo IR

Por este método se pudo comparar los espectros de la materia prima proporcionada por el proveedor con una muestra del mismo reactivo de marca Aldrich al 99% de pureza. El espectro de la figura 4.3 muestra una banda a una frecuencia de entre 700-820 cm^{-1} que no se tiene en el BM de marca Aldrich (figura 4.4) lo cual nos indica algún otro componente en la materia prima. Los siguientes espectros muestran el comparativo de los reactivos.

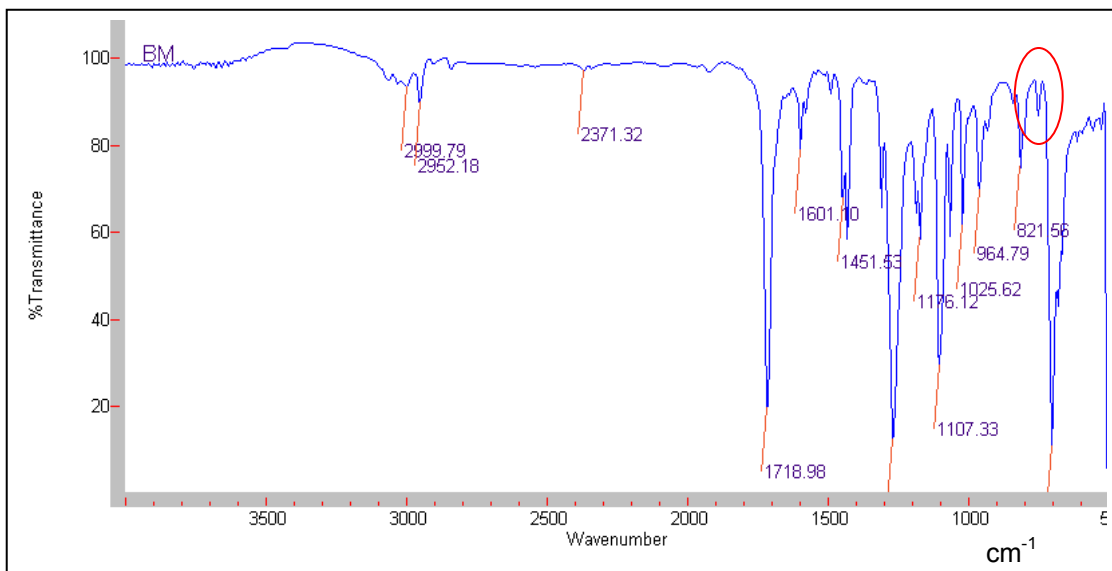


Figura 4.3 Espectro IR del BM proporcionado de Rymsa.

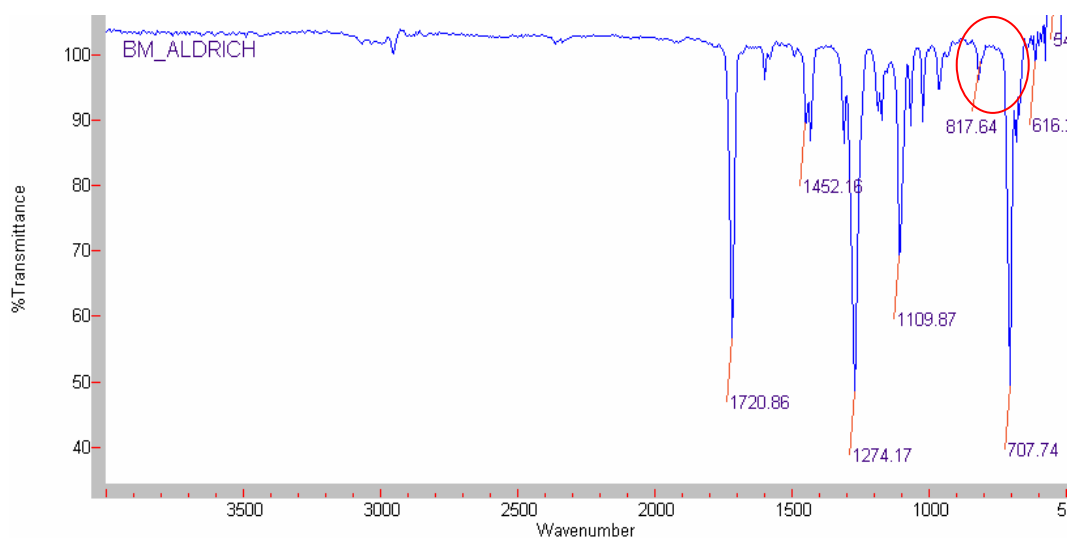


Figura 4.4 Espectro IR del BM de Aldrich.

Lo anterior muestra que la materia prima no está pura, por lo que, requiere de un tratamiento previo para ser utilizado antes de realizar la reacción para la obtención del plastificante (DBDEG).

4.2.2 Purificación del benzoato de metilo

Después de realizar un tratamiento a la materia prima tal como se menciona en el capítulo 2, sobre la purificación del BM, se realizaron las pruebas con el fin de verificar si no se tenía la presencia de los componentes p-tolualdehído y p-toluoato de metilo. La figura 4.5 muestra en el cromatograma en el cual no se detectaron los componentes pero en cambio el espectro de IR (Figura 4.6) si se tiene una pequeña señal, lo cual nos indica que el realizar la purificación mediante una destilación fraccionada a vacío es insuficiente para garantizar eliminar estos componentes.

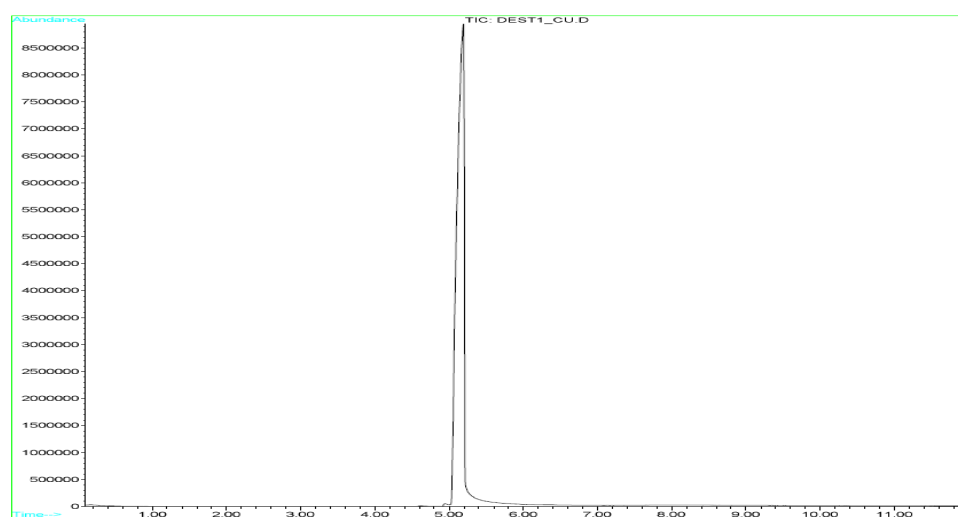


Figura 4.5 Cromatograma del BM destilado.

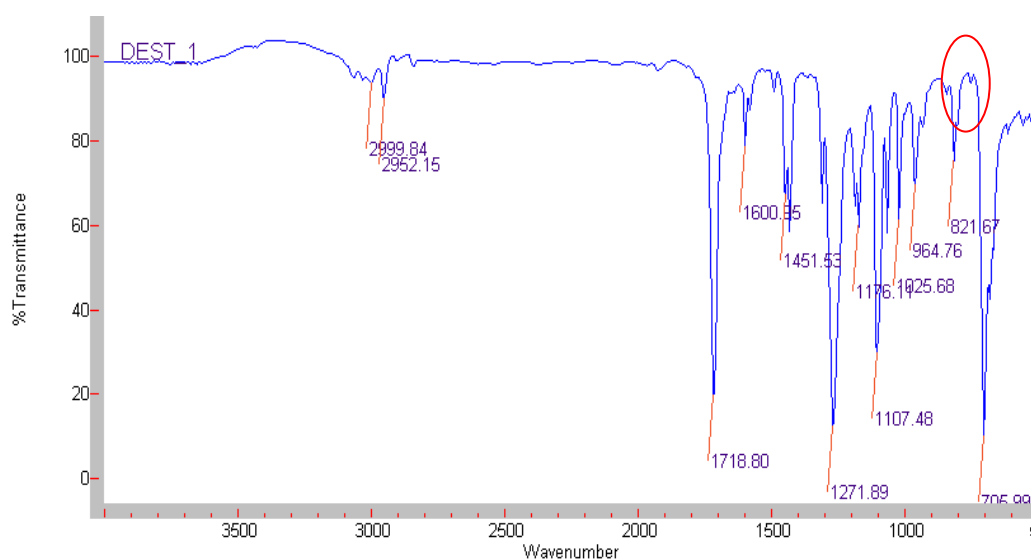


Figura 4.6 Espectro del BM destilado.

Cabe mencionar que la identificación de los compuestos (p-tolualdehído y p-tolueno de metilo) presentes en el BM se realizó después de haber llevado a cabo las reacciones con diferente tipo y cantidad de catalizador para la producción del DBDEG por lo que se debió al tiempo invertido en la realización de estas se consideró no repetir dichas reacciones. Debido a lo anterior, los resultados obtenidos pueden caer en un error relacionado a la pureza del reactivo (BM) o de problemas durante la experimentación.



4.3 Reacción de transesterificación del dibenzoato de dietilenglicol.

Después de haber realizado pruebas en atmósfera de aire, He y N₂, se consideró que lo más conveniente para la reacción es trabajar en un medio de N₂. Por lo anterior, los siguientes resultados mostrados son considerando la reacción en un medio inerte con nitrógeno y un exceso de benzoato de metilo con la finalidad de evitar el equilibrio en las reacciones presentes para la obtención del DBDEG.

Los resultados mostrados corresponden solamente a los catalizadores de butilhidroxioxo estaño ((C₄H₉)SnOOH) conocido comercialmente como tegocat 256 y el terbutóxido de titanio (Ti(OBu)₄) conocido como TBT.

En el anexo A se muestra el procedimiento de cálculo de las cantidades de reactivos y exceso de BM para llevar a cabo la reacción de transesterificación.

4.3.1 Reacción con diferente catalizador

La tabla 4.2 muestra el listado de los catalizadores empleados para llevar a cabo la síntesis de la reacción.

Tabla 4.2. Catalizadores utilizados en la reacción.

