



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE QUÍMICA**

**Evaluación de las condiciones y estudio cinético de la reacción de
hidrogenación de plastificantes aromáticos para la obtención de
plastificantes alifáticos**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

P R E S E N T A:

ESAUL JUAN SALVADOR HIDALGO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Ciudad Universitaria, Cd. Mx. Abril 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INTEGRANTES DEL JURADO

PRESIDENTE: DR. VIVALDO LIMA EDUARDO

SECRETARIO: M. I. GUTIÉRREZ LARA MARÍA RAFAELA

1ER. VOCAL: DRA. GUTIÉRREZ ALEJANDRE AIDA

2DO. VOCAL: DR. JANSSEN CAMIEL HERMAN CORNELIS

3ER VOCAL: DR. CRUZ GÓMEZ MODESTO JAVIER

SITIOS DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

- LABORATORIO 212 DEL CONJUNTO D Y E DE LA FACULTAD DE QUÍMICA UNAM, CIRCUITO INSTITUTOS S/N CIUDAD UNIVERSITARIA, COYOACÁN C.P. 09519 CD. DE MÉXICO.
- RESYMAT (RESINAS Y MATERIALES, S.A. DE C.V.), BLVD. MANUEL A. CAMACHO 1994-1101, COL. SAN LUCAS, TEPETLACLALCO, TLALNEPANTLA, ESTADO DE MÉXICO. C.P. 54055, www.resymat.com

ASESOR DEL TEMA:

DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

SUSTENTANTE:

ESAUL JUAN SALVADOR HIDALGO

ÍNDICE

	PAG
ÍNDICE	i
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1 INTRODUCCIÓN	5
1.2 OBJETIVOS	7
1.2.1 OBJETIVO GENERAL	7
1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES	7
1.3 HIPÓTESIS	7
2. MARCO TEÓRICO	8
2.1 HIDROGENACIÓN	8
2.2 CINÉTICA DE LAS REACCIONES HOMOGÉNEAS	8
2.3 MOLECULARIDAD	11
2.4 TÉRMINO DEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA EN LA ECUACIÓN CINÉTICA	11
2.5 CINÉTICA QUÍMICA	12
2.6 REACCIONES CATALIZADAS	15
2.7 CATÁLISIS ÁCIDO-BASE	18
2.8 CATÁLISIS HOMOGÉNEA	21
2.9 CATÁLISIS HETEROGÉNEA	21
2.10 MECANISMOS DE REACCIONES HETEROGÉNEAS	22
2.11 TEREFTALATO DE DIOCTILO (DOTP)	25
2.12 HIDRÓGENO	26
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	28
3.1 CONDICIONES DE REACCIÓN PRELIMINARES DEL DOTP	30
3.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LOS CUATRO CATALIZADORES EN LA HIDROGENACIÓN DEL DOTP	31
3.3 RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA EN LA REACCIÓN	36
3.4 ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DEL DOTP CON EL CATALIZADOR DE RUTENIO/ALÚMINA	39
3.5 ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DEL DOTP CON LOS CATALIZADORES:	42

RUTENIO/CARBÓN, PALADIO/CARBÓN ACTIVADO Y PALADIO/ALÚMINA	
3.6 ORDEN DE REACCIÓN EN LA HIDROGENACIÓN DEL DOTP CON LOS CUATRO CATALIZADORES EMPLEADOS	44
3.7 ANÁLISIS DE OTRAS VARIABLES EN LA HIDROGENACIÓN DEL DOTP	45
4. CONCLUSIONES	50
5. BIBLIOGRAFÍA	51
APÉNDICE A. Memoria de Cálculo	55
APÉNDICE B. Operación del reactor Parr	64
APÉNDICE C. Método de Análisis	73
APÉNDICE D. Cromatogramas	79
APÉNDICE E. Estructuras y espectros de masas de los subproductos	98
APÉNDICE F. Determinación del orden de reacción	109

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

A partir de trabajos^{a,b} previos se ha venido desarrollando una investigación exhaustiva sobre la hidrogenación catalítica del tereftalato de 2-etil hexilo, DOTP, por su nombre común en inglés: Dioctyl terephthalate, aplicando mejoras en la obtención del nuevo compuesto hidrogenado, estudiando las variables en la reacción y modificando el proceso de obtención, con el fin de establecer un procedimiento experimental que permita llevar a cabo la hidrogenación bajo condiciones más favorables y disminuir riesgos en la reacción. En este contexto, la filosofía de operación del reactor Parr, fue la médula espinal del proyecto. El procedimiento consistió en tres etapas, el arranque, proceso y el paro del equipo.

El arranque consistió en mantener limpio y en buen estado de funcionamiento el equipo de reacción con todos sus componentes periféricos, la carga de reactivos, catalizador, inertización del sistema y el correcto cierre del reactor. La parte del proceso consistió desde el momento del calentamiento y toda la parte de reacción, que es la parte operativa más importante del proyecto, ya que es la etapa más sensible y no debe haber perturbaciones para obtener buenos resultados. Esta etapa es la que brindó la parte del desarrollo experimental, el análisis de resultados y las conclusiones de la investigación.

El paro del equipo consistió que, una vez terminado el tiempo de reacción, se procedió a enfriar todo el sistema de reacción, desfogar los reactivos gases remanentes del reactor, separar el producto del catalizador y la limpieza de todo el equipos y herramientas. El presente proyecto cuenta con dos trabajos de investigación previos de licenciatura^{a,b} que constituyen la base teórica y experimental sobre la hidrogenación catalítica del DOTP. El primero consistió en determinar las condiciones más adecuadas de reacción a las cuales se pudiera llevar a cabo la hidrogenación, que permitieran obtener la mayor conversión de DOTP a 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo^a.

En este trabajo se planeó el método de obtención, el diseño del sistema de reacción, la guía de operación, la identificación y caracterización del reactivo y producto, entre otros aspectos relacionados con los objetivos generales y particulares planteados del presente trabajo de investigación. Los catalizadores empleados en este trabajo fueron rutenio (Ru) y Paladio (Pd) en carbón activado y alúmina, las conversiones alcanzadas fueron cercanas al 100%, la temperatura de reacción se modificó de 225 a 100 °C

El segundo trabajo realizado fue la hidrogenación catalítica del DOTP. Se planteó como objetivo el emplear diferentes catalizadores^b realizando los procesos de reacción a 240 °C, en particular los de metales preciosos, para mejorar las condiciones de reacción logradas en el primer trabajo de investigación y seleccionar el mejor catalizador. Además, se calculó la cinética de la reacción.

Las conclusiones obtenidas fueron que el catalizador de platino proporciona conversiones menores al 50 % por lo que su actividad como catalizador es muy baja. Por otro lado, se lograron conversiones no menores al 98% con los demás catalizadores (Ru, Rh y Pd). En particular, se determinó que el Rh es el mejor catalizador de acuerdo con los análisis realizados y los resultados obtenidos.

En el presente trabajo se mejoraron las condiciones de reacción ya encontradas, reevaluando los catalizadores utilizados en los proyectos anteriores en un reactor Parr, el cual cuenta con mejores condiciones de control de proceso y seguridad en la manipulación de reactivos.

1.2 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar las condiciones de reacción y determinar la cinética de reacción en la hidrogenación selectiva del anillo aromático del plastificante a partir de las adecuadas, para la obtención de un plastificante alifático.

1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Evaluar los cuatro catalizadores empleados: rutenio soportado en alúmina ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$), rutenio soportado en carbón activado (Ru/C), paladio soportado en alúmina ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y paladio soportado en carbón activado (Pd/C), comparando la selectividad, actividad catalítica y la conversión lograda por cada uno de ellos. Donde cada metal representa el 5 % de ingrediente activo en relación al soporte, una humedad menor al 5%, el tamaño de partícula se encuentra en el intervalo de 23-30 μm , el área superficial se encuentre entre 195-210 m^2/g . Todos los catalizadores presentan proporciones y propiedades similares, para poder realizar las comparaciones pertinentes.
- Seleccionar el mejor de los cuatro catalizadores, emplearlo a diferentes temperaturas con diferentes cantidades, para determinar la cinética de la reacción.
- Determinar las condiciones de reacción más adecuadas para obtener una buena conversión, minimizando los riesgos en la reacción, modificando las siguientes variables: agitación, temperatura, presión

1.3 HIPÓTESIS

Si se lleva a cabo la evaluación de las condiciones de reacción de una forma favorable en el proceso de hidrogenación del DOTP, a partir de las condiciones más adecuadas del catalizador seleccionado, se podrá determinar la cinética de reacción en la hidrogenación selectiva del anillo aromático del plastificante y mejorar el proceso de reacción.

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1 HIDROGENACIÓN

En la naturaleza existen compuestos cuyas estructuras químicas permiten la recepción de otras partículas, elementos o grupos funcionales. Tal es el caso de los compuestos orgánicos insaturados¹, que presentan dobles enlaces (como el benceno y su presencia en distintos compuestos) o triples enlaces. La adición de hidrógeno (hidrogenación^{2 3}), es un ejemplo del tipo de reacciones en las cuales es posible llevar a cabo su adición directa en su forma diatómico en las condiciones adecuadas de reacción. En general, se requieren condiciones severas de temperatura y presión altas, en presencia de un catalizador metálico. Con el auge de la ciencia (en especial la química) y la tecnológica del siglo pasado, reflejado en el desarrollo de procesos y productos, la Ingeniería Química ha venido teniendo un papel esencial en la aplicación de la hidrogenación en la mayoría de los sectores industriales actuales, siendo unos de los procesos químicos de transformación más importantes dentro de los mecanismos disponibles para la síntesis orgánica.

2.2 CINÉTICA DE LAS REACCIONES HOMOGÉNEAS

Cuando las reacciones químicas ocurren sin tener interfaces o fases distintas en los estados de agregación de la materia entre los reactivos y el catalizador, se denominan reacciones homogéneas^{4 5}. Si los catalizadores se encuentran en la misma fase que los reactivos, será complicado y costoso tratar de retirar el catalizador empleado al final de la etapa de transformación. Dos aspectos importantes que aporta la cinética, son poder determinar el mecanismo de reacción por el cuál las sustancias reaccionantes atraviesan en su proceso de cambio y la otra es poder determinar la rapidez con que se lleva a cabo esa etapa de transformación. Por ejemplo, si se tiene cierta reacción química de dos sustancias químicas homogéneas: A y bB (sustancias reaccionantes), para dar lugar a los productos qQ y tT, se tiene la siguiente ecuación: $A + bB \rightarrow qQ + tT$

Observando la ecuación química, la relación estequiométrica establece que un mol de A, reacciona con b moles de B para producir q moles de Q y t moles de T.

Para definir con qué rapidez se lleva a cabo la reacción química, se debe determinar a cuál sustancia se relaciona. En este caso se asocia el reactivo A, entonces se tiene:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

donde:

r_A es la rapidez de reacción respecto al compuesto A.

dC_A es la desaparición del compuesto A.

dt la variación de la concentración en el tiempo.

Con base en la ecuación de rapidez⁶ de reacción (r_A), el signo es negativo debido a que la sustancia reaccionante A va en proceso de desaparición. No ocurre de la misma manera, si se considera la definición de rapidez de reacción (r_A), a partir de algún producto, donde el signo es positivo debido a la formación o incremento de la cantidad de algún producto al transcurrir el tiempo. Desde el punto de vista termodinámico la rapidez de reacción de los sistemas, dependen de la composición de los reactivos en sus respectivas fases, de la temperatura y presión. Debido a que las variables guardan una relación directa en los sistemas homogéneos, se puede definir el estado de un sistema donde la presión queda determinada en términos de la temperatura y la composición de la fase. Por lo tanto, la ecuación cinética puede tomar la siguiente forma:

$$r_A = f(T, \text{Composición}), \text{ donde } T \text{ es temperatura.}$$

En condiciones isotérmicas, se puede considerar para la rapidez de reacción la dependencia de únicamente de dos factores, la de la concentración y la de la temperatura, tomando la expresión cinética de la siguiente forma:

$$r_A = k \times f'(\text{Composición})$$

Donde k se define como constante cinética⁷ y sus unidades dependen del orden de reacción. En general, la ecuación toma la forma de la expresión de Arrhenius.

En muchas reacciones químicas, la expresión de rapidez de reacción se puede escribir de la siguiente forma, al depender del número de compuestos participantes de la mezcla:

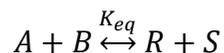
$$r_A = k C_A^a C_B^b \dots \dots C_D^d \qquad a+b+c+\dots+d=n$$

Donde C_i es la concentración ($i=A, B, \dots, D$), los coeficientes a, b, \dots, d son el orden de reacción por cada componente y n el orden global.

En condiciones isotérmicas, si la reacción se da en un solo paso, al cual se le llama elemental⁸, la rapidez de reacción es proporcional a la concentración de los reactivos, por ejemplo, de: $A + B \rightarrow S$, donde: $r_A = k C_A C_B$.

Pero no forzosamente la expresión anterior tiene que ser para una reacción elemental. Las reacciones no elementales pueden tener expresiones complejas que no concuerden con la estequiometría del proceso debido a la existencia de etapas intermedias⁹ (que si son elementales). En esos casos, la constante cinética y el orden de reacción deberán determinarse experimentalmente interpretando datos cinéticos y de la mano con un modelo mecanístico¹⁰ coherente con la reacción.

Se puede considerar una reacción como la combinación de dos elementales y por lo tanto reversibles en ambos sentidos como se indica en la siguiente expresión:



En ese caso, al transcurrir el tiempo, la reacción se moverá hacia el estado de equilibrio¹¹ como consecuencia de ambas reacciones, donde la rapidez de desaparición del compuesto limitante es igual a la rapidez de formación, obteniendo lo siguiente:

$$(r_{A \text{ directa}} | eq) = (r_{A \text{ inversa}} | eq)$$

Por lo tanto, la expresión final de la ecuación cinética tendrá la siguiente forma: donde K_{eq} es la Constante de equilibrio compuesta por ambas reacciones elementales.

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B}$$

2.3 MOLECULARIDAD

El concepto de molecularidad¹² se encuentra fundamentado por la relación que existe con las reacciones elementales y se define como la cantidad de moléculas, átomos, iones, etc, que participan como reactantes en ella y está dada naturalmente en números enteros. Debido a la interacción intermolecular entre las especies químicas en alguna fase, la molecularidad de una reacción elemental puede ser 1 (monomolecular) como la isomerización o reacciones de descomposición por ejemplo obtención de hidrógeno y oxígeno a partir de agua, de molecularidad 2 (bimolecular) como las reacciones de asociación (formación de sal de mesa) y las reacciones de canje como las esterificaciones, de molecularidad 3 que no son muy frecuentes porque implican la colisión simultánea de tres moléculas para dar uno o varios productos, pero podemos encontrar el ejemplo de la formación del Ozono (O_3). Los casos de molecularidad 4 son muy raros.

Con base al concepto de molecularidad, en la hidrogenación del DOTP, la molecularidad de la reacción química es de 7, debido a que una molécula de DOTP reacciona con tres moléculas diatómicas del hidrógeno de acuerdo con la siguiente expresión:



2.4 TÉRMINO DEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA EN LA ECUACIÓN CINÉTICA

Al tener lugar una reacción química, la relación que existe entre las variables que definen el sistema (P, T) y el movimiento de los reactivos al entrar en colisión para dar lugar a los productos, se expresa a través de la constante cinética k para una reacción elemental y del coeficiente cinético cuando la reacción consta de varias etapas como resultado de éstas.

Así pues, la constante cinética k revela lo que ocurre a nivel molecular y conecta con el comportamiento termodinámico del sistema a través de las variables intrínsecas inherentes en la ecuación de Arrhenius¹³. En otras palabras, Arrhenius encontró a través de una expresión matemática la dependencia de la constante k de una reacción química a cualquier temperatura dada y la mínima cantidad de energía (E_a) que se requiere para iniciar el proceso de transición. Para resumir y relacionar las propiedades anteriores en lenguaje matemático, la ecuación de Arrhenius se expresa de la siguiente manera:

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

Donde:

$k(T)$: constante cinética (dependiente de la temperatura).

A : factor preexponencial o factor de frecuencia. Refleja la frecuencia de las colisiones.

E_a : energía de activación, expresada en J/mol.

R : constante universal de los gases. Su valor es $8,3143 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

T : temperatura absoluta.

2.5 CINÉTICA QUÍMICA

La cinética¹⁴ química es el campo de la fisicoquímica que se ocupa en el estudio de la rapidez de la actividad química de un sistema y de los factores que la afectan. Desde el origen etimológico de este término, salta la idea de la acción e interacción molecular, atómica, iónica., etc., que tienen entre sí, para romper y formar nuevos enlaces para dar lugar a entidades químicas diferentes a las iniciales o inicial.

Los sistemas químicos son susceptibles a los cambios internos y externos. Por lo tanto, la rapidez con que se lleva a cabo una reacción química puede variar, acelerándola, llevarla a cabo con lentitud o deteniéndola alterando uno o varios de los factores siguientes:

2.5.1 Concentración. Es conveniente hablar sobre la naturaleza de los reactivos y la pureza de los mismos, ya que de estas características determinan si las colisiones son efectivas y si la cantidad de partículas (concentración) aumentarán la probabilidad de choque para tener una mayor rapidez de reacción. No obstante, no todas las reacciones químicas ocurren de la misma forma aún contar con la efectividad del choque, unas ocurren inmediatamente y otras tardan mucho tiempo en producirse, esto debido a que dependen de otros factores.

2.5.2 Temperatura. Al suministrar mayor cantidad de energía a un sistema es lógicamente concebible el aumento en el movimiento de las partículas lo que aumenta la probabilidad de que la colisión entre ellas sea más efectiva. En consecuencia, al aumentar la temperatura aumenta la rapidez de reacción y se ha observado experimentalmente que, en términos generales, que por cada 10 °C en el aumento en la temperatura la rapidez de reacción se duplica, acelerándola.

2.5.3 El tamaño de partícula o factor de división. Para el caso de los sistemas de reacción en fase sólida, el tamaño de las partículas es determinante en la rapidez de reacción, siendo esta mayor cuando más divididos estén los reactivos. Lo anterior se debe a que cuanto más pequeñas sean las partículas de reactivos, mayor será el área superficial de contacto, aumentando las frecuencias de choque. Por lo tanto, la reacción ocurre en menos tiempo en comparación a un área superficial menor (partículas sólidas muy grandes).

Agitación

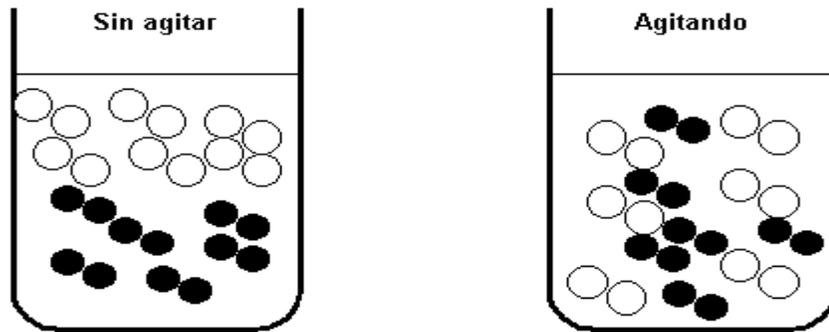


Figura 1. Agitación en el sistema

Como se observa en la Figura 1, la agitación es una variante del punto anterior. Lo que se logra agitando las sustancias reaccionantes, es mezclar íntimamente los reactivos aumentando la superficie de contacto entre ellos, aproximándose a un sistema homogéneo en una reacción con diferentes fases de sustancias químicas.

2.5.4 Presión. En los sistemas de reacción en fase gaseosa al disminuir el volumen (aumento de la presión), se favorece que las sustancias reaccionantes se aproximen con mayor probabilidad y aumenta la posibilidad de choque entre ellas, acelerando la reacción (ver Figura 2).

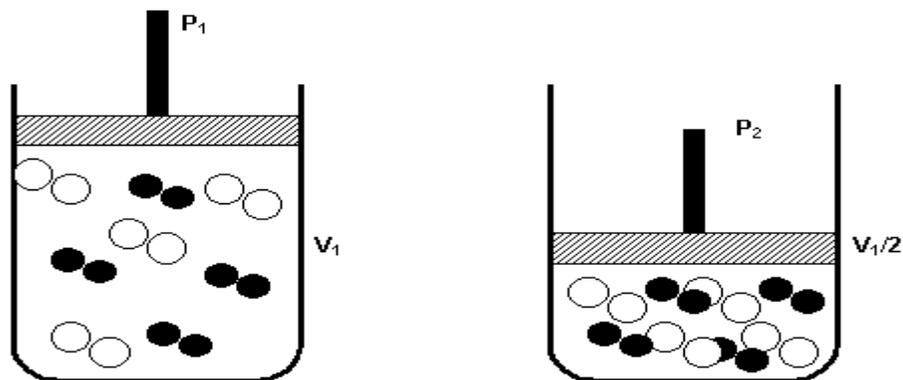


Figura 2. Efecto de la presión en la rapidez de reacción

2.5.5 Catalizador. Debido a que la rapidez de reacción no es la misma en cualquier sistema, aun contando con la efectividad del choque molecular o con la combinación de los otros factores mencionados, la reacción puede ocurrir lentamente. En esos casos es necesaria la intervención de otra sustancia que participe como “espectador” en la reacción pero que no se consume en ella. La función que tiene esta sustancia espectadora es utilizarse en pequeñas cantidades para ser la maquinaria procesadora entre los reactivos y productos y disminuir la energía de activación necesaria para acelerar la reacción: esta sustancia se le llama catalizador¹⁵. Así como existen sustancias que aceleran la reacción, también hay sustancias que la inhiben, por ejemplo, en las polimerizaciones cuando se requiere cierta cantidad de moléculas en un diseño de una cadena polimérica, se agrega un disparo de una sustancia que detenga la reacción.

2.6 REACCIONES CATALIZADAS

La existencia de una etapa elemental lenta y que limita la rapidez global de una reacción, hace necesario el tener o contar con un factor adicional que permita acelerar la reacción y llevarla a cabo en el menor tiempo posible, si éste es el propósito. La noción de una mayor movilidad atómica lleva a la sugerencia de que aumentando la temperatura podría aumentar la frecuencia de colisiones y obtener mayor cantidad de choques efectivos, lo cual coincide con la teoría cinética que se mencionó en el apartado anterior. En la práctica, aumentar la temperatura podría resultar contraproducente, debido a que se podría descomponer alguno de los reactivos y tener la desventaja de no obtener el producto deseado como en muchos casos de desviaciones de proceso. Se pueden obtener productos secundarios no deseados o utilizar grandes cantidades de energía que representan altos costos.

Para resolver el manejo de las reacciones químicas en muchos sentidos y ser más prácticos, resulta muy conveniente el uso de catalizadores, con lo cual se resuelven muchos problemas de operación.

Berzelius en el año 1835 ya se había dado cuenta que la adición de una sustancia inerte a la reacción provocaba que la reacción química pudiera ocurrir que de otra forma no ocurrirían, lo que sugiere que el catalizador ayudaba a realizar las reacciones químicas a temperaturas más bajas de lo normal. Posteriormente otro prominente científico (Ostwald) en 1902, por sus trabajos en cinética definió de una forma más clara el concepto de un catalizador, al que se refirió como cualquier sustancia que modifica la rapidez de reacción química sin ser consumida durante el proceso.

Sin embargo, a pesar de que el catalizador no se consume en el proceso de reacción, muchas veces sufre algún tipo de transformación, como efecto de las condiciones de reacción, pero independiente de la reacción principal.

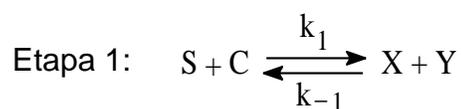
Generalmente existen tres tipos de catálisis, la homogénea (la misma fase en reactivos y catalizador), la heterogénea^{16 17} (los reactivos y el catalizador se encuentran en diferentes fases) y la enzimática que ocurre en las reacciones bioquímicas. Por ejemplo, en el cuerpo humano existen reacciones que no ocurrirían a la temperatura a la que se encuentra. Por ello el cuerpo humano cuenta con enzimas que son capaces de llevar a cabo procesos complejos de síntesis orgánica a bajas temperaturas.

La autocatálisis¹⁸ es un tipo de catálisis especial, debido a que uno o más de los productos formados, desde el primer instante de su generación empieza a formar parte de la actividad catalítica, por lo tanto en este tipo de procesos podemos encontrar reacciones de tipo paralelo y tendremos la competencia de la reacción catalizada, frente a la no catalizada, en el proceso de transformación se puede decir que es autosuficiente. Donde la rapidez de reacción resultará en la suma de ambas.

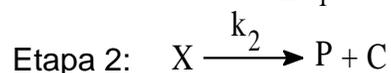
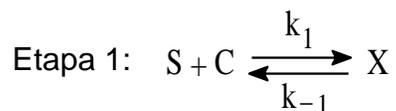
2.6.1 Mecanismo general de catálisis

Una de las propiedades importantes de un catalizador es conservar el equilibrio. Dicho de otra forma, el comportamiento termodinámico del sistema es el mismo con o sin catalizador en las mismas condiciones de reacción de presión, temperatura y composición. La función de un catalizador es permitir llevar a cabo una reacción por un atajo con más rapidez al equilibrio y en ambos sentidos (directo e inverso), en comparación a una reacción sin catalizar.

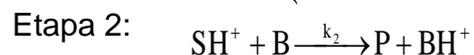
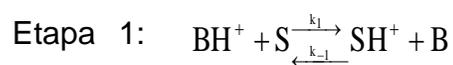
La existencia de innumerables reacciones químicas da lugar a una gran cantidad de mecanismos químicos. La siguiente expresión describe de un modo general los tipos de catálisis (en superficies, enzimas, ácidos y bases) que consisten en 2 etapas:



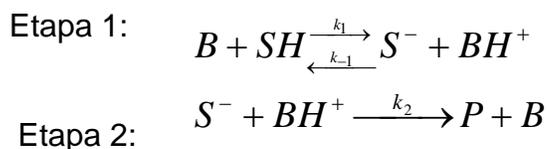
- En catálisis en superficies¹⁹, X sería un complejo de adsorción y no existirían ni Y ni D:



- En catálisis ácido-base²⁰, si C es un catalizador ácido (BH^+), la primera etapa sería la transferencia de un protón del catalizador al sustrato (S), por lo que Y (B) sería la base conjugada del ácido y X (SH^+) sería el sustrato protonado. En la segunda etapa, SH^+ transfiere un protón a la especie B (que puede ser una molécula de disolvente o de soluto) y que tiene carácter básico.



- Si C es un catalizador básico (B), Y sería el ácido conjugado de C (BH⁺), siendo X la molécula de sustrato sin protón (S⁻); en la segunda etapa esta especie captaría un protón de BH⁺ (de nuevo una molécula de disolvente o de soluto).



2.7 CATÁLISIS ÁCIDO-BASE

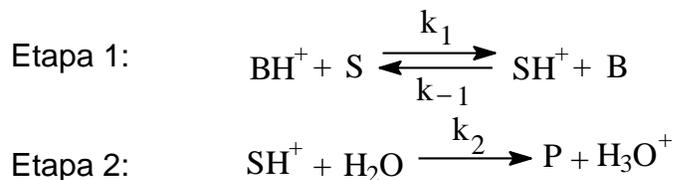
La conducta eléctrica de la mayor parte de los materiales químicos es intrínseca a la estructura atómica, Ostwald y Arrhenius descubrieron que una de las propiedades fundamentales de las sustancias era el responsable de catalizar ciertas reacciones químicas (la conductividad eléctrica) en forma independiente de la presencia del anión, con dependencia cuantitativa de la concentración del ácido (los protones H⁺). Por lo tanto, la actividad catalítica ácida depende únicamente de la concentración de los protones²¹.

Para el caso de la catálisis básica, se observó el mismo comportamiento en referencia a la catálisis ácida donde la rapidez de reacción dependía exclusivamente de la conductividad y no de la actividad del catión, por lo que la actividad catalítica, se debe a la presencia del ion hidroxilo (OH⁻).

A continuación se describen algunos casos de la catálisis ácido-base, donde se muestran todas las características de cada caso, para la catálisis específica referida únicamente cuando las especies H⁺ y OH⁻ son las que determinan la rapidez de reacción e intervienen en el mecanismo y general cuando intervienen otras sustancias.

Catálisis ácida

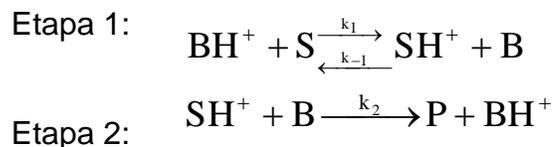
- a) Ocurre cuando se realiza la transferencia del protón (H^+) al disolvente, para el siguiente mecanismo:



Este tipo de mecanismos se le llama catálisis específica por H^+ , donde la rapidez de la reacción esta limitada por la segunda etapa ($k_2 \ll k_{-1}[B]$) y la reacción esta dominada por la condición de equilibrio de la etapa 1. Al catión SH^+ se le llama intermediario de Arrhenius.

Para el mismo mecanismo, en una catálisis general si se aplica la aproximación al estado estacionario, donde $k_2 \gg k_{-1}[B]$ y $k_2 \gg k_1[BH^+]$ la etapa lenta es la primera y al Intermediario se le llama Van't Hoff.

- b) Otro caso de catálisis ácida ocurre, cuando se realiza la transferencia del protón (H^+) al soluto, para el siguiente mecanismo:



Para una catálisis general, la etapa 1 se encuentra en el estado de equilibrio y la segunda etapa no representa un caso límite de rapidez para una especie ácida a pH constante, aún si $k_2 \ll k_{-1}[B]$. El intermediario se sigue llamando Arrhenius.

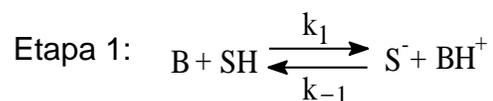
Para el caso contrario cuando $k_2 \gg k_{-1}[B]$, si se aplica la aproximación al estado estacionario, se tiene el intermediario de Van't Hoff y como en el caso anterior no hay rapidez límite si $[BH^+]$ aumenta a una pH constante.

Catálisis básica

Para la catálisis básica²², se presentan las mismas condiciones, que se expusieron anteriormente para la catálisis ácida.

c) Caso cuando se lleva a cabo la transferencia del protón H⁻ al disolvente.

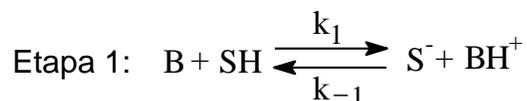
Para el siguiente mecanismo:



La catálisis se da específicamente por el ión hidroxilo²³ (OH⁻), donde la etapa 2 ($k_2 \ll k_{-1}[BH^+]$) es la que limita la rapidez de reacción. Por lo tanto, la primera etapa se encuentra en equilibrio y el intermediario es también de Arrhenius. Cuando se aplica al mismo mecanismo la aproximación del estado estacionario, tenemos el caso de catálisis general, donde: $k_2 \gg k_{-1}[BH^+]$ y $k_2 \gg k_1[B]$. La etapa 2 es la determinante en la rapidez de reacción y se tiene el intermediario es de Van't Hoff.

d) Cuando se lleva a cabo la transferencia del protón H⁺ a un soluto.

Tenemos el siguiente mecanismo:



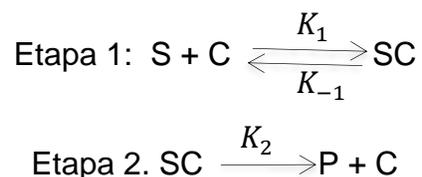
Cuando $k_2 \ll k_{-1}$ se tiene catálisis general sin rapidez límite en las etapas y se tiene el intermediario de Arrhenius. Cuando se aplica la aproximación al estado estacionario donde $k_2 \gg k_{-1}$, también se tiene catálisis general sin rapidez límite en alguna de las etapas y se tiene el intermediario de Van't Hoff.

2.8 CATÁLISIS HOMÓGENEA

Como se mencionó anteriormente, la catálisis homogénea^{24 25} es aquella donde las sustancias químicas y el catalizador se encuentran en la misma fase (líquida , sólida o gaseosa). En este tipo de catálisis, al haber menos restricciones físicas en el mecanismo de reacción, el dominio del proceso químico resulta ser mucho más manejable. Cuando los catalizadores organometálicos²⁶ son solubles en sistemas con la misma fase a los reactivos entran en este tipo de catálisis. Este tipo de catalizadores han influido de forma decisiva en el desarrollo industrial a gran escala en las décadas recientes, obteniendo altos rendimientos y altas purzas.

No se debe de perder de vista que la catálisis homogénea puede ser afectada por fenómenos de solvatación, impurezas y trazas de otras sustancias ajenas a la reacción.

Partiendo de la catálisis general, para la catálisis homogénea tenemos la siguiente expresión:



Donde tenemos al sustrato S y el catalizador C en la primera etapa, para formar el intermediario SC. En la segunda etapa, durante la transición obtenemos los productos P y se regenera el catalizador C.

2.9 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Etimológicamente, como su nombre lo indica, las reacciones heterogéneas²⁷ son los procesos químicos que se llevan a cabo en diferentes fases entre las especies químicas reaccionantes con el catalizador empleado.

El catalizador empleado está íntimamente relacionado de su habilidad con las propiedades físico-químicas²⁸ superficiales del sólido y el soporte donde se dispersa. Generalmente los catalizadores heterogéneos son metales, ya sea que se encuentren en su forma óxido (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO , entre otros)²⁹, los cuales requieren altas temperaturas de reacción o en sus formas elementales (Fe, Co, Ni, Pt, etc). Como los procesos de reacción, en éste tipo de catálisis se llevan a cabo en la superficie³⁰ del catalizador, es muy conveniente que el tamaño de partícula sea muy pequeño y dividido finamente sobre un soporte (puede ser inerte o participar en la catálisis). Entre los soportes más comunes se tienen el gel de sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) que impide la sinterización, carbono (en forma de carbón activo) y tierra de diatomeas (cristales de sílice). A los catalizadores heterogéneos se les puede prolongar su tiempo de vida añadiendo otras partículas promotoras (K, Ca, Al, Si, Mg, etc.) que sirven como complemento de la actividad catalítica. Una de las desventajas que tienen este tipo de catalizadores es la gran afinidad para envenenarse con impurezas presentes en los reactivos y que resulta en altos costos para su regeneración.

2.10 MECANISMOS DE REACCIONES HETEROGÉNEAS

De forma general la catálisis heterogénea^{31 32} en una fase fluida que tiene lugar sobre una superficie catalítica comprende cinco etapas elementales en la rapidez de reacción, que influyen directamente en la rapidez global, que es cualitativamente diferente a lo que ocurre en la catálisis homogénea.

Las cinco etapas elementales consecutivas en la catálisis heterogénea son las siguientes:

- a) Difusión de reactivos a la superficie
- b) Adsorción de los reactivos
- c) Reacción en la superficie
- d) Desorción de los productos
- e) Difusión de productos hacia la fase fluida

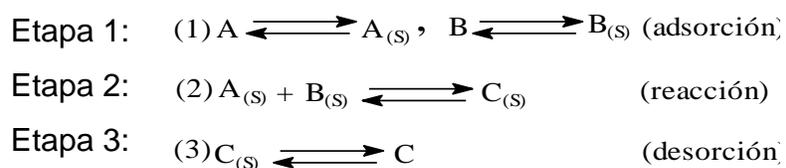
El que haya adsorción^{33 34} significa que todos los fenómenos catalíticos y de reacción se llevan a cabo en el área superficial y no en el interior del sólido, dada la habilidad del sólido a fijar moléculas, átomos y iones que circulan en su periferia.

Realizar todo el análisis químico y matemático de todas las etapas elementales puede resultar altamente complejo. Por lo general, se recurre a aproximaciones para poder calcular la cinética de las reacciones heterogéneas.

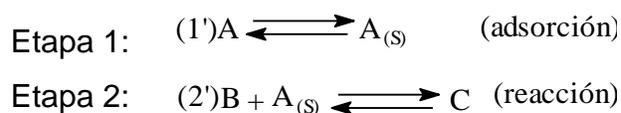
Las etapas a) y e) en generalmente siempre se consideran las etapas más rápidas debido a que la difusión de los reactantes suele ser acelerada en congruencia con la generación y liberación de los productos hacia la fase fluida y el resto de las etapas como las más lentas.

Langmuir asumió que la etapa c) es el paso lento del proceso de la reacción en la superficie. Esta condición se considera como un caso límite dentro de la catálisis heterogénea. Se considera como caso de aproximación un proceso de tres etapas, para el caso del siguiente ejemplo: $A + B \rightleftharpoons C$.

El mecanismo sería el siguiente:



Otro caso límite sencillo de catálisis heterogénea es el **mecanismo de Eley-Rideal** en el que la etapa limitante es la reacción de un adsorbato con una molécula libre que incide sobre la superficie. En este caso el mecanismo es el siguiente:



Donde la etapa 1 está limitada por una reacción lenta debido a una baja energía de adsorción. Sí la energía de adsorción es muy grande los reactivos se quedarán inmovilizados en los sitios activos y tendrán poca tendencia a reaccionar.

Una de las propiedades sobresalientes de los metales en el ámbito de la catálisis es su enorme capacidad para realizar reacciones de quimisorción³⁵ del oxígeno y del hidrógeno y disociarlos homolíticamente. Es por esta propiedad que los metales son muy efectivos en las reacciones redox e hidrogenación (metales del grupo VIII)-deshidrogenación, donde los óxidos metálicos semiconductores resaltan por su baja afinidad para envenenarse y formar enlaces metal-hidrógeno en bajas energías de reacción.

Se ha encontrado una mayor efectividad de reacción al combinar los soportes catalíticos donde esté disperso algún metal, que la actividad catalítica del soporte por sí sola. En este caso encontramos al Níquel³⁶ disperso en sílice-alúmina, sistema efectivo para hidrogenar el hexeno para formar hexanos. El comportamiento de los catalizadores de paladio no soportados son inestables y los catalizadores son muy poco efectivos a altas presiones y temperaturas.

En caso contrario a los catalizadores de rutenio^{37 38}, que son altamente activos y selectivos para hidrogenar aminas aromáticas (en especial compuestos de bencil-oxígeno) y promover una buena reducción en compuestos de doble y triple enlace (Behr et al., y Barkdoll et al.), por contener sustancias alcalinas en este tipo de catalizadores y en condiciones mucho más suaves respecto a catalizadores de níquel y cobalto, la eficiencia del catalizador depende de su naturaleza química y el grado de compatibilidad con los reactivos. Su composición puede ser altamente compleja dentro de su fórmula química.

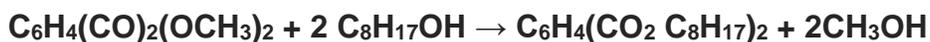
Sus componentes químicos consisten en la fase activa (actividad catalítica), el soporte (co-catalizador y estabilizador mecánico) y el promotor (mejora catalítica).

Las principales características de un catalizador lo definen como bueno o malo en su aplicación, dependiendo del rendimiento que se obtenga en las reacciones y la más baja cantidad de merma. Los catalizadores heterogéneos tienen tres principales características que los identifican: la actividad (producto obtenido por gramo de catalizador), selectividad (orientador preferente) y estabilidad (conservar el metal en su estado óptimo).

2. 11 TEREFTALATO DE DIOCTILO (DOTP)

El tereftalato de dioctilo (DOTP), (ver Tabla 1), que también se le conoce como: 1,4 - benceno ácido dicarboxílico, éster di- 2 - etilhexilo; Di- (2 - etilhexil) tereftalato (DEHT) y tereftalato de bis(2-etil-hexilo). Es un plastificante de uso general que se considera más seguro que los plastificantes orto-ftalatos debido a su excelente perfil toxicológico. La hidrogenación de este compuesto reduce aún más su poder toxicológico. Los proyectos científicos han demostrado que los plastificantes aromáticos han contribuido a generar problemas³⁹ de salud, afectado al medio ambiente y se ha encontrado su presencia en animales acuáticos y terrestres. En contraste, el DOTP⁴⁰ ha demostrado tener excelentes propiedades mecánicas a la hora de su aplicación en polímeros quebradizos con el PCV.

Una ruta para su síntesis consiste en la transesterificación de tereftalato de dimetilo con 2-etilhexanol de acuerdo a la siguiente reacción:



Un segundo método de fabricación es una esterificación directa del ácido tereftálico con 2-etilhexanol:

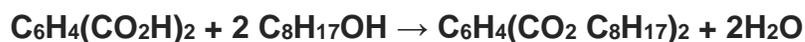


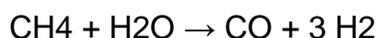
Table 1. Propiedades Físicoquímicas del DOTP.

