



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio de la reacción de hidrogenación de
tereftalato de dioctilo (DOTP) empleando
diferentes catalizadores.

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
URIEL JOSÉ ROMERO CETINA



México, D.F.

2012.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Uresti Maldonado Marco Antonio

VOCAL: Profesor: López Serrano Ramos Francisco

SECRETARIO: Profesor: Cruz Gómez Modesto Javier

1er. SUPLENTE: Profesor: Vivaldo Lima Eduardo

2° SUPLENTE: Profesor: Milton Thadeu García Medeiros de Olivera

SITIO 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.
09510 D.F.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. M. Javier Cruz Gómez -----

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Néstor Noé López Castillo -----

SUSTENTANTE:

Uriel José Romero Cetina -----

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres y hermana por haberme apoyado todo este tiempo, gran parte de éste logro es gracias a ustedes.

Al Dr. M. Javier Cruz Gómez y al Dr. Néstor Noé López Castillo, por brindarme la oportunidad de realizar mi proyecto de tesis y por sus invaluable consejos.

A mis amigos, compañeros, y esas personas sin las cuales la vida no sabría igual, Diana, Isaías, Tania, Jair, Alejandro, Alfredo, Arturo, Carlos, Cristian, Daniel, Eduardo G, Eduardo H, Erick, Félix, Gustavo, Hugo, Julián, Luis, Mauricio. Miguel y Wendy, a ustedes muchas gracias por todos esos momentos que hemos vivido juntos.

A Marlen, por ser mi compañera y amiga, por todas esas noches que nos desvelamos estudiando, por todas esas materias que pasamos juntos, porque cada vez que esto se torno difícil, siempre estuviste ahí.

México! Pumas! Universidad!

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	II
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	IV
ÍNDICE DE GRÁFICAS	V
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	VI
PRIMER CAPÍTULO	1
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVO GENERAL.....	2
OBJETIVOS PARTICULARES.....	2
HIPÓTESIS.....	3
METODOLOGÍA.....	3
SEGUNDO CAPÍTULO	4
ANTECEDENTES SOBRE EL PROYECTO.....	4
MARCO TEÓRICO.....	4
REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DEL ANILLO AROMÁTICO.....	7
CATALIZADORES.....	7
CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTIVOS Y PRODUCTOS DE LA HIDROGENACIÓN.....	8
TERCER CAPÍTULO	12
DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA DE HIDROGENACIÓN DE PLASTIFICANTES AROMÁTICOS.....	12
EQUIPO Y REACTIVOS UTILIZADOS.....	12
DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA Y ENTENDIMIENTO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.....	13
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.....	14
<i>Primera y segunda reacción de hidrogenación</i>	15
<i>Tercera reacción (rutenio)</i>	18
<i>Cuarta reacción (paladio)</i>	24
<i>Quinta reacción (platino)</i>	27
<i>Sexta reacción (rodio)</i>	29
REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DEL ANILLO AROMÁTICO DEL DOTP CON CONVERSIONES CERCANAS A 100%.....	31
<i>Séptima reacción (paladio)</i>	32
<i>Octava reacción (platino)</i>	35
<i>Novena reacción (rodio)</i>	38
<i>Decima reacción (rutenio)</i>	41
<i>Onceava reacción (paladio)</i>	44
<i>Doceava reacción (platino)</i>	47
<i>Treceava reacción (rodio)</i>	50
<i>Catorceava reacción (rutenio)</i>	53
CONVERSIONES FINALES.....	56
PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS PLASTIFICANTES.....	57
CUARTO CAPÍTULO	56
ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	56
ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN CON CATALIZADOR DE RODIO.....	56
<i>Cinética de la primera reacción con catalizador de rodio</i>	58