Catalizador	T_{reacción} (°C)	% peso Cataliz.	Relación de reactivos
Butilhidroxioxo estaño (MBTO) tegocat 256 (C ₄ H ₉)SnOOH	≈ 170	0.3	30 y 40% exceso BM
Terbutóxido de titanio TBT (Ti(OBu) ₄)	≈ 170	0.05,0.15,0.3 y 0.5	30% exceso BM y relación estequiométrica

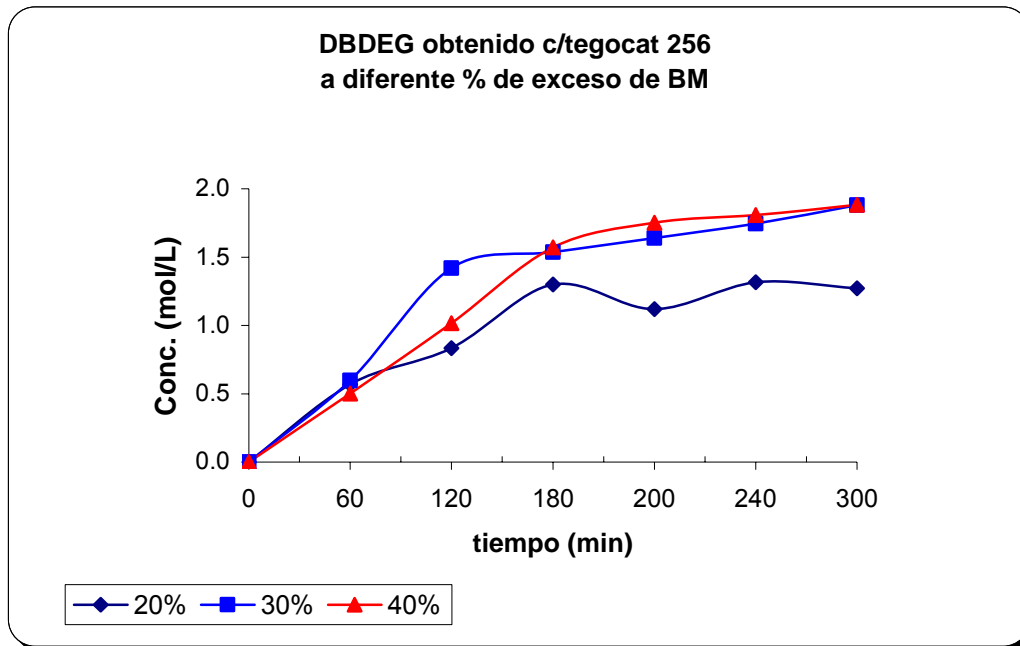


4.3.1.1 Reacción con tegocat 256 como catalizador

La tabla 4.3 muestra los resultados obtenidos para la reacción con tegocat 256, así también la gráfica 4.1 muestra esta tendencia en concentración vs tiempo para el dibenzoato de dietilenglicol.

Tabla 4.3. Concentración de DBDEG a diferente cantidad de BM con tegocat 256 a T=170 °C en atmósfera de N₂.

Tiempo (min.)	DBDEG (mol/L)		
	Exceso BM		
	20%	30%	40%
0	0.0000	0.0000	0.0000
60	0.5684	0.5961	0.5020
120	0.8328	1.4200	1.0162
180	1.2996	1.5363	1.5709
200	1.1187	1.6393	1.7510
240	1.3154	1.7447	1.8076
300	1.2715	1.8801	1.8837



Gráfica 4.1. Tendencia del DBDEG obtenido con tegocat 256.

Los resultados anteriores muestran que al ir aumentando la cantidad de BM la reacción tiende a ser menos eficiente, por lo tanto para este sistema es conveniente agregar cantidades de hasta un 30% exceso de BM. Cuando la reacción se lleva a cabo se observa que aproximadamente a los 120 min la solución tiende a ser viscosa por lo que se supone que el par de electrones del doble enlace carbono-oxígeno del BM no puede unirse al oxígeno del carbonilo del dietilenglicol para continuar la reacción.

Con los resultados experimentales obtenidos al 30% de exceso de la materia prima se procedió a emplear un método de optimización no lineal (EVM) utilizando Runge-Kutta de cuarto orden para la funcionalidad con el tiempo y resolver las ecuaciones diferenciales.

La figura 4.7 muestra un diagrama de la secuencia de cálculo para evaluar las constantes de rapidez.

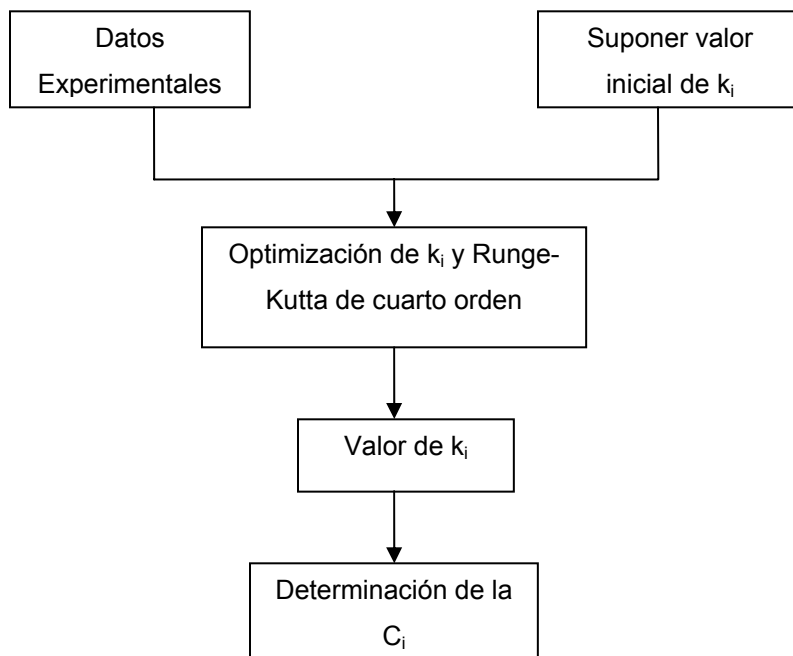


Figura 4.7 Procedimiento para la determinación de las constantes de rapidez.

Después de haber realizado las iteraciones convenientes se obtuvieron los siguientes valores de las constantes de rapidez considerando que las reacciones son sucesivas y de segundo orden cada una:

$$k_1 = 3.94582193E-3 \text{ L/mol min}$$

$$k_2 = 2.80261941E-3 \text{ L/mol min}$$

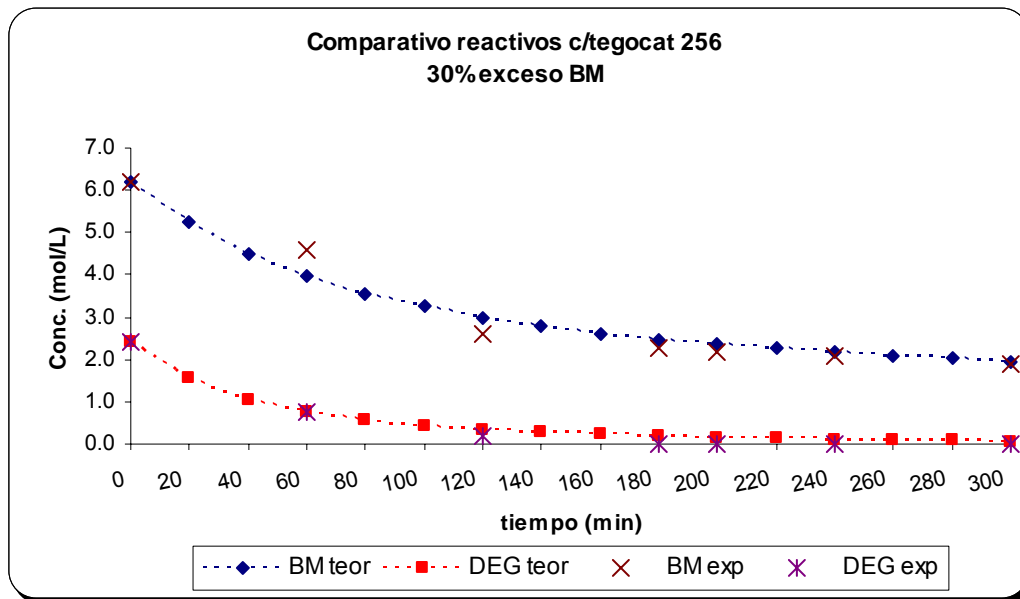
Con la finalidad de hacer una comparación con los resultados experimentales se calculó la concentración para cada uno de los componentes en la reacción utilizando un programa de iteración el cual se lista en el anexo C. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.4 haciendo un comparativo con los resultados experimentales.



Tabla 4.4. Comparativos de datos experimentales y teóricos para la reacción con tegocat 256 y 30% exceso de BM

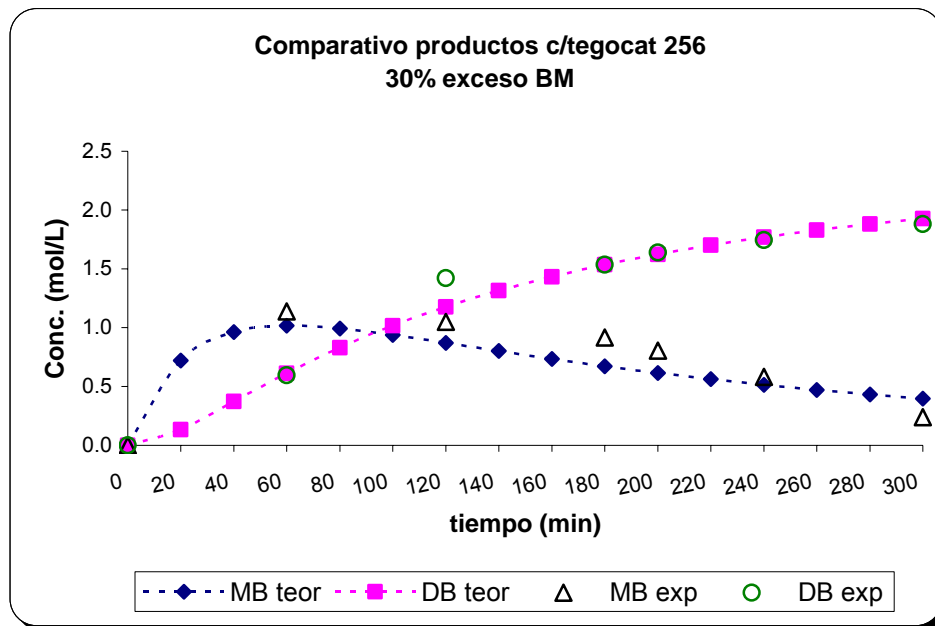
Tiempo (min.)	Datos teóricos (mol/L)				Datos experimentales (mol/L)			
	BM	DEG	MBDEG	DBDEG	BM	DEG	MBDEG	DBDEG
0	6.2130	2.3898	0.0000	0.0000	6.2130	2.3898	0.0000	0.0000
20	5.2154	1.5250	0.7321	0.1328				
40	4.4938	1.0408	0.9787	0.3702				
60	3.9593	0.7462	1.0335	0.6101	4.5915	0.7578	1.1379	0.5961
80	3.5527	0.5550	1.0092	0.8256				
100	3.2357	0.4248	0.9528	1.0123				
120	2.9832	0.3324	0.8850	1.1724	2.5964	0.1932	1.0487	1.4200
140	2.7785	0.2649	0.8153	1.3096				
160	2.6098	0.2142	0.7481	1.4276				
180	2.4690	0.1753	0.6850	1.5295	2.2869	0.0000	0.9169	1.5363
200	2.3501	0.1449	0.6268	1.6180	2.1839	0.0000	0.8040	1.6393
220	2.2488	0.1209	0.5736	1.6953				
240	2.1616	0.1016	0.5250	1.7632	2.0785	0.0000	0.5808	1.7447
260	2.0861	0.0859	0.4809	1.8230				
280	2.0202	0.0731	0.4407	1.8760				
300	1.9625	0.0624	0.4042	1.9231	1.8818	0.0000	0.2393	1.8801