Formula química	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
Aspecto	Líquido transparente descolorido
Peso molecular (g/mol)	390.56
Pureza (%)	99.95
Densidad (20°C) g/cm ³	0.981-0.986
Grado de acidez (KOHmg/g)	0.015
Contenido en agua (peso)	0.1
Punto de inflamación (°C)	210
Punto de ebullición (°C)	400

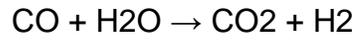
2.11 HIDRÓGENO

La aplicación industrial del hidrógeno⁴¹ es muy diversa. Es el elemento más abundante en el universo. Se usa en todas las gamas industriales, abarcando desde la aeroespacial, hasta como en situaciones de creatividad para inflar globos y dirigibles. Es un gas incoloro, inodoro y muy reactivo presente en el 75 % de la materia normal. En el presente trabajo juega un rol importante en la modificación del DOTP para convertirlo es una estructura más estable y menos dañina en sus aplicaciones y al medio ambiente cuando la molécula finalmente migre a otro medio.

Actualmente el proceso más utilizado para su extracción se realiza a partir de hidrocarburos, mediante el reformado catalítico entre 700-1100 °C, a partir de la siguiente reacción:



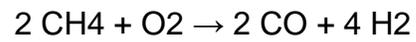
Si solo se desea el hidrógeno, se hace reaccionar el monóxido de carbono se hace reaccionar con vapor de agua con un catalizador de óxido metálico mediante la siguiente reacción, donde el dióxido de carbono es una fuente industrial.



Otras opciones para producir hidrógeno a partir de metano son la pirólisis, que resulta en la formación de carbono sólido:



O la oxidación parcial, la cual se aplica también a combustibles como el carbón:



CAPÍTULO III

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

En este apartado se concentra todo el trabajo experimental que se llevó a cabo, lo que representa unas de las partes más importantes del desarrollo del proyecto, en el cual se estableció el método de investigación que permitió alcanzar a los objetivos planteados.

Los resultados que se obtuvieron se explican detalladamente y se presenta un análisis de las variables que involucran los fenómenos de la reacción.

Bajo esta misma línea de investigación se ha venido desarrollando el proceso de hidrogenación, aplicando mejoras, implementando su desarrollo y buscando nuevas ideas y alternativas para llevar a cabo la síntesis.

Cabe resaltar que en el presente trabajo se empleó un nuevo equipo piloto de mayor volumen (Reactor Parr), para seguir realizando avances esenciales, lo que representa una de las mayores aportaciones y mejoras en el presente proyecto, además de garantizar una mayor seguridad y prevención de accidentes en el área de trabajo por tener un mejor control del proceso.

Se obtuvo una visión más amplia del fenómeno al considerar una escala mayor a la del laboratorio, aunque en principio los criterios de diseño son en general muy similares a los trabajos anteriores respecto al sistema de reacción.

Una de las medidas de seguridad más importantes que se llevó a cabo, fue inertizar estrictamente el sistema de reacción con nitrógeno, para evitar reacciones secundarias por la presencia de humedad y evitar la reacción del hidrógeno con oxígeno que pueda dar lugar o promover una posible explosión (con estas medidas se logró trabajar bajo condiciones más seguras).

Otra medida importante fue, establecer la guía de operación del sistema de alimentación de hidrógeno y la metodología empleada para realizar las reacciones de hidrogenación del tereftalato de dioctilo (DOTP).

Comparado, con los trabajos previos, el procedimiento es similar salvo algunas modificaciones realizadas en el transcurso del desarrollo de la investigación.

Todo el sistema empleado en los trabajos anteriores es muy semejante al sistema que se utilizó en el presente trabajo, con la diferencia de que el equipo empleado es un reactor piloto mejor equipado, de mayor volumen y con un eficiente controlador de temperatura, que minimiza oscilaciones y ayuda a que la reacción sea más estable termodinámicamente. En el Apéndice B (Operación del reactor Parr), se detallan las características del sistema de reacción.

Así como, el sistema de operación y el método para llevar a cabo la reacción de hidrogenación del DOTP están basados en trabajos previos de investigación, también se han venido estudiando las variables de reacción, se han establecido las condiciones necesarias para llevar a cabo la hidrogenación del anillo aromático del compuesto de DOTP y en algunos casos se ha podido demostrar que existen ciertas condiciones experimentales en donde es posible obtener un compuesto hidrogenado con un cien por ciento de conversión, sin la generación de subproductos en la reacción.

Se evaluaron las condiciones de reacción determinadas en los trabajos previos de investigación, en los cuales se observó el comportamiento de las variables de reacción, buscando minimizar los riesgos que representaba el uso del hidrógeno como reactivo y a partir de las condiciones más adecuadas determinar la cinética de la reacción de hidrogenación del anillo aromático del plastificante de DOTP.

Uno de los criterios más importantes a considerar, para poder llevar a cabo la cinética de hidrogenación, fue evaluar las variables de la reacción, a partir de las condiciones más adecuadas que se determinaron en los trabajos anteriores.

Se realizaron una serie de experimentos sobre la hidrogenación del tereftalato de dioctilo (DOTP), bajo las mismas condiciones de reacción, con cuatro catalizadores diferentes.

Los catalizadores empleados fueron los siguientes: Ru/Al₂O₃, Ru/C, Pd/Al₂O₃ y Pd/C.

Los criterios que se tomaron en cuenta para poder realizar el estudio de la cinética de la reacción fueron: la actividad catalítica, selectividad, conversión, generación de subproductos y el tiempo de reacción de cada uno de los catalizadores empleados. Los experimentos se realizaron a 220 °C y a 200 °C de temperatura.

3.1 CONDICIONES DE REACCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS PRELIMINARES DEL DOTP

En la Tabla 2 se resumen las condiciones de reacción de todos los experimentos realizados, para determinar la cinética de la hidrogenación del plastificante aromático.

Si se realiza alguna modificación en las condiciones de reacción, para observar el comportamiento de alguna otra variable diferente, se aclarará en su momento, para evitar confusiones.

Cabe mencionar que las temperaturas a las que se llevaron a cabo los experimentos fueron de 120 hasta 220 °C y la cantidad de catalizador se varió de 8.0 a 32 g. Para garantizar un régimen cinético se utilizaron catalizadores heterogéneos sólidos porosos que tienen la capacidad de fijar gases como el hidrógeno.

Estas dos variables son las únicas que se modificaron para realizar el cálculo de la cinética de la reacción, mientras que las demás, por lo regular, se mantuvieron constantes.

Tabla 2. Condiciones de reacción de los experimentos preliminares

DOTP (g)	1155
H ₂ (bar)	50
N ₂ (bar)	0.5
Temperatura de reacción (°C)	220
Tiempo de reacción (min)	120
Catalizador (g)	8.0
Agitación (RPM)	198

3.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LOS CUATRO CATALIZADORES EN LA HIDROGENACIÓN DEL DOTP

En la Figura 3, se puede observar el comportamiento de la presión de cada experimento realizado a 220 °C. Se puede observar que en el experimento donde se empleó el catalizador de Ru/Al₂O₃, se obtuvo la presión más baja y alcanzó el estado de régimen permanente al final de la reacción, lo que indica que hay mayor consumo de hidrógeno en toda la reacción.

Realizando los cálculos con las indicaciones de la memoria del APÉNDICE A, el cual se utilizó para todos los experimentos realizados y el análisis respectivo con el método del APÉNDICE C y una observación del experimento realizado con el catalizador de Ru/Al₂O₃. Se concluyó que el experimento se puede realizar en menor tiempo al estimado, alcanzando los resultados reportados en la Figura 3 con un tiempo de reacción 30 minutos menor en comparación con los demás catalizadores. Estas evidencias se pueden interpretar como una alta actividad del catalizador comparado con los demás, debido a la rapidez con que se lleva a cabo la reacción y en un tiempo menor al establecido. También se puede apreciar la expansión térmica del hidrógeno (donde alcanza 90 bar a 220°C de la Figura 3 del perfil de presiones P-R), este comportamiento se puede observar modelando el reactor con la ecuación de Peng-Robinson (P-R) para gases reales y realizando los respectivos cálculos con el método del APÉNDICE A.

Donde se puede observar que alcanza una mayor presión que la obtenida en los experimentos con los catalizadores empleados.

Este comportamiento de la presión del hidrógeno no se llevó a cabo experimentalmente, se trazó teóricamente como referencia de lo que podría ocurrir si el hidrógeno no se consume en la reacción. Observando la Figura 3, podemos afirmar que el modelo P-R describe de forma correcta el comportamiento del sistema con y sin reacción.

Existe una diferencia de casi 55 bar de presión (modelo de P-R para el hidrógeno) y 10 bar de diferencia en comparación con el experimento realizado con Ru/Al₂O₃ cuando los 5 experimentos alcanzan el régimen permanente observados de la Figura 3.

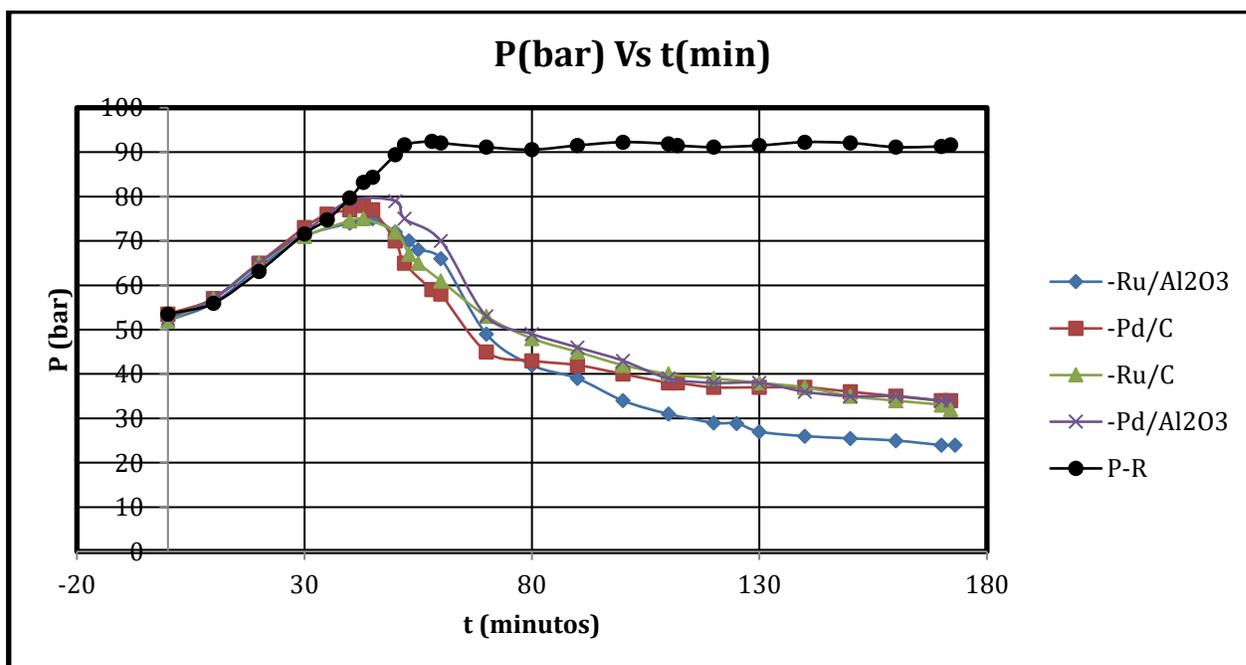


Figura 3. Comportamiento de la presión, de los cuatro experimentos realizados, bajo las mismas condiciones de reacción, en comparación con la expansión térmica del hidrógeno (sin reacción química).

En la Figura 4, se presentan los resultados de conversión, generación de subproductos y cantidad residual de DOTP obtenidos de los cuatro experimentos. Se puede observar que el catalizador de Ru/Al₂O₃, es el que proporciona los mejores resultados al realizar una comparación entre los cuatro catalizadores empleados. Se obtuvo la mejor conversión, con un resultado del 92.30 %, el menor porcentaje de subproductos y la más baja cantidad de residuo de DOTP al final de la reacción. Conviene destacar que la conversión reportada es la suma de los isómeros obtenidos del producto hidrogenado de DOTP, que es el trans y cis del 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo. El porcentaje de los subproductos reportados también son una suma de varios derivados de DOTP que produce cada catalizador, que más adelante, en el apartado de análisis del APÉNDICE E, se caracterizarán, identificarán y se proporcionarán sus estructuras y nombres.

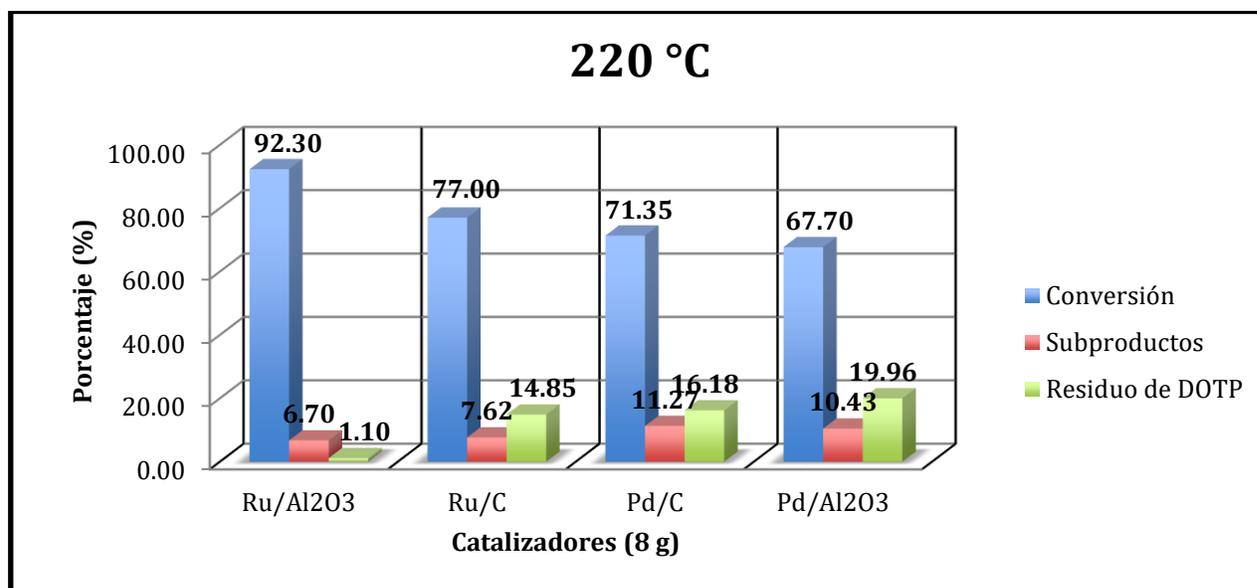


Figura 4. Resultados obtenidos de conversión, subproductos y el residuo de DOTP para cada reacción de los cuatro catalizadores empleados a las mismas condiciones de reacción.

En general, las conversiones obtenidas para cada catalizador son excelentes debido a la alta actividad de cada uno de ellos. No obstante, la selectividad en cada una de ellas es diferente, demostrándose que el catalizador de Ru/Al₂O₃ es el más selectivo, ya que se producen únicamente dos subproductos principales en la reacción.

Este hecho se puede verificar en la Figura 5 al observar los cromatogramas obtenidos de cada catalizador. Sin embargo, el catalizador de Rutenio soportado en carbón activado (Ru/C), es el que genera más subproductos en comparación con el soportado en alúmina quien tiene más poder de hidrogenación y resulta ser más selectivo al poseer menor tamaño de partícula y la mayor área superficial de contacto. El hecho resalta de que tratándose con el mismo metal se produzcan una cantidad de ocho subproductos de DOTP para el soporte en carbón activado, de donde se puede elegir fácilmente la diferencia de emplear uno y otro catalizador con su respectivo soporte para los fines que se convengan.

Se observa en el cromatograma para los catalizadores de Paladio (Pd), con sus respectivos soportes, que solo producen cuatro subproductos cada uno, aunque evidentemente arrojan diferentes resultados en cuanto a la conversión y actividad.

Cabe destacar que el producto hidrogenado de DOTP, (1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo), como ya se mencionó anteriormente, se obtiene como una mezcla de isómeros trans y cis, que representan siempre los picos y áreas más grandes de los cromatogramas de la Figura 5, con un tiempo de retención de 8.356 y 8.540 minutos, respectivamente.

En consecuencia, los picos más pequeños pertenecen a los subproductos generados por cada catalizador y el residuo de DOTP que queda sin reaccionar. Los picos pequeños antes de los tiempos de retención de los isómeros son los subproductos y después de éstos, el último pico más pequeño de izquierda a derecha es el residuo de DOTP.

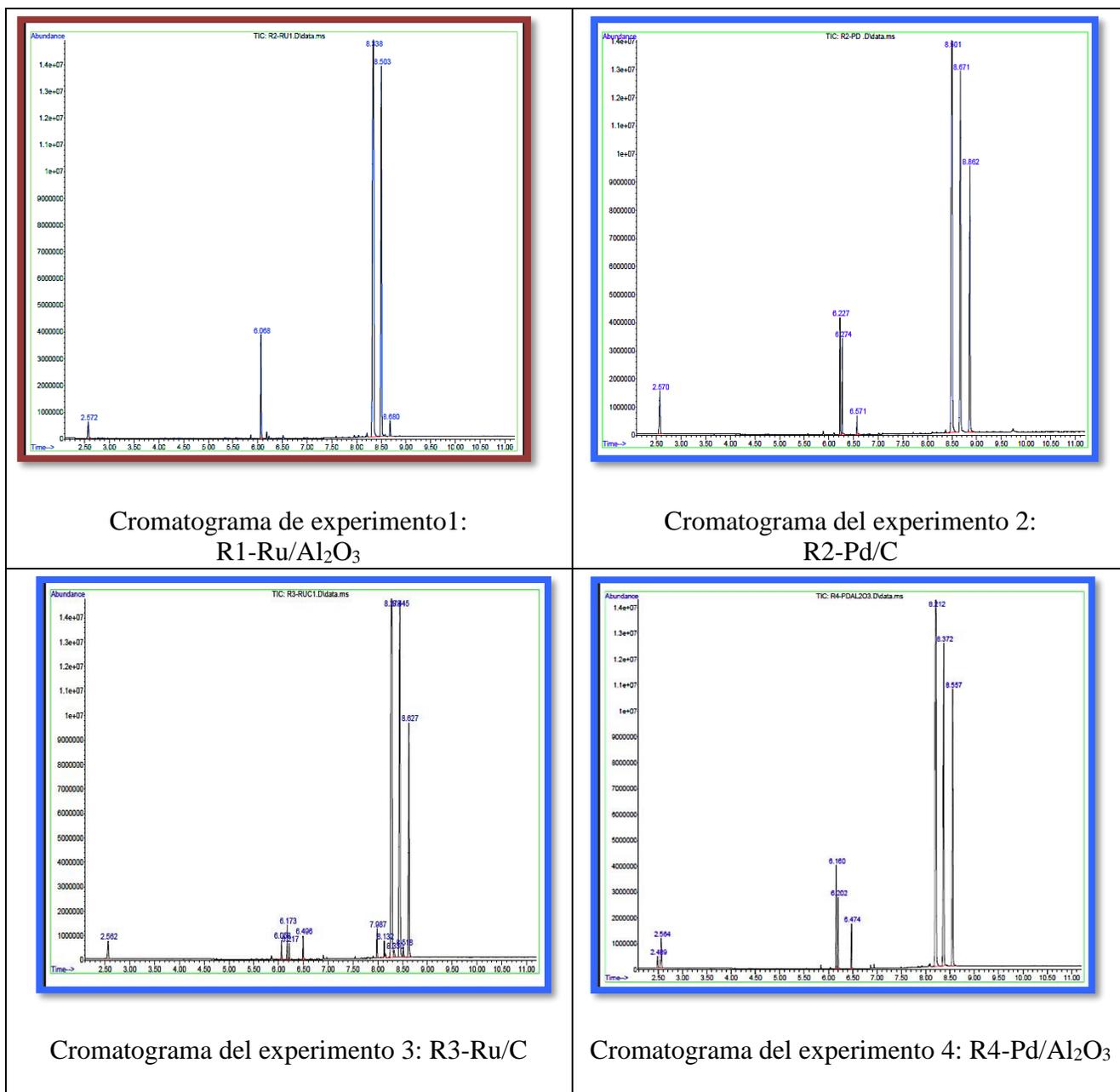


Figura 5. Cromatogramas de los cuatro experimentos realizados por cada catalizador, Se observan los picos de los subproductos, los isómeros trans y cis y el residuo de DOTP sin reaccionar.

En la Tabla 3 se resume toda la información mostrada en los gráficos y tablas anteriores. Se reportan los tiempos de retención de los subproductos, los isómeros trans y cis y el residuo de DOTP al final de cada reacción, así como el resultado del análisis del cromatógrafo de gases.

Los subproductos que se muestran en la Tabla 3 son los más abundantes que se producen en las reacciones, los cuales están ligados directamente con las características físico-químicas de los soportes y que éstos son los responsables de la producción de reacciones paralelas, como se observan los resultados de Ru con distinto soporte, el soporte con carbón activado produce 8 subproductos Vs el soporte con alúmina que únicamente produce 2 subproductos. En comparación con los catalizadores de Pd con los mismos soportes que los de Ru, producen ambos catalizadores cuatro subproductos en diferentes proporciones.

Tabla 3. Resultados obtenidos de los experimentos con las mismas condiciones de reacción, con los cuatro catalizadores a 220 °C

T (220 °C)		Subproductos								Producto (Trans, Cis)			Reactivo
Exp.	Cat.	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	<i>Total</i>			DOTP
		tr (min)								tr (min)			tr (min.)
		2.562	6.058	6.173	6.217	6.496	7.987	8.132	8.518	8.356	8.540		8.789
		% masa								% masa			
1	Ru/Al₂O₃	1.490	5.212							58.234	34.007	92.30	1.104
2	Pd/C	3.086		4.246	3.234	0.706				43.069	29.479	71.349	16.182
3	Ru/C	1.331	0.805	1.220	0.679	1.063	1.362	0.598	0.561	46.990	30.026	77.006	14.852
4	Pd/Al₂O₃	1.564		4.253	2.798	1.816				43.889	23.827	67.703	19.956

Nota: Los números 1*, 2*, 3*, 4*, 5*, 6*, 7* y 8* son los subproductos que se exponen en el Apéndice E.

3.3 RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DE TEMPERATURA EN LA REACCIÓN

A partir de los datos de la Tabla 2, a continuación, se van a presentar otra serie de experimentos donde únicamente se modificó la temperatura (a 200 °C), los cuales servirán para realizar la cinética de la reacción y comparar los resultados con los obtenidos a 220 °C. En la Figura 6 se muestra el comportamiento de la presión de los experimentos realizados a 200 °C. Nuevamente el experimento realizado con el catalizador de Ru/Al₂O₃ presenta la presión más baja, mientras que los demás ya habían alcanzado el régimen permanente 20 minutos antes de finalizar la reacción. El catalizador de Ru/Al₂O₃ alcanzó la presión más baja en el tiempo de reacción estimado (1.5 horas) a diferencia del experimento realizado a 220 °C que alcanzó los mismos resultados en menor tiempo. Se observa un comportamiento mucho más lento y gradual en la disminución de la presión a 200 °C en comparación con el de 220 °C.

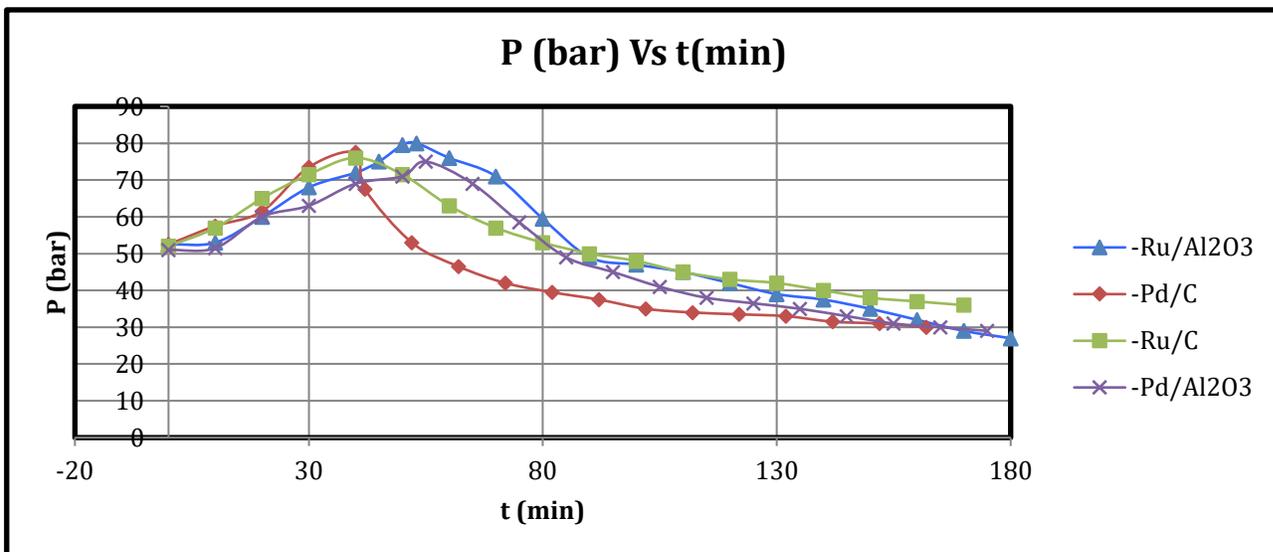


Figura 6. Comportamiento de la presión a 200 °C, con los cuatro catalizadores empleados.

Como se puede observar la Figura 7, al disminuir la temperatura disminuye la conversión de los catalizadores, excepto el experimento realizado con el de Ru/Al₂O₃ del cual se ha alcanzado un valor límite en la conversión (92.30 %) para ambas temperaturas (220 °C y 200 °C), este hecho se puede explicar por la alta actividad, que no se vio afectada por el cambio de temperatura. Se puede afirmar que se ha desfavorecido notablemente la reacción y la formación de subproductos disminuyó alrededor del 2% de los cuatro catalizadores con este cambio en la temperatura.

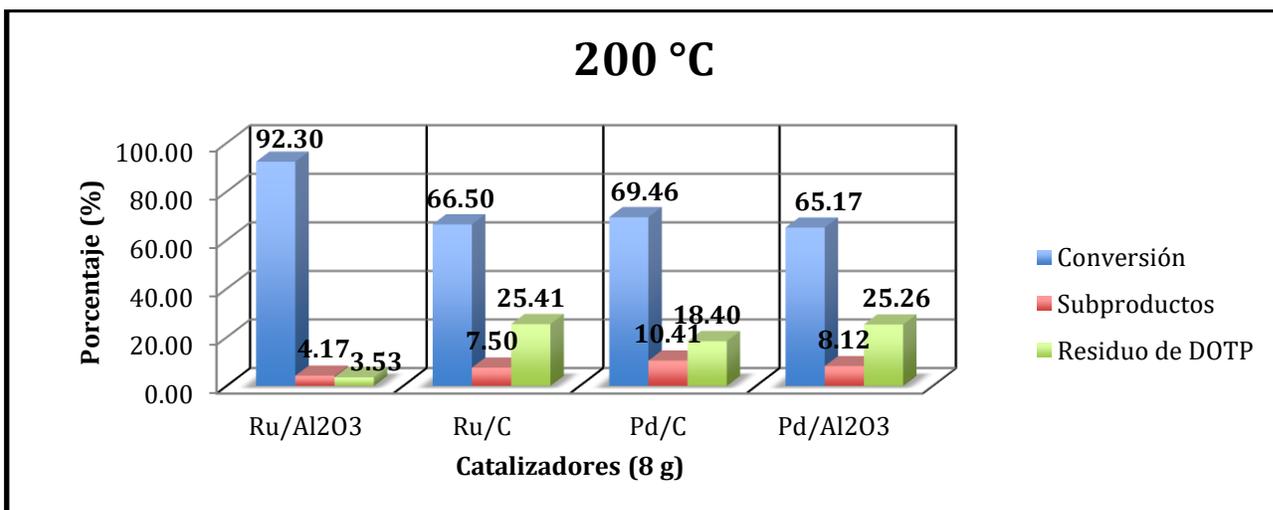


Figura 7. Disminución en la temperatura de reacción.

También se puede notar que el efecto en la disminución de la temperatura ha contribuido a aumentar considerablemente el residuo de DOTP en la reacción, manteniéndose en menor porcentaje con el catalizador de Ru en alúmina en comparación con los experimentos realizados a 220 °C. Esto se demuestra en el análisis de la cromatografía de masas mostrado en la Figura 8.

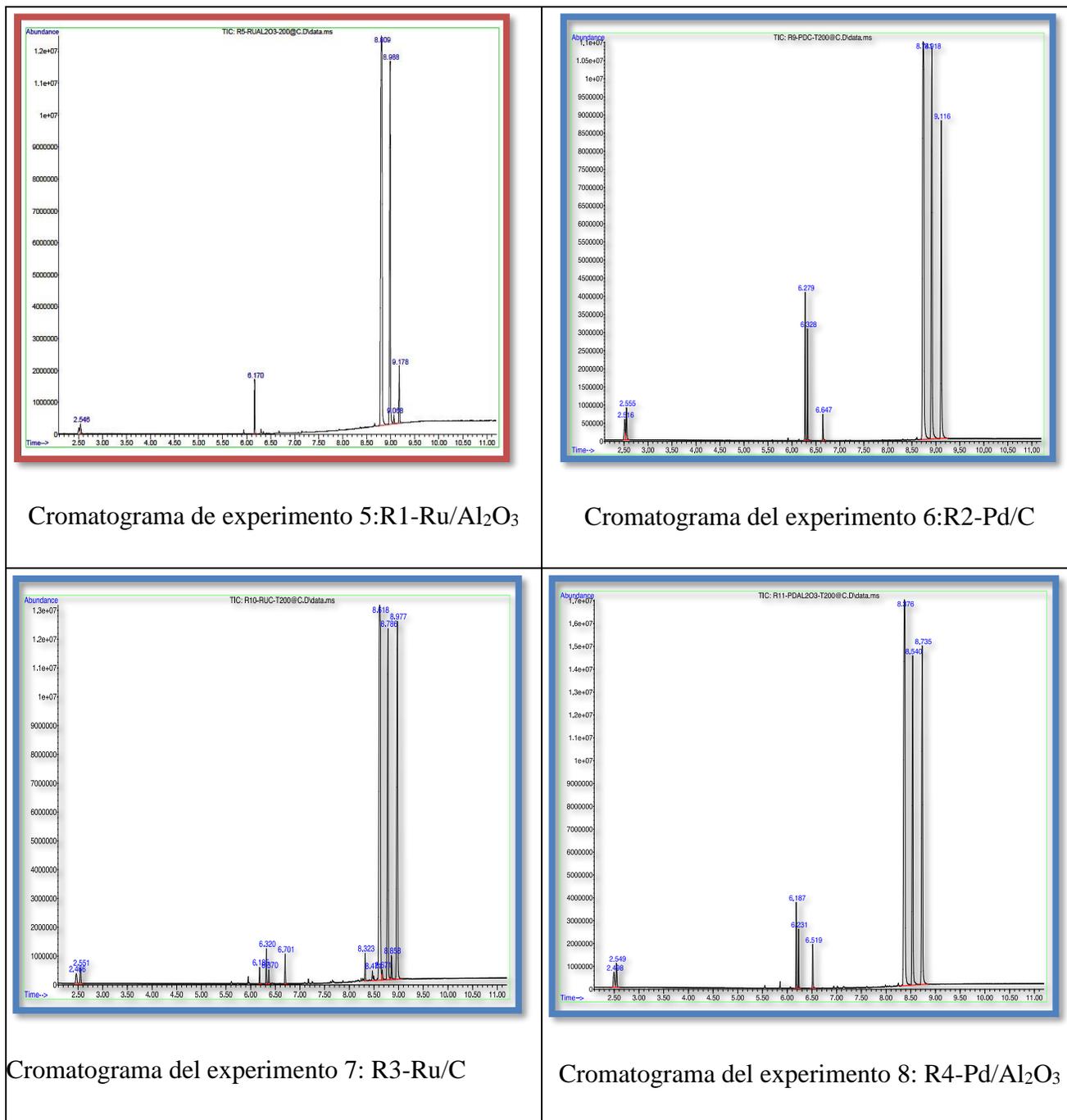


Figura 8. Experimentos realizados a 200 °C.

En la Tabla 4 se resume lo que ha ocurrido con el cambio de temperatura de los gráficos y figuras anteriores de la presente sección.

Tabla 4. Resultados obtenidos con las mismas condiciones de reacción, con diferente catalizador para la hidrogenación de DOTP a 200 °C de temperatura.

T(200°)		Subproductos								Producto (Trans, Cis)			Reactivo
Exp.	Cat.	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	<i>Total</i>			DOTP
		tr (min)								tr (min)			tr (min)
		2.562	6.058	6.173	6.217	6.496	7.987	8.132	8.518	8.357	8.540		8.789
		% masa								<i>% masa</i>			
5	Ru/Al ₂ O ₃	0.770	2.801						0.599	60.186	32.112	92.30	3.530
6	Pd/C	1.516		4.533	3.457	0.901				42.956	26.508	69.464	18.399
7	Ru/C	1.686	0.515	1.107	0.469	0.918	0.937	0.663	1.203	42.528	23.976	66.504	25.405
8	Pd/Al ₂ O ₃	1.450		3.040	1.916	1.717				43.001	22.165	65.166	25.262

3.4 ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DEL DOTP CON EL CATALIZADOR DE RUTENIO SOPORTADO EN ALÚMINA

Los experimentos realizados a 220 y 200 °C (Tabla 2) sirvieron de base para evaluar las condiciones más adecuadas de reacción y determinar la cinética de la reacción para cada caso. Se realizó otra serie de experimentos, siguiendo con el mismo procedimiento experimental, para determinar las constantes cinéticas. El diseño experimental utilizado consistió en variar una condición de reacción a la vez. Los resultados se muestran en la Tabla 5, donde para una cantidad fija de catalizador y una reacción de orden 1 las unidades de la constante cinética (k) tiene unidades de s⁻¹. Para poder determinar la energía de activación (E_a) que requiere cada catalizador y el factor de frecuencia (A) se transformó la ecuación exponencial de Arrhenius en su forma logarítmica (lineal), como se muestra en la Figura 9. Se puede observar que a medida que disminuye la temperatura también disminuye la constante de rapidez (k). Por otro lado, se observa en la Tabla 6 que la energía de activación (E_a) se mantiene relativamente constante con las diferentes cantidades de catalizador y el factor de frecuencia (A) aumenta a medida que aumenta la cantidad de catalizador.

Tabla 5. Determinación de las constantes cinéticas.

Exp.	Cat (g)	T (°C)	T (K)	1/T	k(s ⁻¹)	Ln k
1	8	220	493.15	0.00203	0.0006666667	-7.3132
8	8	210	483.15	0.00207	0.0005583333	-7.4906
5	8	200	473.15	0.00211	0.0003883333	-7.8536
7	8	190	463.15	0.00216	0.0002866667	-8.1572
31	16	185	458.15	0.00218	0.0010633333	-6.8463
32	16	180	453.15	0.00221	0.0008433333	-7.0781
33	16	175	448.15	0.00223	0.0007733333	-7.1648
14	16	170	443.15	0.00226	0.0006366667	-7.3593
38	24	160	433.15	0.00231	0.0008731000	-7.0435
16	24	150	423.15	0.00236	0.0006500000	-7.3385
27	24	140	413.15	0.00242	0.0004333333	-7.7440
17	24	130	403.15	0.00248	0.0002833333	-8.1689
26	32	135	408.15	0.00245	0.0007066667	-7.2550
18	32	130	403.15	0.00248	0.0006516667	-7.3360
25	32	125	398.15	0.00251	0.0004816667	-7.6383
19	32	120	393.15	0.00254	0.0003966667	-7.8324

En la Figura 9 se muestran las constantes cinéticas a diferentes temperaturas con diferentes cantidades de catalizador de Ru/Al_2O_3 . A partir de ellas, se obtuvieron la Energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia (A) de la ecuación de Arrhenius.

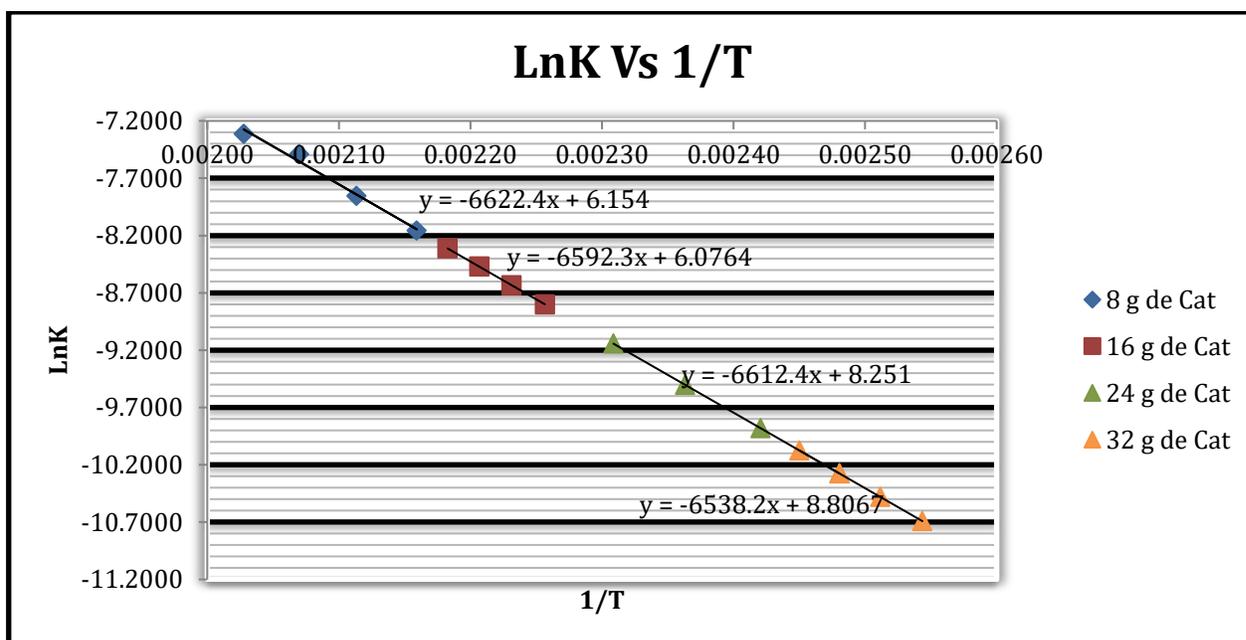


Figura 9. Comportamiento del $\ln k$ Vs $1/T$, con las diferentes cantidades de catalizador.

Tabla 6. Ecuaciones cinéticas para las diferentes cantidades de catalizador, con la ecuación de Arrhenius en su forma logarítmica.

Ecuaciones cinéticas	Cantidad de catalizador
$\ln(k_1) = -\frac{13100.21(\text{cal/mol})}{RT} + \ln(9.05 \text{ s}^{-1})$	1 g
$\ln(k_2) = -\frac{13160.08 (\text{cal/mol})}{RT} + \ln(470.60 \text{ s}^{-1})$	8 g
$\ln(k_3) = -\frac{13108.21(\text{cal/mol})}{RT} + \ln(1858.45 \text{ s}^{-1})$	16 g
$\ln(k_4) = -\frac{13139.81(\text{cal/mol})}{RT} + \ln(3831.45 \text{ s}^{-1})$	24 g
$\ln(k_5) = -\frac{12992.76(\text{cal/mol})}{RT} + \ln(6678.84 \text{ s}^{-1})$	32 g

En la Tabla 6 se muestra que, para cualquier cantidad de catalizador empleado, el orden de magnitud de la Energía de Activación tiende a un valor constante, esta tendencia se puede observar desde la Figura 9, donde la pendiente se muestra de forma constante. Por otro lado, podemos observar que el factor de frecuencia (A), aumenta a medida que aumenta la cantidad de catalizador. Para los valores de Energía de Activación (Ea) y el factor de frecuencia (A) de 1 g de catalizador, estos valores se obtuvieron realizando una extrapolación, faltaría llevar a cabo el experimento para verificarlos. Realizando un promedio de las ecuaciones y el catalizador de la Tabla 6 se tiene una ecuación general:

$$\ln(k) = -\frac{13100.21(\text{cal/mol})}{RT} + \ln(2569.69 \text{ S}^{-1})$$

Recordemos que la rapidez de reacción es igual a la constante de rapidez por las concentraciones, en este caso el orden de reacción fue determinado respecto al plastificante DOTP con una orden de 1 (ver Figura 14) y podemos obtener la rapidez a cualquier temperatura con la ecuación anterior en su forma equivalente:

$$-r_{DOTP} = 2569.69 \text{ s}^{-1} \exp\left(-\frac{13100.21(\text{cal/mol})}{RT}\right) C_{DOTP}$$

3.5 ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DEL DOTP CON LOS CATALIZADORES: RUTENIO/ CARBÓN ACTIVADO, PALADIO/CARBÓN ACTIVADO, PALADIO/ALÚMINA

En la Tabla 7 se muestran los valores de las constantes de rapidez de los catalizadores restantes. Se observa el mismo comportamiento que en la Tabla 5 con el catalizador de Ru. Cabe mencionar que la serie de experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones que la Tabla 2 para cada catalizador y solo se modificó la temperatura.