<i>Segunda reacción con catalizador de rodio</i>	59
<i>Tercera reacción con catalizador de rodio</i>	60
<i>Cálculo de la energía de activación y la constante de Arrhenius</i>	60
ESTÉREO-SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.....	62
QUINTO CAPÍTULO	64
CONCLUSIONES.....	64
BIBLIOGRAFÍA	66
ANEXOS	I
ANEXO 1. TABLA DE LONGITUDES DE ONDA PARA ESPECTRO DE IR.....	I
ANEXO 2. ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON Y CONSIDERACIONES EMPLEADAS PARA SU USO.....	II
ANEXO 3. HOJA SE SEGURIDAD DEL DOTP.....	III
ANEXO 4. HOJA DE SEGURIDAD DEL PANTOPOX.....	IV
ANEXO 5. ESPECTROS DE MASAS DE LOS PRODUCTOS DE LA HIDROGENACION DE TODOS LOS CATALIZADORES.....	V
ANEXO 6. METODOLOGÍA EMPLEADA PARA MEDIR LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS PLASTIFICANTES.....	XV
ANEXO 7. OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN CINÉTICA DE 2º ORDEN.....	XVII

ÍNDICE DE TABLAS.

TABLA 1. PROPIEDADES DEL DOTP.....	5
TABLA 2. PROPIEDADES DEL HIDRÓGENO.....	13
TABLA 3. PRIMERA REACCIÓN.....	15
TABLA 4. SEGUNDA REACCIÓN.....	15
TABLA 5. CONVERSIÓN DE LA PRIMERA REACCIÓN.....	16
TABLA 6. CONVERSIÓN DE LA SEGUNDA REACCIÓN.....	17
TABLA 7. CONDICIONES INICIALES DE LA TERCERA REACCIÓN.....	18
TABLA 8. COMPORTAMIENTO DE LA TERCERA REACCIÓN.....	18
TABLA 9. CONVERSIÓN FINAL DE LA TERCERA REACCIÓN.....	19
TABLA 10. CONDICIONES INICIALES DE LA CUARTA REACCIÓN.....	24
TABLA 11. COMPORTAMIENTO DE LA CUARTA REACCIÓN.....	24
TABLA 12. CONVERSIÓN FINAL DE LA CUARTA REACCIÓN.....	25
TABLA 13. CONDICIONES INICIALES DE LA QUINTA REACCIÓN.....	27
TABLA 14. COMPORTAMIENTO DE LA QUINTA REACCIÓN.....	27
TABLA 15. CONVERSIÓN FINAL DE LA QUINTA REACCIÓN.....	28
TABLA 16. CONDICIONES INICIALES DE LA SEXTA REACCIÓN.....	29
TABLA 17. COMPORTAMIENTO DE LA SEXTA REACCIÓN.....	29
TABLA 18. CONVERSIÓN FINAL DE LA SEXTA REACCIÓN.....	30
TABLA 19. CONDICIONES INICIALES DE LA PRIMERA CARGA EN LA SÉPTIMA REACCIÓN.....	32
TABLA 20. SÉPTIMA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	32
TABLA 21. CONVERSIÓN FINAL DE LA SÉPTIMA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	32
TABLA 22. CONDICIONES INICIALES DE LA SEGUNDA CARGA EN LA SÉPTIMA REACCIÓN.....	33
TABLA 23. SÉPTIMA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	33
TABLA 24. CONVERSIÓN FINAL DE LA SÉPTIMA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	33
TABLA 25. CONDICIONES INICIALES DE LA OCTAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	35
TABLA 26. OCTAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	35
TABLA 27. CONVERSIÓN FINAL DE LA OCTAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	35