La gráfica 4.2 muestra la tendencia de los datos mostrados en la tabla 4.4 para los reactivos, observándose que la cantidad de moles de los reactivos consumidos durante la reacción sigue la misma tendencia al compararlos con los calculados a partir de las constantes de rapidez.



Gráfica 4.2. Comparativos de moles de reactivos con tegocat 256 y 0.3% peso catalizador.

La gráfica 4.3 muestra la tendencia de los datos mostrados en la tabla 4.4 para los productos, observándose que la cantidad de moles producidos durante la reacción sigue la misma tendencia para el DBDEG y el producto intermediario (MBDEG) los cuales muestran pequeñas variaciones al compararlos con los calculados a partir de las constantes de rapidez.



Gráfica 4.3. Comparativos de moles de productos con tegocat 256 y 0.3% peso catalizador.

Para esta prueba experimental se concluye que el adicionar un exceso de benzoato de metilo se puede obtener una conversión mayor del plastificante pero esta cantidad deberá estar limitada para lo cual se debe considerar las buenas condiciones de operación del proceso tales como un mejor control de la temperatura, evitar que durante la reacción se establezca el equilibrio. Para evitar lo anterior, se debe garantizar la eliminación continua del metanol para así desplazar la reacción hacia el producto final y que la segunda reacción es la que predomine en el sistema, esto se podrá observar en los datos obtenidos de las constantes de rapidez en la relación de k_2/k_1 .

Para este caso, la relación de las constantes es decir; $r = 0.7103$ este valor es menor a 1 lo cual indica que tan rápido como se forma el monobenzoato, se transforma en dibenzoato debido a que k_2 es ligeramente menor que k_1 , debido a esto no se puede decir que alguna de las dos reacciones predomina aunque tiene una ligera tendencia a predominar la segunda reacción.



Para obtener el plastificante al finalizar la reacción el producto debe ser purificado, lo anterior se realizó mediante una destilación fraccionada a vacío para eliminar la cantidad de BM que no reacciono obteniendo un líquido viscoso de color amarillo, cabe mencionar que el plastificante no se pudo obtener completamente puro. El cromatograma de las figuras 4.7 y 4.8 muestra los componentes que se tienen en el producto final antes y después de la destilación. La destilación se realizó lentamente y a baja temperatura debido a que el producto final se amarillenta a altas temperaturas.

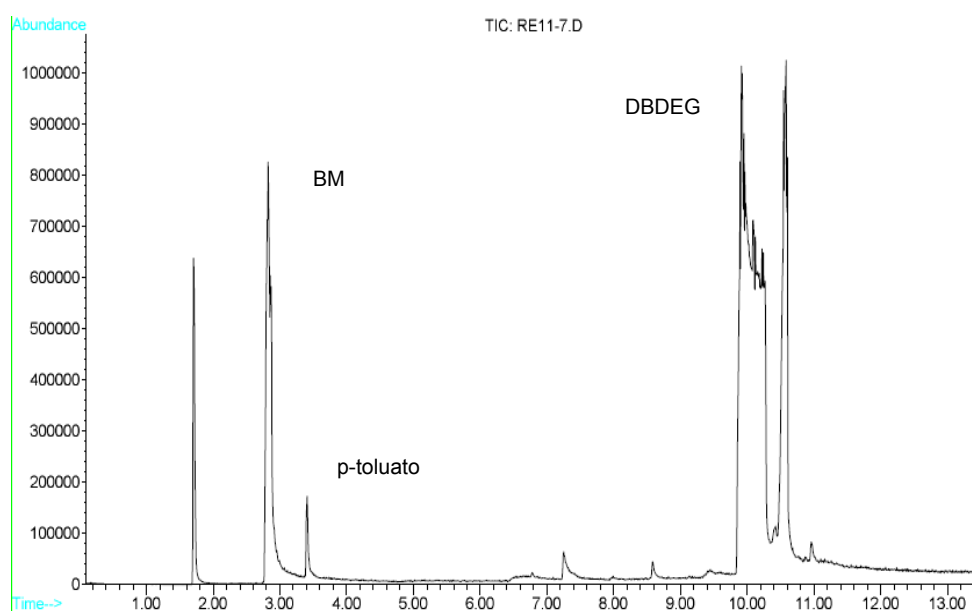


Figura 4.8 Cromatograma del DBDEG obtenido antes de la destilación.

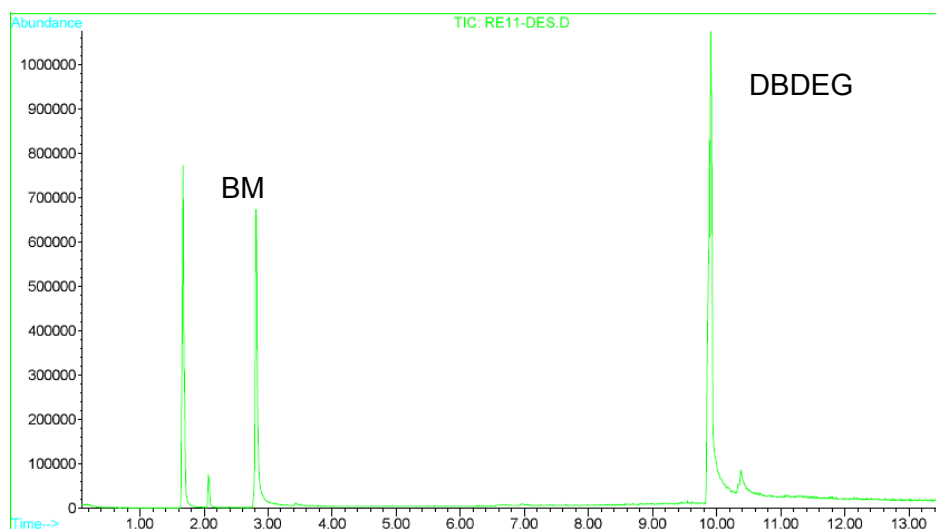


Figura 4.9 Cromatograma del DBDEG obtenido después de la destilación.

La destilación se efectuó a una temperatura de aproximadamente 100 °C, el cromatograma de la figura 4.8 muestra que no se obtuvo el plastificante completamente puro, por lo que se requiere utilizar una columna más grande y así evitar que se arrastren otros componentes así como tener mayor control en la temperatura. La figura 4.9 muestra una fotografía del producto final, en la cual se observa que se obtuvo de un color amarillo.



Figura 4.10 Plastificante obtenido utilizando tegocat 256.



Con las conclusiones obtenidas empleando el catalizador tegocat 256 se procedió a realizar pruebas con otro tipo de catalizador. Cabe mencionar que al realizar la reacción con este catalizador, a la materia prima, no se le realizó la purificación, por lo que se considera que los resultados no son muy confiables.

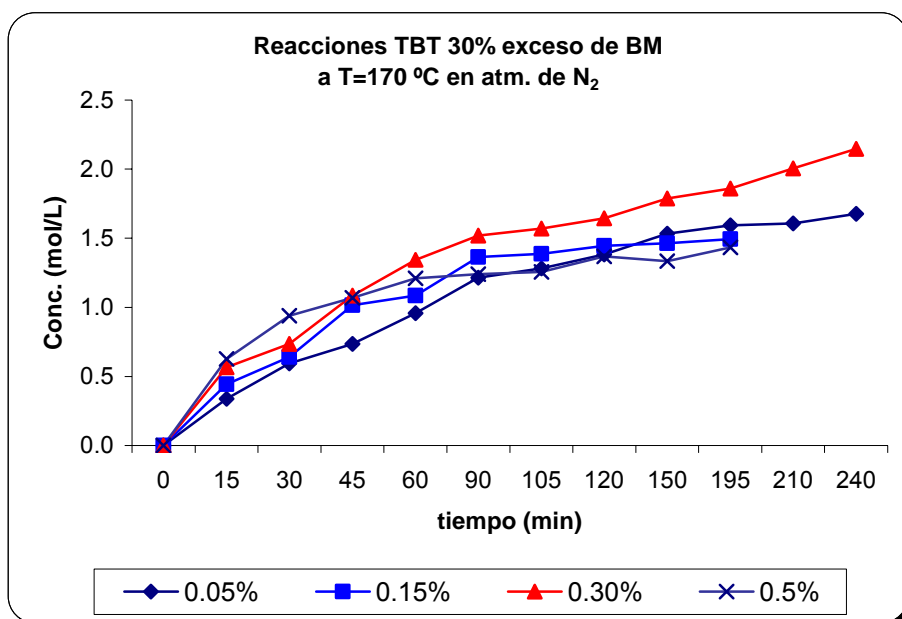
4.3.1.2 Reacciones con TBT como catalizador

Para las reacciones efectuadas con TBT se utilizó un 30% de exceso de benzoato de metilo, variando la cantidad de catalizador, llevando la reacción a una temperatura de entre 160 a 170 °C. La cantidad de catalizador fue de 0.05, 0.15, 0.3 y 0.5% en peso. Los resultados de estas pruebas se muestran en la tabla 4.5 para las moles/L producidas del DBDEG.