Tabla 7. Determinación de las constantes de rapidez de los 3 catalizadores

Cinética de la reacción con el catalizador de Rutenio en carbón activado (Ru/C)						
Exp.	Cat (g)	T °C	T (K)	1/T	k (s ⁻¹)	Ln k
3	8	220	493.15	0.00203	0.000367	-7.9111
10	8	210	483.15	0.00207	0.000290	-8.1456
45	8	200	473.15	0.00211	0.000218	-8.4295
47	8	190	463.15	0.00216	0.000141	-8.8620
Cinética de la reacción con el catalizador de Paladio en carbón activado (Pd/C)						
2	8	220	493.15	0.00203	0.000412	-7.3419
44	8	210	483.15	0.00207	0.000447	-7.7137
9	8	200	473.15	0.00211	0.000338	-7.9915
43	8	190	463.15	0.00216	0.000392	-8.3891
Cinética de la reacción con el catalizador de Paladio en alúmina (Pd/Al₂O₃)						
4	8	220	493.15	0.00203	0.000345	-7.1297
48	8	210	483.15	0.00207	0.000570	-7.4699
11	8	200	473.15	0.00211	0.000388	-7.8536
49	8	190	463.15	0.00216	0.000248	-8.3007

En la Tabla 8 se reportan, la energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia (A) para cada catalizador. Se puede observar que son valores diferentes con la misma cantidad de catalizador y mayores en comparación con los determinados para el catalizador de Rutenio soportado en alúmina reportados en la Tabla 6. Donde la energía de activación se mantiene prácticamente constante y solo varía el factor de frecuencia respecto a la cantidad de catalizador.

Tabla 8. Ecuaciones cinéticas de los tres catalizadores restantes

Ecuaciones cinéticas	Cantidad de catalizador
Con Rutenio/Carbón activado (Ru/C): $\ln(k6) = -\frac{14271.33(\text{cal/mol})}{RT} + \ln(6678.84 \text{ S}^{-1})$	8 g
Con Paladio/Carbón activado (Pd/C): $\ln(k7) = -\frac{15521.08(\text{cal/mol})}{RT} + \ln(4840.15 \text{ S}^{-1})$	8 g
Con Paladio/Alúmina $\ln(k8) = -\frac{17703.034(\text{cal/mol})}{RT} + \ln(57125.16 \text{ S}^{-1})$	8 g

En la Figura 10 se tiene un comparativo del comportamiento del Lnk Vs 1/T de los cuatro catalizadores, únicamente con una cantidad de 8 gramos. En general, a medida que disminuye la temperatura disminuye la rapidez de reacción.

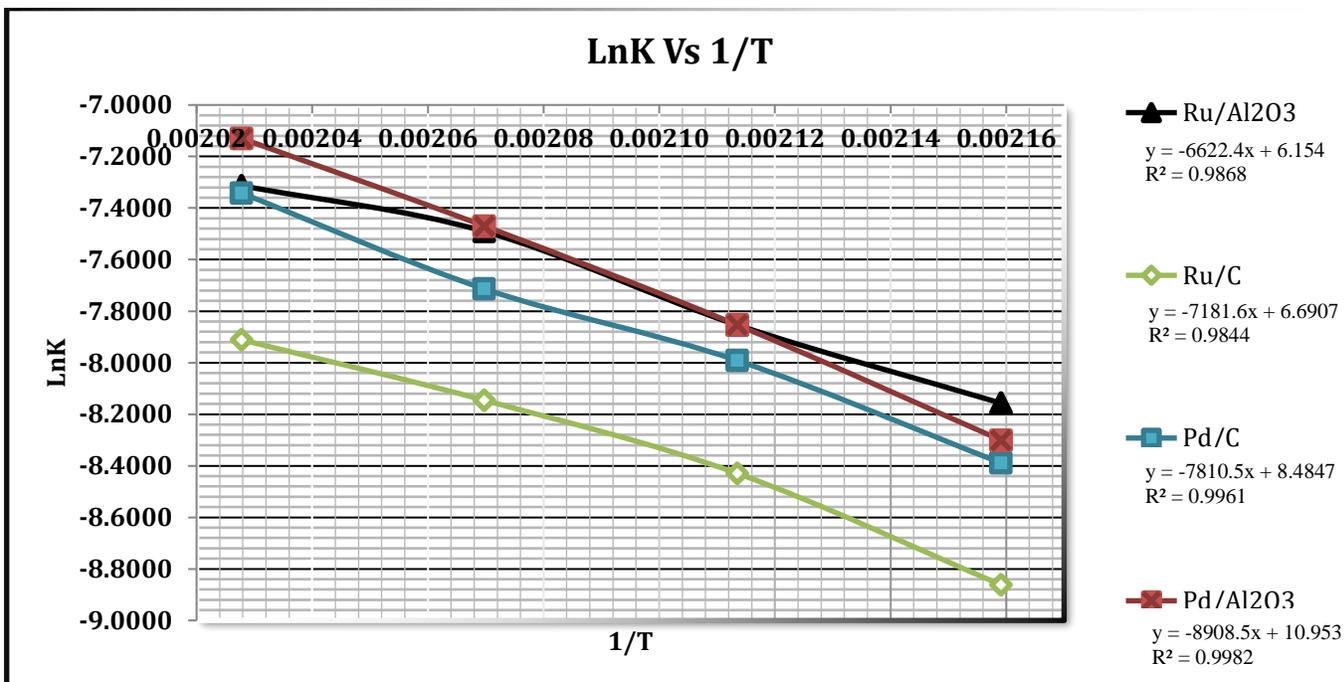


Figura 10. Comportamiento del Lnk Vs 1/T con los cuatro catalizadores empleados, bajo las mismas condiciones de reacción que la Tabla 2.

3.6 ORDEN DE REACCIÓN EN LA HIDROGENACIÓN DEL DOTP CON LOS CUATRO CATALIZADORES EMPLEADOS

Para determinar, el orden de reacción de todos los experimentos realizados, se empleó el método integral. Se procedió a encontrar la expresión de rapidez respecto a los reactivos que mejor describiera el comportamiento obtenido, probando con una orden de 0, 1 y 2 (ver APÉNDICE F). El orden de reacción se realizó a partir del compuesto de DOTP, debido a que este compuesto es el reactivo que podía limitar la reacción.

Con los datos experimentales obtenidos se procedió a graficar concentración contra tiempo y se determinó que el orden de reacción de todos los experimentos realizados para todos los catalizadores es de 1.

Es conveniente mencionar que las constantes cinéticas dependen de la temperatura, por lo tanto, se tomaron aquellos datos de presión y temperatura hasta llegar a la temperatura de reacción (temperatura deseada), donde se mantuvo constante el indicador de temperatura del reactor Parr, hasta detener la reacción. Descartando la parte de calentamiento y enfriamiento en el proceso, donde se consideran que no existe reacción en aquellas etapas o se tienen conversiones mínimas.

En la Figura 11 se muestran las pruebas representativas. Se puede observar que los mejores ajustes de la regresión lineal para obtener el orden de reacción se acercan al valor de 1, resaltando el valor del catalizador de Rutenio soportado en alúmina, que es el mejor valor de ajuste. Cabe mencionar que, para los cuatro catalizadores empleados a diferentes concentraciones y diferentes temperaturas, los cálculos muestran que el orden de reacción es el mismo para todos los experimentados realizados en el presente trabajo y su valor es la unidad.

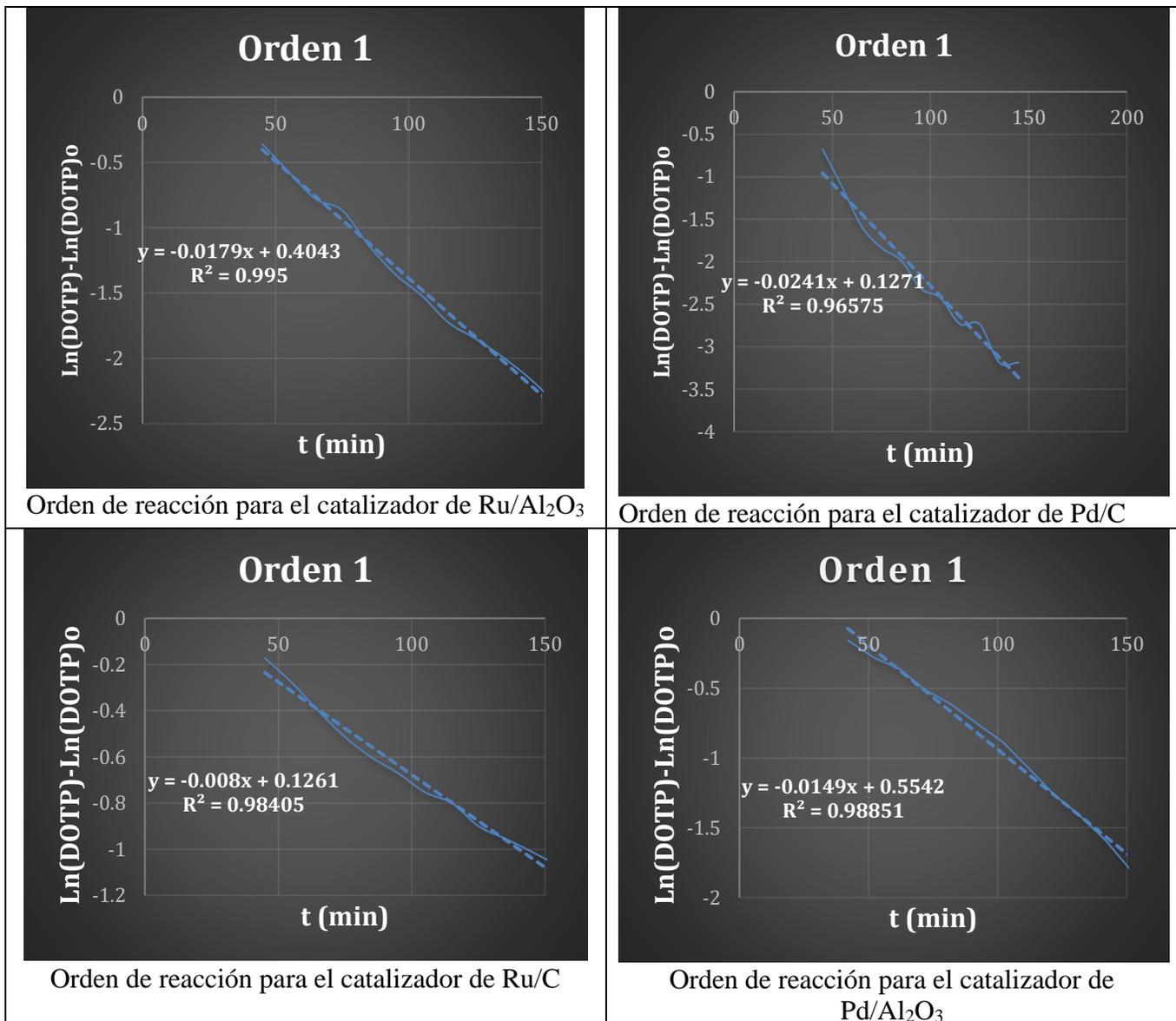


Figura 11. Determinación del orden de reacción para los cuatro catalizadores empleados.

3.7 ANÁLISIS DE OTRAS VARIABLES EN LA HIDROGENACIÓN DEL DOTP

Cambio en la agitación

Realizando un análisis del experimento 19 de la Tabla 5, (únicamente tiene modificado la cantidad de catalizador y la temperatura, que son originales condiciones de la Tabla 2) se sabe que hay una gran cantidad de catalizador.

De todas las variables susceptibles de modificación, se eligió la agitación, porque de esta forma se propició la transferencia de masa y se realizaron los experimentos 20 a 350 RPM y el 30 a 272 RPM (ver Tabla 9).

Tabla 9. Resultados obtenidos, con diferente RPM (revoluciones por minuto).

Cat: Ru/Al ₂ O ₃			Subproductos			Producto (Trans, Cis)			Reactivo
Exp.	T (°C)	RPM	1*	2*	8*			DOTP	
			min	Min	Min	min	Min	min	
			% masa						
19	120	195	-----	-----	-----	66.530	29.347	95.877	4.124
30	120	272	-----	-----	-----	67.270	30.142	97.612	2.588
20	120	350	-----	-----	-----	69	31	100	0

Los resultados que se observan en la Tabla 9, son bastante lógicos ya que, si la agitación se aumenta, la difusión del hidrógeno sobre la mezcla de Catalizador-DOTP se ve favorecida. Por lo tanto, la transferencia de masa entre el hidrógeno y la mezcla se vio enormemente influenciada por la agitación. En la Figura 12 se puede observar que el experimento realizado a 350 RPM alcanza el régimen permanente en tan solo 120 minutos en comparación con los demás. Y la presión máxima obtenida es de alrededor de 62 bar.

En teoría, con las condiciones del experimento 20 se logra una conversión total del 100 % del DOTP, lo cual también se puede observar en la figura 13.

Esta diferencia en la agitación también se puede observar en la Figura 12, donde el experimento 19 que se realizó con una agitación de 195 RPM, fue más lenta que en aquella realizada a 350 RPM (experimento 20).

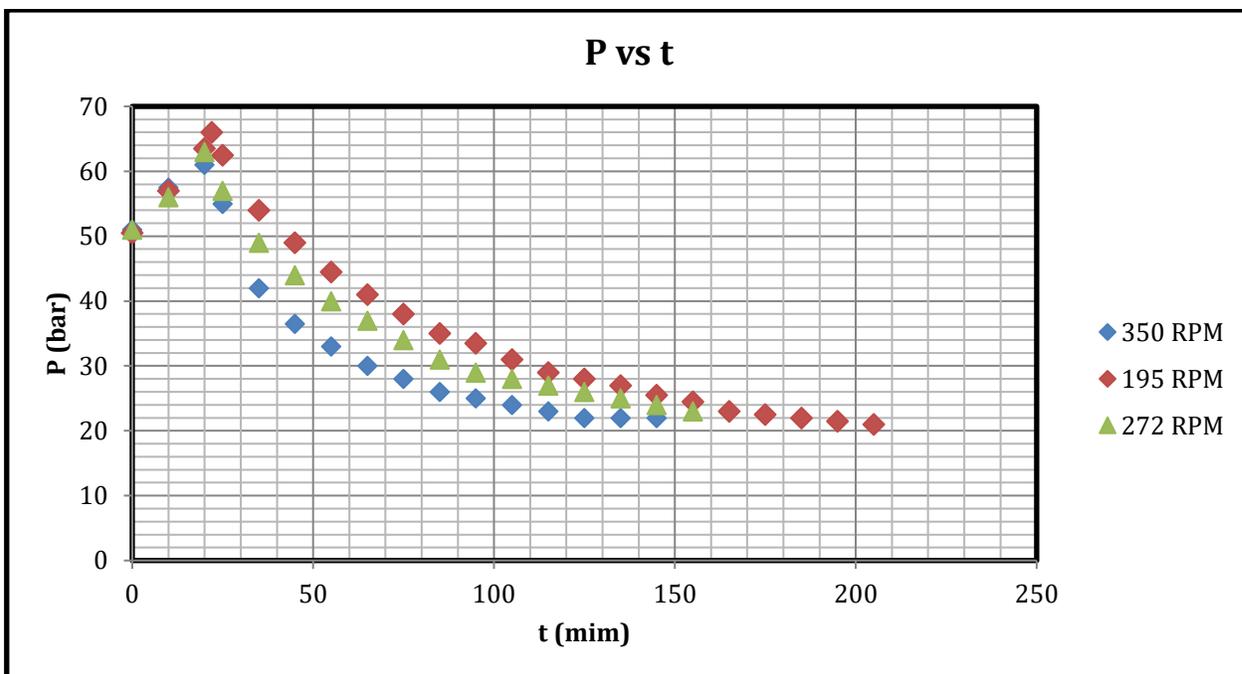


Figura 12. Comportamiento de la presión, con el cambio de las revoluciones por minuto (RPM).

En la Figura 14 se muestra el comportamiento de la presión de los experimentos realizados con el catalizador de Ru/Al₂O₃. Se puede observar que las presiones máxima y mínima disminuyen al disminuir la temperatura y aumentar la agitación.

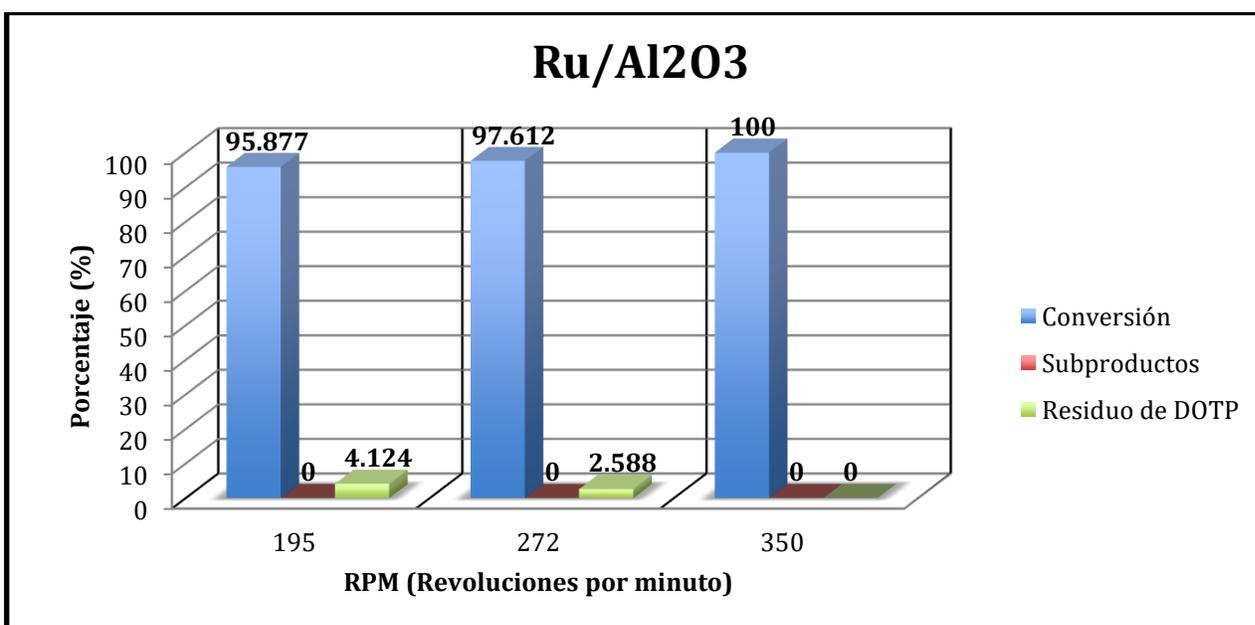


Figura 13. Resultados obtenidos con el aumento en la agitación del experimento 19.

Secado de catalizador

Después de observar los resultados de los últimos experimentos de la Tabla 7, se decidió realizar dos experimentos adicionales con las condiciones de los experimentos 2 y 3, eliminando las sustancias presentes en la mezcla producto-catalizador después de realizar la reacción, con la intención de mejorar la conversión y analizar su efecto en la generación de subproductos. Para ello, primero se realizó una filtración al vacío para separar el producto del catalizador y se dejaron secando en el horno durante 24 horas a 100 °C los catalizadores de Pd/C y Ru/C, cuidando que la cantidad de catalizador no cambiara. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Resultados obtenidos de los experimentos con las mismas condiciones de reacción, secando el catalizador: para la hidrogenación de DOTP a 220 °C de temperatura.

T (220 °C)													
	Subproductos								Producto			Reactivo DOTP	Exp
	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	Total				
Cat.	2.562 min	6.058 min	6.173 min	6.217 min	6.496 min	7.987 Min	8.132 Min	8.518 min	8.356 Min	8.540 min		8.789 min	
	% masa								% masa				
Pd/C	3.086		4.246	3.234	0.706				43.069	29.479	71.349	16.182	SECO 2
Pd/C	2.998		4.395	3.503	0.905				42.897	30.564	73.541	17.546	SECO 37
Ru/C	1.331	0.805	1.220	0.679	1.063	1.362	0.598	0.561	46.990	30.026	77.006	14.852	HUMEDO 3
Ru/C	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	38.715	26.326	64.041	34.956	HUMEDO 38

Se puede concluir a partir de los resultados de la Tabla 10 que el secado del catalizador no es un factor significativo en la generación de subproductos y en la conversión de DOTP, ya que los resultados reportados en la tabla 13, son prácticamente iguales para el catalizador de Pd/C. Mientras para el catalizador de Ru/C se obtuvieron resultados diferentes, al calentar este catalizador se obtuvo una disminución en la actividad y con una aparente eliminación en la producción de subproductos.

Disminución en la presión

Se realizaron un par de experimentos (ver Tabla 11), el número 21 a 150 °C y el número 28 a 160 °C, ambos a 350 de agitación y con una presión de 40 bares, los

cuales se compararon con el experimento 16 que se realizado a 150 °C con 24 g de catalizador y 50 bar en condiciones normales de reacción (ver Tabla 5).

Tabla 11. Resultados obtenidos con las mismas condiciones de reacción, con el mismo catalizador de Ru/Al_2O_3 para la hidrogenación de DOTP, a diferente temperatura a 40 bar.

Cat: Ru/Al_2O_3			Subproductos			Producto (Trans, Cis)			Reactivo
			1*	2*	8*	Total			DOTP
			2.534	6.058	8.516	8.354	8.538		8.789
			min	min	min	Min	Min		Min
Exp.	T (°C)	Cat (g)	% masa						
16	150	24	0.763	0.864	-----	64.728	33.330	98.058	-----
21	150	32	-----	2.130	-----	60.179	31.449	91.628	6.242
28	160	32	2.771	-----	-----	63.807	31.241	95.048	2.180

Con los experimentos 21 y 28 se demostró, que la presión es la variable más sensible del sistema. A pesar de todos los factores que se modificaron para contrarrestar el efecto en la disminución de presión de 50 bar a solo 40 bar, la conversión de DOTP hidrogenado disminuyó considerablemente (ver Tabla 11), sin embargo, se puede decir que se obtuvo un buen resultado.

Dos alimentaciones de Hidrógeno

Con el fin de reducir la peligrosidad de la reacción se planearon experimentos en donde se llevaron a cabo dos alimentaciones de Hidrógeno con una presión de 20 bares (experimento 34 y 35), los resultados obtenidos se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Resultados obtenidos con dos alimentaciones de hidrogeno (20 bares).

Cat: Ru/Al_2O_3			Subproductos			Producto (Trans y Cis)			Reactivo
			1*	2*	8*	<i>Total</i>			DOTP
			2.534	6.068	8.516	8.358	8.540		8.789
			min	Min	Min	Min	Min		Min
Exp.	T (°C)	Cat (g)	% masa						
34	150	32	1.023	1.456	-----	63.888	33.899	97.987	-----
35	130	32	0.564	0.674	-----	62.175	32.578	95.853	2.456
36	100	32						100	-----

Se puede observar en la Tabla 12 que la alimentación llevada a cabo con dos etapas de compresión es totalmente viable ya que se obtuvieron conversiones mayores al 95 % empleando el mismo catalizador. No obstante, el tiempo de reacción total fue de 2.5 horas en comparación con el experimento 36 (modificación del experimento 20 realizado a 100 °C) que es de sólo de 1.5 horas.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones una vez terminada la investigación, además de realizar algunas sugerencias para trabajos posteriores relacionados a la hidrogenación del tereftalato de dioctilo (DOTP). Las conclusiones a la presente investigación son las siguientes.

- Se lograron determinar las constantes cinéticas (k) de forma exitosa, de todas las reacciones realizadas a diferentes temperaturas y diferentes cantidades para los cuatro catalizadores utilizados.
- Se determinó un orden de reacción de 1 respecto al DOTP, para los cuatro catalizadores empleados, tanto para Ru/Al₂O₃, Ru/C, Pd/C y Pd/Al₂O₃, en las diferentes condiciones de reacción.
- Se logró determinar la energía de activación y la constante de Arrhenius a diferentes cantidades de catalizador (Ru/Al₂O₃).
- Se lograron identificar los subproductos generados de cada catalizador empleado.
- Los catalizadores de Ru, soportados en carbón activado y alúmina proporcionan las mejores conversiones, el soporte en alúmina es el mejor catalizador, con él se obtuvo una conversión del 100 %, con una generación de subproductos igual a cero y se utilizó en 30 ocasiones.
- Los catalizadores de Pd con los mismos soportes resultaron poco activos y selectivos, los resultados obtenidos fueron conversiones menores a los de Ru.

Las siguientes condiciones de reacción, son las que permitieron obtener un 100 % de conversión: **100%_{DOTP} = 100%_{DOTP} (1155 ml de DOTP, 20 bar de H₂, 0.5 bar de N₂, 100 °C, 350 RPM, 32 g de Ru/Al₂O₂, 1.5 h)**

BIBLIOGRAFÍA

- a. César León Felipe Ramírez Barajas. "Determinación de las condiciones de reacción de la hidrogenación del tereftalato de dioctilo (DOTP), UNAM, 2010.
- b. Uriel José Romero Cetina. "Estudio de la reacción de hidrogenación del tereftalato de dioctilo (DOTP), empleando diferentes catalizadores", UNAM, 2012.
1. Brieger G, Nestrück T.J. *Catalytic Transfer Hydrogenation.*; 1974.
2. Chaloner P, Esteruelas M, Joó F, Oro L. Hidrogenación homogénea. Published online 2013.
3. Wang D, Astruc D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Publicaciones ACS.* 2015;115(13):6621-6686. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00203
4. Gómez Labrador A. Simulación de Reacciones químicas catalizadas sobre superficies homogéneas y fractales. Published online 2005.
5. López I, Uy LB-R de <https://www.fing.edu.uy>, 2009 U. Introducción al diseño de reactores. *academia.edu.*
6. Scott Fogler H. *Elementos de Ingeniería de Las Reacciones Químicas Cuarta Edición.*; 2008.
7. Levenspiel O. Ingeniería de las reacciones químicas. Published online 2010.
8. María J, Alcorta L. *Un Estudio Teórico de Las Reacciones Elementales: C + FH-CF + H y O + FH-OF + H.*; 1986.
9. Kreulen DJW, ter Horst DTJ. On the determination of the number of intermediate stages through which a chemical reaction passes. *Recl des Trav Chim des Pays-Bas.* 1940;59(12):1165-1179. doi:10.1002/recl.19400591204
10. Breslow R. Mecanismos de reacciones orgánicas. Published online 1967.
11. Rice OK. Conditions for a steady state in chemical kinetics. *J Phys Chem.* 1961;64(12):1851-1857. doi:10.1021/j100841a011
12. Laidler KJ, Glasstone S. Rate, order and molecularity in chemical kinetics. *J*

- Chem Educ.* Published online 1948:383-387. doi:10.1021/ed025p383
13. Laidler KJ. The development of the arrhenius equation. *J Chem Educ.* 1984;61(6):494-498. doi:10.1021/ed061p494
 14. Smith J. Ingeniería de la cinética química. Published online 1976.
 15. Twigg M. Manual de catalizador. Published online 2018.
https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=XM-CDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=catalyst&ots=uKZFX5B2XW&sig=0jmLL0REwqWtDHN_xe7Zy-ixL1U
 16. Langmuir I. Parte II.— “ Reacciones heterogéneas ”. Reacciones químicas en superficies. *Trans la Soc Faraday.* Published online 1922.
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1922/tf/tf9221700607>
 17. Bircumshaw L, Reviews AR-Q, Society C, 1952 undefined. Transport control in heterogeneous reactions. *pubs.rsc.org.*
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1952/qr/qr9520600157>
 18. Reviews GK-CS, 1978 undefined. Autocatalysis. *pubs.rsc.org.*
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1978/cs/cs9780700297>
 19. Greeley J, Nørskov JK, Mavrikakis M. ELECTRONIC STRUCTURE AND CATALYSIS ON METAL SURFACES. *Annu Rev Phys Chem.* 2002;53:319-367. doi:10.1146/annurev.physchem.53.100301.131630
 20. Jencks WP. Enforced General Acid-Base Catalysis of Complex Reactions and its Limitations. *Acc Chem Res.* 1976;9(12):425-432. doi:10.1021/ar50108a001
 21. Eigen M. Proton Transfer, Acid-Base Catalysis, and Enzymatic Hydrolysis. Part I: ELEMENTARY PROCESSES. *Angew Chemie Int Ed English.* 1964;3(1):1-19. doi:10.1002/anie.196400011
 22. Denmark SE, Beutner GL. Lewis base catalysis in organic synthesis. *Angew Chemie - Int Ed.* 2008;47(9):1560-1638. doi:10.1002/anie.200604943
 23. Jencks WP. General acid-base catalysis of complex reactions in water. *Chem Rev.* 1972;72(6):705-718. doi:10.1021/cr60280a004
 24. Bhaduri S, Mukesh D. *Homogeneous Catalysis Mechanisms and Industrial Applications.* wiley; 2014. doi:10.1002/9781118872369

25. Cornils B, Catalysis WH-J of, 2003 undefined. Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view. *Elsevier*.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951702001288>
26. Blaser H-U, Indolese A, Schnyder A. *Applied Homogeneous Catalysis by Organometallic Complexes*. Vol 78.; 2000.
<https://www.jstor.org/stable/24104040>
27. Hutchings GJ. Heterogeneous catalysts-discovery and design. *pubs.rsc.org*.
 Published online 2008. doi:10.1039/b812300b
28. Campanati M, Fornasari G, Vaccari A. *Fundamentals in the Preparation of Heterogeneous Catalysts*. Vol 77.; 2003. doi:10.1016/S0920-5861(02)00375-9
29. Rase H. Manual de catalizadores comerciales : catalizadores heterogéneos. Published online 2000.
<https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=PgUC2nH-h64C&oi=fnd&pg=PP9&dq=heterogeneous+catalysts&ots=cs-msBS2Pf&sig=8VDGcB3vKxF4RCdu4sa43dOE-zo>
30. Gao F, chemistry DG-A review of physical, 2012 undefined. Model catalysts: simulating the complexities of heterogeneous catalysts. *annualreviews.org*.
<https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-physchem-032511-143722>
31. Suarez L. Introducción a la catálisis heterogénea. Published online 2002.
<https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=3a3xkR9JdbgC&oi=fnd&pg=PA35&dq=mecanismos+de+catalisis+heterogeneas&ots=O4g3kS51kP&sig=joVU5tq5kgnZtll75VXNaBpkaMA>
32. Alonso F. Catálisis heterogénea. Published online 1996.
 Accesse<https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=a1mmmYRT8fUC&oi=fnd&pg=PA3&dq=mecanismos+de+catalisis+heterogeneas&ots=4dABiZEK4T&sig=U8OM74gr5sqygflcQCVbVfk4rrY>
33. Arias J, Paternina E, Nova DB-Q, 2009 undefined. Adsorción física sobre sólidos: aspectos termodinámicos. *SciELO Bras*.
<https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100->

40422009000500046&script=sci_arttext

34. Sociedad JCP-C y, 1989 undefined. Procesos de adsorción en soluciones acuosas. *repositoriobiblioteca.intec.edu.do*.
<http://repositoriobiblioteca.intec.edu.do/bitstream/handle/123456789/763/10.22206%25cys%25y1989%25v14%25i2%25p092-101.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
35. Nunez P. Quimisorcion de hidrogeno y otros metodos para la determinacion de la superficie metalica y tamano de particula de catalizadores de platino y rodio soportados. Published online 1980.
<https://search.proquest.com/openview/07cf3842960cad1b1bc8007139e69c95/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2026366&diss=y>
36. Balbuena J, Gil A. Actividad de los catalizadores de níquel soportado sobre sílice (Ni/SiO₂) preparados en ambiente ácido y básico para el reformado de metano a hidrógeno. Published online 2007.
https://www.researchgate.net/profile/Alfonso_Loaliza_Gil/publication/271509197_Actividad_de_los_catalizadores_de_niquel_soportado_sobre_silice_NiSiO2_preparados_en_ambiente_acido_y_basico_para_el_reformado_de_metano_a_hidrogeno/links/54c9d92d0cf2f0b56c24c456/Actividad-de-los-catalizadores-de-niquel-soportado-sobre-silice-Ni-SiO2-preparados-en-ambiente-acido-y-basico-para-el-reformado-de-metano-a-hidrogeno.pdf
37. Carballo J. Diseño de catalizadores de rutenio para la síntesis Fischer-Tropsch. Published online 2012. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/dctes?codigo=32742>
38. Gutierrez JC. Estudio de utilización de catalizadores de Rutenio sobre sílices mesoporosas para la hidrogenación de la fracción hemicelulósica de biomasa. Published online 2017. <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/25733>
39. Jr LG, Ostby J, Furr J, Price M. La exposición perinatal a los ftalatos DEHP, BBP y DINP, pero no a DEP, DMP o DOTP , altera la diferenciación sexual de la rata macho. *Toxicológico*. Published online 2000.
<https://academic.oup.com/toxsci/article-abstract/58/2/350/1733979>
40. Dupont LA, Gupta VP. Degradative transesterification of terephthalate polyesters to obtain DOTP plasticizer for flexible PVC. *J Vinyl Technol*. 1993;15(2):100-104. doi:10.1002/vnl.730150210
41. Hortal M, Barrera A. El hidrógeno: fundamento de un futuro equilibrado. Published online 2012. Accessed April 13, 2021.

APÉNDICE A.

Memoria de cálculo

Para poder extraer la información en la hidrogenación del DOTP es necesario el cálculo de ciertas propiedades del sistema de reacción. Para ello se desarrolló una hoja de cálculo en el programa Excel y con la ayuda de la herramienta “solver” se realizaron los cálculos necesarios para poder determinar la cinética de la reacción.

En este apartado se muestra cómo se llevó a cabo el cálculo de la presión que se requirió para determinar el número de moles estequiométricos de hidrógeno que debían de reaccionar respecto a la cantidad de moles de DOTP contenido en el reactor. La presión de hidrógeno es proporcional a la concentración en moles como reactivo en exceso. A los moles requeridos de hidrógeno para cada reacción se le llamo presión equivalente, debido a que es la presión mínima que se debía de alimentar para establecer una reacción estequiométrica en un proceso batch para hidrogenar la molécula de DOTP en un 100 %, considerando que no haya subproductos. Para tal propósito, el cálculo de la presión equivalente se realizó empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson. Después de determinar la presión equivalente se planeó alimentar el hidrógeno con un exceso, con el objetivo de favorecer la reacción y llevarse a cabo en un tiempo razonable.

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

Para el cálculo de la presión equivalente al número de moles estequiométricas de H₂ se debe tener en cuenta que por cada molécula de DOTP reaccionan con tres moléculas de H₂.

Para el cálculo se tomará como ejemplo la reacción 7, en la cual se cargaron 1155 g de DOTP al reactor que equivale a 2.9615 moles.

Utilizando la ecuación de Peng-Robinson, tenemos:

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

Donde:

P = Presión del gas (atm)

T = Temperatura del gas (K)

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

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

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

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

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

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

$$b = 0.0778 \frac{R T_c}{P_c}$$

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

Donde:

T_c = Temperatura crítica del gas (K)

P_c = Presión crítica del gas (atm)

T_r = Temperatura reducida = T/T_c (adimensional)

ω = Factor acéntrico del gas (adimensional)

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

$$T_c = 33.25 \text{ K}$$

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

$$\omega = -0.22$$

Para la reacción 7, la temperatura de carga fue de 294.15 K, por lo que la temperatura reducida (T_r) tiene un valor de 8.8466. Realizando los cálculos pertinentes, se obtienen los siguientes valores para a, b y α.

$$a = 0.2649 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$$

$$b = 0.0165 \text{ L mol}^{-1}$$

$$\alpha = 0.9559$$

El cálculo del volumen molar, así como otras propiedades y cantidades se basaron en ciertas consideraciones que se realizaron en el sistema de reacción, los cuales se mencionan a continuación:

- Una de las principales suposiciones que se plantearon fue considerar que la reacción de hidrogenación es homogénea, debido a que todas las reacciones realizadas se mantuvieron en agitación constante.
- La temperatura de ebullición del DOTP es mayor en comparación con todas las temperaturas de reacción, que fueron menores a 220 °C, por lo que se puede suponer que su evaporación en la reacción es prácticamente nula y la variación del volumen de la fase líquida del sistema en el transcurso de la reacción es prácticamente despreciable. La densidad del producto hidrogenado 1,4-Ciclohexandicarboxilato de octilo debe ser mayor que la de DOTP debido a la adición de átomos de hidrógeno, por lo tanto, la molécula hidrogenada debe ser más pesada y eso se debe de reflejar en un aumento en la densidad en comparación con la molécula inicial. Este hecho también se consideró despreciable para afectar el volumen.
- La difusión del hidrógeno en la mezcla catalizador-DOTP también se consideró despreciable.
- Por los puntos anteriores, el volumen libre disponible para el hidrógeno en el reactor también se puede considerar constante. La propiedad que varía en el transcurso de las reacciones es la presión de hidrógeno la cual es proporcional en número de moles.

Como la hidrogenación inicia cuando llega a la temperatura de reacción, se tomó lectura en los indicadores en un periodo de 10 minutos, tomando registro de los valores de la presión y temperatura del sistema. Se logró determinar la conversión que se tenía a cada tiempo con el uso de la hoja de cálculo y la ecuación de Peng-Robinson. Con lo anterior se pudo determinar la cinética de la reacción.

- Por último, también se debe de considerar que el volumen del reactor no varía debido a la expansión térmica como causa del calentamiento al que se somete el equipo de reacción.
- Cálculo de cinética de reacción. La forma de obtener las constantes cinéticas (k) de la reacción fue graficando los datos de concentración del DOTP, utilizando el método integral para orden cero, uno y dos respecto al tiempo (t). La elección de orden se determinó donde la regresión lineal de la gráfica se acercará a un valor de uno, que para la reacción de hidrogenación se determinó una orden de 1 para todos los experimentos realizados y para los cuatro catalizadores empleados. Lo anterior indica que el catalizador no modifica el orden de reacción de la hidrogenación, al menos para los cuatro catalizadores utilizados para la presente tesis de investigación.

Para el cálculo de las constantes cinéticas (k) sólo se consideró el rango de presiones en el cual la temperatura se mantuvo estable, ya que las constantes cinéticas de la reacción deben ser obtenidas a una temperatura constante. En otras palabras, la cinética se determinó hasta que la temperatura del reactor era aproximadamente constante.

Regresando a los cálculos y conociendo que se cargaron 2.9615 moles de DOTP al reactor, se puede calcular fácilmente el número de moles estequiométricas de H_2 , este valor es de 8.8846. Por último, se calcula el valor del volumen molar (V_m) de hidrógeno estequiométrico, con la ayuda de la hoja de cálculo diseñada o con un simple cálculo que se muestra a continuación:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{V_{TOTAL\ DEL\ REACTOR} - V_{DOTP}}{n} = \frac{7.5708L - 1.1717L}{8.8846\ moles} = 0.7200 \frac{L}{mol}$$

En la hoja de cálculo se muestra el número del experimento, las propiedades del DOTP, los datos de la reacción que están en color amarillo y los parámetros de los dos gases tanto del hidrógeno como el nitrógeno, como se muestra en la **Figura a**.

EXPERIMENTO 7: R7-Ru/Al2O3-T190°C	
PROPIEDADES DEL DOTP	
PM (g/mol)	390.0000
p (g/mL)	0.9840
Masa cargada de DOTP (g)	1155.0000
Volumen cargado de DOTP (mL)	1173.7805
Moles cargadas de DOTP	2.9615
DATOS DE LA REACCIÓN	
Temperatura de carga (°C)	21
Temperatura de carga (K)	294.1500
R (atm·L/mol K)	0.0820
Volumen del Reactor (galones)	2.0000
Volumen del Reactor (L)	7.5708
Volumen libre para el H2 (L)	6.3970
Catalizador: H-213 B/D 5% Ru/AL2O3	8.0010
Agitación (RPM)	198
PARÁMETROS DEL H2	
Presión de carga (bar)	51.5000
Presión de carga en (atm)	50.8265
Moles estequiométricos (mol)	8.8846
Moles cargados a 51.5 bar	13.2791
Moles en exceso	4.3945
Volumen Molar (Vm)	=(G14-(G7/1000))/O5
Tc (K)	33.2500
Pc (atm)	12.8300
Tr	8.8466
w	-0.2200
a	0.2649
b	0.0165
α	0.9560
Presión equivalente (atm)	33.8199
Presión equivalente (bar)	34.2680

Figura a. Hoja de cálculo, para el cálculo del volumen libre del Hidrógeno.