Tabla 4.5. Moles/L de DBDEG producidos a diferentes cantidades de catalizador.

Tiempo (min.)	Mol/L de DBDEG producidos			
	0.05%	0.15%	0.30%	0.50%
0	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
15	0.337216	0.443469	0.566199	0.625668
30	0.593463	0.641185	0.736537	0.939156
45	0.736528	1.015165	1.083930	1.068316
60	0.956644	1.085502	1.344425	1.209162
90	1.214732	1.365091	1.520325	1.240402
105	1.280129	1.387762	1.570907	1.254887
120	1.383323	1.444960	1.645156	1.370033
150	1.532876	1.463514	1.788750	1.334515
195	1.593169	1.493473	1.859952	1.434017
210	1.608216		2.006032	
240	1.677147		2.145923	

Los datos de la tabla 4.5 son representados en la gráfica 4.4



Gráfica 4.4. Producción del DBDEG a diferente cantidad de catalizador.

La gráfica anterior muestra la tendencia de la producción mostrando que al agregar mayor cantidad de catalizador la producción de DBDEG se desfavorece. Por lo anterior, se puede considerar que la cantidad de 0.3% es la que reporta una mejor conversión para la producción del plastificante. En la gráfica se observa que durante los primeros 60 min. La tendencia es similar para los porcentajes de 0.15, 0.3 y 0.5 pero después de este tiempo la reacción sufre un cambio haciendo que ésta sea más lenta.

Para los resultados con el 30% de exceso del TBT y 0.3% en peso de catalizador se realizó un comparativo con las ecuaciones teóricas mostradas en el capítulo 2 del apartado 2.6.2.1. Para lo cual se empleó el método de optimización no lineal (EVM) utilizando Runge-Kutta para la funcionalidad con el tiempo. Se resolvieron las ecuaciones diferenciales y se calcularon las constantes de rapidez de esta reacción obteniéndose los siguientes valores mediante el mismo procedimiento descrito en el inciso 4.3.1.1.

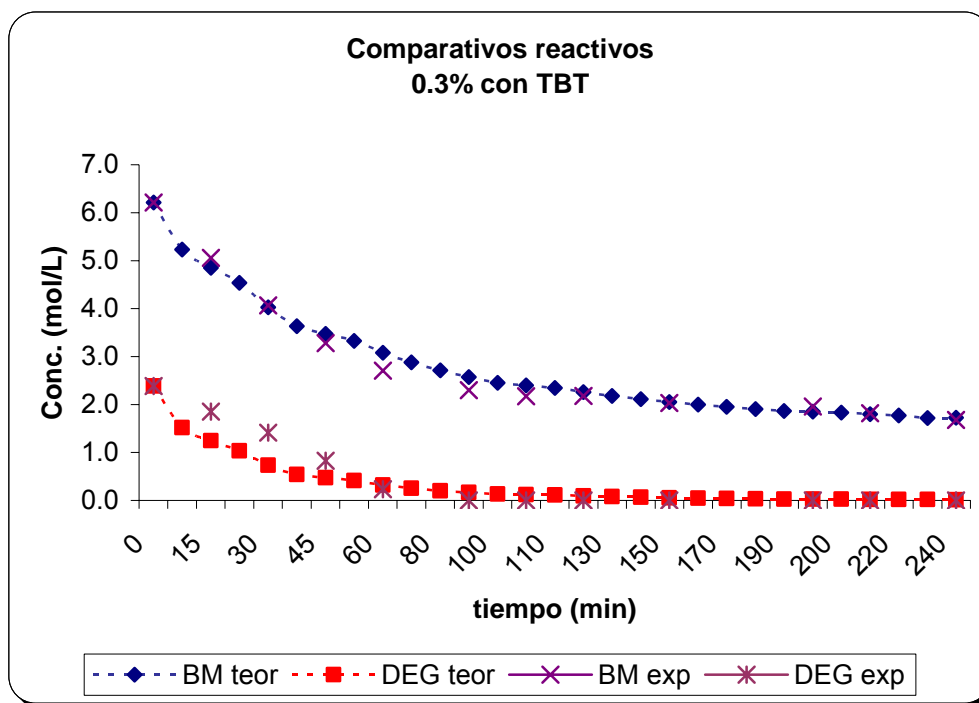


$$k_1 = 7.7660084504 \times 10^{-3} \text{ L/mol min}$$

$$k_2 = 5.0131169182 \times 10^{-3} \text{ L/mol min}$$

Con estos valores se pudo estimar la concentración teórica de reactivos (BM y DEG) y del producto (DBDEG) los cuales se muestran en la tabla 4.6 para la reacción con 0.30% en peso.

La gráfica 4.5 representa los datos de la tabla 4.6 para los reactivos mostrando una tendencia similar en el consumo de estos, al ser evaluados con las constantes de rapidez obtenidas.



Gráfica 4.5. Comparativos de reactivos para 0.30 % peso catalizador TBT.

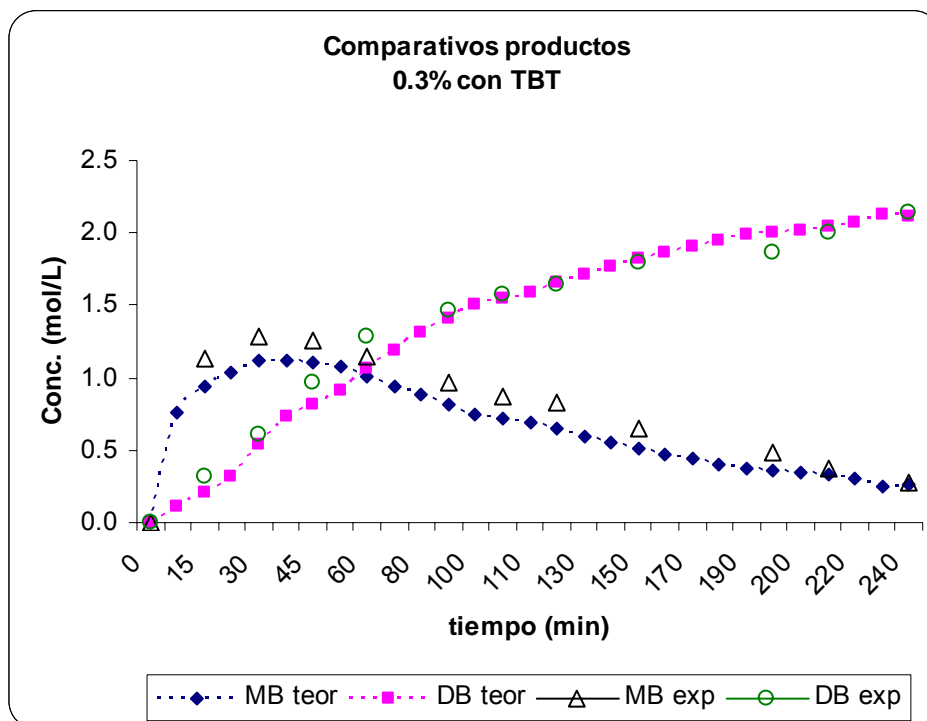


Tabla 4.6. Comparativo de datos teóricos y experimentales con 0.30 % de catalizador (TBT).

Tiempo (min.)	Datos teóricos (mol/L)				Datos experimentales (mol/L)			
	BM	DEG	MBDEG	DEGDB	BM	DEG	MBDEG	DBDEG
0	6.2129	2.3899	0.0000	0.0000	6.2129	2.3899	0.0000	0.0000
10	5.2310	1.5196	0.7586	0.1116				
15	4.8562	1.2437	0.9357	0.2105	5.0622	1.8549	1.1356	0.3210
20	4.5374	1.0320	1.0403	0.3176				
30	4.0259	0.7350	1.1229	0.5320	4.0674	1.4102	1.2884	0.6139
40	3.6354	0.5424	1.1175	0.7300				
45	3.4733	0.4709	1.0983	0.8207	3.2773	0.8290	1.2585	0.9613
50	3.3288	0.4114	1.0728	0.9057				
60	3.0826	0.3190	1.0115	1.0594	2.7091	0.2305	1.1505	1.2831
70	2.8811	0.2518	0.9445	1.1936				
80	2.7138	0.2016	0.8774	1.3109				
90	2.5728	0.1635	0.8128	1.4136	2.3026	0.0000	0.9722	1.4590
100	2.4528	0.1339	0.7519	1.5041				
105	2.3993	0.1216	0.7231	1.5453	2.1718	0.0000	0.8739	1.5709
110	2.3496	0.1106	0.6952	1.5840				
120	2.2602	0.0921	0.6428	1.6549	2.1778	0.0000	0.8297	1.6452
130	2.1821	0.0772	0.5945	1.7182				
140	2.1134	0.0651	0.5501	1.7747				
150	2.0527	0.0552	0.5092	1.8255	2.0342	0.0000	0.6476	1.7887
160	1.9988	0.0470	0.4717	1.8712				
170	1.9507	0.0402	0.4373	1.9125				
180	1.9076	0.0345	0.4056	1.9499				
190	1.8688	0.0297	0.3764	1.9838				
195	1.8509	0.0276	0.3627	1.9996	1.9630	0.0000	0.4777	1.8600
200	1.8339	0.0256	0.3495	2.0147				
210	1.8022	0.0222	0.3248	2.0429	1.8169	0.0000	0.3781	2.0060
220	1.7735	0.0192	0.3019	2.0687				
230	1.7204	0.0195	0.2479	2.1224				
240	1.7236	0.0146	0.2614	2.1140	1.6770	0.0000	0.2759	2.1459



La gráfica 4.6 muestra la tendencia de los datos mostrados en la tabla 4.6 para los productos, observándose que la cantidad de moles producidos durante la reacción sigue la misma tendencia para el DBDEG y el MBDEG, mostrando pequeñas variaciones al compararlos con los calculados a partir de las constantes de rapidez.



Gráfica 4.6. Comparativos de productos para 0.30 % peso catalizador TBT

Para la reacción con TBT los resultados de las constantes de rapidez nos dan que el valor de $r = 0.5796$ este valor tiene una tendencia a cero lo cual nos indica que la primera reacción es casi completa antes de que la segunda inicie, pero considerando que las dos reacciones son de segundo orden. Lo anterior dependerá de la forma en que se efectúe la reacción garantizando que se tenga una buena destilación para eliminar el metanol evitando que se establezca el equilibrio en la reacción.