Ya calculado el volumen molar, se sustituyen los parámetros del hidrógeno, las propiedades del DOTP y los datos de la reacción en la ecuación de Peng-Robinson para obtener el valor de la presión equivalente al número de moles estequiométricos de hidrógeno en el reactor, para las condiciones de la reacción 7. Lo anterior se realiza utilizando la hoja de cálculo desarrollada o con una sustitución que se muestra a continuación:

$$P = \frac{\left(0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}\right) (294.15 \text{ K})}{0.7200 \frac{\text{L}}{\text{mol}} - 0.0165 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} - \frac{\left(0.2649 \frac{\text{atm L}^2}{\text{mol}^2}\right) (0.9559)}{\left(0.7200 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)^2 + 2 \left(0.7200 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right) \left(0.0165 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right) - \left(0.0165 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)^2}$$

$$P = 33.82 \text{ atm}$$

Este valor de presión equivale a 34.27 bar, como se muestra en la **Figura b**, de la hoja de cálculo. La presión de hidrógeno cargada al reactor en la reacción 7 fue de 51.5 bar, lo que equivale en moles menor al **50 % de exceso**.

EXPERIMENTO 7: R7-Ru/Al2O3-T190°C		PROPIEDADES DEL DOTP		DATOS DE LA REACCIÓN		PARÁMETROS DEL H2	
PM (g/mol)	390.0000					Presión de carga (bar)	51.5000
ρ (g/mL)	0.9840					Presión de carga en (atm)	50.8265
Masa cargada de DOTP (g)	1155.0000					Moles estequiométricos (mol)	8.8846
Volumen cargado de DOTP (mL)	1173.7805					Moles cargados a 51.5 bar	13.2791
Moles cargadas de DOTP	2.9615					Moles en exceso	4.3945
						Volumen Molar (Vm)	0.7200
						Tc (K)	33.2500
						Pc (atm)	12.8300
						Tr	8.8466
						ω	-0.2200
						a	0.2649
						b	0.0165
						α	0.9560
						Presión equivalente (atm)	33.8199
						Presión equivalente (bar)	34.2680

Figura b. Hoja de cálculo, cálculo de la presión equivalente al número de moles estequiométricos.

Como se mencionó anteriormente las reacciones se planearon con un exceso de reactivo de hidrógeno, con el único fin de favorecer la reacción. Este exceso de reactivo debía ser mayor en moles de hidrógeno comparado al estequiométrico, lo cual se tradujo en alimentar el hidrógeno al reactor a una presión mayor a la presión equivalente para llevar a cabo las reacciones. Se decidió alimentar 50 bar, que representa casi un 50 % de exceso en moles de hidrógeno. Para la reacción 7 se alimentaron 51.5 bar que equivalen a 13.28 moles de hidrógeno. Este cálculo de moles se realizó de la siguiente forma:

- Utilizando la hoja de cálculo de diseño (Figura b), alimentada con las propiedades del DOTP, los datos de la reacción y los parámetros de los gases empleados en la reacción. Se emplea la herramienta solver del programa de Excel para realizar la iteración correspondiente y encontrar el valor que buscamos. Se procede de la siguiente forma:
- En la celda de volumen Molar (Vm) en color verde, se cambia en la ecuación la celda asociada de los moles estequiométricos por la celda de los moles cargados a 51.5 bar, pero estos moles a 51.5 bar son un valor arbitrario

inicial, ya que es lo que se necesita calcular indirectamente por medio de la ecuación de Peg-Robinson.

Se le puede asignar cualquier valor, pero en este caso le pondremos un valor igual al estequiométrico para comenzar con la iteración y que obviamente nos va a devolver la presión equivalente que anteriormente se había calculado, como se puede observar en la Figura c.

EXPERIMENTO 7: R7-Ru/Al2O3-T190°C		PARÁMETROS DEL H2	
PROPIEDADES DEL DOTP		Presión de carga (bar)	51,5000
PM (g/mol)	390,0000	Presión de carga en (atm)	50,8265
ρ (g/mL)	0,9840	Moles estequiométricos (mol)	8,8846
Masa cargada de DOTP (g)	1155,0000	Moles cargados a 51.5 bar	8,8846
Volumen cargado de DOTP (mL)	1173,7805	Moles en exceso	0,0000
Moles cargadas de DOTP	2,9615	Volumen Molar (Vm)	=(G14-(G7/1000))/O6
DATOS DE LA REACCIÓN		Tc (K)	
Temperatura de carga (°C)	21	Pc (atm)	12,8300
Temperatura de carga (K)	294,1500	Tr	8,8466
R (atm-L/mol K)	0,0820	ω	-0,2200
Volumen del Reactor (galones)	2,0000	a	0,2649
Volumen del Reactor (L)	7,5708	b	0,0165
Volumen libre para el H2 (L)	6,3970	α	0,9560
Catalizador: H-213 B/D 5% Ru/AL2O3	8,0010	Presión equivalente (atm)	33,8199
Agitación (RPM)	198	Presión equivalente (bar)	34,2680

Figura c. Cálculo del número de moles a la presión de carga (51.5 bar).

c) Con la herramienta “solver” se fijan los parámetros de la iteración, los cuales se muestran a continuación:

- En **establecer objetivo** se fija la celda del volumen molar (O8), ya que es una variable importante que se necesita conocer primero para poder calcular el número de moles a 51.5 bar y es la ecuación que

está asociada al número de moles de hidrógeno, al cambiar éste cambia el volumen molar.

Para calcular los moles a 51.5 bar, se procede de forma contraria cuando se determinó la presión equivalente, donde se tenían el número de moles debido a la estequiometría y se podía determinar la presión.

- Ahora tenemos la presión y la temperatura, necesitamos calcular los moles que se tienen en el reactor, el cálculo se realiza indirectamente por medio de la ecuación de Peg-Robinson.
- Por esta razón se estableció como objetivo principal conocer primero el volumen molar del hidrógeno para saber cuántos moles se tenían a la presión de carga, donde el volumen molar debe ser un **valor mínimo** para satisfacer la ecuación de Peg-Robinson.
- Con un valor máximo o cero no habría ajuste ni se describiría correctamente al reactor y tampoco se satisficaría la ecuación.
- En “**cambiando las celdas de las variables**” se fijó la celda (O6) para la pestaña de moles cargados a 51.5 bar. Esta es la variable que se debe de iterar para encontrar el valor correcto. Al principio se puede ingresar un valor arbitrario para empezar con la iteración, pero para este caso se ingresó el valor de los moles estequiométricos a la presión equivalente que es de 8.8846 moles.
- En el programa de cálculo se introdujo una restricción en la cual se pedía que los moles cargados (valor inicial), se deben de calcular a 51.5 bar. Esto se encuentra en la pestaña de **Presión equivalente (bar)** de la celda (O17), que está ligada a las demás celdas de los parámetros y se encuentra implícita en la ecuación de Peg-Robinson

para realizar el cálculo de forma indirecta, como se puede observar en la **Figura d**.

- El método de resolución para la iteración es GRG Nonlinear, debido a que la ecuación de Peg-Robinson es no lineal, pero tampoco es compleja, con este método basta con obtener buenos resultados.

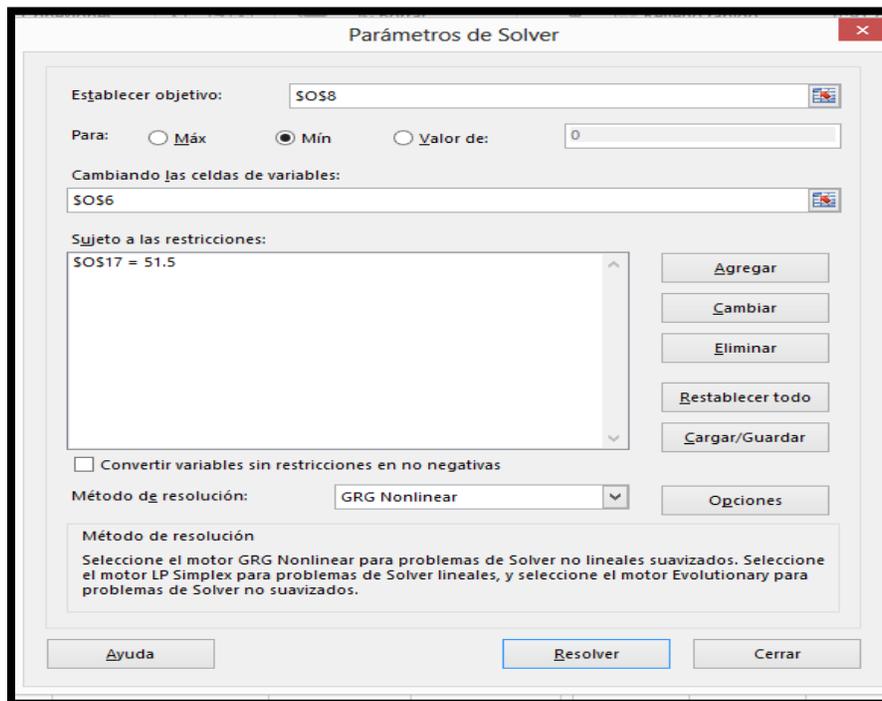


Figura d. Parámetros de solver, para llevar a cabo la iteración en el cálculo de moles.

Con el procedimiento anterior y con la hoja del programa de Excel se logró calcular el número de moles (n) de hidrógeno para cada valor registrado de presión y temperatura en la reacción y con esto determinar la cinética de la hidrogenación.

APÉNDICE B
Operación del Reactor PARR

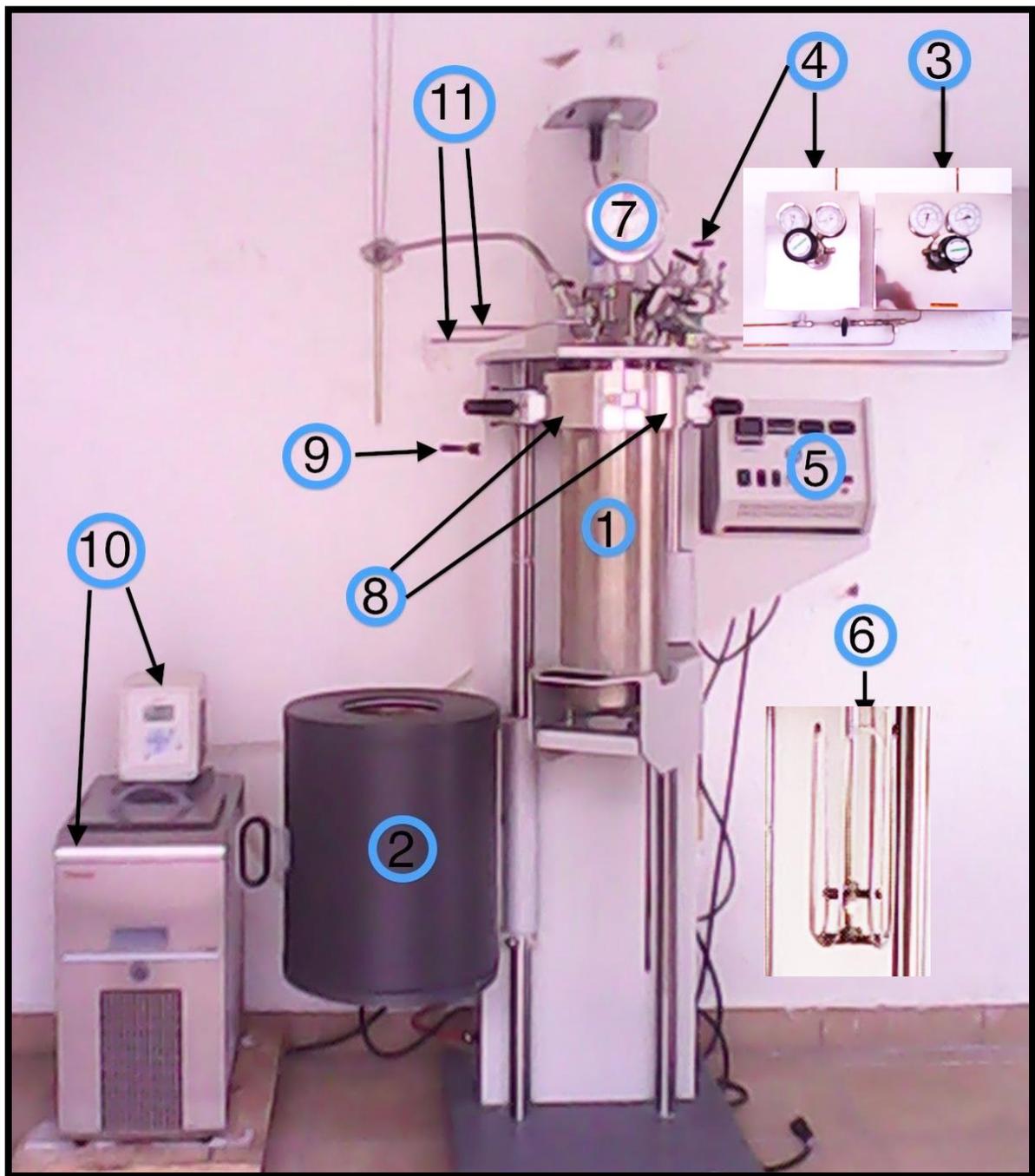


Figura 1. Sistema de reacción de hidrogenación de DOTP a nivel piloto.

1. Vaso de reacción de 2 galones (aproximadamente 7.5708 litros) de volumen.
2. Chaqueta de calentamiento con resistencias para el reactor.
3. Sistema de alimentación de nitrógeno al reactor.
4. Sistema de alimentación de hidrógeno al reactor.
5. Controlador de temperatura y agitación del reactor.
6. Propela para la agitación y serpentín de control de temperatura del reactor, que se encuentran al interior del vaso de reacción.
7. Tapa del reactor, con manómetro de presión, válvulas de alimentación y desfogue del reactor y disco de ruptura.
8. Anillo con partición o cinturón para sujetar y cerrar el reactor.
9. Palanca neumática de ascenso y descenso del reactor.
10. Sistema de enfriamiento, para alimentar agua al serpentín del reactor.
11. Sistema de desfogue de gases del reactor hacia el exterior.

Antes de realizar las reacciones, se verifica que no existan fugas en todo el sistema (para detectar esto se usa agua y jabón), tanto en los sistemas de alimentación como en todas las válvulas y esto se realiza cada vez que se hace una reacción.

El procedimiento para llevar a cabo la reacción se realiza de la siguiente manera.

Primera parte. Colocación de materiales.

- I. Se agrega la cantidad deseada en gramos de DOTP para la reacción y también la masa del catalizador a utilizar al recipiente de reacción (1), previamente limpio y seco.
- II. Se acomoda el vaso de reacción (1) y se sube con la ayuda de la palanca neumática (9) hasta la tapa del reactor (7), para que quede bien cerrado.
- III. Se coloca el anillo de partición o el cinturón (8) para sujetar y cerrar perfectamente el reactor, para que quede bien sellado.

La forma de cerrar el reactor se hace de la siguiente forma:

- 1) Se introducen manualmente todos los tornillos.
- 2) Después se aprieta con una llave mecánica; cada tornillo y su contrario de forma gradual hasta que queden bien ajustados todos.

- 3) Con el torquímetro, se aplica un torque de 55 ft-lb a cada tornillo y su contrario en el cinturón, de forma similar en el punto 2), esto se hace con la intención de que todos los tornillos tengan la misma presión, para permitir un mejor ajuste y evitar fugas en el reactor. (Ya que todos los esfuerzos mecánicos de cada tornillo deben ser iguales y estar bien balanceados en toda la tapa, de forma similar cuando se pone una llanta de carro). La forma de operar el torquímetro se realiza siguiendo los siguientes pasos:
- a. Antes de utilizar la herramienta, se debe visualizar en su cuerpo la zona de graduación de la escala.
 - b. Elegir, dentro de la escala correspondiente, la unidad de fuerza que se va a emplear para realizar la tarea, que en este caso van a ser 55 ft-lb. Esto se hace girando para un lado o para el otro el selector de zona graduada y para ajustar esta medida se gira el mango, en dirección de las manecillas del reloj hasta topar.
 - c. Colocar en la punta de la llave dinamométrica o torquímetro, la llave adaptadora, de acuerdo a la tuerca que se quiera apretar. Teniendo en cuenta que las puntas del torquímetro vienen preestablecidas en pulgadas.
 - d. Colocar el cuerpo de manera perpendicular a la herramienta para lograr un apriete, sin emplear fuerza y con el movimiento correcto.
 - e. Colocar la llave en el bulón y realizar el torque de manera suave y lentamente.
 - f. Una vez alcanzada la presión previamente establecida por el usuario, la herramienta lo indicará con un sonido de clic. De esta manera sabremos que hemos llegado al torque necesario que nos establece el fabricante del equipo.
 - g. Las ventajas que ofrece el torquímetro no son menores a la hora de hablar de seguridad, ya que no es necesario el empleo de palancas de fuerza largas. Se puede utilizar en espacios de trabajo reducidos y ofrece precisión sin necesidad alguna de realizar esfuerzo físico.

- IV. Una vez cerrado el reactor, se baja la base que lo sostiene con la palanca neumática (9) y se le coloca la chaqueta de calentamiento (2) de forma manual, hasta ajustarlo en la parte superior.
- V. Se inicia la alimentación de los gases al reactor. En las figuras 2, 3 y 4 se muestra el sistema de alimentación de los gases al reactor.

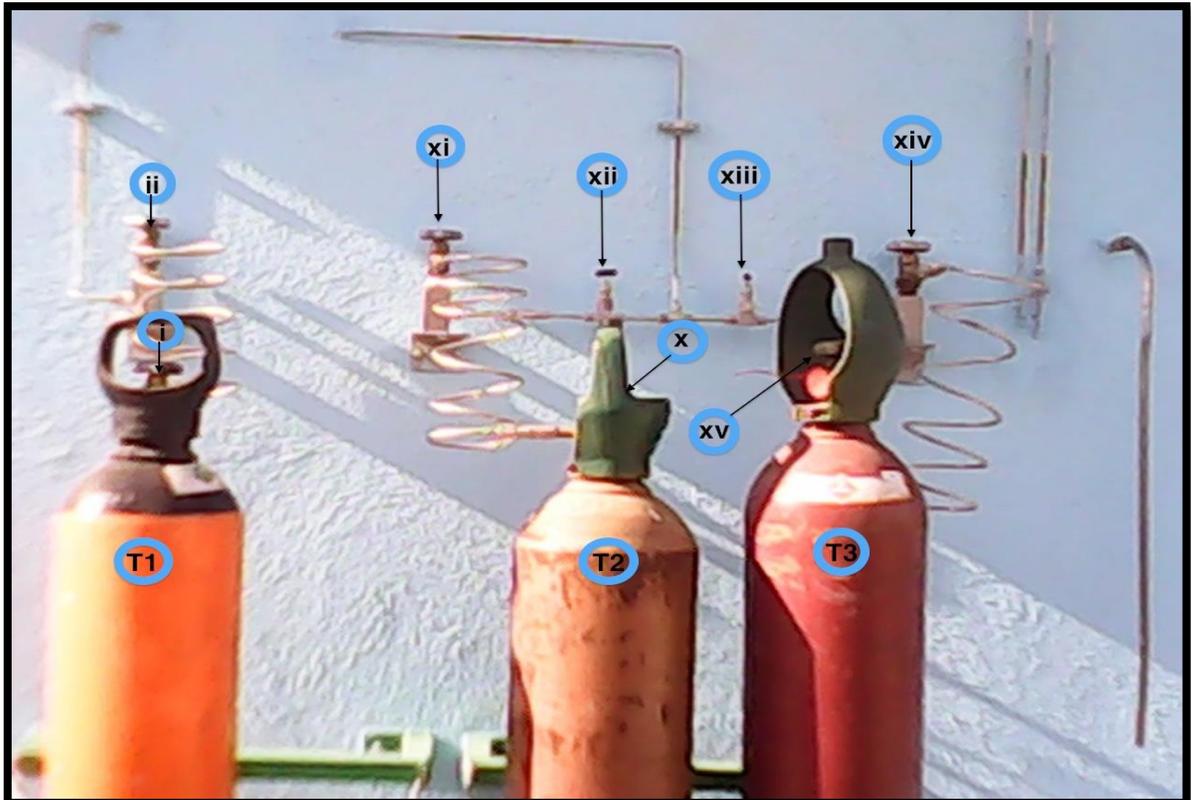


Figura 2. Tanques: T1 (nitrógeno), T2 (hidrógeno) y T3 (hidrógeno) y válvulas de alimentación del reactor.

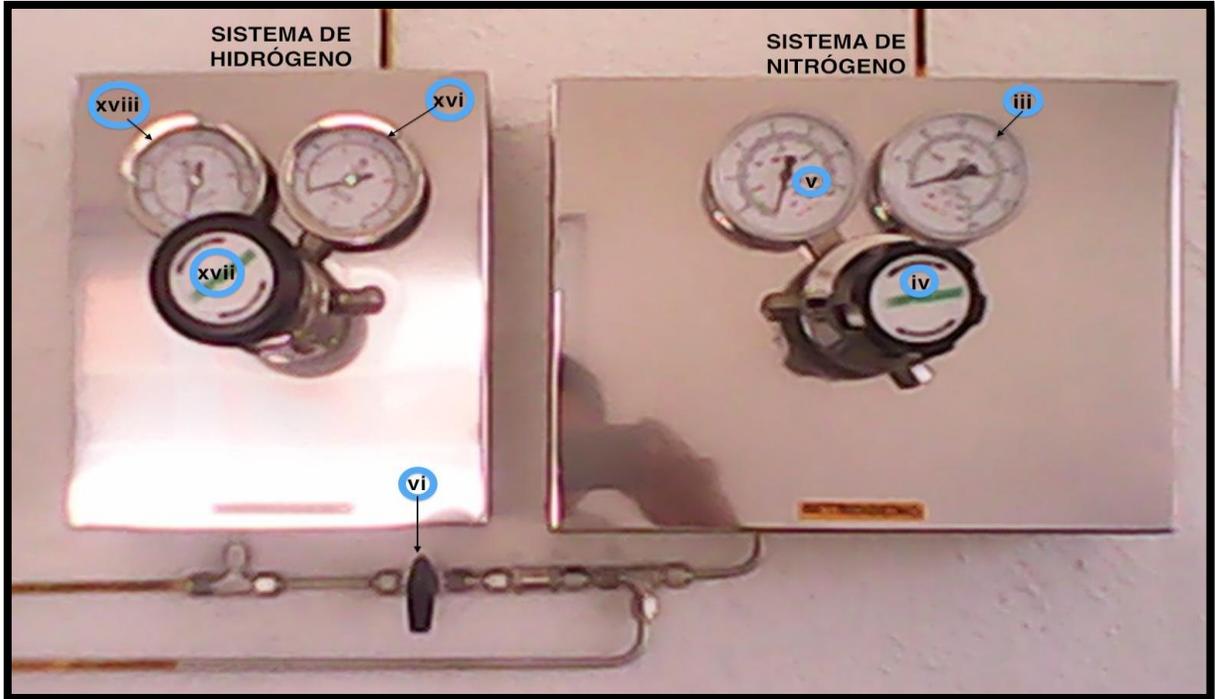


Figura 3. Válvulas e indicadores del sistema de alimentación de gases.

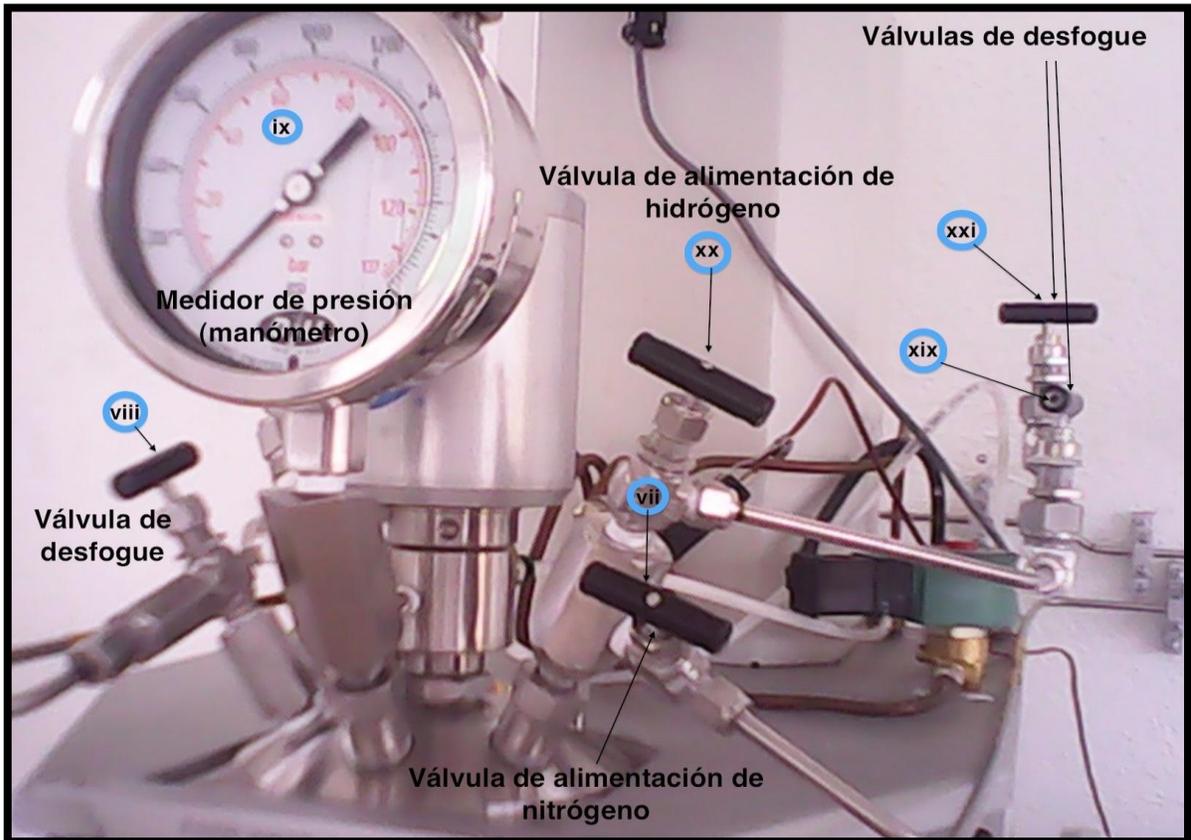


Figura 4. Válvulas, manómetro y equipo del reactor.

Segunda parte. Alimentación de gases al reactor.

- VI. Se inertiza la atmósfera del sistema de reacción alimentando nitrógeno y dejando correr este gas a través de él durante cierto tiempo, con el fin de evitar una mezcla explosiva entre el hidrógeno que se alimentará más adelante y el aire contenido en el reactor. Verificando que todas las válvulas estén cerradas, se procede de la siguiente forma:
- VII. Se abre **i** y **ii** a 1/2 giro de vuelta a las válvulas, en ese orden y se verifica que se tenga presión en el primer indicador o manómetro (**iii**) de presión.
- VIII. Se mantiene cerrada la válvula **vi** en esa posición como se observa en la Figura 2, para evitar que el nitrógeno se dirija hacia la línea de desfogue.
- IX. Se abre **iv** lentamente hasta 1/4 de giro y se mantiene cerrada **vi** hasta que el medidor **v** marque 2 bares o un poco más, (no excederse a 5 bares).
- X. Se abre lentamente **vii** hasta un 1/4 o 1/2 de giro, manteniendo cerrada **viii** hasta que marque el medidor **ix** 2 bares de presión igual que **v**, luego se abre lentamente **viii** hasta ¼ o 1/2 de giro hacia el sistema de desfogue (11), para permitir correr y salir el nitrógeno durante 4 minutos.
- XI. Tras los 4 minutos se cierra **viii** y de inmediato también se cierran **vii** y **i**.
- XII. Se despresuriza el reactor hasta una presión de 0.5 en vez de los 2 que se habían dejado, con el manejo de la válvula **viii**, abriéndola lentamente y con control.
- XIII. Ya cerradas todas las válvulas se procede a la alimentación del hidrógeno al reactor.
- XIV. Se abre, **x**, **xi** y **vii**, en ese orden a 1/4 o 1/2 de giro, manteniendo cerradas las válvulas **xiii**, **xiv** y **xv** del tanque **T3** de repuesto, se verifica la lectura de presión en el indicador **xvi** de hidrógeno.
- XV. Se abre **xvii** hasta que el indicador **xviii** de presión marque una lectura aproximada de 30 bares. Manteniendo cerrada **vi**.
- XVI. Se abren lentamente **xix** y **xx** en ese orden, para alimentar el hidrógeno al reactor, hasta que la lectura en el indicador **ix** de presión del reactor, sea igual a la lectura del indicador **xviii** de presión del sistema de alimentación.

- XVII. Se abre **xvii** hasta obtener la presión deseada, que en este caso son 50 bar una vez alcanzado esto, se cierra **xx** y **x**.
- XVIII. Se abre lentamente **xxi** y a 1/2 de giro para desfogar el hidrógeno contenido en la tubería intermedia, una vez desfogado se cierran **xix**, **xvii**, **xi**, **xii** en ese orden.
- XIX. Por último, se desfoga también el nitrógeno de la línea intermedia que había quedado, abriendo **vi** que se conecta con la válvula **xxi** y se desfoga por esa vía. Finalmente se cierran las válvulas **xxi**, **vi**, **iv** y **ii**, quedando el sistema totalmente cerrado en todas las salidas.

Tercera parte. Reacción

- XX. Se conectan a la electricidad (enchufe) y se encienden los equipos de enfriamiento de agua (10) y el del controlador de la temperatura del reactor (5).
- XXI. El controlador se opera de la siguiente forma y se muestra en la figura 5.

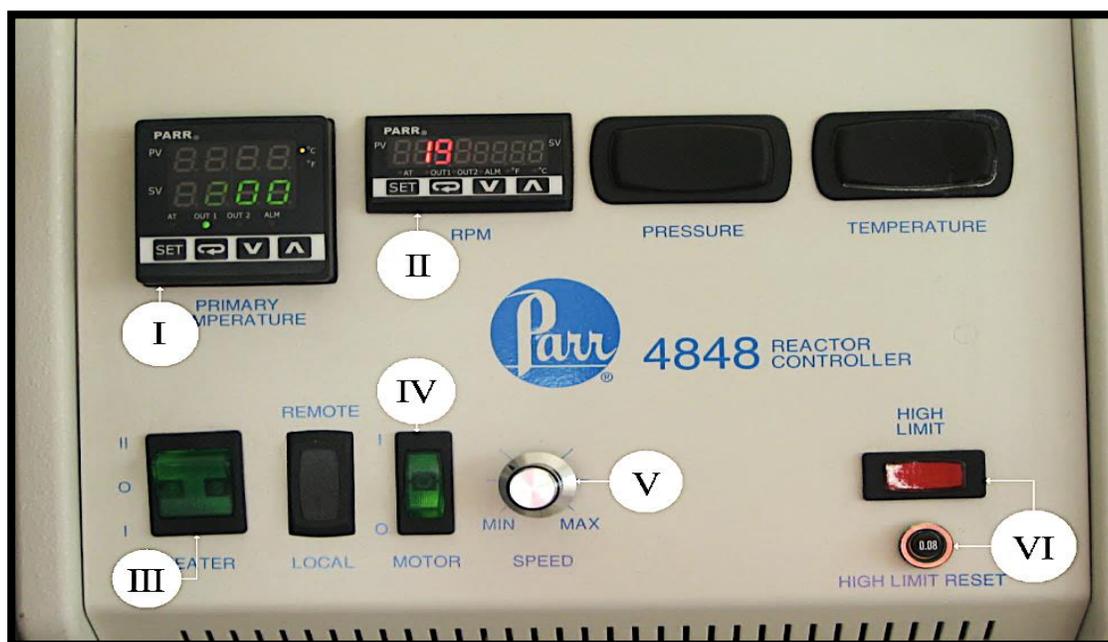


Figura 5. Controlador de temperatura y agitación del reactor.

1. Se modifica la temperatura ambiental (por ejemplo, marca 19 °C) que registra el controlador a la temperatura de reacción en **I** (el setpoint a la temperatura que se desea que se mantenga la reacción), se establece la velocidad de agitación de forma analógica en 195 RPM normalmente en **V** o en forma digital en **II**. También en esta sección se establece una temperatura de alarma¹ que servirá para la seguridad y no sobrepasar la temperatura de reacción.
2. Una vez fijados ambos parámetros de la reacción se prende el calentamiento (**III**) poniendo el interruptor en la posición II (velocidad de calentamiento) y antes de 30 °C de llegar a la temperatura de reacción se pone en la posición I, para disminuir el calentamiento, evitar la oscilación y para una estabilización más rápida de la temperatura.
3. Fijados los parámetros de reacción del punto 1 y 2, inicia el calentamiento desde la temperatura ambiental hasta llegar a la temperatura de reacción
4. (temperatura deseada), a partir de ese momento se inicia el tiempo de reacción, registrando la temperatura y la presión en el reactor durante intervalos de tiempo de 10 minutos.
5. Se arranca el equipo del agua de enfriamiento para el serpentín y se establece a una temperatura de 15°C en el controlador del indicador, del equipo periférico número **10**.

¹En caso de que se rebase la temperatura de alarma del controlador, se botará el interruptor y se prenderá un indicador rojo que corta la corriente a la chaqueta de calentamiento. Este interruptor, podrá ser accionado de nuevo, hasta que la temperatura del reactor, sea menor a la temperatura de alarma.

XXII. Al terminar el tiempo de reacción establecido, se apaga la agitación y el calentamiento (el interruptor se coloca en el punto intermedio o en la posición cero).

- XXIII. Para enfriar el reactor, se baja la temperatura de setpoint en el controlador (más o menos a la temperatura a la que se inició, 20°C, por ejemplo). Para permitir que entre una mayor cantidad de agua de enfriamiento y se le quita la chaqueta de calentamiento de forma manual. Se sube la base para sostener al reactor, con la palanca neumática.
- XXIV. Una vez frío (entre 20-25 °C), se apaga el sistema del agua de enfriamiento y se registra la temperatura y presión final que alcanzó el sistema de reacción.
- XXV. Se procede a desfogar el hidrógeno restante. Abriendo lentamente la válvula de desfogue **xxi** hasta que la lectura de la presión del reactor en el manómetro marque cero.
- XXVI. Se quita el anillo que ajusta al reactor a la tapa con la llave mecánica y se baja el reactor, moviendo la base con la palanca neumática.
- XXVII. Se vacía, se recoge el producto de reacción y se lava el vaso del reactor (1), se limpia el serpentín y se desconecta el controlador y el sistema enfriamiento de agua de la corriente eléctrica.
- XXVIII. Por último, se separa el producto de reacción del catalizador metálico, por medio de una filtración y se disponen en sitios seguros para su análisis.

APÉNDICE C

MÉTODO DE ANÁLISIS

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

Características de las muestras:

1 Vial

1 ml de disolvente de acetona

3 gotas de la muestra.

La inyección al cromatógrafo se realiza tomando un 2 μ L de la muestra preparada.

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

ANEXOS

ANEXO I

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO PARA EL ANÁLISIS

Cromatógrafo de gases

La espectroscopia de masas es una técnica analítica utilizada para identificar compuestos desconocidos, para cuantificar compuestos conocidos, y para elucidar la estructura y propiedades químicas de moléculas.

La detección de compuestos puede llevarse a cabo con cantidades realmente pequeñas (algunos moles) de muestra y obtener información característica como el peso y en ocasiones, la estructura del analito. El equipo del cromatógrafo de gases se puede observar en la Figura A.

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

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

La espectroscopia de masas comprende básicamente cuatro etapas:

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

Con la Espectrometría de Masas se proporciona información acerca de:

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

Condiciones de las muestras

- Muestras a analizar: sólidas, líquidas.

- Cantidad: se recomienda un mínimo de 50 μL .
- Concentración: del orden de 0.2-1 mg/mL.
- Pureza: tan puras como sea posible.

Intervalo de aplicación:

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

Disolventes:

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

No se pueden analizar mediante esta técnica:

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



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

Procedimiento y Manejo del equipo para el análisis

1. Se toma una cantidad de 3 gotas de la muestra y se disuelve en 1 ml de disolvente. Para todas las muestras se utilizó metanol y se deposita en un vial identificado.
2. Se agita el vial hasta que se tenga una solución homogénea, se toma 3 μL de solución con la jeringa y se procede a inyectar al cromatógrafo.
3. Se programa el cromatógrafo en la computadora con el programa: "GC_Instrument #1", que se utiliza para correr la muestra. Para este trabajo, se utilizó el método "PLASTIFICANTES MASAS" el cual es capaz de identificar a los compuestos de cadena larga de carbono.
4. En el programa "GC_Instrument #1" se oprime el botón "Method", donde aparece una ventana donde se escriben los datos de la muestra (nombre del archivo, nombre de la muestra que se trata, nombre del operador y si se desea el número de vial), después para correr la muestra se elige la opción de "Run Method".
5. Se espera a que se guarde el archivo y el cromatógrafo está listo para utilizarse cuando aparece un recuadro que indica que se puede inyectar la muestra.

6. Se oprime en el cromatógrafo el botón de “*Prep Run*”, se inyecta inmediatamente 3 μL de la solución de muestra para analizar y se presiona en el cromatógrafo el botón de “*Start*” e inicia el análisis.
7. Transcurrido el tiempo para el análisis (tiempo establecido por el método), se guardan los cambios con los resultados obtenidos realizados por el cromatógrafo.
8. En el programa “*Data Analysis #1*”; se busca el archivo guardado con el nombre de la muestra, aparece un cromatograma (una gráfica de Abundancia vs tiempo de residencia) en éste se pueden analizar, identificar y cuantificar los componentes que contiene la muestra que se inyectó.
9. En el mismo programa (“*Data Analysis #1*”) se oprime el botón “*Cromatogram*” y se elige la opción de “*Integrate*”, permite que se integren los picos y se obtenga el tiempo de residencia de cada uno de ellos.

Se presiona sobre el pico que se desea analizar (con el botón derecho del mouse) y se obtiene un gráfico con la distribución de pesos moleculares; se presiona nuevamente sobre este gráfico con el botón derecho del mouse y se obtiene una tabla de las moléculas de las que podría identificarse el compuesto de cada muestra con un alto porcentaje de probabilidad.

10. En la misma ventanilla de “*Cromatogram*” se oprime la opción *percent* el cual arroja los porcentajes que representa cada pico y el total de estos debe sumar siempre 100%.

El porcentaje de cada pico corresponde a un compuesto ya identificado y permite cuantificar su abundancia en la muestra y de esta forma obtener la conversión por medio de este método.

ANÁLISIS DE UN CROMATOGRAMA

Para el análisis de las pruebas de las reacciones de hidrogenación se identificaron los productos y subproductos, el DOTP residual, los isómeros hidrogenados del DOTP y los ocho subproductos generados en la reacción que también aparecen en la muestra estándar en el cromatógrafo de gases. En los resultados de cada una de estas reacciones aparecen las sustancias identificadas y sus respectivos tiempos de residencia.

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

ANEXO II

ALGORITMO DE CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN

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

La conversión se calculó de la siguiente forma:

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

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

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

X- 100%: Conversión obtenida de DOTP

ANEXO D

CROMATOGRAMAS DE TODOS LOS EXPERIMENTOS REALIZADOS

Los análisis de los todos los experimentos se realizaron en el cromatógrafo de masas, los cromatogramas obtenidas se encuentran en este apartado y en el anexo C los espectros de masa de los productos y de los subproductos.

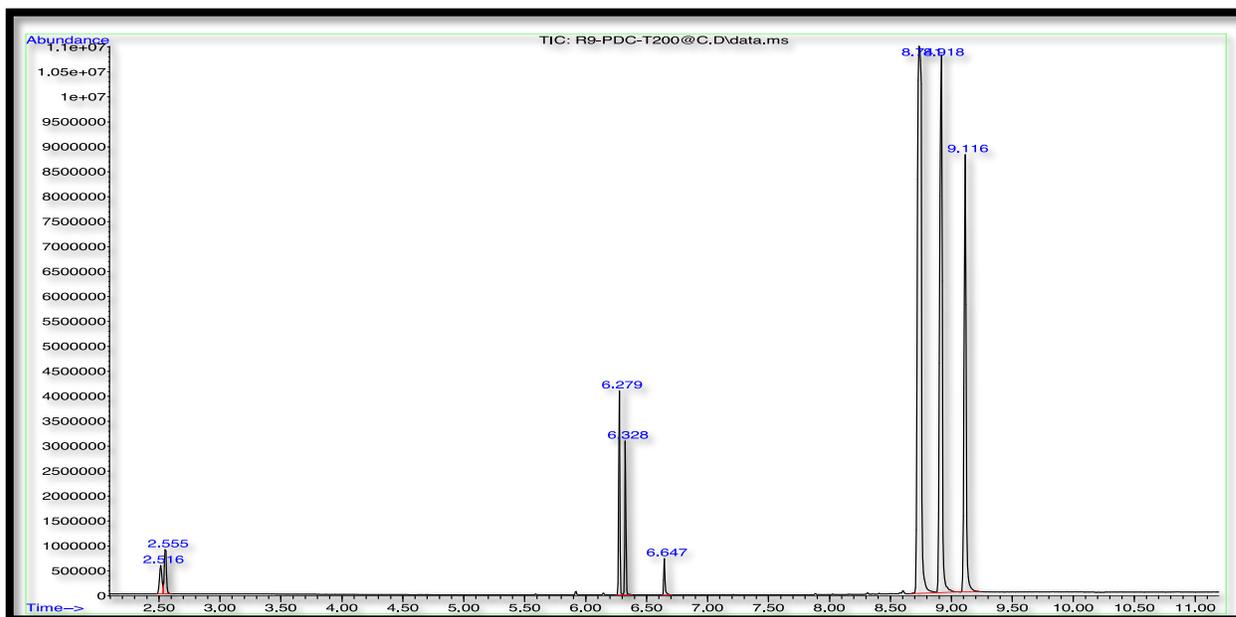


Figura a1. Cromatograma del experimento 9

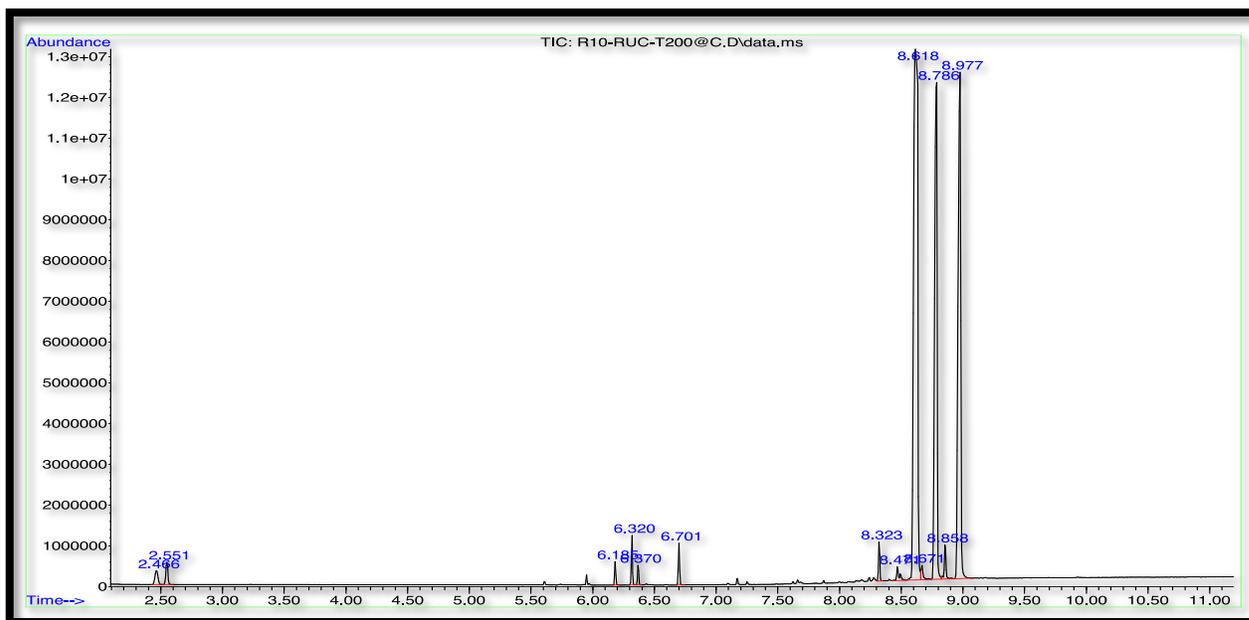


Figura a2. Cromatograma del experimento 10

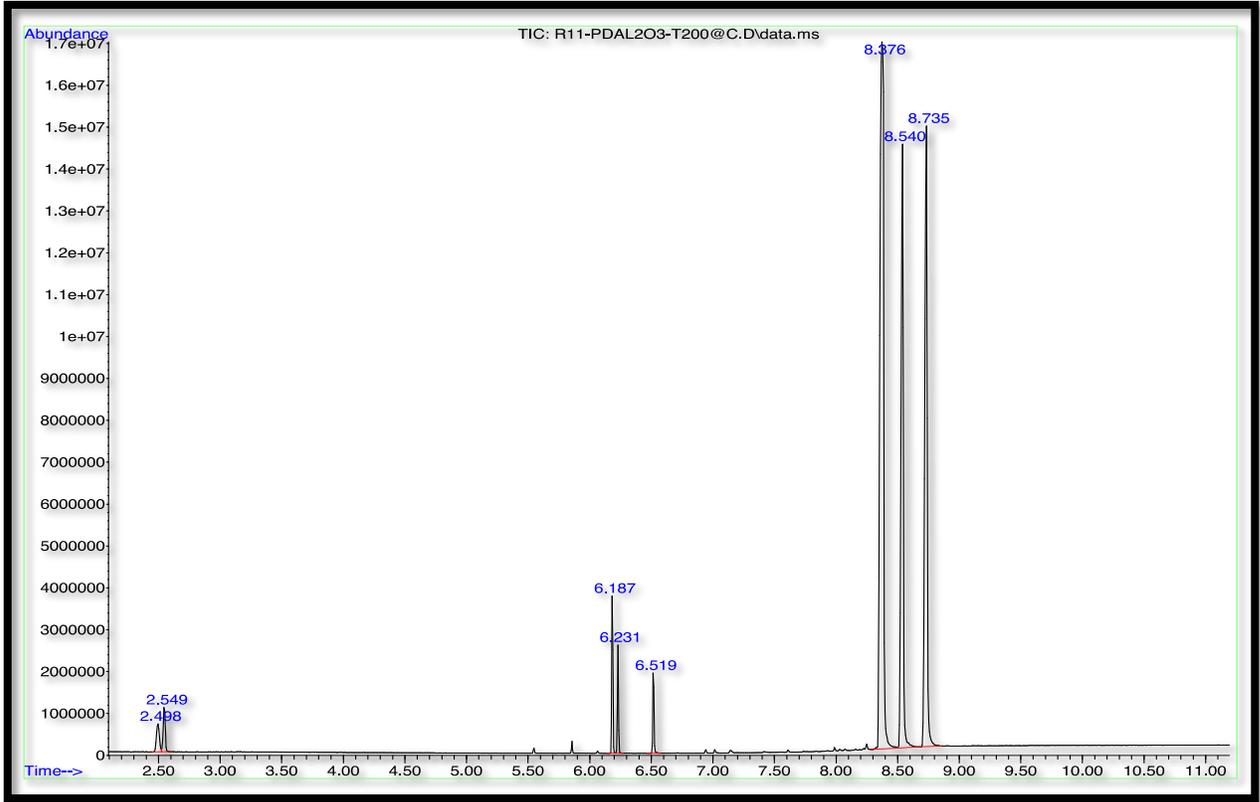


Figura a3. Cromatograma del experimento 11

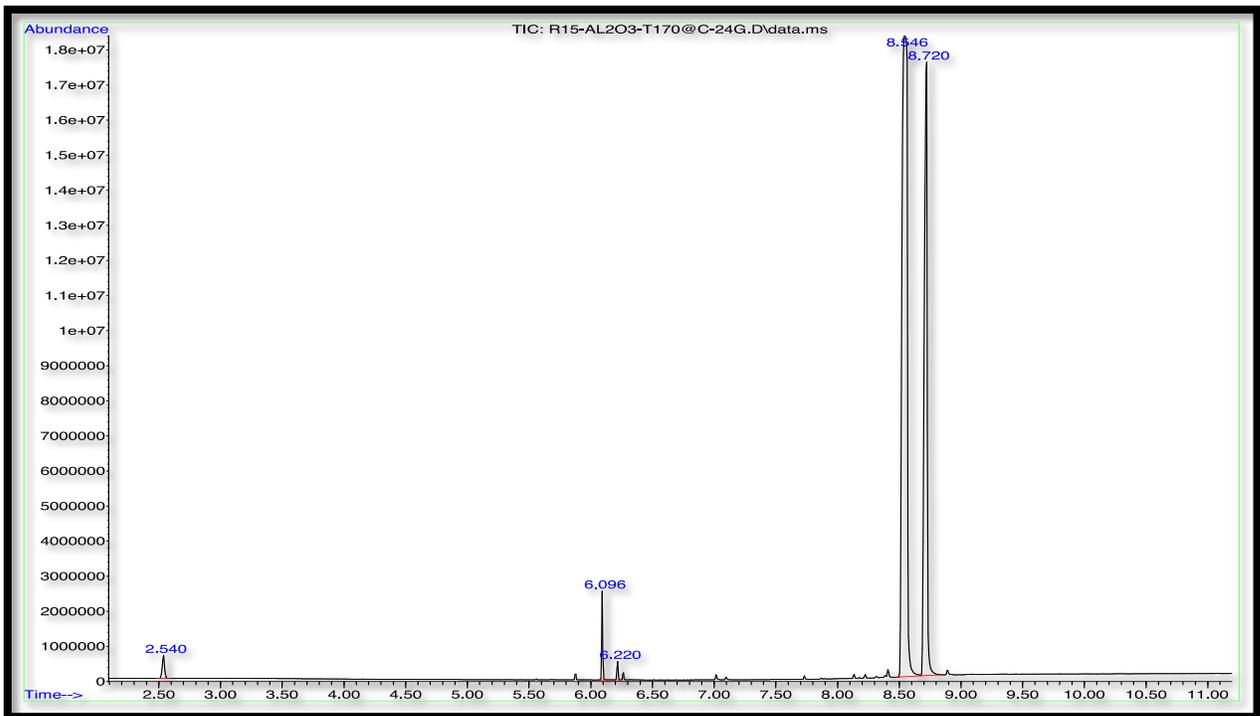


Figura a4. Cromatograma del experimento 12

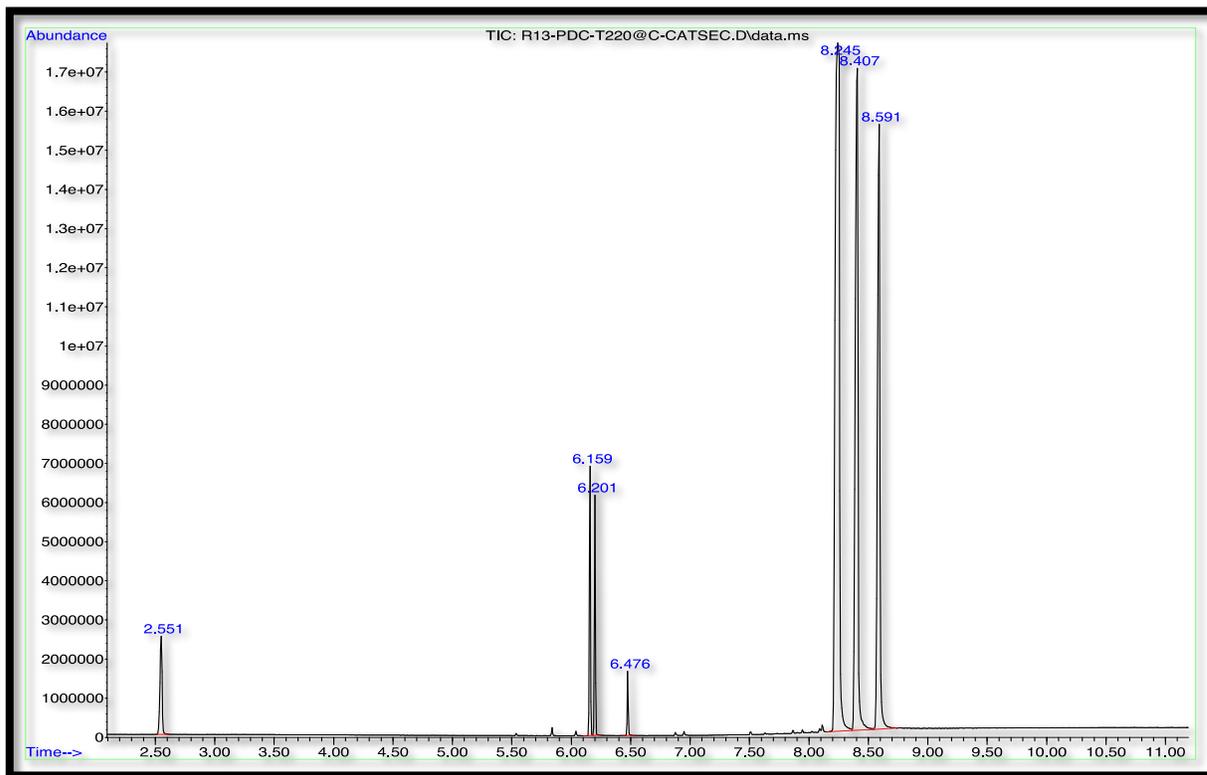


Figura a5. Cromatograma del experimento 13

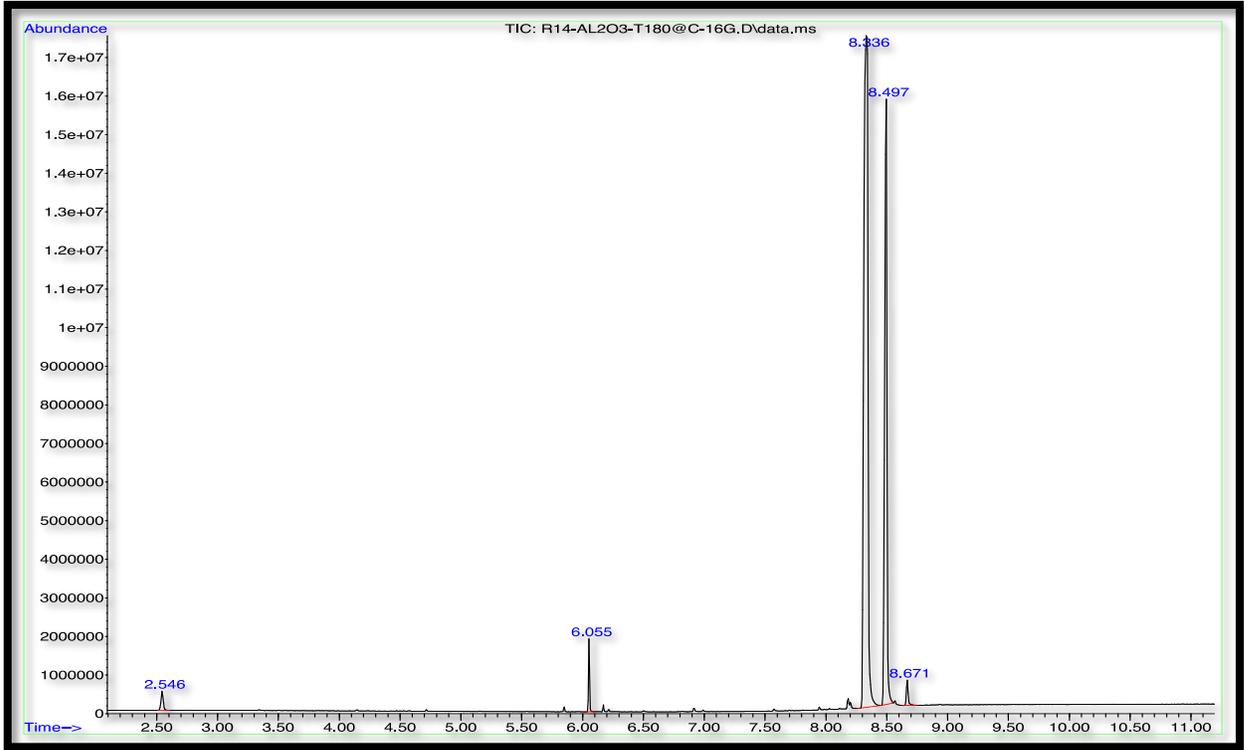


Figura a6 . Cromatograma del experimento 14

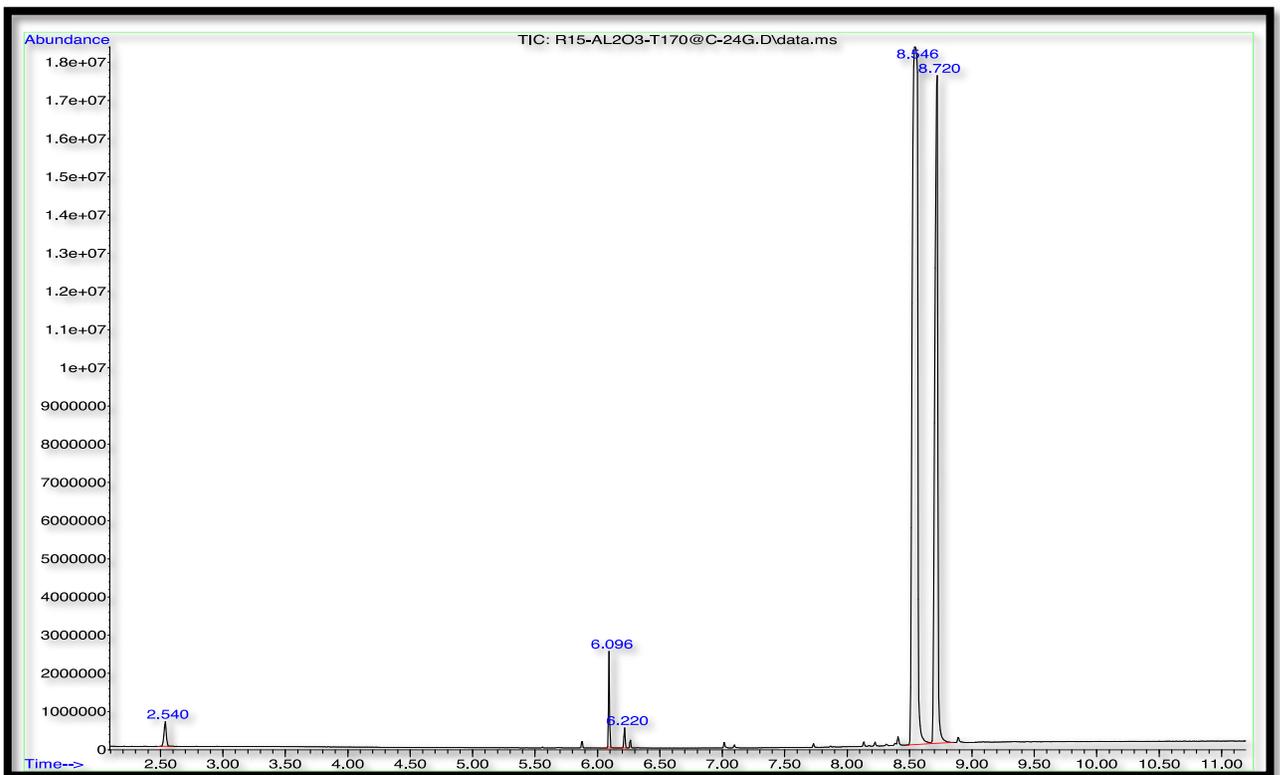


Figura a7 . Cromatograma del experimento 15

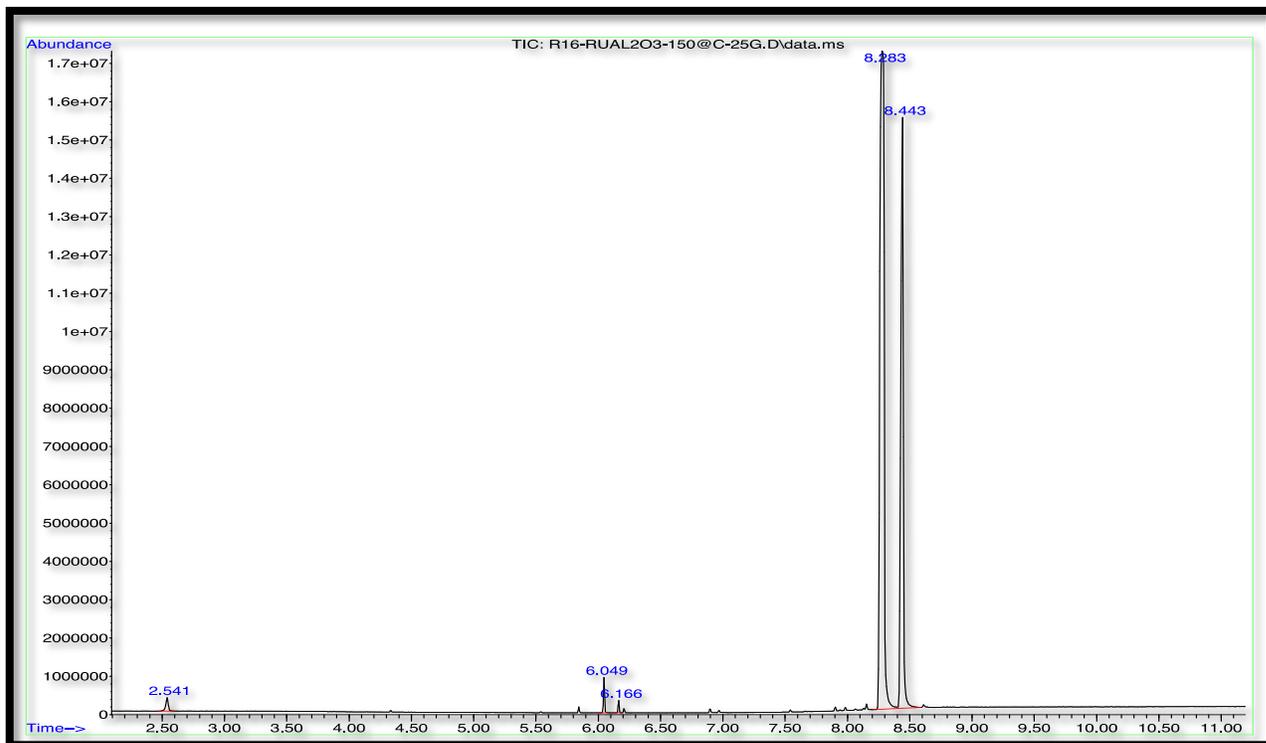


Figura a8. Cromatograma del experimento 16

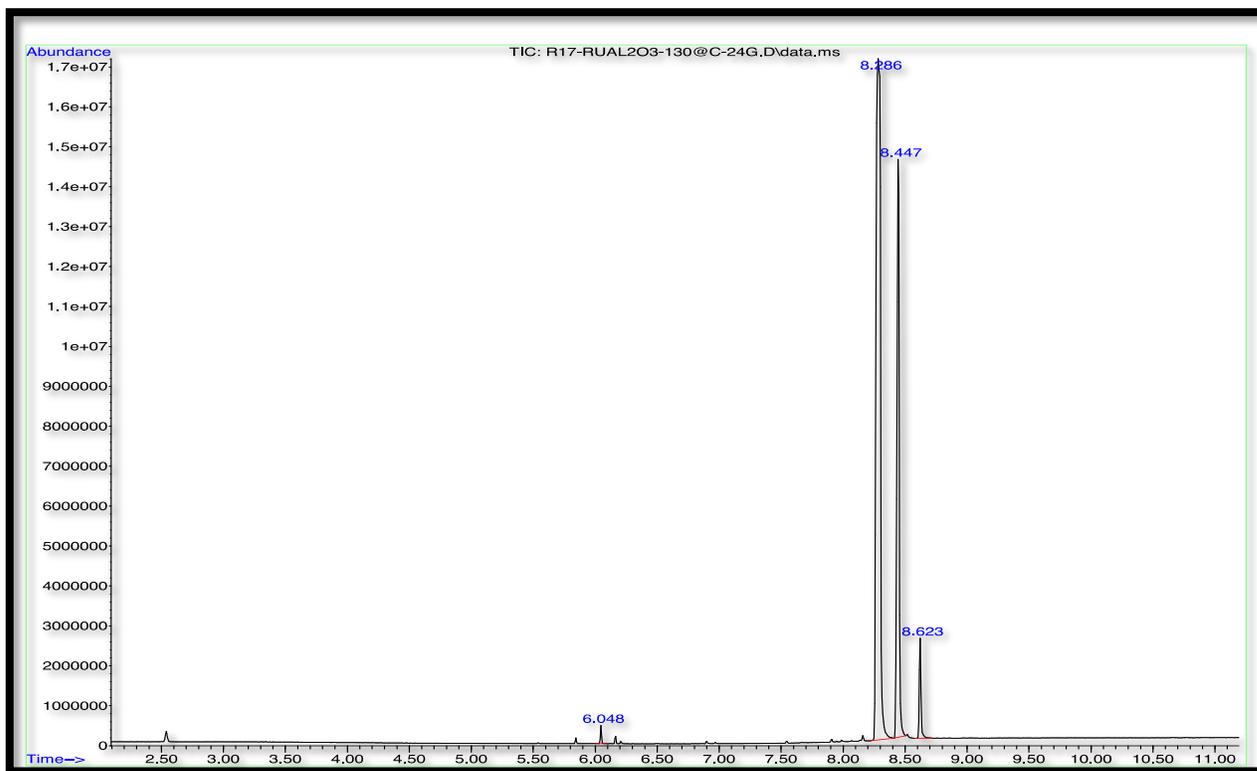


Figura a9. Cromatograma del experimento 17

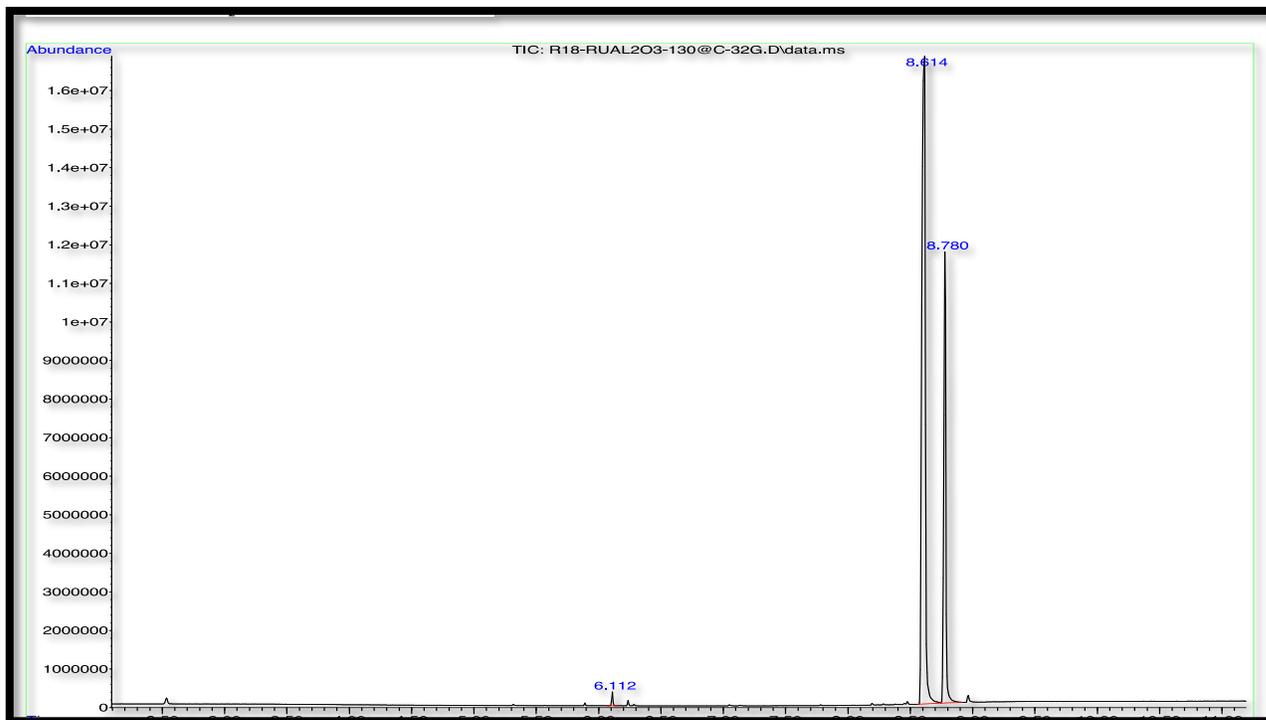


Figura a10. Cromatograma del experimento 18

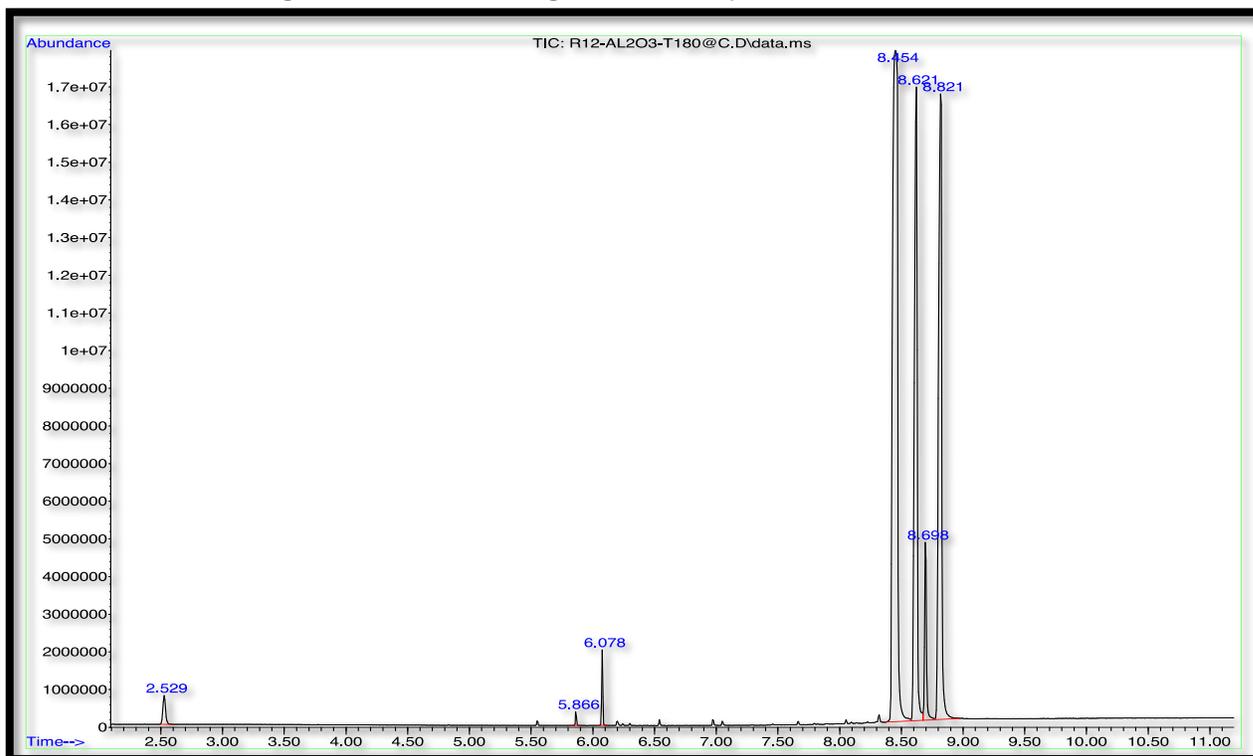


Figura a11. Cromatograma del experimento 19

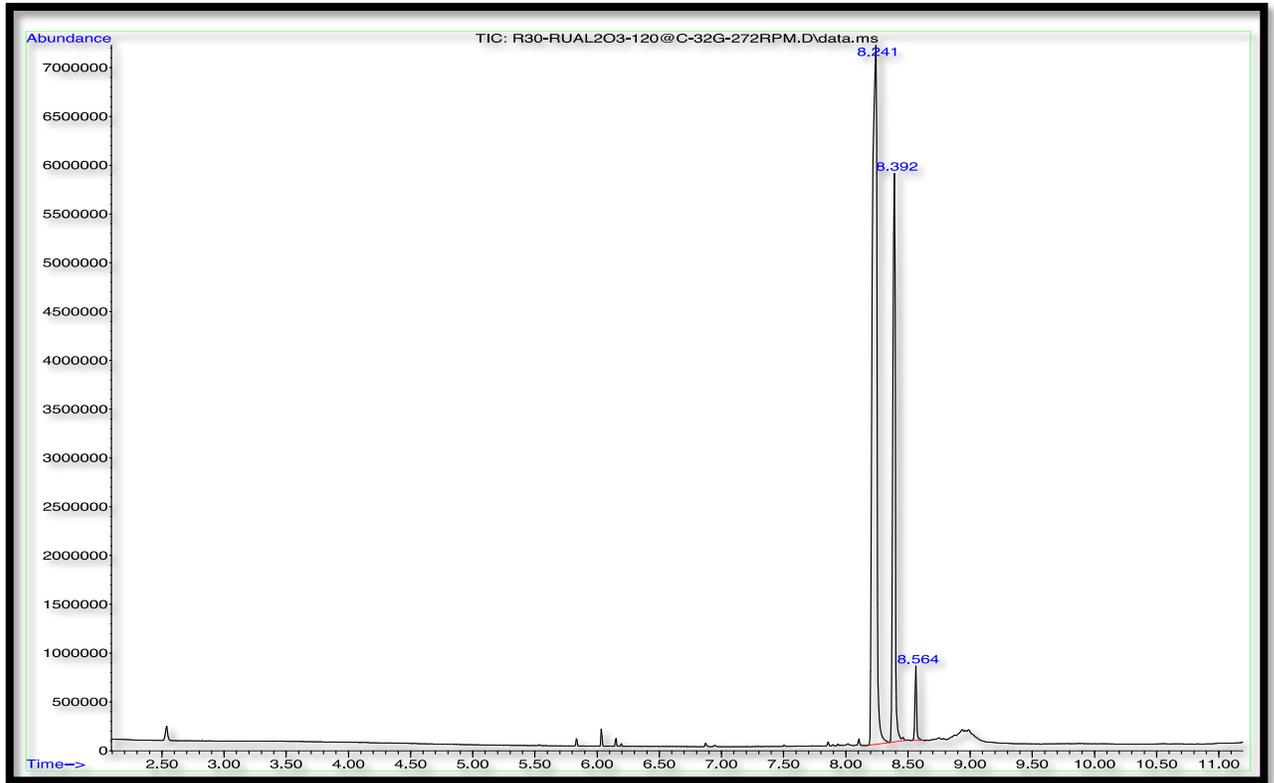


Figura a12. Cromatograma del experimento 20

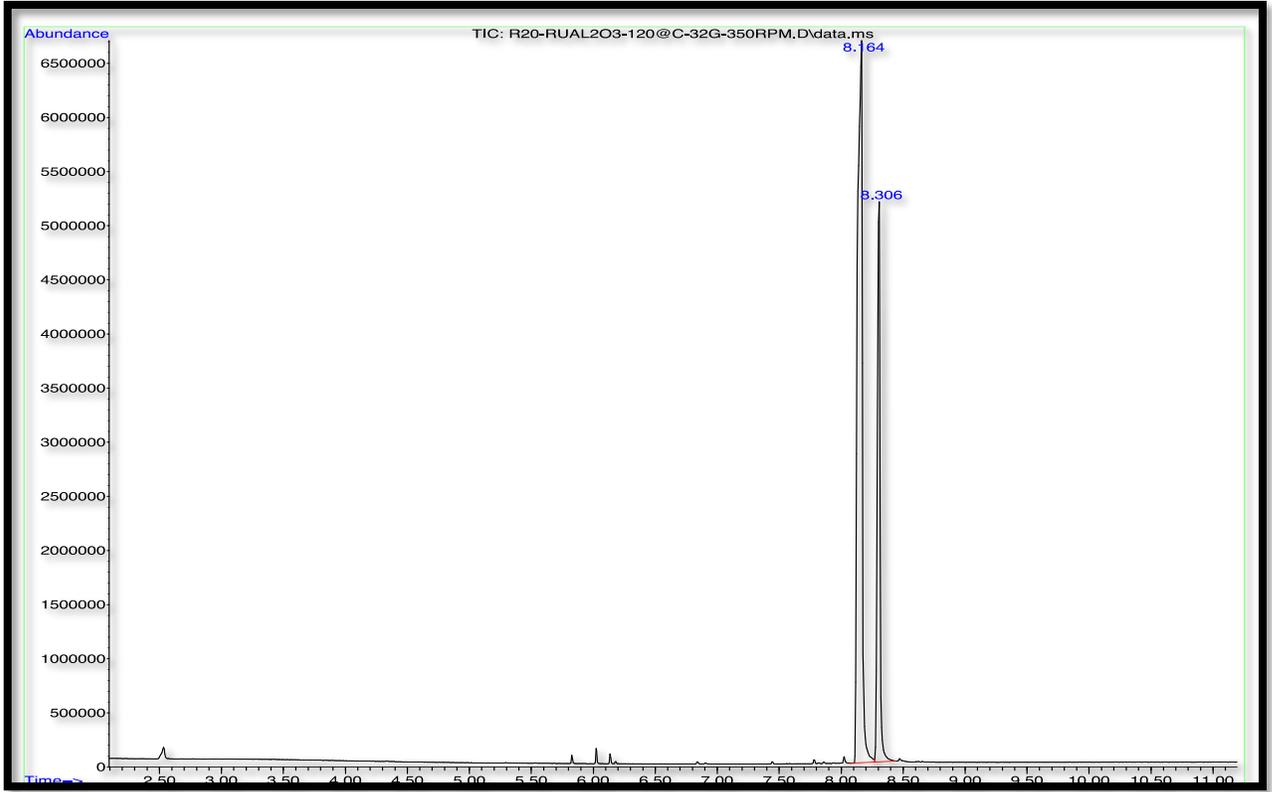


Figura a13. Cromatograma del experimento 21

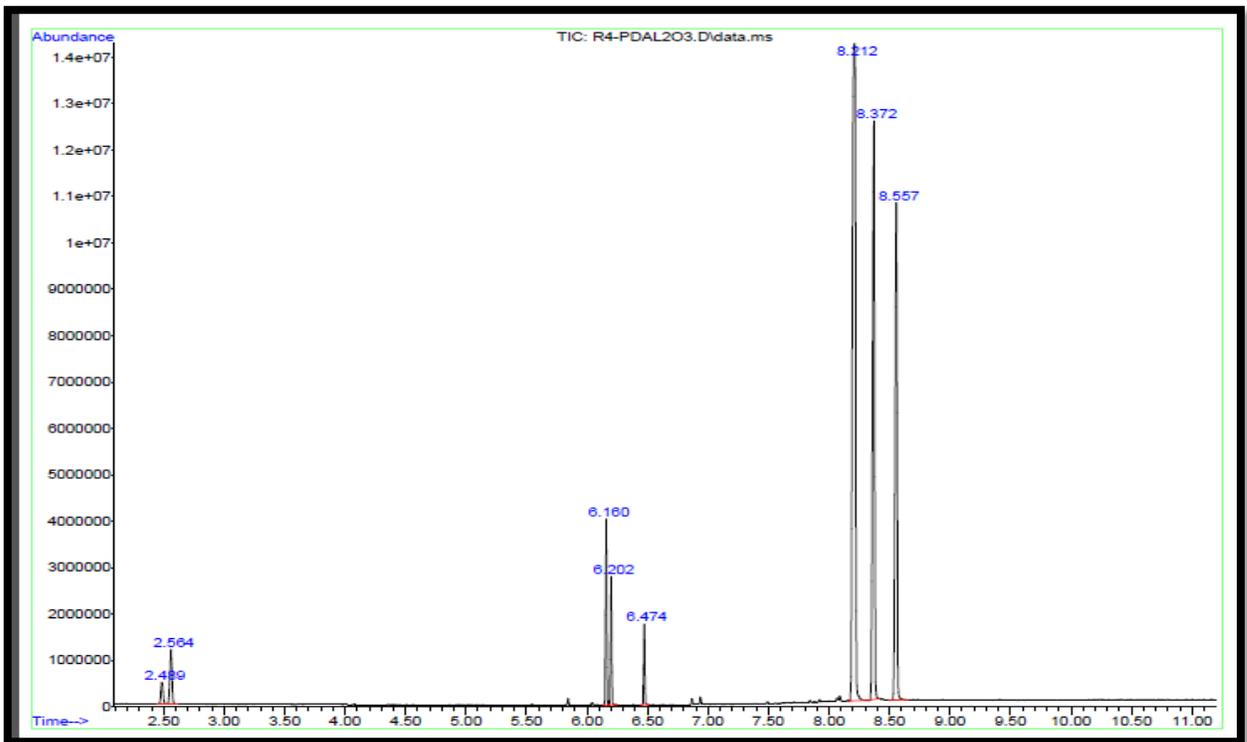


Figura a14. Cromatograma del experimento 22

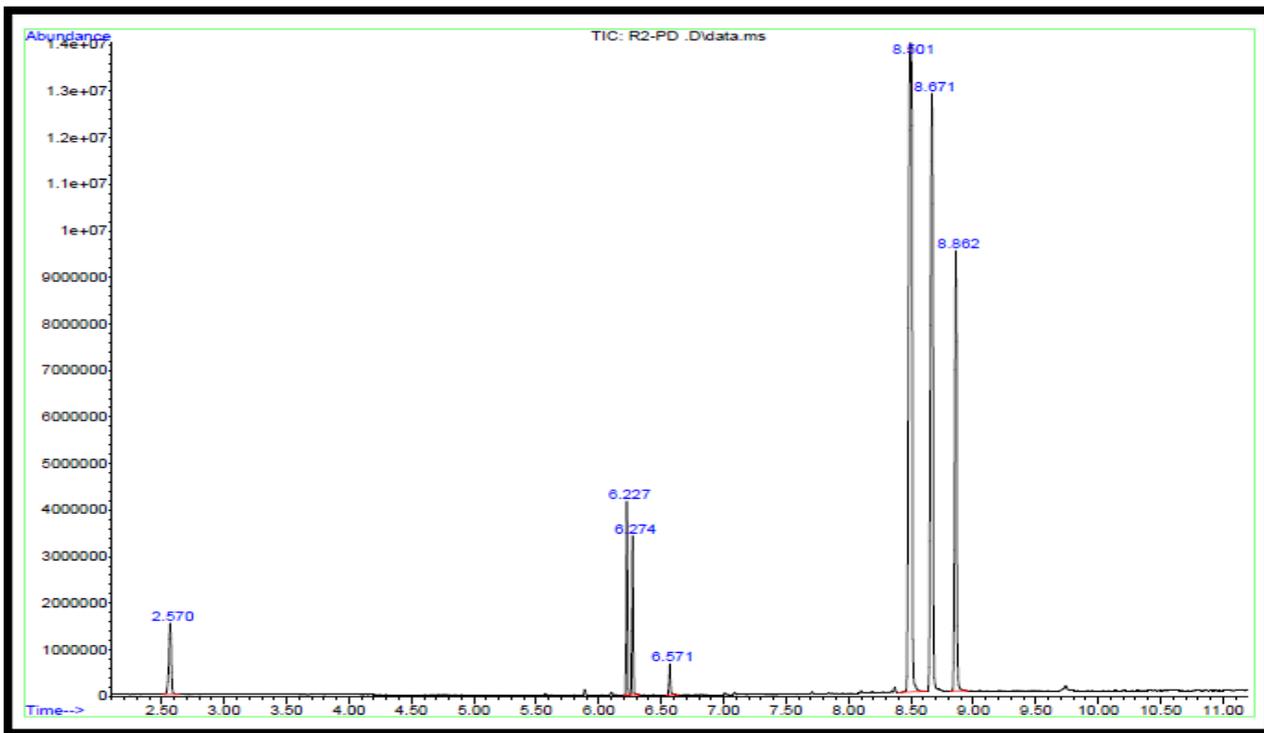


Figura a15. Cromatograma del experimento 23

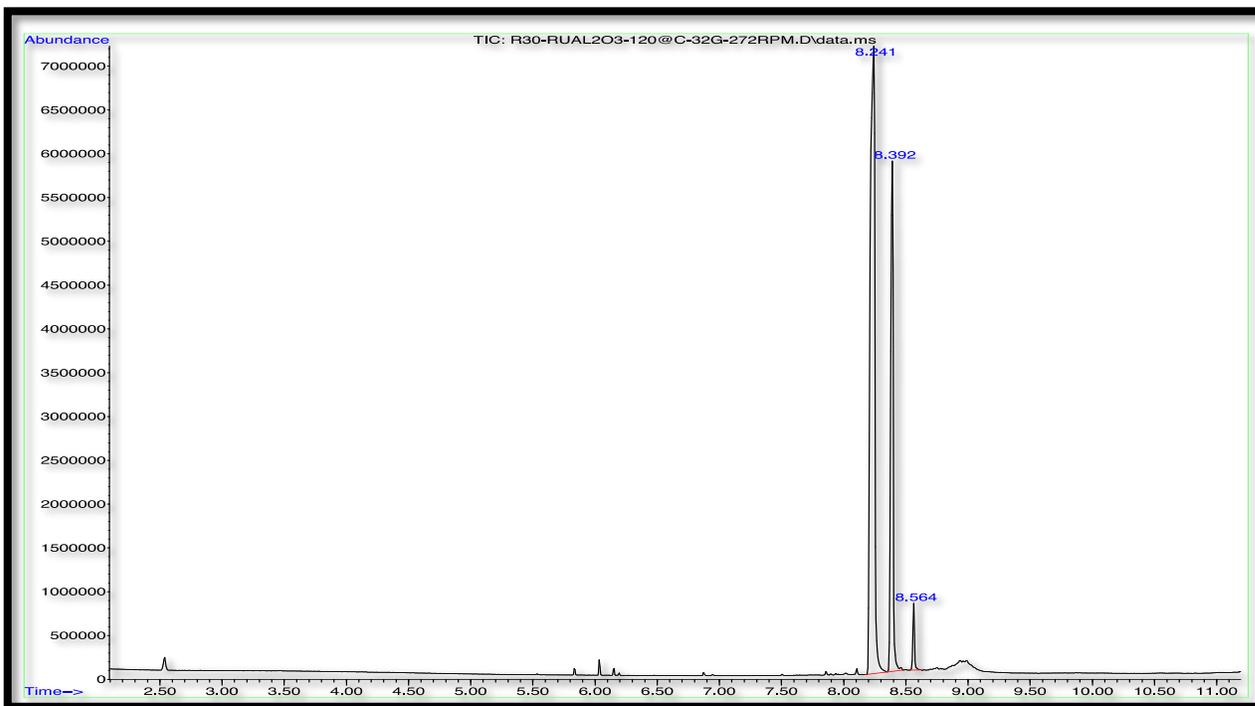


Figura a16. Cromatograma del experimento 24

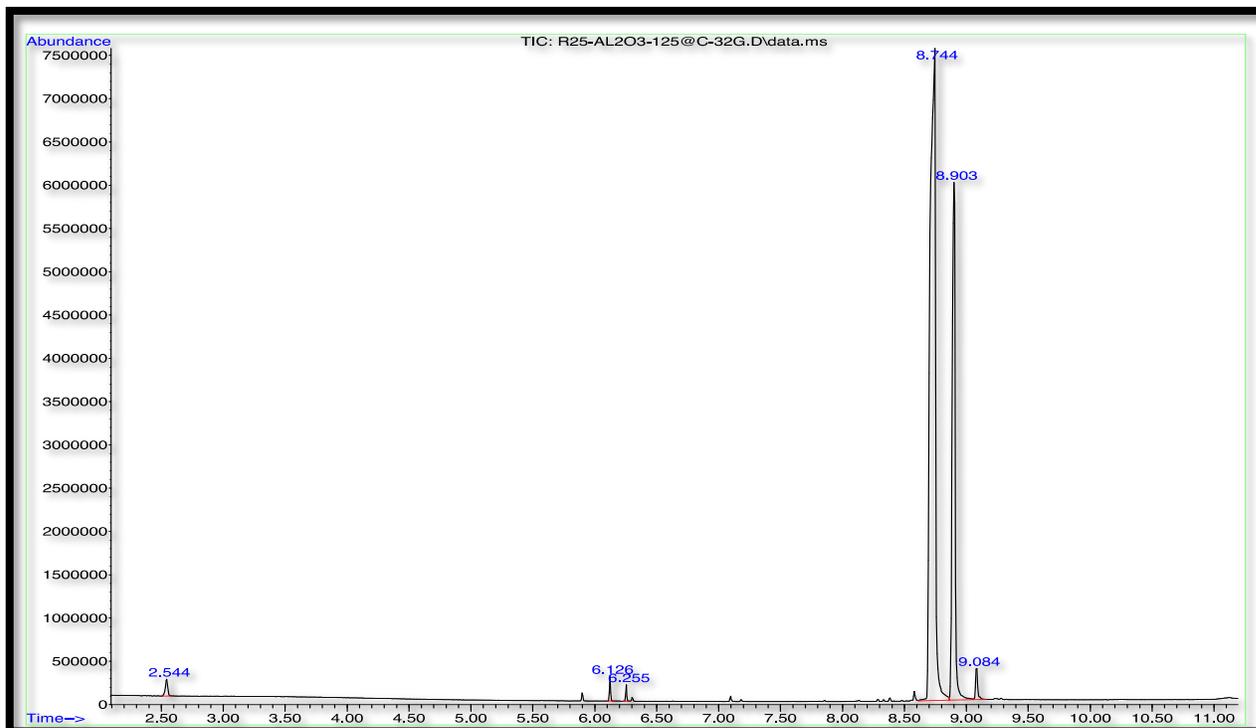


Figura a17. Cromatograma del experimento 25

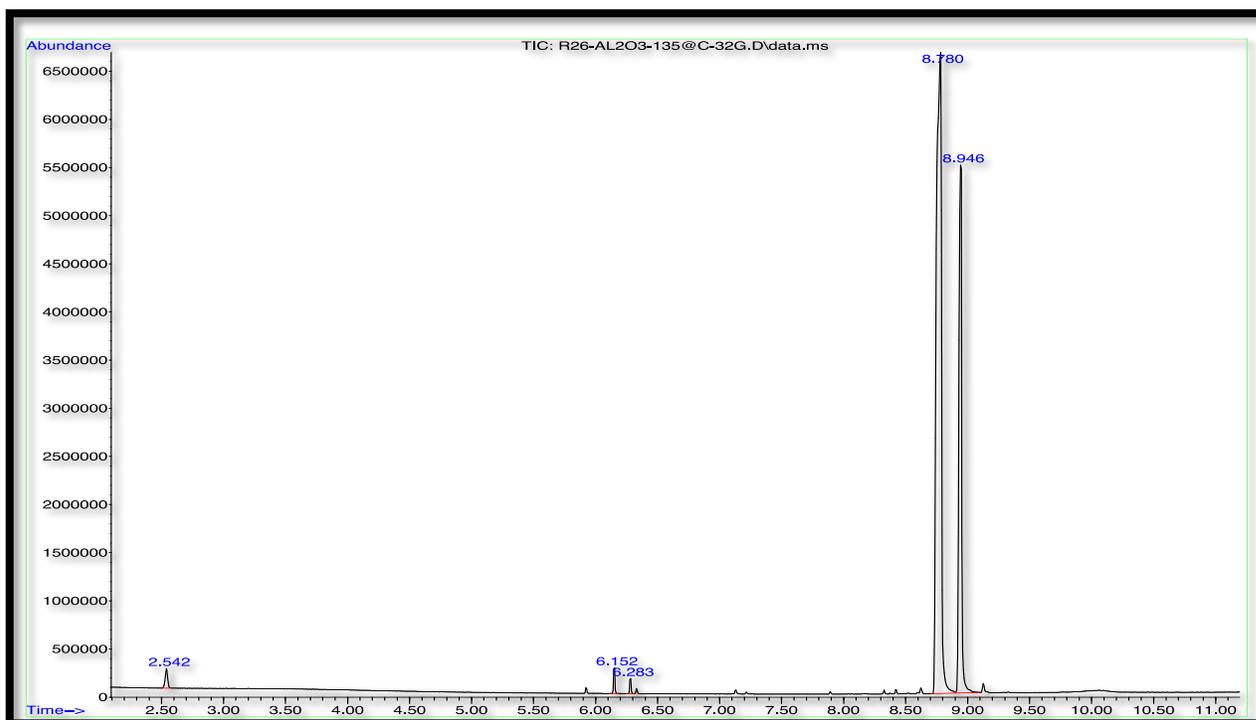


Figura a18. Cromatograma del experimento 26

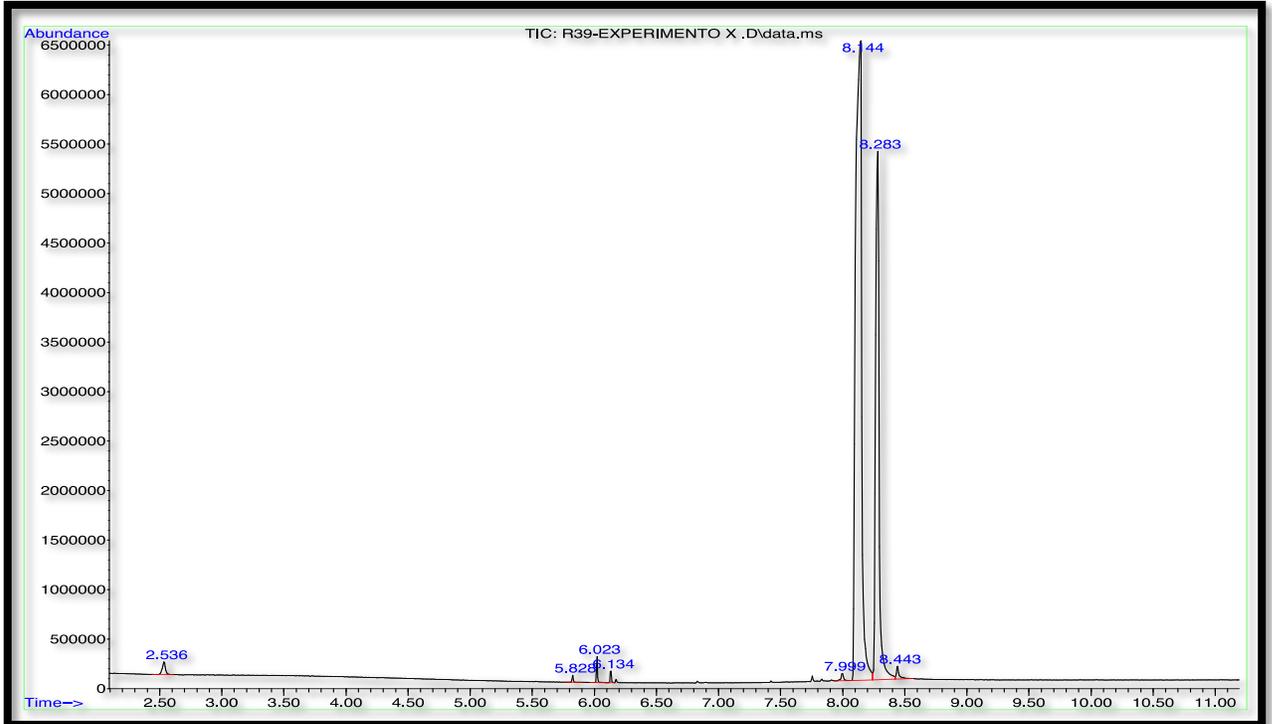


Figura a19. Cromatograma del experimento 27

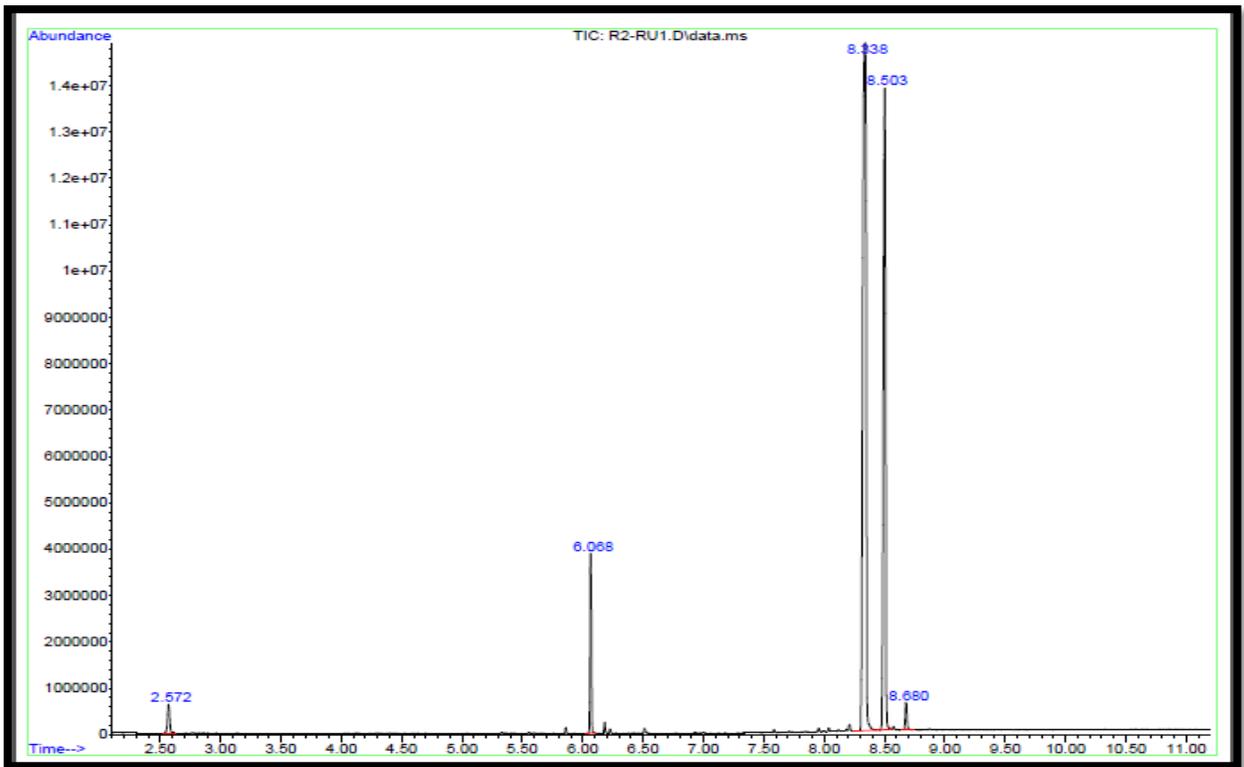


Figura a20. Cromatograma del experimento 28

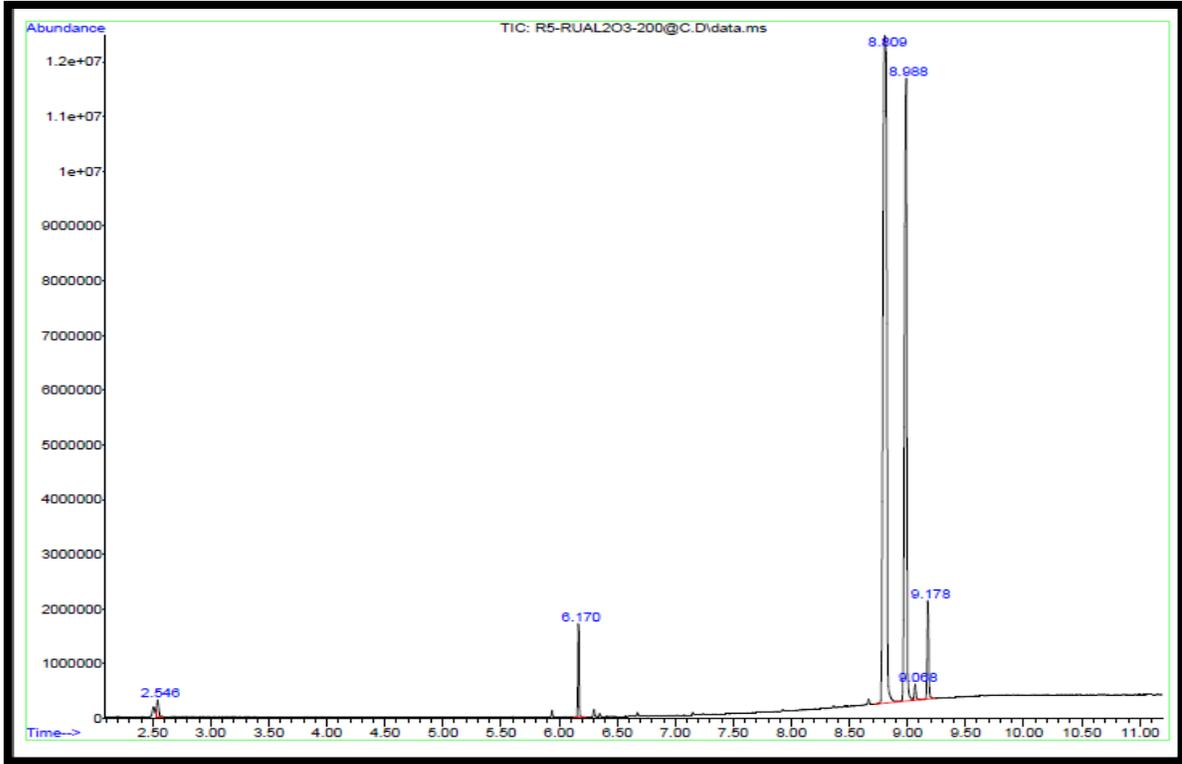


Figura a21. Cromatograma del experimento 29

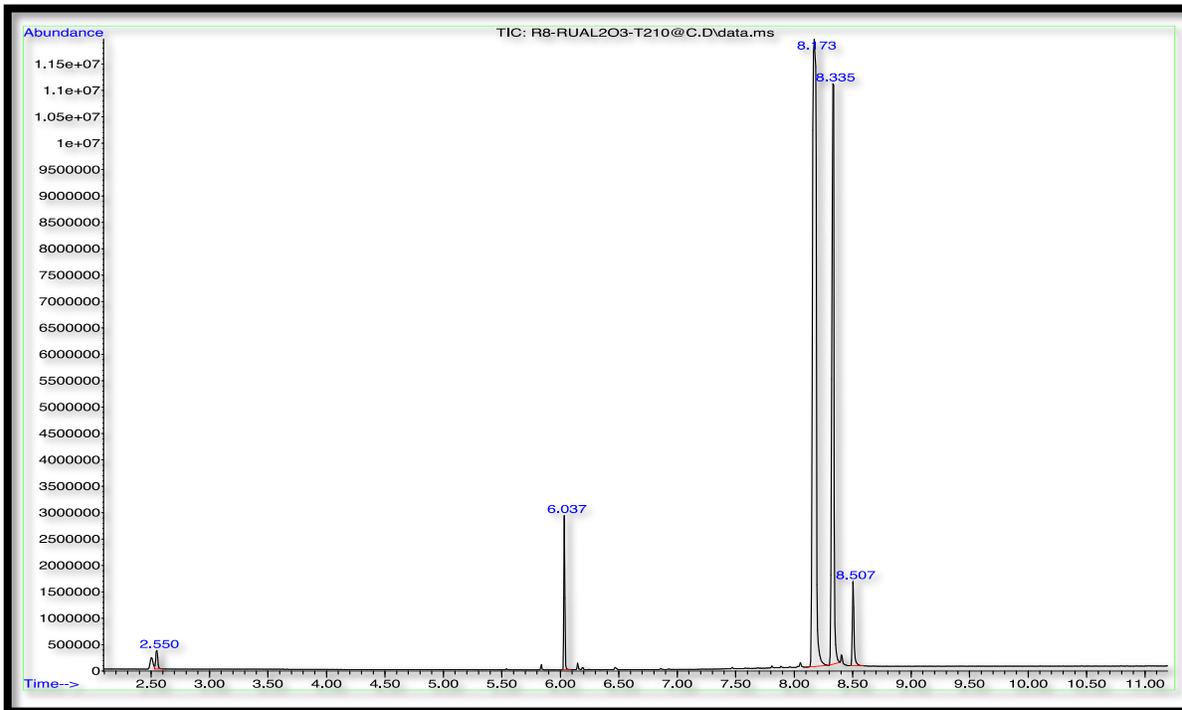


Figura a22. Cromatograma del experimento 30