Después de haber llevado a cabo la reacción, se deberá eliminar la cantidad de BM que no haya reaccionado así como el metanol que se haya producido, lo anterior se realiza mediante una destilación fraccionada a vacío. Cabe mencionar que la reacción de transesterificación para obtener el DBDEG es difícil realizar una separación completa, debido a que las reacciones son complejas, por lo que se obtuvo una mezcla con el monoéster. Después de haber realizado la destilación para obtener purificado el plastificante se obtuvieron los siguientes resultados los cuales se muestran en la figura 4.10

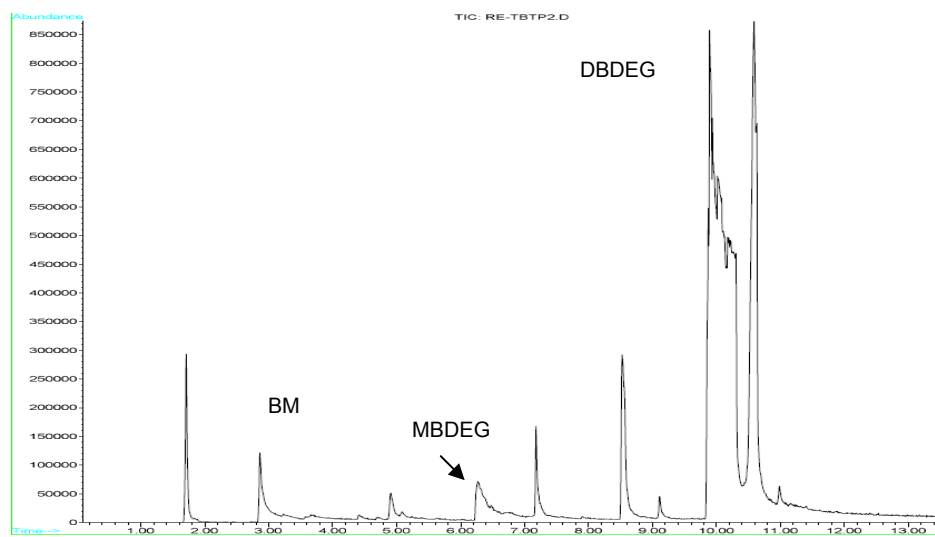


Figura 4.11 Cromatograma del DBDEG obtenido con TBT y exceso de BM a 170 °C en atm. de N₂.

En la figura 4.11 se puede observar que al realizar la reacción, la obtención de DBDEG llega a considerarse completa, pero al realizar la purificación continúa habiendo reacción obteniéndose otros componentes. Por lo anterior, se realizaron las pruebas para comprobar que el BM utilizado no era un componente puro. Debido a que se observó que la cantidad del p-tolurato de metilo va aumentando cuando se lleva a cabo la reacción al compararlo con la materia prima sin purificar.



La figura 4.12 muestra una comparación del producto final obtenido con los catalizadores de tegocat 256 y TBT.

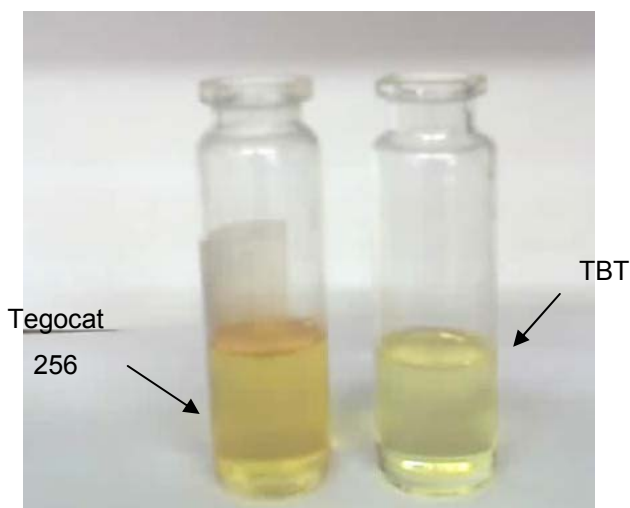


Figura 4.12 Comparación del plastificante obtenido con catalizadores de tegocat 256 y TBT.

Es conveniente realizar otra serie de pruebas con la finalidad de garantizar una buena purificación del benzoato de metilo así como de adicionar un aditivo para detener la reacción antes de realizar la purificación.

4.4 Efecto de la temperatura

Mediante la determinación de las constantes de rapidez a diferentes temperaturas para la reacción del DBDEG, estas pueden ser utilizadas para establecer la energía de activación (E_a) y el factor preexponencial (A) mediante la ecuación de Arrhenius.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



Considerando la reacción mostrada en el esquema 3.3 se puede calcular los valores de E_a y A para la primera etapa de la reacción utilizando los valores de k_1 y para la segunda etapa los valores de k_2 , la tabla 4.7 muestra los valores obtenidos de las constantes de rapidez para la reacción a diferentes temperaturas.

Tabla 4.7. Constantes de rapidez para la reacción del DBDEG a partir de DEG.

T (°C)	k_1 (L/mol min.)	k_2 (L/mol min.)
120	5.54218E-04	4.74384E-04
155	1.25702E-02	3.41746E-03
170	7.93874E-03	4.60179E-03

La pendiente que se obtiene a partir de los datos de la tabla 4.7 para k_1 se obtiene una $E_a = 21,205 \text{ cal/mol}$ y un factor preexponencial de $A = 4.14 \text{ E}+08 \text{ L/mol min.}$ Por lo tanto la constante de rapidez para el MBDEG a partir del DEG es:

$$k_1 = 4.14\text{E}+08 e^{(-21,205/RT)}$$

Para la segunda reacción y a partir de los datos mostrados en la tabla 4.7 para k_2 , se obtiene una $E_a = 14,899 \text{ cal/mol}$ y un valor de $A = 1.19 \text{ E}+05 \text{ L/mol min.}$ Por lo tanto la constante de rapidez para el DBDEG a partir del MBDEG es:

$$k_2 = 1.19 \text{ E}+05 e^{(-14,899/RT)}$$

Los resultados obtenidos muestran que el valor k_1 es mayor que el valor de k_2 en la energía de activación. Partiendo de la ecuación 2.4 podemos establecer la ecuación para evaluar la concentración del DBDEG en función de la concentración de DEG y de la rapidez de reacción, lo anterior se puede partir de las ecuaciones del esquema 2.11, donde:



[A] = Conc. del BM

[B] = Conc. del DEG

[C] = Conc. del MBDEG

[D]= Conc. del DBDEG

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B] \quad (2.2)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] - k_2[A][C] \quad (2.3)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[A][C] \quad (2.4)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[A][C] \quad (2.5)$$

Dividiendo la ec. 2.4 entre 2.2 se obtiene:

$$\frac{d[C]}{d[B]} = -1 + \frac{k_2}{k_1} \frac{[C]}{[B]} \quad (2.8)$$

La ecuación anterior es una ecuación diferencial lineal de 1er orden, la cual puede resolverse analíticamente con las siguientes condiciones iniciales de [C]= [D]=0 y [B]= [B]_o a t=0.

Resolviendo en términos de [C] nos queda:

$$[C] = \frac{k_1}{k_1+k_2} \left\{ \left(\frac{[B]}{[B]_o} \right)^{k_2/k_1} - \frac{[B]}{[B]_o} \right\} [B]_o \quad (2.9)$$

Dividiendo la ecuación 2.5 entre 2.2 se obtiene:



$$\frac{d[D]}{d[B]} = - \frac{k_2[C]}{k_1[B]} \quad (2.10)$$

Sustituyendo la ecuación 2.9 en 2.10 e integrando entonces quedaría de la siguiente manera:

$$[D] = \left\{ \frac{k_1}{k_1 - k_2} \left(1 - \left(\frac{[B]}{[B]_0} \right)^{k_2/k_1} \right) - \frac{k_2}{k_1 - k_2} \left(1 - \frac{[B]}{[B]_0} \right) \right\} [B]_0 \quad (2.11)$$

La ecuación 2.11 muestra la manera en que se puede calcular la concentración del DBDEG en función de las constantes de rapidez y de la concentración del DEG.

4.5 Proceso optimizado del dibenzoato de dietilenglicol

En esta sección se describe brevemente el proceso desarrollado para la producción del dibenzoato de dietilenglicol, tomando como base los resultados obtenidos a nivel laboratorio.

Actualmente la empresa de Rymsa obtiene el dibenzoato de dietilenglicol a partir de BM y DEG a 175 °C utilizando tegocat 256 como catalizador pero al final del proceso este se obtiene de un color amarillo, debido a este problema se propuso realizar este proyecto con la finalidad de mejorar las condiciones de operación. Lamentablemente no se puede tener acceso al proceso de obtención del DBDEG.

El sistema de reacción debe llevarse a cabo a presión atmosférica en un medio inerte con N₂. El desarrollo de la experimentación se realizó con diferentes relaciones de benzoato de metilo y dietilenglicol permitiendo obtener el producto



final en un menor tiempo, evitando la presencia del equilibrio químico durante la reacción.

La figura 4.12 muestra un diagrama de bloques de las diferentes etapas empleadas en este proceso.

Las condiciones de operación establecidas para la obtención del plastificante son las que permitieron lograr un producto con la menor cantidad de monoéster y color, las cuales se muestran en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Condiciones de operación del proceso.

Etapas	Condiciones	
	Tiempo (hr)	Temp. (°C)
Purificación del BM	3	80
Reacción	4	170
Destilación a vacío	3	100

En base al diagrama de flujo, el benzoato de metilo se debe purificar empleando una destilación fraccionada a vacío a una temperatura de 80 °C. Con el benzoato de metilo purificado y el dietilenglicol en un medio inerte se lleva a cabo la reacción de transesterificación. Al reactor se alimenta una relación en porcentaje en peso del benzoato de metilo y el dietilenglicol del 77:23 y una cantidad de catalizador equivalente al 0.3% en peso de la carga total alimentada.