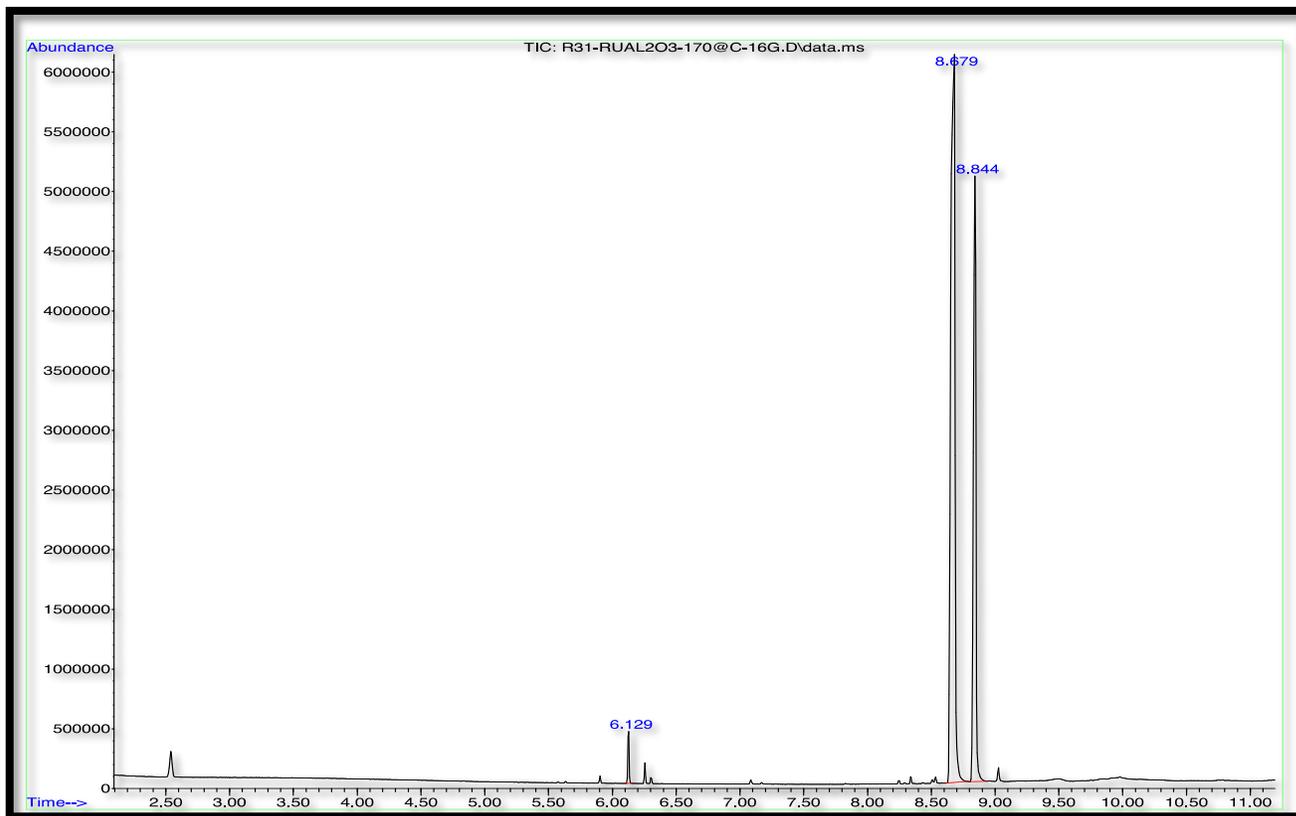


Figura a23. Cromatograma del experimento 31

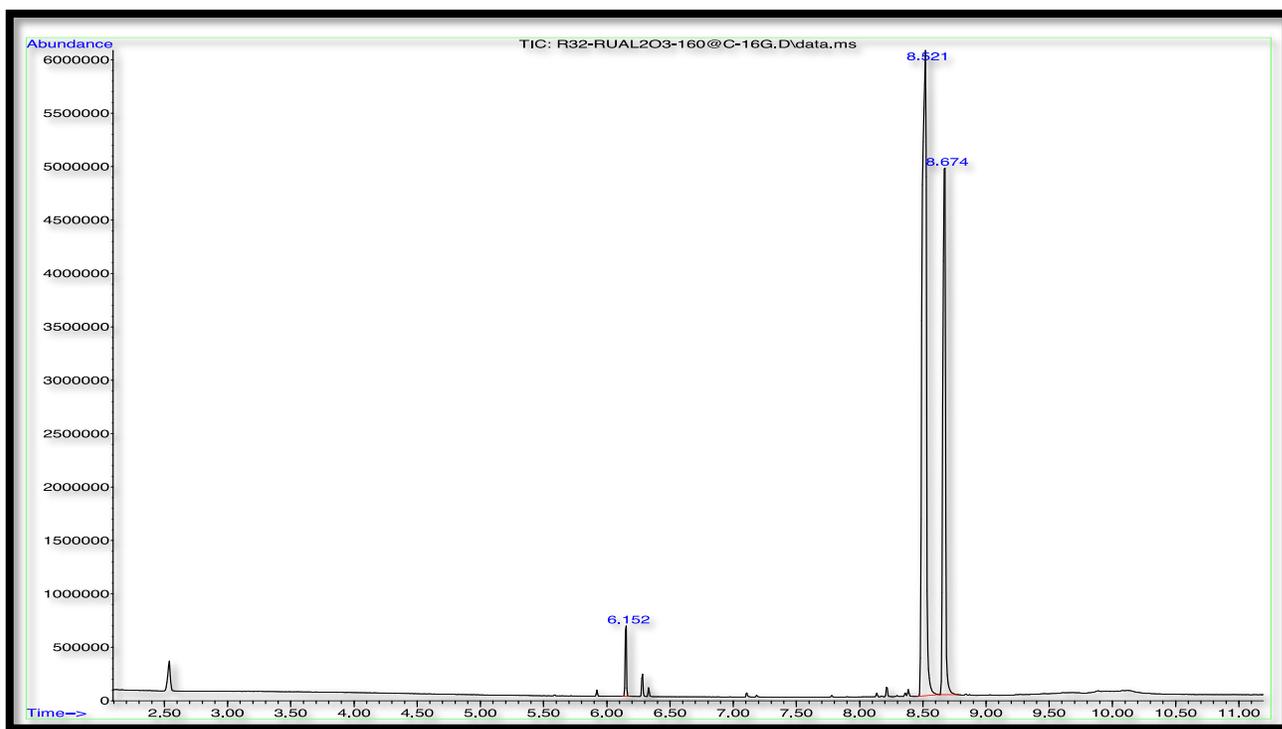


Figura a24. Cromatograma del experimento 32

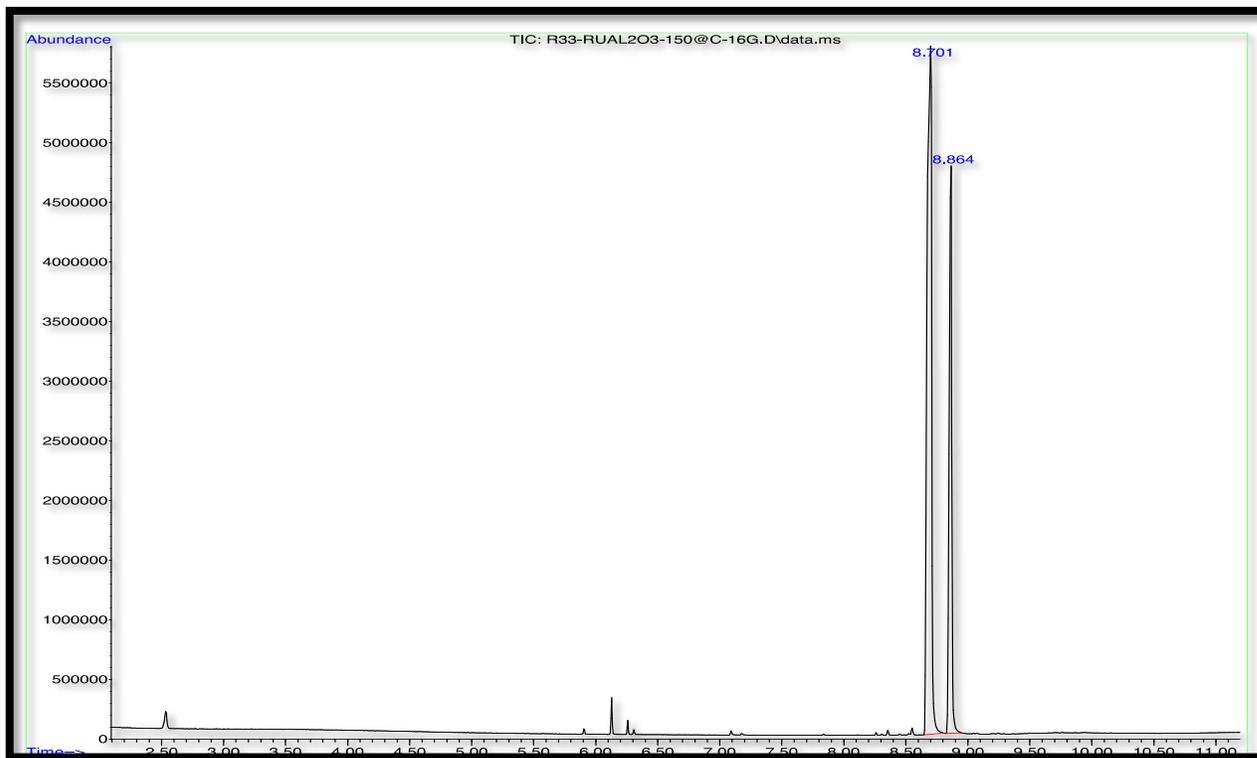


Figura a25. Cromatograma del experimento 33

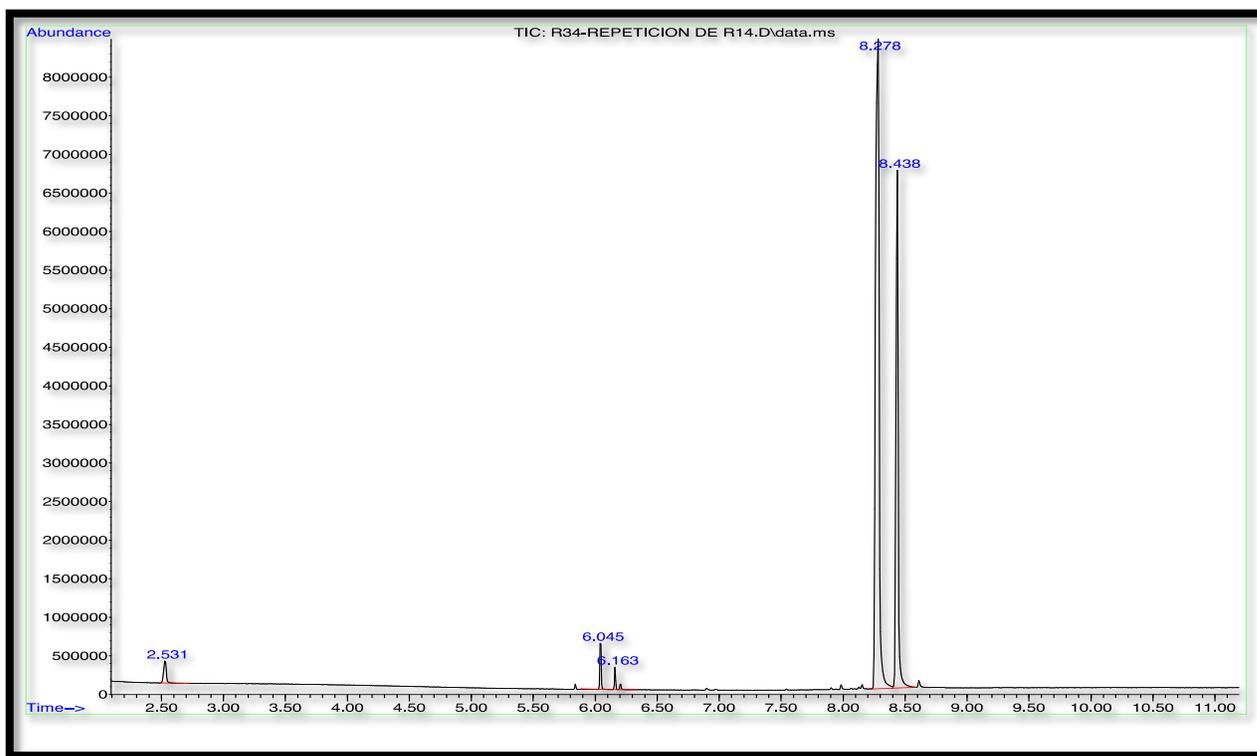


Figura a26. Cromatograma del experimento 34

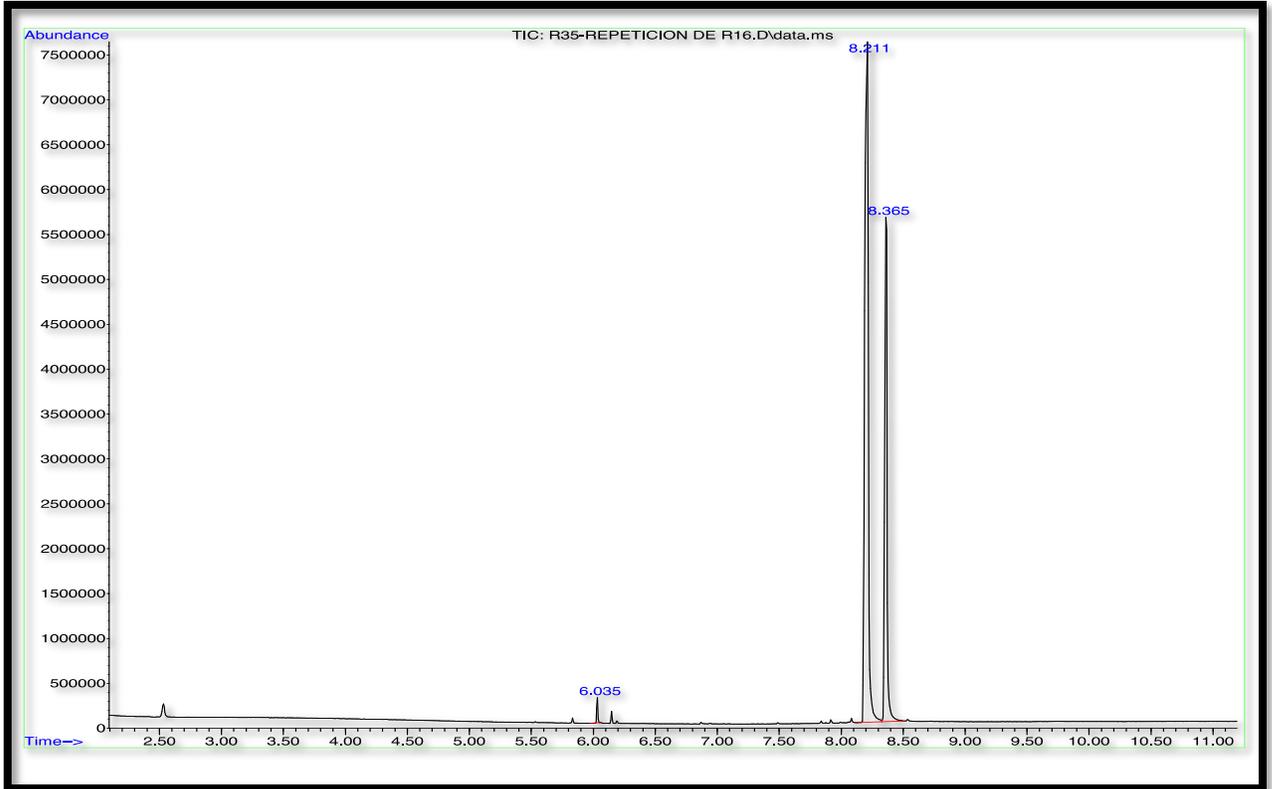


Figura a27. Cromatograma del experimento 35

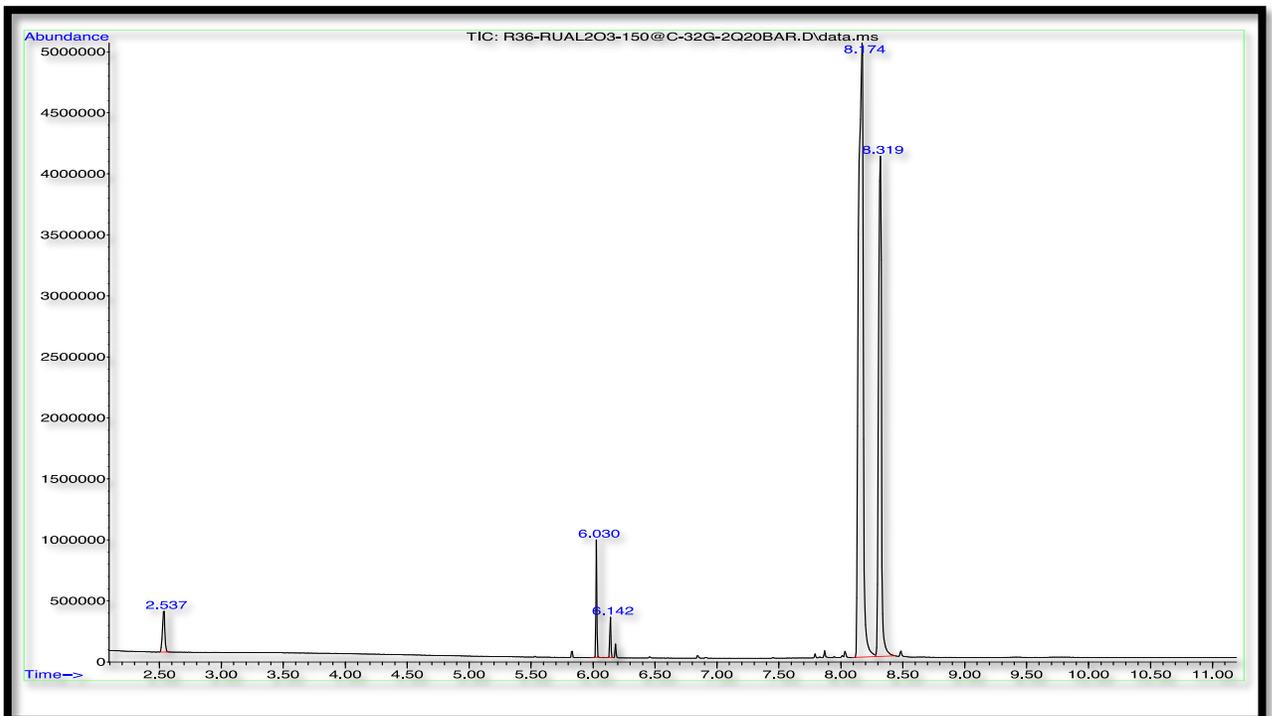


Figura a28. Cromatograma del experimento 36

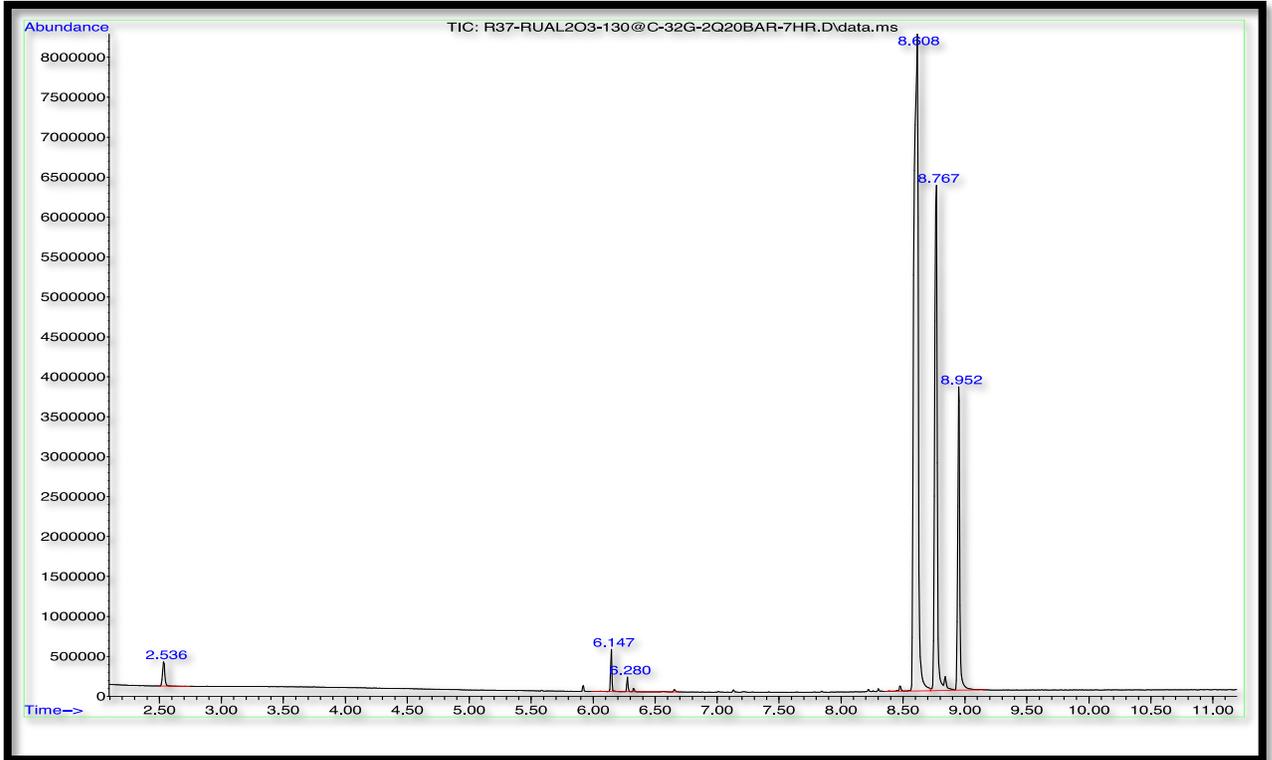


Figura a29. Cromatograma del experimento 37

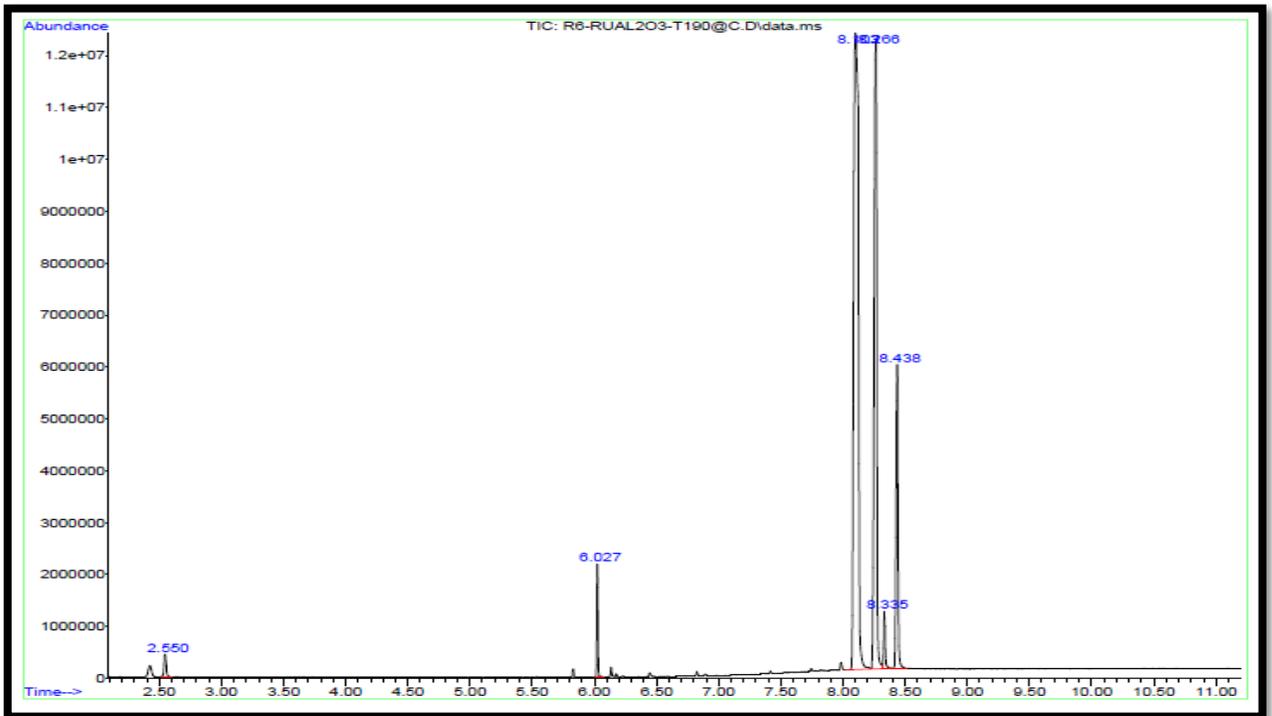


Figura a30. Cromatograma del experimento 38

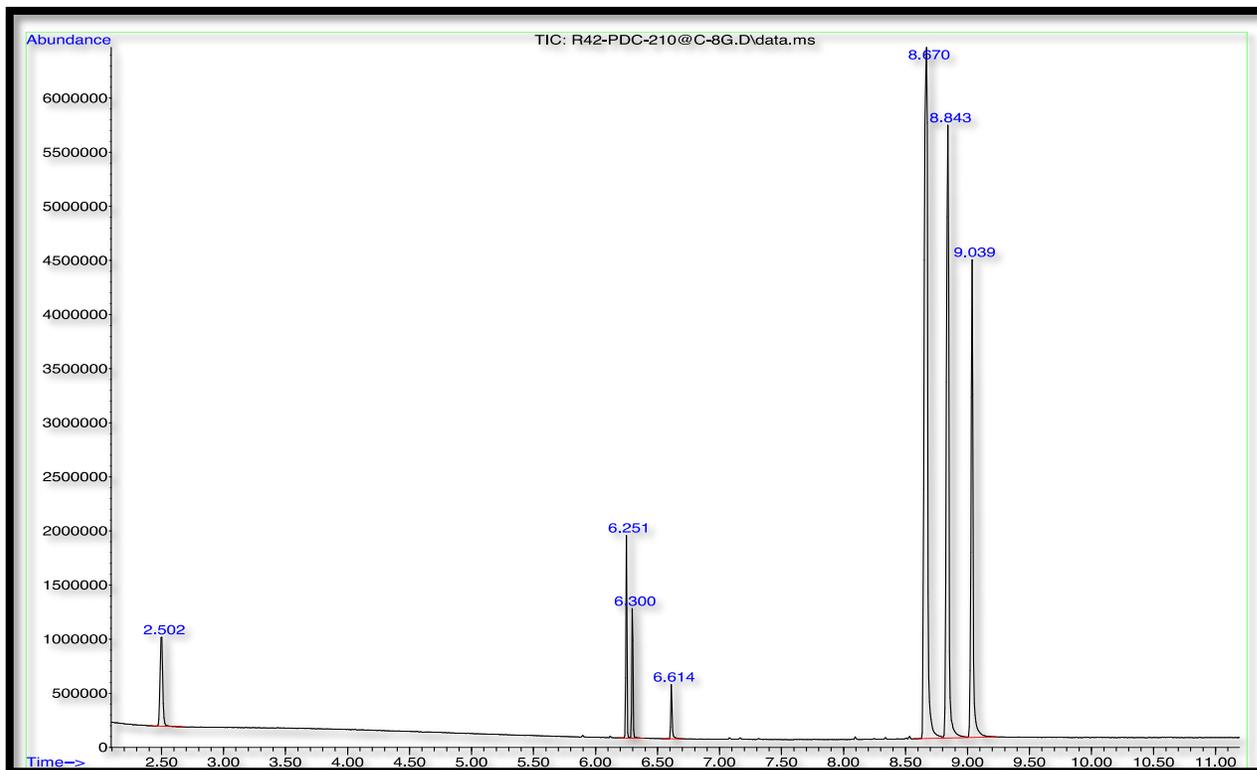


Figura a31. Cromatograma del experimento 39

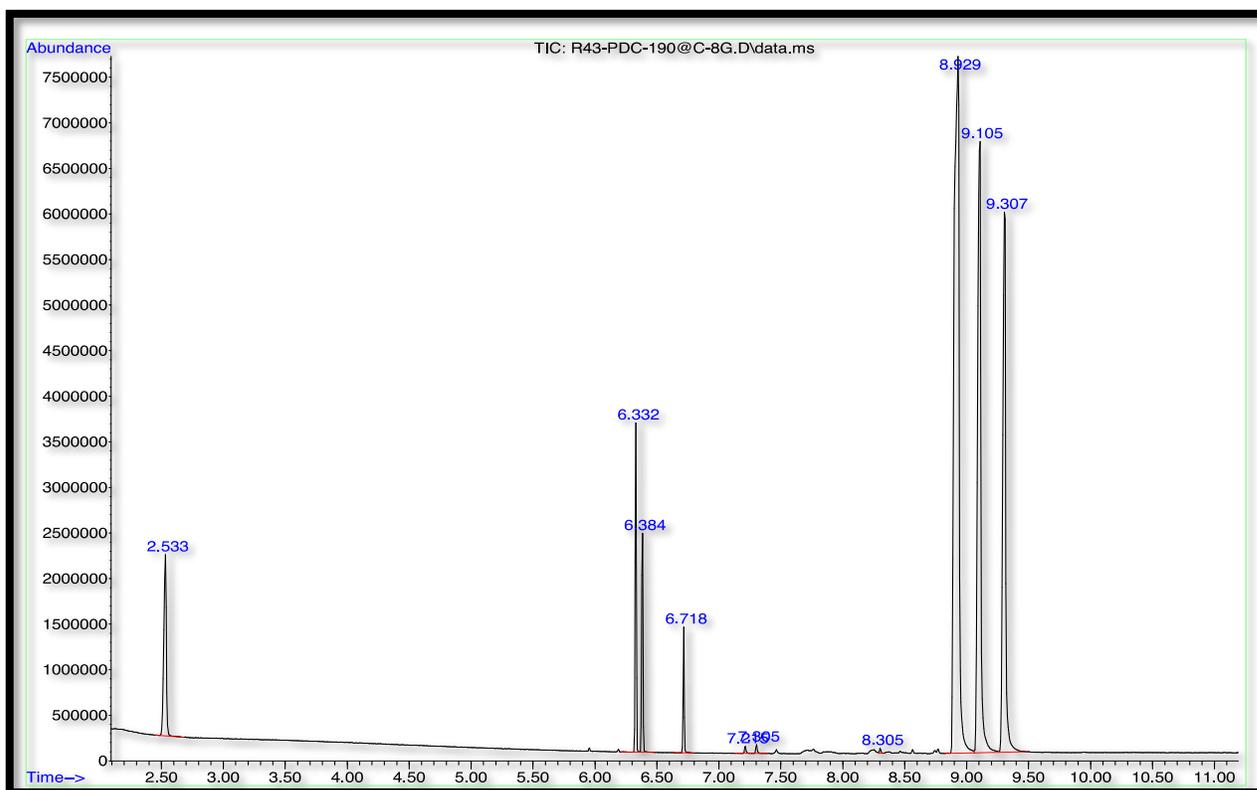


Figura a32. Cromatograma del experimento 43

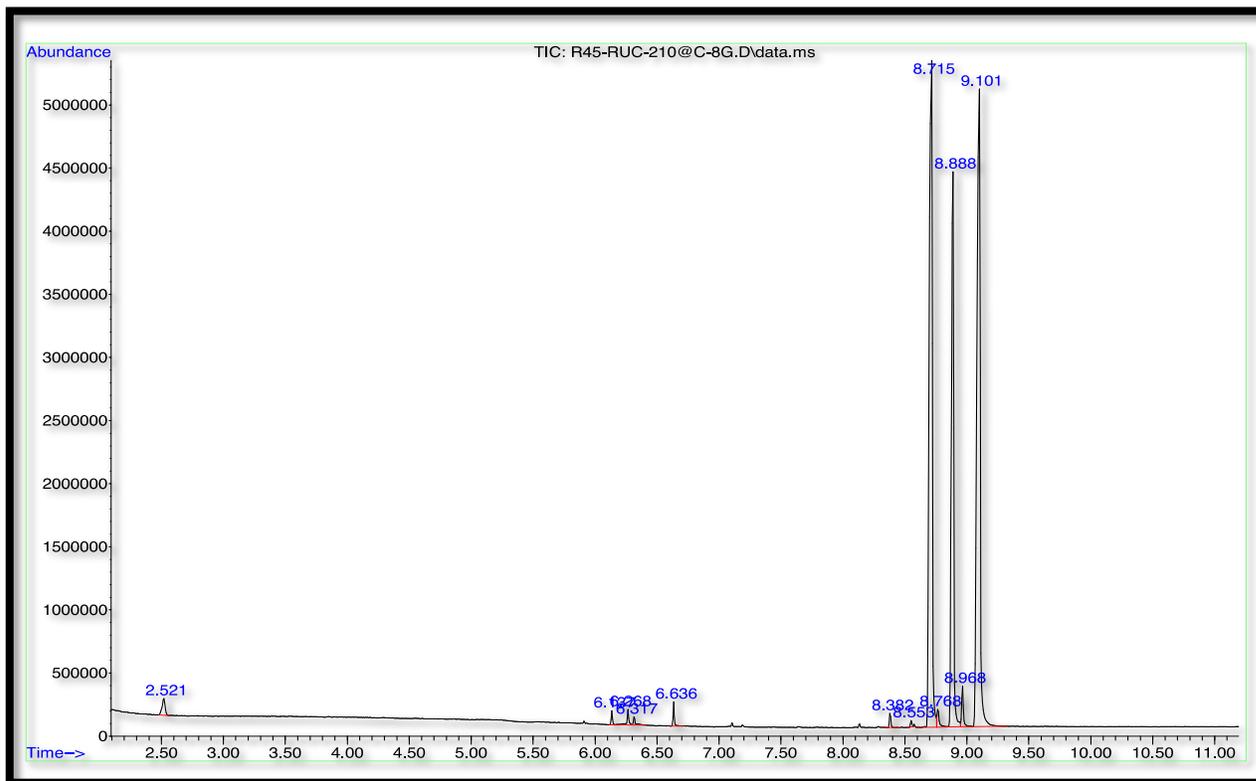


Figura a33. Cromatograma del experimento 45

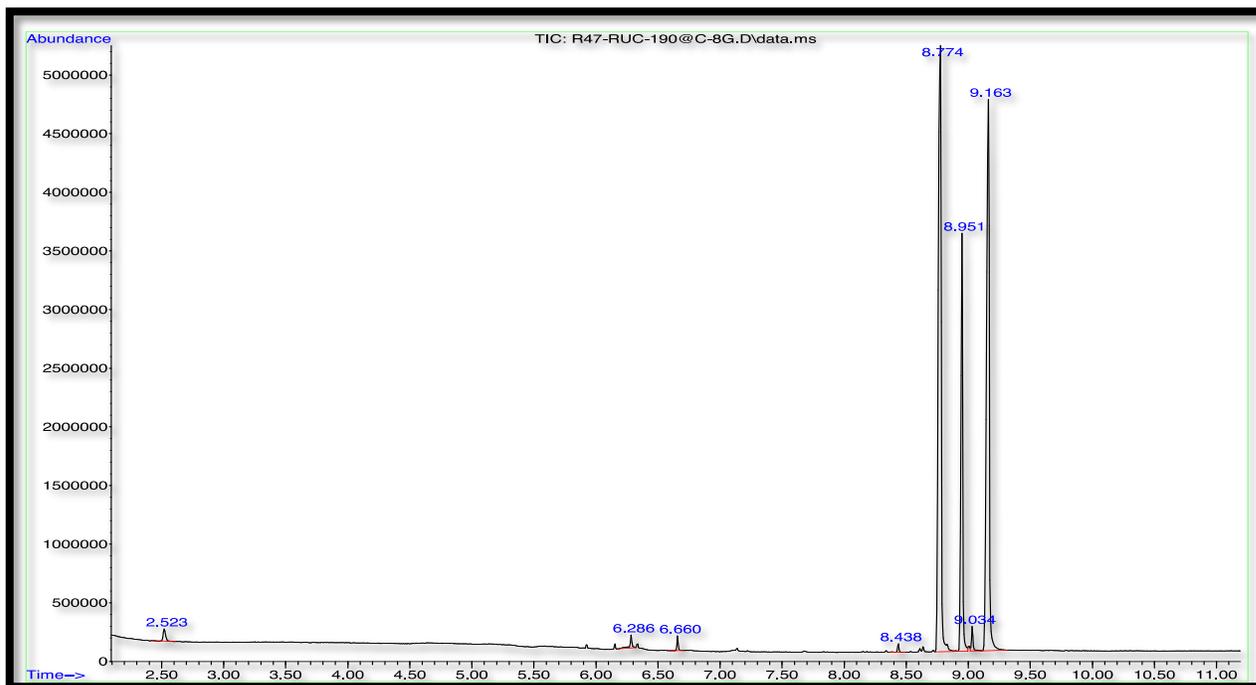


Figura a34. Cromatograma del experimento 47

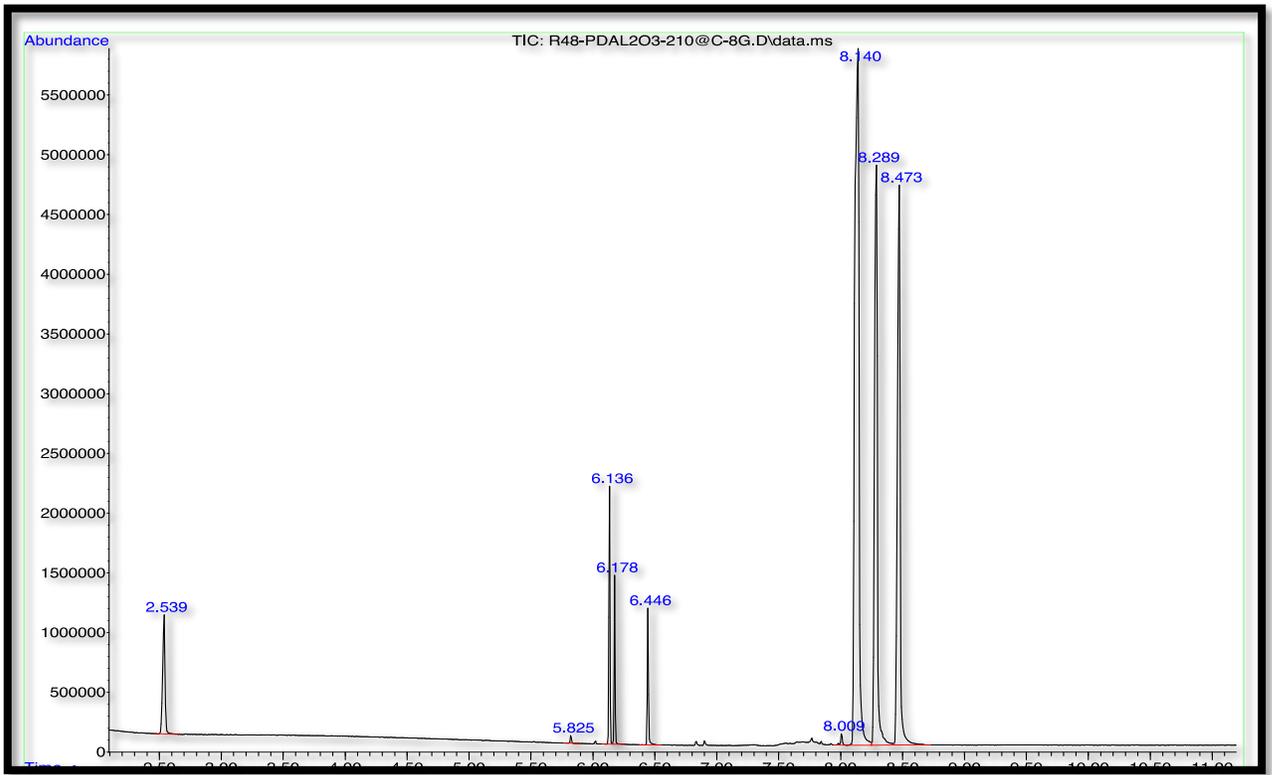


Figura a35. Cromatograma del experimento 48

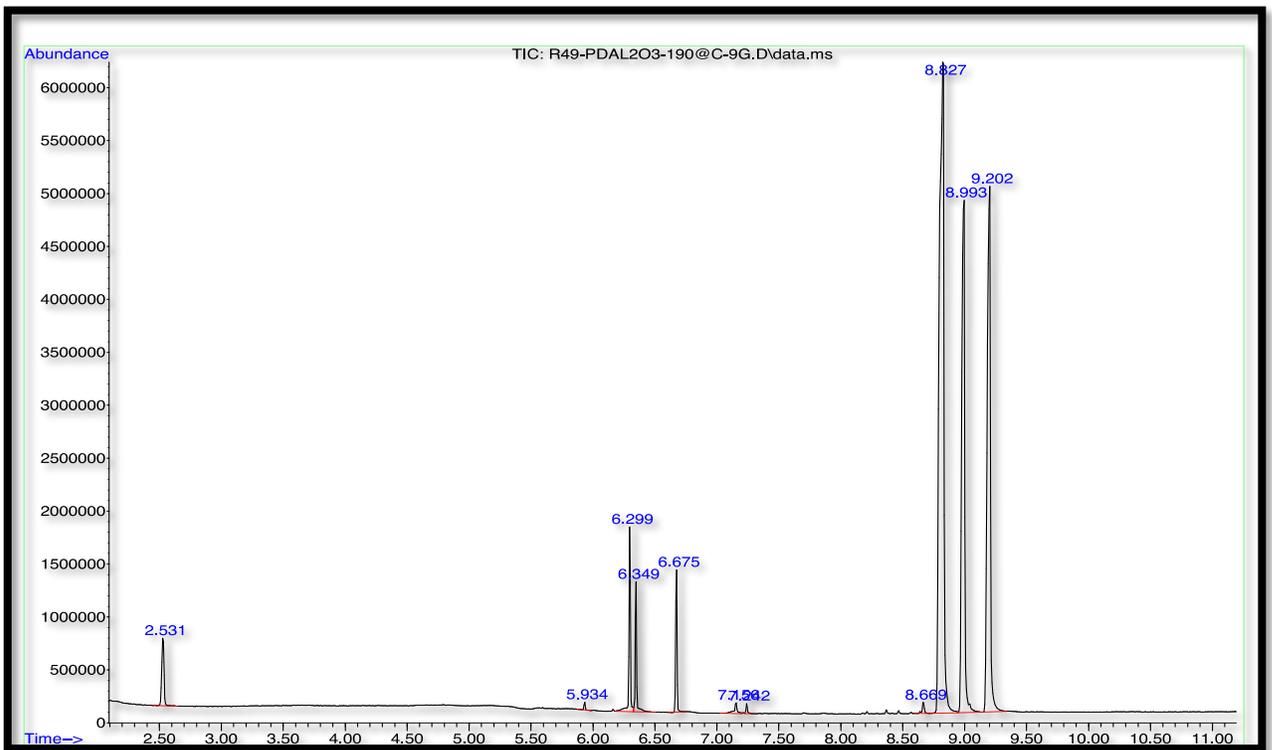


Figura a36. Cromatograma del experimento 49

APÉNDICE E

ESTRUCTURAS Y ESPECTROS DE MASAS DE LOS SUBPRODUCTOS

De acuerdo a los resultados obtenidos de la espectroscopia de masas y de los cromatogramas, se observan picos que no pertenecen al producto de interés. Los análisis indican que se tratan de subproductos que se generan a partir de la reacción principal. Cuyos espectros se han analizado su espectro y se han comparado con los compuestos que se pueden generar durante la hidrogenación, ya sea por efecto de la temperatura, la presión, impurezas presentes en los catalizadores y los reactivos, presencia de agua o simplemente porque el catalizador da lugar a reacciones secundarias. Todos los posibles subproductos que se pueden generar en la reacción principal se pueden observar en las Figuras: A2, A3, A4 y A5. En la Figura A1 se puede observar la reacción principal que se lleva a cabo en la hidrogenación del DOTP y que da como producto el 1,4-Ciclohexandicarboxilato de octilo. Los subproductos aparecen en orden del peso molecular de menor a mayor en los tiempos de retención en la espectroscopía de masas.

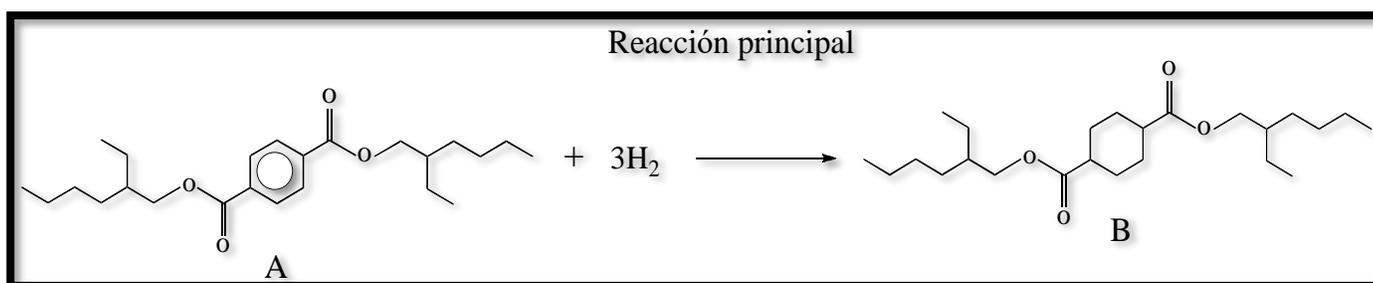


Figura A1. Reacción principal de la hidrogenación del DOTP.

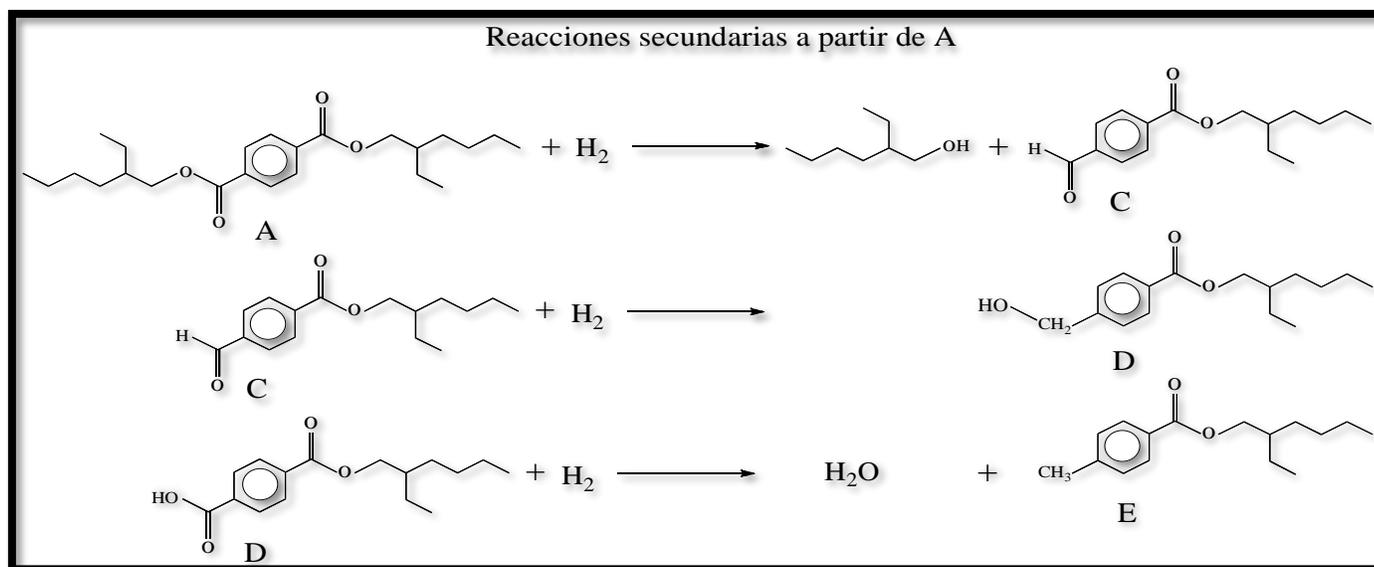


Figura A2. Reacciones secundarias que se generan a partir del compuesto A (DOTP).

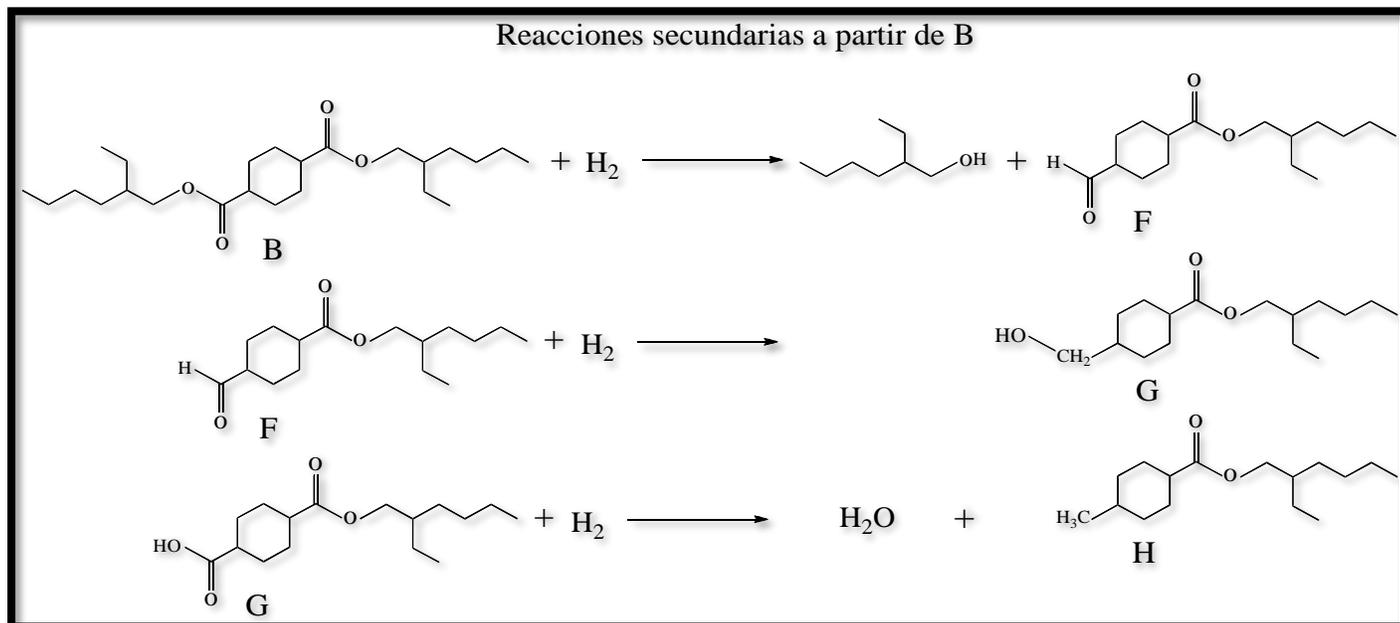


Figura A3. Reacciones secundarias que se generan a partir del compuesto hidrogenado B (1,4-Ciclohexandicarboxilato de Octilo).

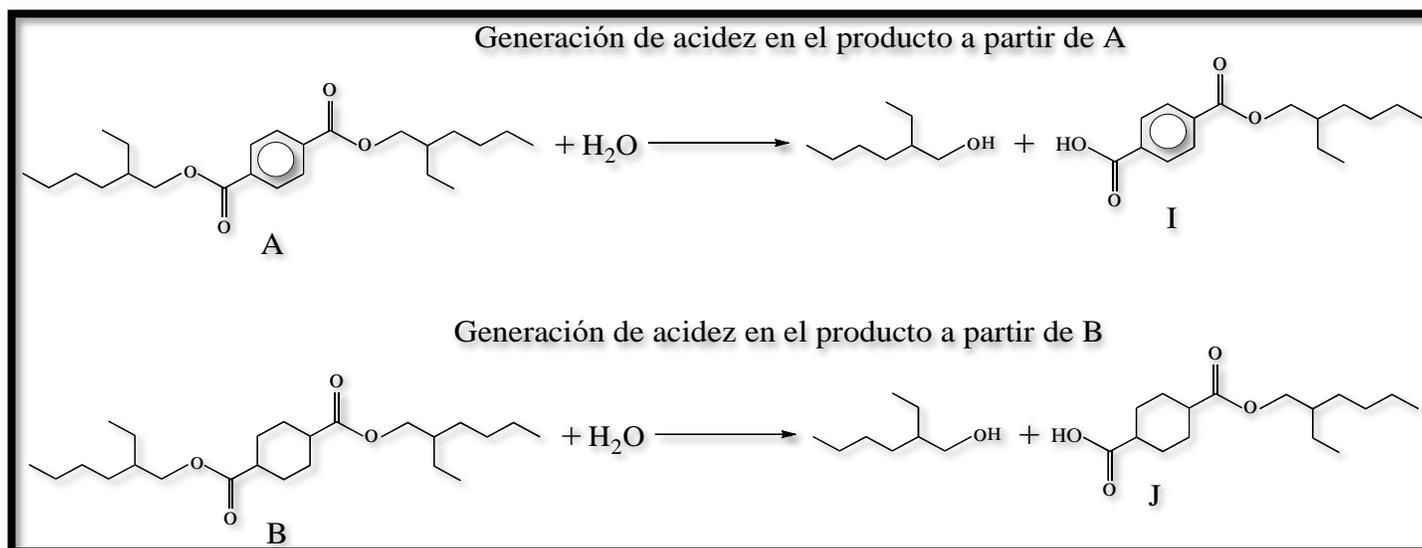
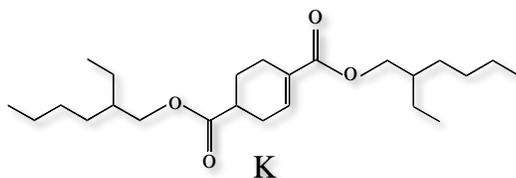


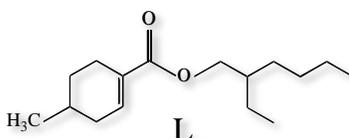
Figura A4. Reacciones secundarias que generan acidez en las muestras, a partir del compuesto A (DOTP) y de B (1,4-Ciclohexandicarboxilato de Octilo).

Cuando el anillo bencénico no se hidrogena en sus tres enlaces, entonces se pueden generar los siguientes subproductos.

A partir de B:



A partir de E:



A partir de I:

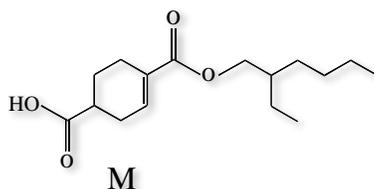


Figura A5. Reacciones secundarias que se generan cuando el anillo bencénico no se hidrogena en su totalidad, a partir del compuesto A (DOTP), de B (1,4-Ciclohexandicarboxilato de Octilo) y de los subproductos ya generados en E I.

Se ha observado que en los análisis realizados de todos los experimentos, el subproducto que más fácilmente se ha identificado es el 2-etilhexanol, el cual se ha etiquetado como 1*, que proviene de la fractura de unos de los brazos del DOTP por la adición de una molécula de H, su espectro de masas característico corresponde a la figura A6, con el cual se ha confirmado su peso molecular (PM) que equivale a 130 g/mol.