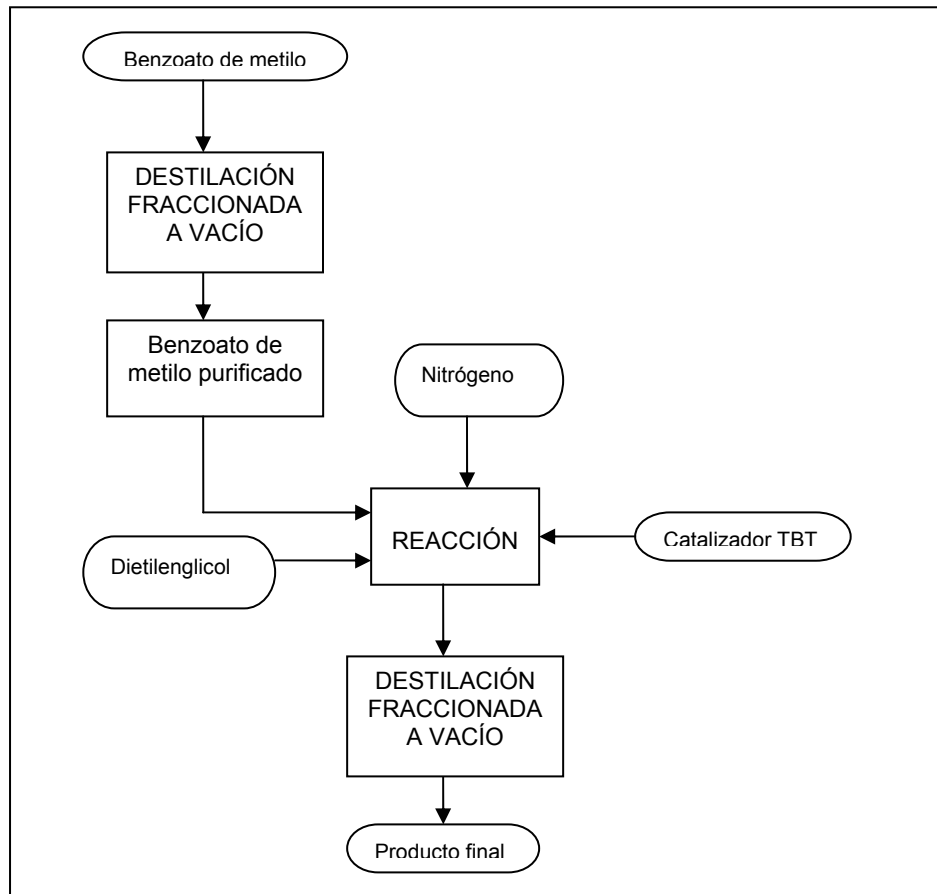


Figura 4.13 Diagrama de bloques para la producción del DBDEG.

Una vez terminado el tiempo de la reacción tomando como base la cantidad de monoéster contenido en el producto final, se procede a separar el BM en exceso a una temperatura de 100 °C aproximadamente para después continuar con la separación del plastificante hasta una temperatura de 180 °C. En ambos casos se debe utilizar una columna de destilación fraccionada con la finalidad de obtener un producto libre de impurezas.



CONCLUSIONES

Durante la producción del tereftalato de dimetilo (DMT) se producen cantidades considerables de residuo el cual contiene el benzoato de metilo y este se lleva a combustión o se vende barato. Sin embargo, el benzoato de metilo con un alto grado de pureza puede ser usado en perfumes y solventes así como materia prima para la producción de benzoato de sodio, plastificante entre otros. Debido a esto, este proyecto tiene como objetivo principal el de proponer un proceso para la producción de un plastificante utilizado principalmente en el PCV. Tomando como base los resultados de este trabajo experimental podemos concluir que:

1. El benzoato de metilo (subproducto en la obtención del DMT) contiene principalmente p-tolualdehído y p-toluato de metilo por lo que se debe realizar un pretratamiento al benzoato de metilo con la finalidad de evitar la presencia de otros componentes y poder garantizar buenos resultados experimentales.
2. Al evaluar los datos teóricos a partir de las constantes de rapidez evaluadas por el método de optimización EVM comparados con los datos experimentales estos tienen una tendencia similar, por lo que, el considerar dos reacciones sucesivas de segundo orden es correcto para cada una.
3. La reacción de transesterificación para la obtención del DBDEG a partir de DEG y BM (30% exceso) utilizando el catalizador de TBT al 0.3% nos da una conversión experimental del 89% y el producto con menor color.
4. Los resultados obtenidos sobre la cinética de la reacción muestran que al realizar la reacción, la primera etapa se lleva a cabo más rápidamente debido a que es más fácil compartir un grupo hidroxilo que los dos al mismo tiempo obteniéndose una mayor energía de activación para k_1 que para k_2 .



Para realizar una propuesta de proceso de obtención del plastificante de DBDEG se deben considerar varios factores los cuales pueden ser:

- I. Purificar la materia prima antes de ser utilizada para garantizar un componente puro y evitar que se lleve a cabo otro tipo de reacción.
- II. Al realizar la reacción se deberá evitar que esta alcance el equilibrio. Se deberá realizar una destilación continua con la finalidad de eliminar el MeOH producido durante la reacción.
- III. Separar el BM que no reaccionó mediante una destilación fraccionada a vacío empleando una columna empacada con la finalidad de garantizar una buena separación.

Con base en los resultados obtenidos se pueden establecer trabajos posteriores para dar seguimiento a este trabajo, debido a que finalmente este proyecto no se pudo concluir satisfactoriamente.

- A. Se deberá buscar un inhibidor óptimo para el BM con la finalidad de evitar que este se descomponga con la luz y el calor. Lo anterior debido a que se observó que el BM con el tiempo, a la luz y al calentarse llega a tomar un color amarillento. La causa es por la presencia de p-tolualdehído.
- B. También se deberá garantizar que la materia prima no contenga p-tolueno de metilo debido a que este puede provocar otras reacciones obteniéndose compuestos no deseables.
- C. Establecer el procedimiento para separar el catalizador utilizado, la materia prima en exceso y obtener el plastificante de la mejor calidad



ANEXO A

Para la reacción de transesterificación se siguió la siguiente memoria de cálculo. Este es un ejemplo para la reacción con tegocat 256, pero se emplea la misma secuencia para todas las reacciones.

Considerando la reacción general:



Con base a la capacidad del reactor utilizado para la reacción inicialmente se supone la cantidad de DEG inicial.

$$37 \text{ ml}_{\text{DEG}} * 1.118 \frac{\text{g}_{\text{DEG}}}{\text{mol}} = \frac{41.366 \text{ g}_{\text{DEG}}}{106.12 \text{ g/mol}} = 0.3898 \text{ mol}_{\text{DEG}}$$

Como son 2 moles de BM por una de DEG entonces:

$$0.3898 \text{ mol} * 2 = 0.7796 \text{ mol}_{\text{BM}} * 136.14 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 106.1347 \text{ g}_{\text{BM}}$$

A la reacción se le adiciona el 30% de exceso de BM, la cantidad total es de 137.97 g de BM.

Para el cálculo de la cantidad de catalizador se hace a partir de la masa total de reactivos.

$$137.9747 \text{ g}_{\text{BM}} + 41.366 \text{ g}_{\text{DEG}} = 179.3407 \text{ g}_{\text{total}}$$

Con base a lo anterior la cantidad de catalizador utilizado fue de 0.538 g este valor corresponde al 0.3% en peso. Por lo tanto, al reactor se adicionaron 37 mL de DEG y 126.11 mL de BM para tener un volumen total de 163.11 mL.



ANEXO B

Programa para la optimización de las variables por el método EVM para la reacción de transesterificación con tegocat 256 como catalizador al 0.3% en peso de catalizador y 30% de exceso de BM.

1. Programa para la optimización de los valores de las k's

Programa optimización de k_i

```
!
!   Cálculo de las constantes de velocidad para la reacción
!   transesterificación con 0.3% en peso de tegocat 256 y 30% exceso
!   de BM a 170°C
!   *****
implicit double precision (a-h,o-z)
dimension scrat(8000),yreg(24),th(2),par(2),diff(2),signs(2),
1      time(6),xA(6),xB(6),xC(6),xE(6),thmin(2),
2      thmax(2)
external model,uwhaus
common /regress/ vard,par
common /tiempo/ time
common /range/thmin,thmax,nobs,NT
common /dato/ Ao,Bo,Co,Eo
open (unit=6, file='sal-uwhaus', status='unknown') !archivo-
solucion

nprob=1
np=2      !numero de parámetros a optimizar
nob=24    !numero de observaciones
nobs=24   !numero de observaciones
vard=0.0002d0

NT= 6.0d0      ! numero de muestras
time(1)=60.0d0 ! tiempo de reacción. Datos
time(2)=120.0d0
```



time(3)=180.0d0

time(4)=200.0d0

time(5)=240.0d0

time(6)=300.0d0

xA(1)=4.5915d0

xA(2)=2.5964d0

xA(3)=2.2869d0

xA(4)=2.1839d0

xA(5)=2.07850

xA(6)=1.8818d0

xB(1)=0.7578d0

xB(2)=0.1932d0

xB(3)=0.0000d0

xB(4)=0.0000d0

xB(5)=0.0000d0

xB(6)=0.0000d0

xC(1)=1.1379d0

xC(2)=1.0487d0

xC(3)=0.9169d0

xC(4)=0.8040d0

xC(5)=0.5808d0

xC(6)=0.2393d0

xE(1)=0.5961d0

xE(2)=1.4200d0

xE(3)=1.5363d0

xE(4)=1.6393d0

xE(5)=1.7447d0

xE(6)=1.8801d0

do 4 I=1,NT

 yreg(I)=xA(I)/vard

 yreg(NT+I)=xB(I)/vard



```
        yreg(2*NT+I)=xC(I)/vard
        yreg(3*NT+I)=xE(I)/vard
4      continue

th(1)= 0.07d0 ! valores iniciales
th(2)= 0.004d0

      do 8 I=1,NP
        diff(I)=1.0d-3
        signs(I)=1
        thmin(I)=0.0d0
        thmax(I)=1000.0d0
8      continue

eps1=1.0d-10
eps2=1.0d-10
flam=0.1d0
fnu=10.0d0
mit=100.d0

call uwhaus (nprob,model,nob,yreg,np,th,diff,signs,eps1,eps2,mit,
1           flam,fnu,scrat)
write(6,*) 'The best estimates for parameters are:'
write(*,*) 'The best estimates for parameters are:'
do I=1,NP
  write(6,*) 'TH(',I,')=',TH(I)
  write(*,*) 'TH(',I,')=',TH(I)
end do
stop
End Programa optimización de ki

subroutine model (nprob,th,freg,nob,np)
implicit double precision (a-h,o-z)
real*8 k1,k2
external runge,rut
dimension signs(2),time(6),freg(24)
dimension scrat(8000),th(2),diff(2),thmin(2),thmax(2)
dimension Y(4)
```



```
common /regress/ vard,par
common /range/ thmin,thmax,nobs,NT
common /kineti/ k1,k2
common /tiempo/ time

write (*,*) 'Im in model...'

do i=1,np
    if (th(i) .lt. thmin(i)) th(i)=thmin(i)
    if (th(i) .gt. thmax(i)) th(i)=thmax(i)
end do

k1=th(1)
k2=th(2)

Ao=6.2130d0
Bo=2.3898d0
Co=0.0d0
Eo=0.0d0
Mo=0.0d0

Y(1)=Ao
Y(2)=Bo
Y(3)=Co
Y(4)=Eo

a=0.0d0
xx=0.0d0
h=0.05d0
ht=1.0d0
b=ht
r=1
n=4
II=1

do
    call runge(rut,n,a,b,h,r,y)
```



```
if(b .EQ. Time(II)) then

    FREG(II)=Y(1)/vard
    FREG(NT+II)=Y(2)/vard
    FREG(2*NT+II)=Y(3)/vard
    FREG(3*NT+II)=Y(4)/vard
print*,b,Y(1),Y(3)
    II=II+1
end if
    b=b+ht
    a=0.0d0
    Y(1)=Ao
    Y(2)=Bo
    Y(3)=Co
    Y(4)=Eo

if(dabs((b-1)-TIME(6)) .EQ. 0.0) EXIT
end do

print*,b,Y(1),Y(3)
return
End Subroutine Model

Subroutine Runge(rut,n,a,b,h,r,y)
implicit double precision (a-h,o-z)
real*8 k1(n),k2(n),k3(n),k4(n),w(n)
External rut
real*8 dimension w(n),wr(n),y(n),dy(n)

NPR=(b-a)/h
t=a
do j=1,n
    w(j)=y(j)
end do
do i=1,NPR
    call rut(t,w,n,r,dy)
```



```
do j=1,n
  k1(j)=h*dy(j)
end do
  tr=t+h/2.0d0
do j=1,n
  wr(j)=w(j)+(1/2)*k1(j)
end do
  call rut(tr,wr,n,r,dy)
do j=1,n
  k2(j)=h*dy(j)
end do
do j=1,n
  wr(j)=w(j)+(1/2)*k2(j)
end do
  call rut(tr,wr,n,r,dy)
do j=1,n
  k3(j)=h*dy(j)
end do
  tr=t+h
do j=1,n
  wr(j)=w(j)+k3(j)
end do
  call rut(tr,wr,n,r,dy)
do j=1,n
  k4(j)=h*dy(j)
end do
do j=1,n
  w(j)=w(j)+(k1(j)+2*k2(j)+2*k3(j)+k4(j))/6
end do
  t=a+i*h
End do
c **** Termnia Runge, a-b ****
c ** Regresa resultados **
do j=1,n
  y(j)=w(j)
end do
Return
End Subroutine Runge
```



```
SUBROUTINE rut (t,y,n,r,dy)
  implicit double precision (a-h,o-z)
  real*8 k1,k2
  dimension y(n),dy(n)
  common /kineti/ k1,k2

  dY(1)=-k1*Y(1)*Y(2)-k2*Y(1)*Y(3)

  dY(2)=-k1*Y(1)*Y(2)

  dY(3)=k1*Y(1)*Y(2)-k2*Y(3)*Y(1)

  dY(4)=k2*Y(1)*Y(3)

  return
End Subroutine rut
```



2. Resultados de las iteraciones para la resolución de las ecuaciones diferenciales.

1NON-LINEAR ESTIMATION, PROBLEM NUMBER 1

24 OBSERVATIONS, 2 PARAMETERS 110 SCRATCH REQUIRED

0INITIAL PARAMETER VALUES

1	2
0.7000E-01	0.4000E-02

0PROPORTIONS USED IN CALCULATING DIFFERENCE QUOTIENTS

1	2
0.1000E-02	0.1000E-02

INITIAL FUNCTION VALUES

0.1299E+05	0.1051E+05	0.9251E+04	0.8968E+04	0.8529E+04	0.8082E+04
0.1397E-01	0.8044E-06	0.2071E-09	0.1609E-10		

0.1195E-12	0.1116E-15	0.5823E+04	0.3338E+04	0.2084E+04	0.1801E+04
0.1362E+04	0.9148E+03	0.6126E+04	0.8611E+04		

0.9865E+04	0.1015E+05	0.1059E+05	0.1103E+05		
------------	------------	------------	------------	--	--

INITIAL RESIDUALS

0.9967E+04	0.2477E+04	0.2184E+04	0.1951E+04	0.1861E+04	0.1327E+04
0.3789E+04	0.3789E+04	0.9660E+03	-0.1609E-10		

-0.1195E-12	-0.1116E-15	-0.1337E+03	0.1905E+04	0.2501E+04	0.2219E+04
0.1542E+04	0.2817E+03	-0.3145E+04	-0.1511E+04		

-0.2184E+04	-0.1951E+04	-0.1864E+04	-0.1634E+04		
-------------	-------------	-------------	-------------	--	--



0INITIAL SUM OF SQUARES = 0.1931E+09

ITERATION NO. 1

DETERMINANT = 0.2697E+00 ANGLE IN SCALED COORD. = 5.53DEGREES
0TEST POINT PARAMETER VALUES
-0.1196E+01 0.1989E-02
0TEST POINT PARAMETER VALUES
-0.5629E+00 0.2994E-02
0TEST POINT PARAMETER VALUES
-0.2465E+00 0.3497E-02
0TEST POINT PARAMETER VALUES
-0.8824E-01 0.3749E-02
0TEST POINT PARAMETER VALUES
-0.9118E-02 0.3874E-02
0TEST POINT PARAMETER VALUES
0.3044E-01 0.3937E-02
0TEST POINT SUM OF SQUARES = 0.1817E+09

0PARAMETER VALUES VIA REGRESSION

1	2
0.3044E-01	0.3937E-02

0LAMBDA = 0.100E-01 SUM OF SQUARES
AFTER REGRESSION = 0.1816933E+09

ITERATION NO. 2

DETERMINANT = 0.3154E+00 ANGLE IN SCALED COORD. =37.28DEGREES
0TEST POINT PARAMETER VALUES
-0.4054E+00 0.3757E-02
DETERMINANT = 0.3335E+00 ANGLE IN SCALED COORD. =35.97DEGREES
0TEST POINT PARAMETER VALUES
-0.3940E+00 0.3681E-02
DETERMINANT = 0.5234E+00 ANGLE IN SCALED COORD. =26.35DEGREES
0TEST POINT PARAMETER VALUES
-0.3181E+00 0.3228E-02



0TEST POINT PARAMETER VALUES

-0.1438E+00 0.3582E-02

0TEST POINT PARAMETER VALUES

-0.5669E-01 0.3760E-02

0TEST POINT PARAMETER VALUES

-0.1312E-01 0.3848E-02

0TEST POINT PARAMETER VALUES

0.8659E-02 0.3893E-02

0TEST POINT SUM OF SQUARES = 0.1093E+09

0PARAMETER VALUES VIA REGRESSION

1	2
0.8659E-02	0.3893E-02

0LAMBDA = 0.100E+00

SUM OF SQUARES

AFTER REGRESSION = 0.1093139E+09

ITERATION NO. 3

DETERMINANT = 0.7547E+00

ANGLE IN SCALED COORD. =14.39DEGREES

0TEST POINT PARAMETER VALUES

-0.2796E-02 0.2784E-02

0TEST POINT PARAMETER VALUES

0.2931E-02 0.3338E-02

0TEST POINT SUM OF SQUARES = 0.3790E+08

0PARAMETER VALUES VIA REGRESSION

1	2
0.2931E-02	0.3338E-02

0LAMBDA = 0.100E-01

SUM OF SQUARES

AFTER REGRESSION = 0.3790225E+08

ITERATION NO. 4

DETERMINANT = 0.7866E+00

ANGLE IN SCALED COORD. =22.53DEGREES



0TEST POINT PARAMETER VALUES

0.3824E-02 0.2583E-02

0TEST POINT SUM OF SQUARES = 0.2773E+08

0PARAMETER VALUES VIA REGRESSION

1 2

0.3824E-02 0.2583E-02

0LAMBDA = 0.100E-02

SUM OF SQUARES

AFTER REGRESSION = 0.2773102E+08

ITERATION NO. 5

DETERMINANT = 0.8102E+00

ANGLE IN SCALED COORD. =14.07DEGREES

0TEST POINT PARAMETER VALUES

0.3953E-02 0.2798E-02

0TEST POINT SUM OF SQUARES = 0.2644E+08

0PARAMETER VALUES VIA REGRESSION

1 2

0.3953E-02 0.2798E-02

0LAMBDA = 0.100E-03

SUM OF SQUARES

AFTER REGRESSION = 0.2644001E+08

ITERATION NO. 6

DETERMINANT = 0.7998E+00

ANGLE IN SCALED COORD. = 2.08DEGREES

0TEST POINT PARAMETER VALUES

0.3944E-02 0.2803E-02

0TEST POINT SUM OF SQUARES = 0.2644E+08

0PARAMETER VALUES VIA REGRESSION

1 2

0.3944E-02 0.2803E-02



0.3946E-02 0.2803E-02

0LAMBDA = 0.100E-06

SUM OF SQUARES

AFTER REGRESSION = 0.2643958E+08

0ITERATION STOPS - RELATIVE CHANGE IN SUM OF SQUARES LESS THAN 0.1000E-09

1FINAL FUNCTION VALUES

0.1980E+05 0.1492E+05 0.1235E+05 0.1175E+05 0.1081E+05 0.9813E+04
0.3733E+04 0.1663E+04 0.8770E+03 0.7252E+03

0.5083E+03 0.3124E+03 0.5166E+04 0.4425E+04 0.3425E+04 0.3134E+04
0.2626E+04 0.2021E+04 0.3050E+04 0.5861E+04

0.7647E+04 0.8089E+04 0.8815E+04 0.9615E+04

0RESIDUALS

0.3159E+04 -0.1936E+04 -0.9118E+03 -0.8323E+03 -0.4190E+03 -0.4042E+03
0.5636E+02 0.2126E+04 0.8901E+02 -0.7252E+03

-0.5083E+03 -0.3124E+03 0.5233E+03 0.8188E+03 0.1159E+04 0.8855E+03
0.2785E+03 -0.8250E+03 -0.6968E+02 0.1239E+04

0.3482E+02 0.1071E+03 -0.9172E+02 -0.2146E+03

XPRIME-X MATRIX

	1	2
0 1	0.7423E+13	
0 2	0.4861E+13	0.1589E+14

0CORRELATION MATRIX



	1	2
0 1	1.0000	
0 2	-0.4476	1.0000

OVARIANCE OF RESIDUALS = 0.1202E+07, 22 DEGREES OF FREEDOM

OINDIVIDUAL CONFIDENCE LIMITS FOR EACH PARAMETER (ON LINEAR HYPOTHESIS)