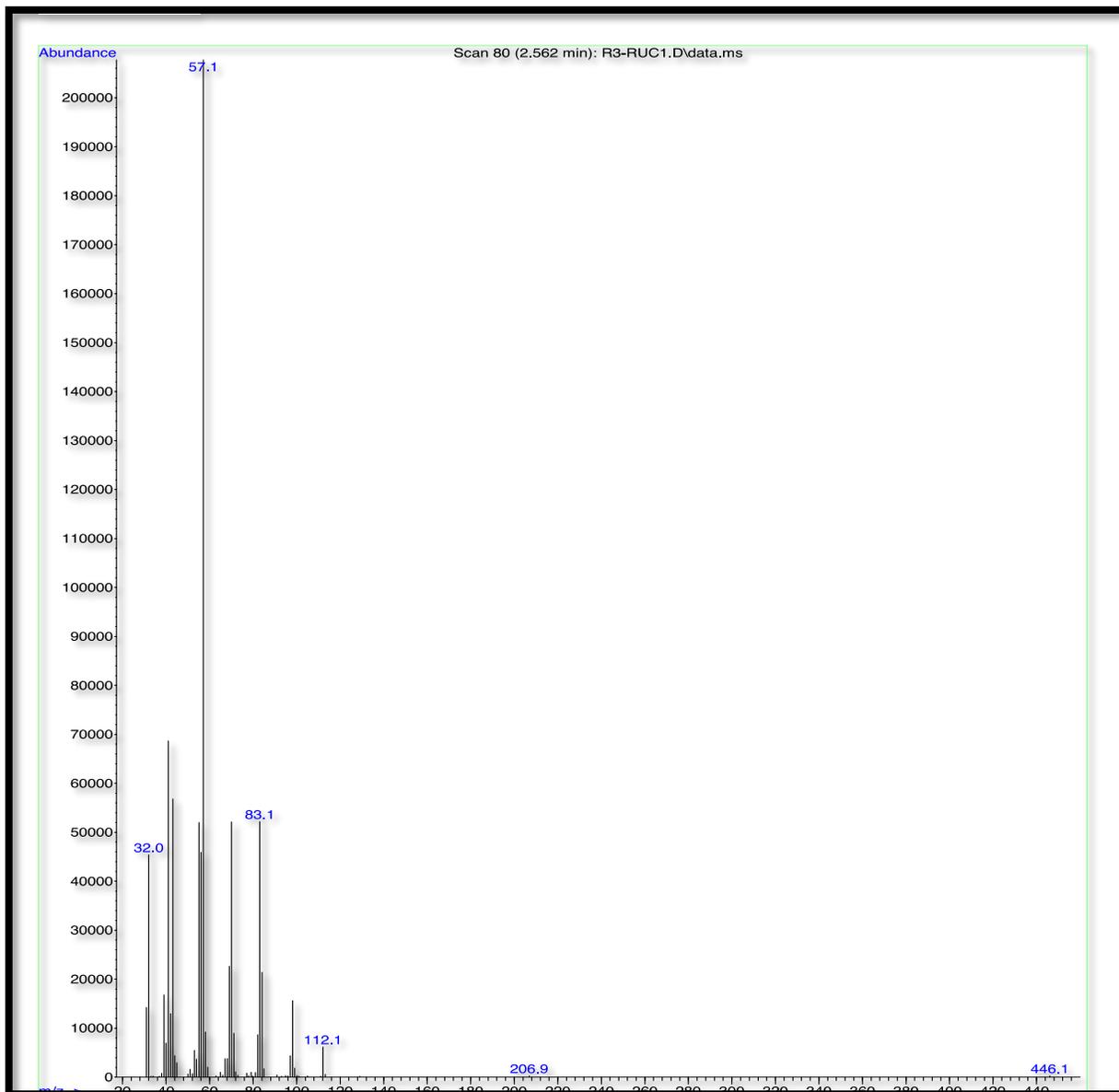


Figura A6. Espectro de masas del subproducto que aparece a los 2.562 minutos que se ha identificado como 2-etilhexanol.

El otro subproducto que es posible que se genere es la letra G de la Figura A3, por el parecido de los espectros de masa de los subproductos de la 3* al 8*, por el orden del peso molecular y volatilidad en que aparece. Este subproducto tiene un peso molecular de 270.0 g/mol y se ha etiquetado como **2***. Su nombre es: ciclohexano metanol éster de 2-etilhexilo y se puede observar en la Figura A7.

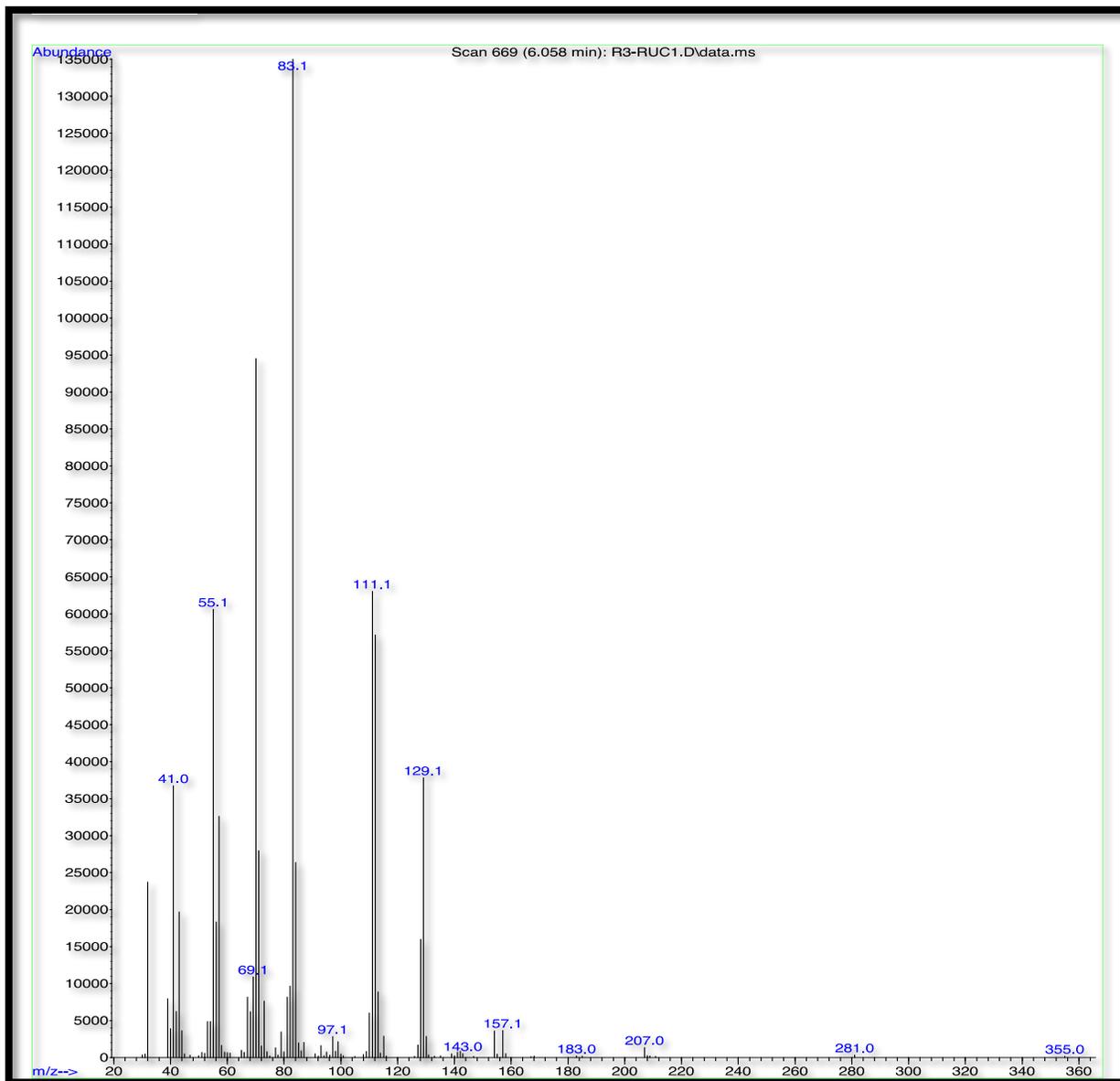


Figura A7. Espectro de masas del Segundo (2*) subproducto identificado que aparece a los 6.058 minutos.

El comportamiento de los cromatogramas al transcurrir el tiempo de aparición de los picos de los subproductos y del análisis realizado nos llevan a concluir que el espectro de masas de la Figura A8 corresponde a un ácido carboxílico en el que el anillo bencénico no está hidrogenado. Este subproducto está predicho en las reacciones secundarias que se plantearon a partir de la reacción principal (ver A2). La presencia de moléculas de agua en el sistema de reacción indica que es posible su producción. Este subproducto corresponde a **3*** y se le ha llamado: ácido benceno carboxílico éster de 2-etilhexilo.

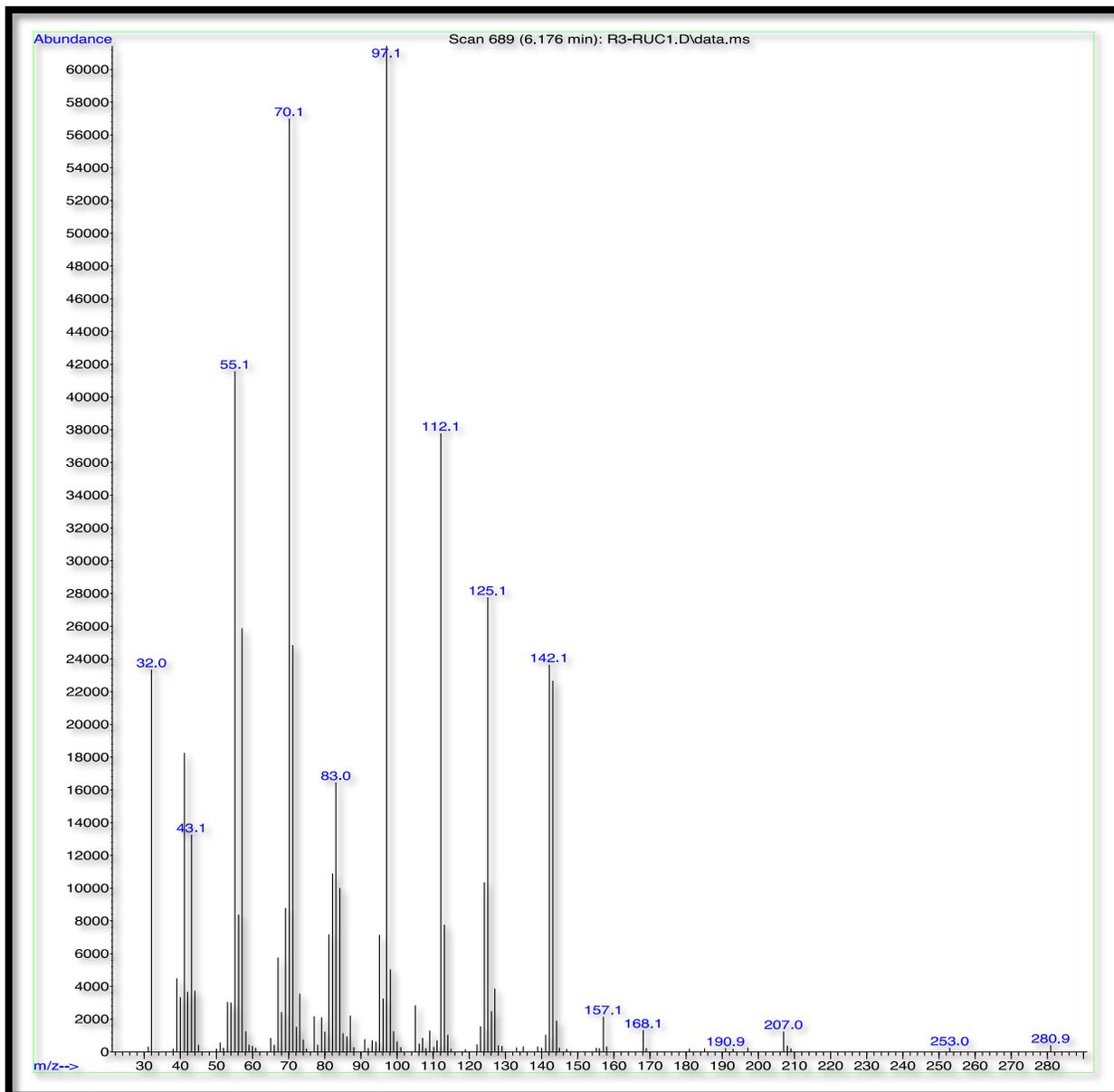


Figura A8. Espectro de masas del tercer (**3***) subproducto que aparece a los 6.176 minutos.

En peso molecular, este espectro de masas de la figura A8 es 4 unidades menor que el subproducto J de la figura A4, el cual por impedimento estérico es posible su producción ya que en su anillo tiene dos enlaces dobles sin hidrogenar, así como por la presencia de agua en el sistema, tiene un peso molecular de 280.0 g/mol. Este subproducto está etiquetado como **4*** y se le ha llamado como: ácido ciclohexadien carboxílico éster de 2-etilhexilo.

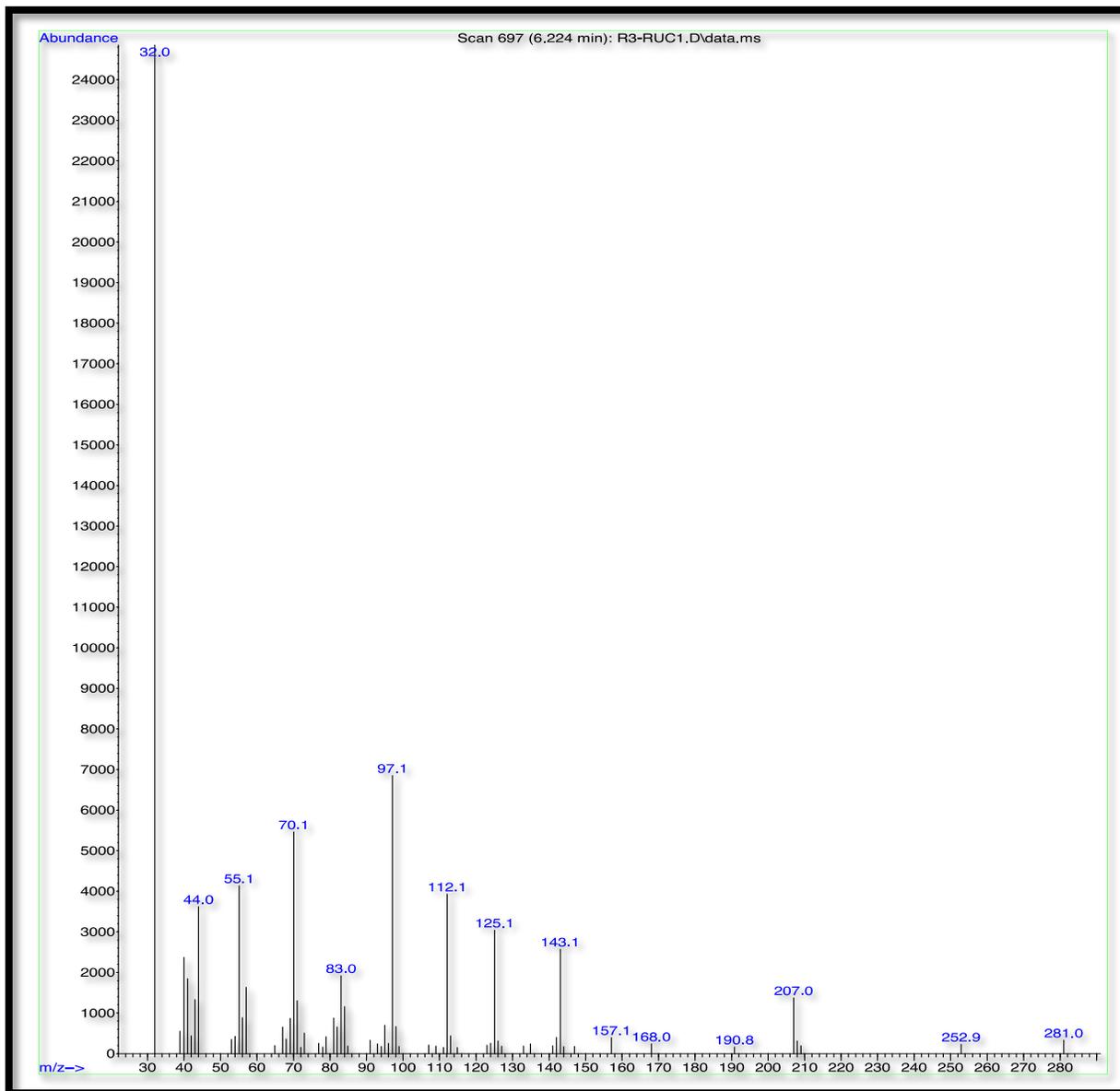


Figura A9. Espectro de masas del cuarto (4*) subproducto que aparece a los 6.224 minutos.

Todo parece indicar que el subproducto que corresponde al espectro de masas de la Figura A10 se trata del mismo subproducto J (de la Figura A4), pero con la diferencia de que éste cuenta con un doble enlace, al cual no se ha hidrogenado por completo. Este subproducto está etiquetado como 5* y se le ha llamado como: ácido ciclohexen carboxílico éster de 2-etilhexilo. Realizando el análisis es factible su generación, ya que por impedimento estérico es posible su producción. Su peso molecular es de 282.0 g/mol.

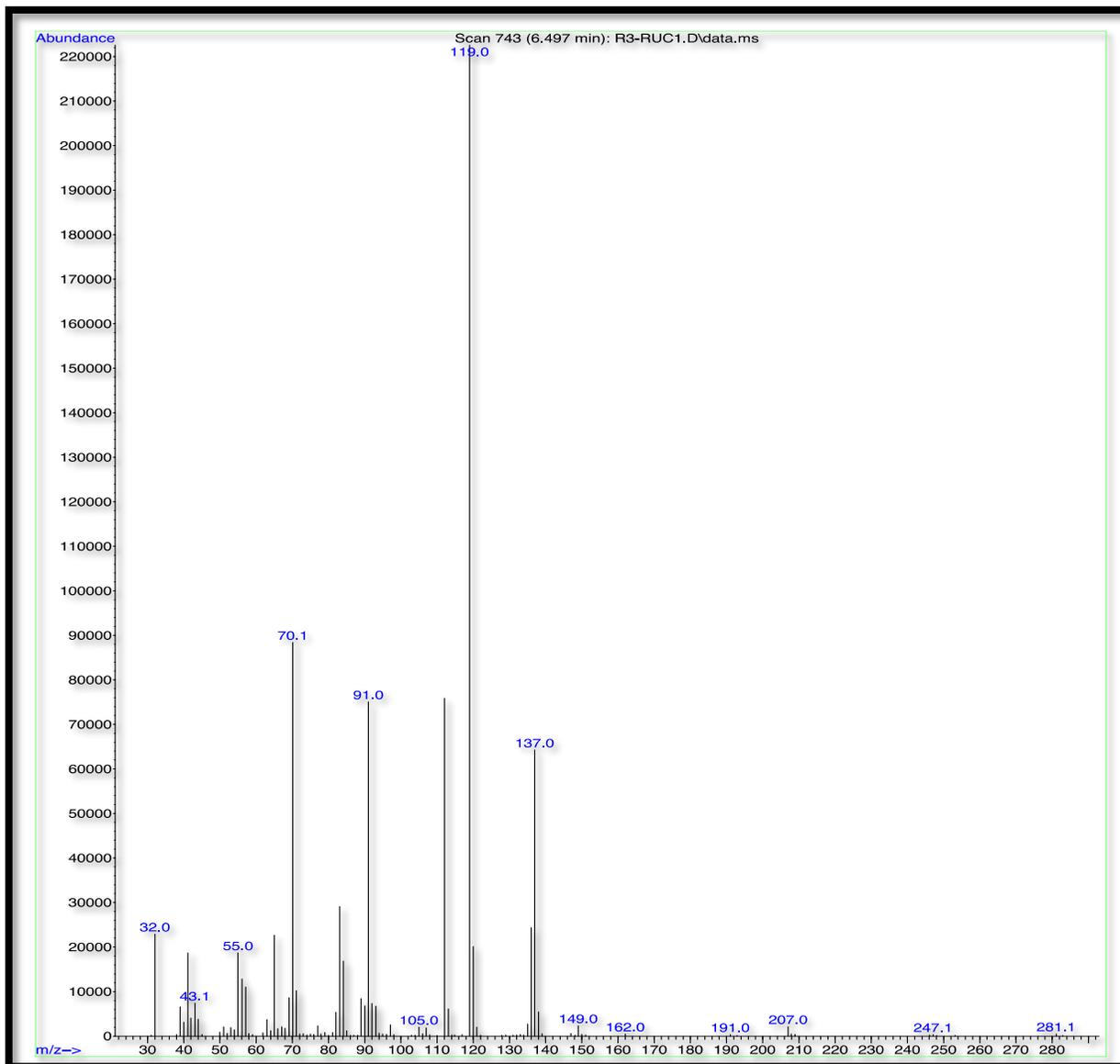


Figura A10. Espectro de masas del quinto (**5***) subproducto que aparece a los 6.497 minutos.

El espectro de masas de la Figura A11 corresponde a la parte de un ácido carboxílico como resultado de la fractura que sufrió un brazo del DOTP, este subproducto es la letra J que se observa en la Figura A4, el cual está totalmente hidrogenado en el anillo bencénico, que tiene un peso molecular de 284.0 g/mol. Cabe destacar que este subproducto se genera por la presencia de agua. Este subproducto está etiquetado como **6*** y se le llama: ácido ciclohexano carboxílico éster de 2-etilhexilo.

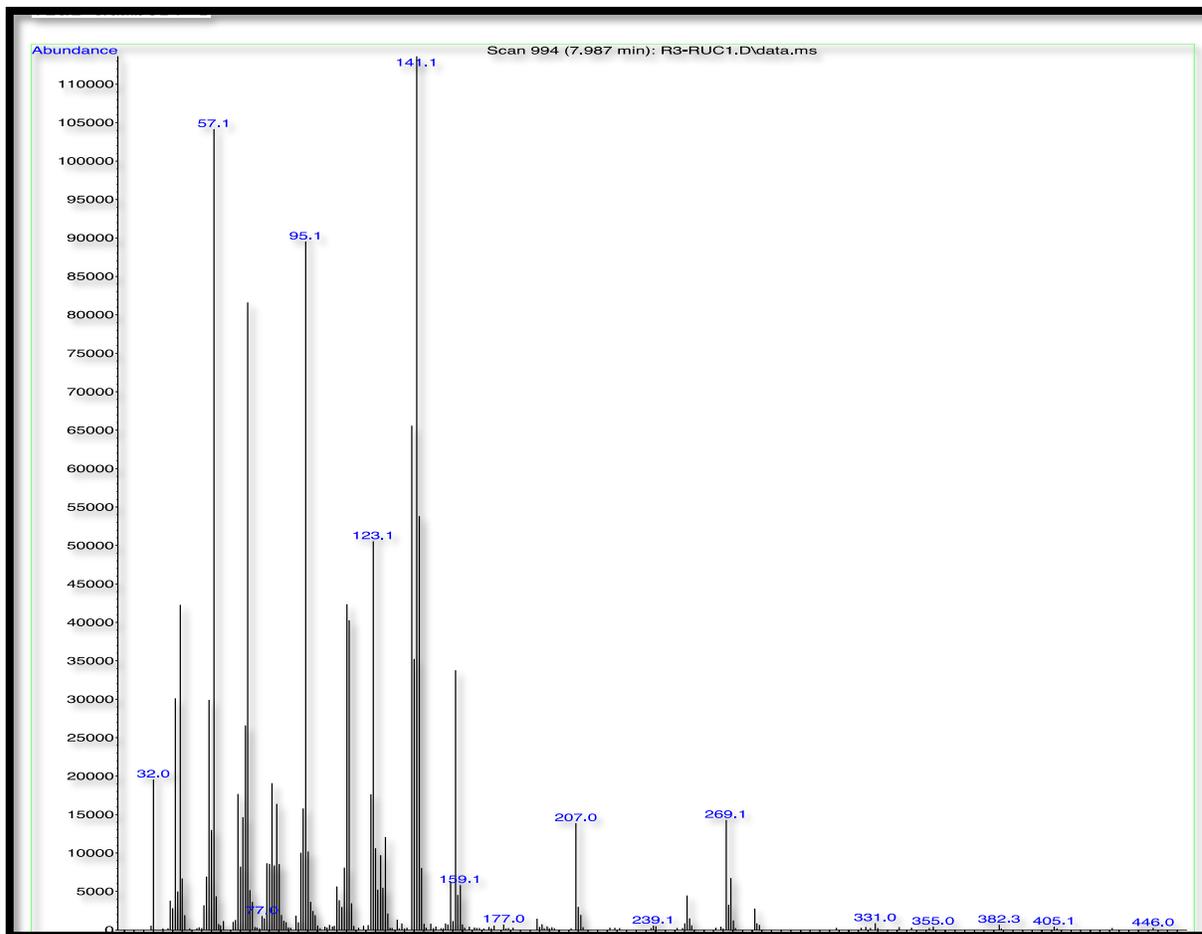


Figura A11. Espectro de masas del sexto (**6***) subproducto que aparece a los 7.987 minutos.

El espectro de masas que se observa en la Figura A12 corresponde a un compuesto parecido al DOTP, con la diferencia de que éste cuenta con dos dobles enlaces sin hidrogenar, el cual tiene un peso molecular igual a 392.0 g/mol y su nombre es 1,4-ciclohexadiendicarboxilato de octilo, etiquetado como **7***, el cual aparece en un tiempo de retención anterior a los dos isómeros hidrogenados. Cabe mencionar que este subproducto no aparece en la lista de subproductos predichos en las reacciones secundarias. Fue su espectro de masas y un análisis exhaustivo, que se llegó a tal conclusión. Por ejemplo, el análisis de impedimento estérico sobre la molécula en el mecanismo de reacción, su volatilidad y el orden en que aparece respecto al peso molecular confirman su existencia.

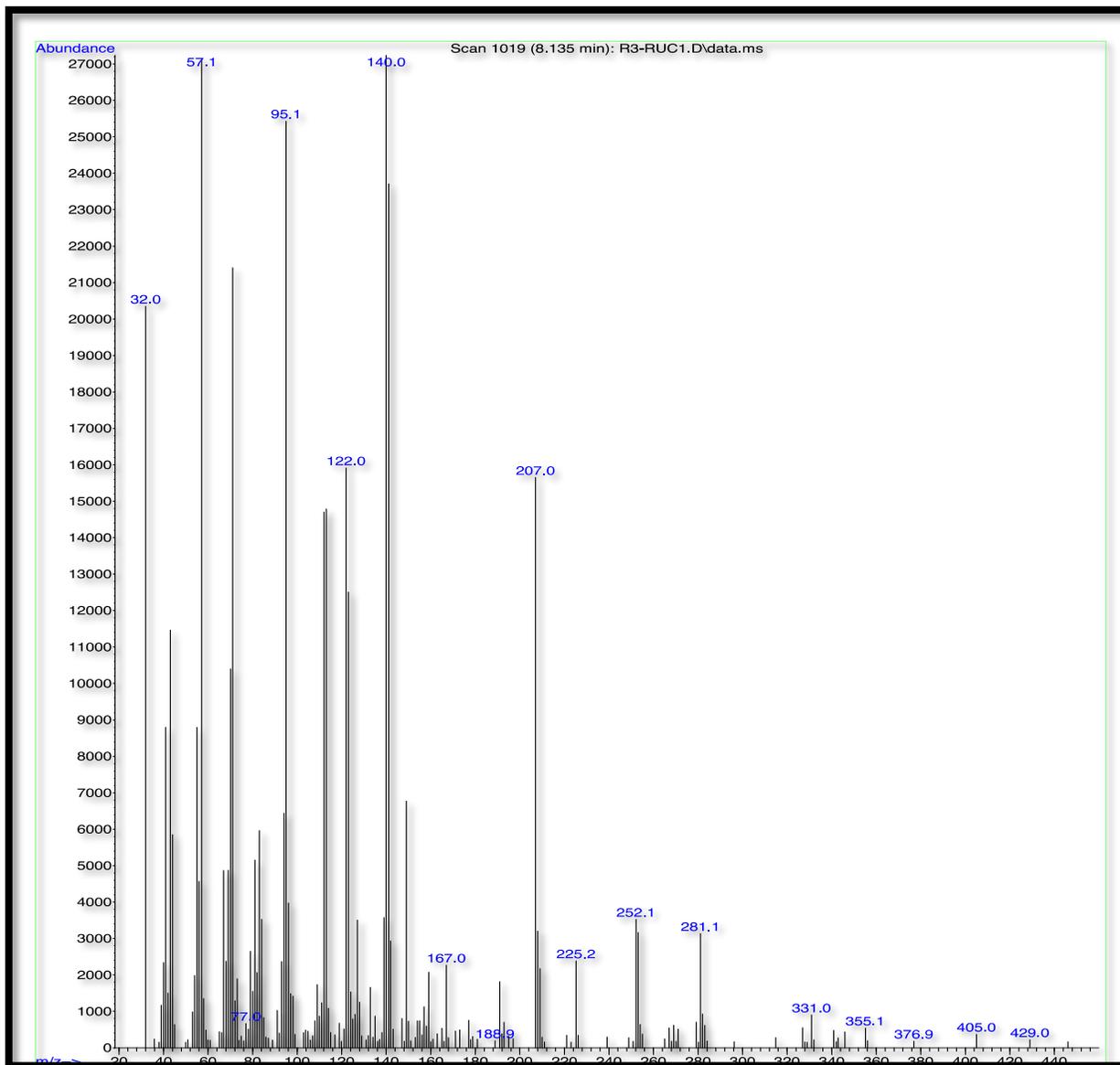


Figura A12. Espectro de masas del séptimo (**7***) subproducto que aparece a los 8.135 minutos.

De acuerdo al análisis realizado del espectro de la Figura A13 pertenece al subproducto K, el cual cuenta con un doble enlace sin hidrogenar, por eso el peso molecular coincide en el orden de aparición entre el DOTP y el DOTP hidrogenado, tiene un peso molecular de 392.0 g/mol y su nombre de acuerdo a sus características es 1,4-ciclohexendicarboxilato de dioctilo etiquetado como **8***, que es muy parecido al DOTP hidrogenado.

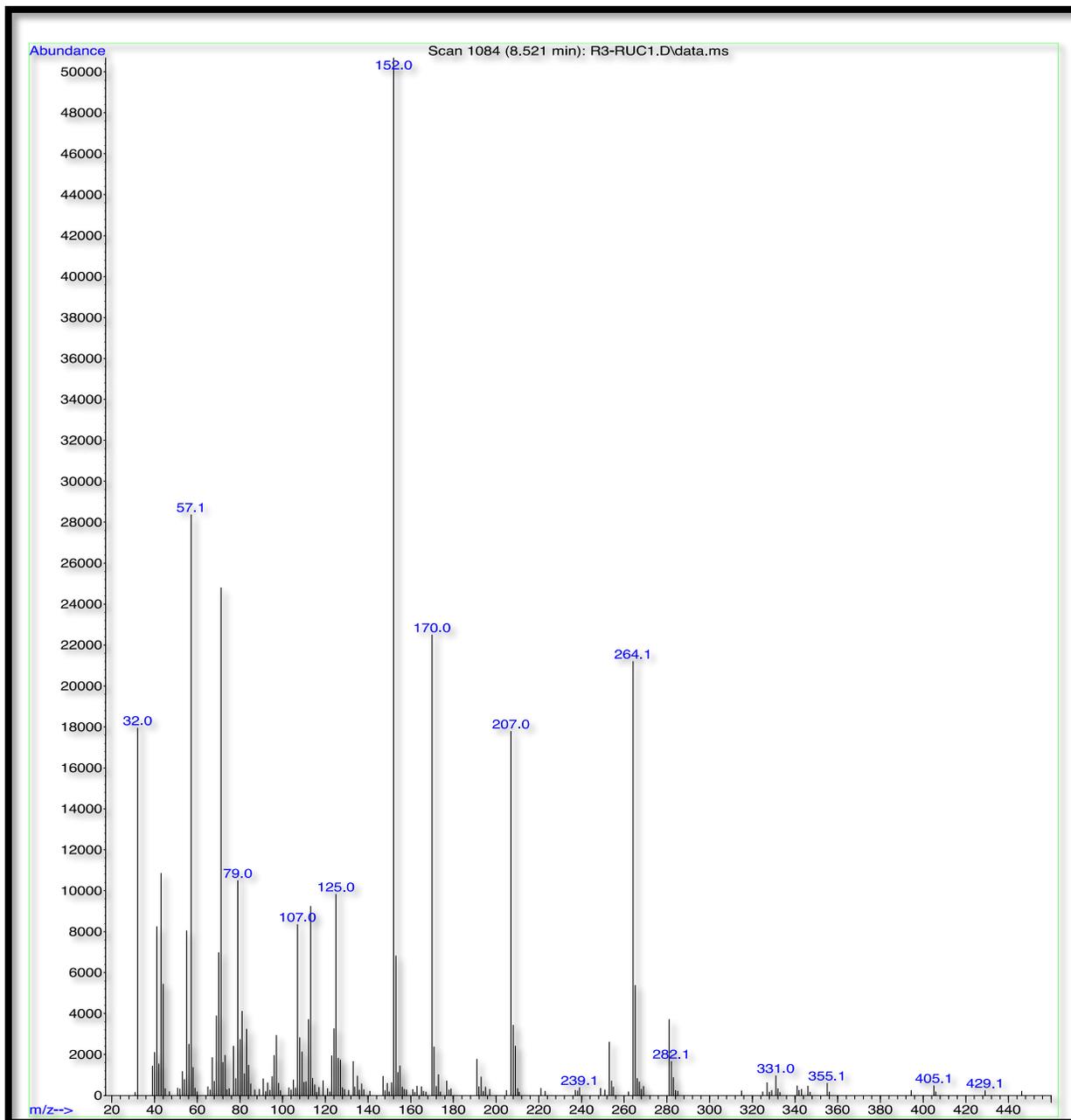


Figura A13. Espectro de masas del octavo (**8***) subproducto que aparece a los 8.521 minutos.

APÉNDICE F
Determinación del Orden de Reacción

En la Tabla A, se muestra una de las reacciones químicas de hidrogenación que se realizaron en el presente trabajo. En el cual se registraron los datos de presión y temperatura en el tiempo que duro el proceso. En general, la operación del reactor consistió en tres fases, el calentamiento, la reacción y el enfriamiento. Para determinar el orden de reacción respecto al DOTP se procedió de la siguiente manera:

1. Recabar los datos experimentales para cada reacción, como se muestra en la Tabla A.

Tabla A. Datos y Operación del Reactor, para la hidrogenación del DOTP.

DATOS Y OPERACIÓN DEL REACTOR						
		t (min)	T (°C)	T (K)	P medidor (atm)	P medidor (bar)
		Calentamiento	0	21	294.15	51.3200
10	55		328.15	60.6958	61.5	
20	97		370.15	67.1108	68	
30	143		416.15	73.0323	74	
35	165		438.15	75.0062	76	
40	183		456.15	75.4996	76.5	
Temperatura constante	Reacción	42	190	463.15	74.0192	75
		52	192	465.15	66.1239	67
		62	189	462.15	60.2023	61
		72	187	460.15	55.2677	56
		82	190	463.15	52.3069	53
		92	194	467.15	48.8527	49.5
		102	190	463.15	45.3985	46
		112	187	460.15	41.9442	42.5
		122	190	463.15	39.9704	40.5
		132	193	466.15	37.9965	38.5
		142	190	463.15	35.5292	36
		152	187	460.15	33.5554	34
162	188	461.15	33.0619	33.5		
	Enfriamiento	60	24	297.15	21.2189	21.5

2. Se procedió a utilizar la ecuación de Peg-Robinson con el método del apéndice A, para calcular la concentración de DOTP a cada tiempo en relación a los datos de presión. Se seleccionaron aquellos datos experimentales donde la temperatura de reacción se mantuvo constante (Observar en la Tabla A). Se consideraron reacciones mínimas en la parte del calentamiento y enfriamiento, descartando en estas fases los datos experimentales. Una vez realizados los cálculos se obtuvo la Tabla B de concentraciones, utilizando el método integral para orden 0, 1 y 2.

Tabla B. Datos de concentración, para orden 0, 1 y 2, en la reacción de hidrogenación.

REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN				
	Orden 0	Orden 1		Orden 2
DOTP (mol)	(DOTP)-(DOTP)_o	Ln(DOTP)	(LnDOTP)-(LnDOTP)_o	(1/DOTP)-(1/DOTP)_o
2.9698				
2.9676				
2.9656				
2.9623				
2.9616				
2.7072				
2.5645	0.0000	0.9418	0.0000	0.0000
2.1229	-0.4416	0.7528	-0.1890	0.0811
1.8246	-0.7399	0.6014	-0.3404	0.1581
1.5690	-0.9955	0.4504	-0.4913	0.2474
1.3878	-1.1767	0.3277	-0.6140	0.3306
1.1762	-1.3883	0.1622	-0.7795	0.4603
1.0102	-1.5543	0.0102	-0.9316	0.6000
0.8359	-1.7286	-0.1792	-1.1210	0.8063
0.7124	-1.8521	-0.3391	-1.2808	1.0137
0.5904	-1.9741	-0.5270	-1.4687	1.3039
0.4681	-2.0964	-0.7590	-1.7008	1.7463
0.3715	-2.1930	-0.9903	-1.9321	2.3022
0.3401	-2.2244	-1.0786	-2.0204	2.5507
0.3393				

3. Se procedieron a graficar los datos de la Tabla B, obteniendo los siguientes resultados, de correlación, para la orden 0, 1 y 2.

En la figura A11, se puede observar el comportamiento de la concentración del DOTP para una orden de reacción de 0.

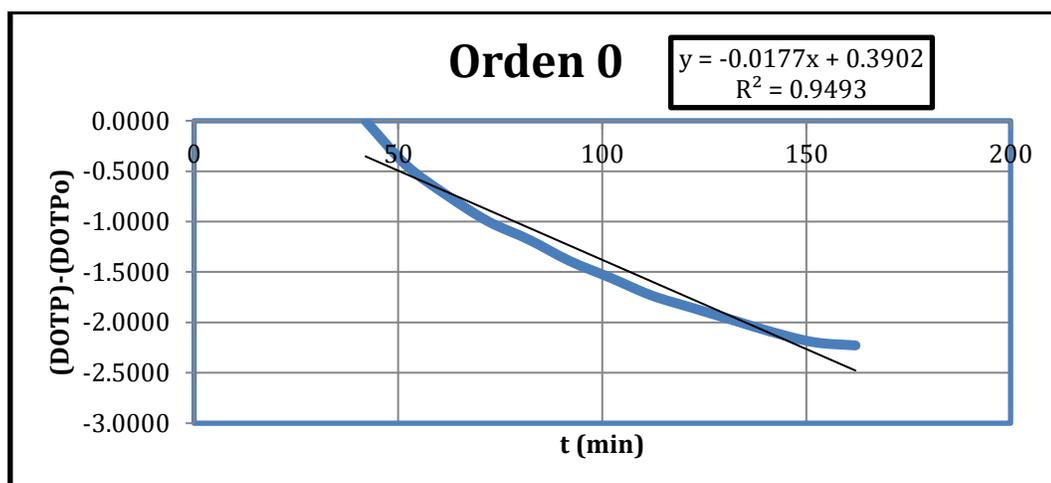


Figura A11, orden 0 en la reacción de hidrogenación del DOTP.

En la Figura A22, se puede ver un comportamiento más lineal de la concentración del DOTP respecto al tiempo para una orden de reacción de 1.

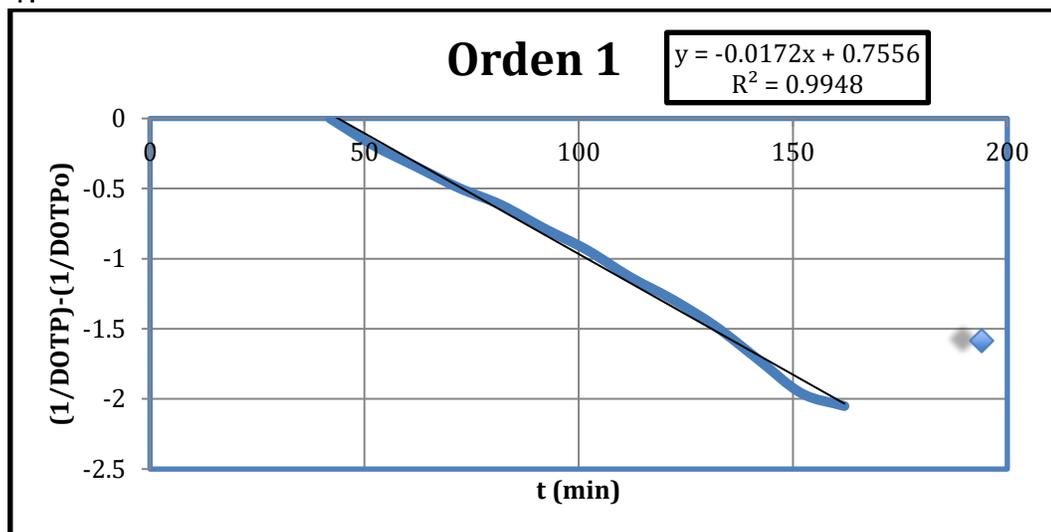


Figura A22. Orden 1 en la reacción de hidrogenación del DOTP.

En la Figura A33, se puede observar el comportamiento de la concentración para una orden 2, el cual se puede ver que la correlación lineal se aleja bastante.



Figura A33. Orden 2 en la reacción de hidrogenación del DOTP.

Con este ejemplo de datos experimentales para una reacción de hidrogenación de DOTP, se expuso el procedimiento para determinar el orden de reacción de todos los experimentos realizados. Del cual se destacan los siguientes puntos:

- Todas las reacciones realizadas en el presente trabajo, independientemente del catalizador, se ajustan a una orden de reacción de 1, así como se muestra la Figura A22.
- En general, la correlación de los datos experimentales para orden 1 se encuentran en el intervalo de los valores mayores a 0.9500 hasta 1, mientras que para orden 0 arrojan valores menores 0.9500 hasta 0.900 y para orden 2 arrojan valores de correlación menores a 0.900.