	1	2
	0.4846E-02	0.3418E-02
	0.3046E-02	0.2188E-02

OAPPROXIMATE CONFIDENCE LIMITS FOR EACH FUNCTION VALUE

0.2083E+05	0.1578E+05	0.1304E+05	0.1240E+05	0.1138E+05	0.1029E+05
0.4586E+04	0.2286E+04	0.1311E+04	0.1111E+04		
0.1877E+05	0.1406E+05	0.1165E+05	0.1110E+05	0.1024E+05	0.9335E+04
0.2879E+04	0.1040E+04	0.4426E+03	0.3390E+03		

0.8150E+03	0.5322E+03	0.6037E+04	0.5256E+04	0.4158E+04	0.3832E+04
0.3254E+04	0.2556E+04	0.3473E+04	0.6434E+04		
0.2016E+03	0.9255E+02	0.4295E+04	0.3594E+04	0.2692E+04	0.2437E+04
0.1997E+04	0.1487E+04	0.2627E+04	0.5289E+04		

0.8213E+04	0.8642E+04	0.9332E+04	0.1007E+05
0.7080E+04	0.7537E+04	0.8299E+04	0.9158E+04

OEND OF PROBLEM NO. 1

The best estimates for parameters are:

TH(1)=	3.945821930459389E-003
TH(2)=	2.802619417536642E-003



ANEXO C

Programa para la determinación de mol/L de los reactivos y productos de la transesterificación utilizando 0.3% de tegocat y 30% exceso de BM a 170 °C

1. Programa para evaluar el valor de las concentraciones a partir de los valores de las k's.

Programa de cálculo de C_i a partir de k_i

```
implicit double precision (a-h,o-z)
real*8 k1,k2
external runge,rut
dimension Y(4)
common /kineti/ k1,k2
open (unit=6, file='reactivos', status='unknown') !archivo-solucion
open (unit=7, file='productos', status='unknown') !archivo-solucion

k1=0.00394582193
k2=0.00280261941

Ao=6.2130d0
Bo=2.3898d0
Co=0.0d0
Eo=0.0d0

Y(1)=Ao
Y(2)=Bo
Y(3)=Co
Y(4)=Eo

a=0.0d0
xx=0.0d0
h=0.1d0
ht=5.0d0
```



```
b=ht
r=1
n=4
II=1
do
  call runge(rut,n,a,b,h,r,y)

  x=(Ao-Y(1))/Ao

write (*,*),b,Y(1),Y(3)
write (6,*),b,Y(1),Y(2)
write (7,*),Y(3),Y(4)

  b=b+ht
  a=0.0d0
  Y(1)=Ao
  Y(2)=Bo
  Y(3)=Co
  Y(4)=Eo

  if(b .EQ. 305) EXIT
end do

print*,b,Y(1),Y(3)

End Program optimización de ki

Subroutine Runge(rut,n,a,b,h,r,y)
implicit double precision (a-h,o-z)
real*8 k1(n),k2(n),k3(n),k4(n),w(n)
External rut
real*8 dimension w(n),wr(n),y(n),dy(n)

NPR=(b-a)/h
t=a
do j=1,n
  w(j)=y(j)
end do
do i=1,NPR
  call rut(t,w,n,r,dy)
do j=1,n
  k1(j)=h*dy(j)
```




```
end do
  tr=t+h/2.0d0
do j=1,n
  wr(j)=w(j)+(1/2)*k1(j)
end do
  call rut(tr,wr,n,r,dy)
do j=1,n
  k2(j)=h*dy(j)
end do
do j=1,n
  wr(j)=w(j)+(1/2)*k2(j)
end do
  call rut(tr,wr,n,r,dy)
do j=1,n
  k3(j)=h*dy(j)
end do
  tr=t+h
do j=1,n
  wr(j)=w(j)+k3(j)
end do
  call rut(tr,wr,n,r,dy)
do j=1,n
  k4(j)=h*dy(j)
end do
do j=1,n
  w(j)=w(j)+(k1(j)+2*k2(j)+2*k3(j)+k4(j))/6
end do
  t=a+i*h
End do
c **** Termina Runge, a-b ****
c ** Regresa resultados **
do j=1,n
  y(j)=w(j)
end do
Return
End Subroutine Runge

SUBROUTINE rut (t,y,n,r,dy)
  implicit double precision (a-h,o-z)
  real*8 k1,k2
  dimension y(n),dy(n)
  common /kineti/ k1,k2
```



$dY(1) = -k1 * Y(1) * Y(2) - k2 * Y(1) * Y(3)$

$dY(2) = -k1 * Y(1) * Y(2)$

$dY(3) = k1 * Y(1) * Y(2) - k2 * Y(3) * Y(1)$

$dY(4) = k2 * Y(1) * Y(3)$

return

End Subroutine rut



2. Resultados del cálculo

tiempo (min.)	BM	DEG	MBDEG	DBDEG	MeOH
10	5.6808	1.8985	0.4508	0.0406	0.5321
20	5.2271	1.5372	0.7197	0.1331	0.9858
30	4.8395	1.2651	0.8764	0.2485	1.3733
40	4.5071	1.0557	0.9627	0.3716	1.7058
50	4.2203	0.8916	1.0040	0.4943	1.9926
60	3.9713	0.7609	1.0165	0.6126	2.2416
70	3.7538	0.6552	1.0104	0.7244	2.4591
80	3.5626	0.5687	0.9923	0.8290	2.6503
90	3.3937	0.4970	0.9667	0.9263	2.8192
100	3.2436	0.4371	0.9364	1.0164	2.9693
110	3.1096	0.3865	0.9036	1.0999	3.1033
120	2.9894	0.3435	0.8695	1.1770	3.2235
130	2.8811	0.3066	0.8349	1.2484	3.3318
140	2.7831	0.2747	0.8007	1.3145	3.4298
150	2.6942	0.2471	0.7670	1.3758	3.5187
160	2.6132	0.2230	0.7343	1.4327	3.5997
170	2.5392	0.2018	0.7026	1.4855	3.6737
180	2.4714	0.1831	0.6721	1.5347	3.7415
190	2.4091	0.1666	0.6429	1.5805	3.8038
200	2.3517	0.1519	0.6148	1.6232	3.8612
210	2.2987	0.1389	0.5880	1.6631	3.9142
220	2.2496	0.1272	0.5623	1.7004	3.9632
230	2.2042	0.1167	0.5379	1.7354	4.0087
240	2.1619	0.1072	0.5145	1.7682	4.0509
250	2.1226	0.0987	0.4923	1.7990	4.0903
260	2.0860	0.0909	0.4711	1.8279	4.1269
270	2.0517	0.0839	0.4509	1.8551	4.1611
280	2.0197	0.0776	0.4316	1.8808	4.1931
290	1.9898	0.0718	0.4132	1.9049	4.2231
300	1.9617	0.0665	0.3957	1.9278	4.2512



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Braum; Recycling of PVC; Prog Polym. Sci. 27(2002) 2171-2195.
- [2] <http://www.specialchem4polymers.com/resources/articles>.
- [3] http://mx.encarta.msn.com/text_761553604_0/Plásticos.html
- [4] <http://aula.elmundo.es/aula/lamina//amina1079604910.pdf>
- [5] <http://webdeptos.uma.es/qicm>
- [6] Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology; 4th edition; John & Sons; Vol. 15 pag. 794-807.
- [7] Walter E. Driver; "Plastics chemistry and Technology"; Urethones Incorporated Austin Texas 1979; pg. 42-43.
- [8] Harold A. Wittcoft; "Productos Químicos Orgánicos Industriales; Limusa Noruega editores; Vol. 2 pág. 345-355.
- [9] John J. Mcketz; Industrial Products Handbook; Marcel Dekker Inc. Vol. 1 1994 pag. 222-224
- [10] Owen Horn, Sandro Nalli et al; Plasticizer metabolitos in the environmental; Water Research 38(2004) 3693-3698.
- [11] Ureta B. Ernesto, Estabilizadores tèrmicos y otros aditivos para PVC, Limusa, pág.61-65
- [12] Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology; 4th edition; John & Sons; Vol. 19 pag. 258-261.
- [13] <http://en.wikipedia.org/wiki/plasticizer>
- [14] Elibieta Wordzinska, P. Penczek; Influence of the glycol Component in Dibenzoate Plasticizers on the Properties of Plasticized PVC films; Journal of Applied Polymer Science; Vol. 97 822-824 (2005).
- [15] Process for producing terephthalic acid from p-xylene and methanol by way of dimethyl terephthalate, Patent 4642377.
- [16] Arendt W. D., Strepka A.M. Blending In; Adhesives Age; Vol. 45, Issue 6, June 2002 pag. 32-33 +35.



-
- [17] A. H. Gorzawski, W.F. Hoelderich; Transesterification of methyl benzoate and dimethyl terephthalate with ethylene glycol over superbases; Applied Catalysis; 179 (1999) 131-137.
- [18] S.R. Logan; "Fundamentos de Cinética Química"; Addison Wesley Iberoamericana Madrid; 2000 pág. 3-9.
- [19] G. Pannetier, P.Souchay; "Chemical Kinetics"; Elsevier Publishing Co. LTD, pag. 194-203.
- [20] R. Van der Meer, H. N. Linssen and A.L. German; Improved methods of estimating monomer reactivity ratios in copolymerization by considering experimental errors in both variables; J. Polym. Chem., Vol 16, Issue 11 pag 2915 (Nov. 1978)
- [21] H. Patino-Leal, P.M. Reilly, and K.F. O'Driscoll; On the estimation of reactivity ratios; J. Polym. Sci., Polym. Lett.; Vol 18, Issue 3, pag 219 (March 1980).
- [22] Charles F. Wilcox, Jr. Mary F. Wilcox; "Experimental Organic Chemistry; Prentice Hall 2th Edition 1995.
- [23] <http://pslc.ws/spanish/ir.html>
- [24] <http://www.uned.es/094258/contenido/técnicas/ir/iergeneral.html>
- [25] Ml. Siling, T.N. Loricheva; Titanium compounds as catalysts for esterification and transesterification; Russian Chemical Reviews 65(3), 279-286 (1996).