TABLA 28. CONDICIONES INICIALES DE LA OCTAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	36
TABLA 29. OCTAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	36
TABLA 30. CONVERSIÓN FINAL DE LA OCTAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	36
TABLA 31. CONDICIONES INICIALES DE LA NOVENA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	38
TABLA 32. NOVENA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	38
TABLA 33. CONVERSIÓN FINAL DE LA NOVENA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	38
TABLA 34. CONDICIONES INICIALES DE LA NOVENA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	39
TABLA 35. NOVENA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	39
TABLA 36. CONVERSIÓN FINAL DE LA NOVENA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	39
TABLA 37. CONDICIONES INICIALES DE LA DECIMA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	41
TABLA 38. DECIMA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	41
TABLA 39. CONVERSIÓN FINAL DE LA DECIMA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	41
TABLA 40. CONDICIONES INICIALES DE LA DECIMA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	42
TABLA 41. DECIMA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	42
TABLA 42. CONVERSIÓN FINAL DE LA DECIMA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	42
TABLA 43. CONDICIONES INICIALES DE LA ONCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	44
TABLA 44. ONCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	44
TABLA 45. CONVERSIÓN FINAL DE LA ONCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	44
TABLA 46. CONDICIONES INICIALES DE LA ONCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	45
TABLA 47. ONCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	45
TABLA 48. CONVERSIÓN FINAL DE LA ONCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	45
TABLA 49. CONDICIONES INICIALES DE LA DOCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	47
TABLA 50. DOCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	47
TABLA 51. CONVERSIÓN FINAL DE LA DOCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	47
TABLA 52. CONDICIONES INICIALES DE LA DOCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	48
TABLA 53. DOCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	48
TABLA 54. CONVERSIÓN FINAL DE LA DOCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	48
TABLA 55. CONDICIONES INICIALES DE LA TRECEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	50
TABLA 56. TRECEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	50
TABLA 57. CONVERSIÓN FINAL DE LA TRECEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	50
TABLA 58. CONDICIONES INICIALES DE LA TRECEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	51
TABLA 59. TRECEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	51
TABLA 60. CONVERSIÓN FINAL DE LA TRECEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	51
TABLA 61. CONDICIONES INICIALES DE LA CATORCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	53
TABLA 62. CATORCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	53
TABLA 63. CONVERSIÓN FINAL DE LA CATORCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	53
TABLA 64. CONDICIONES INICIALES DE LA CATORCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	54
TABLA 65. CATORCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	54
TABLA 66. CONVERSIÓN FINAL DE LA CATORCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	54
TABLA 67. CONVERSIONES FINALES DE REACCIONES 7, 8, 9 Y 10.....	56
TABLA 68. CONVERSIONES FINALES DE REACCIONES 11, 12, 13 Y 14.....	56
TABLA 69. PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS DE LOS PLASTIFICANTES.....	57
TABLA 70. ESTUDIO CINÉTICO DE LA PRIMERA REACCIÓN.....	58
TABLA 71. ESTUDIO CINÉTICO DE LA SEGUNDA REACCIÓN.....	59
TABLA 72. ESTUDIO CINÉTICO DE LA TERCERA REACCIÓN.....	60
TABLA 73. RECOPIACIÓN DE LAS PROPIEDADES.....	61
TABLA 74. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.....	61
TABLA 75. CONSTANTE DE ARRHENIUS.....	61
TABLA 76. PROPORCIÓN DE LOS ISÓMEROS DEL 1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO.....	62

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.

ILUSTRACIÓN 1. REACCIÓN PARA LA OBTENCIÓN DEL DOTP.....	4
ILUSTRACIÓN 2. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL DOTP.....	5
ILUSTRACIÓN 3 DIAGRAMA DE MODULO ELÁSTICO PARA PCV Y PVC PLASTIFICADO CON DOTP	5
ILUSTRACIÓN 4. REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE DOTP	7
ILUSTRACIÓN 5. DIAGRAMA DE ENERGÍA LIBRE.....	7
ILUSTRACIÓN 6. DIAGRAMA DE CROMATOGRÁFO DE GASES.....	9
ILUSTRACIÓN 7. TIPOS DE VIBRACIONES GENERADAS POR LA ABSORCIÓN DEL HAZ IR.....	11
ILUSTRACIÓN 8. CROMATOGRAMA DEL DOTP PURO.....	19
ILUSTRACIÓN 9. COMPARACIÓN DE CROMATOGRAMAS DE DOTP, DOTP HIDROGENADO Y DOTP REACCIONADO.....	20
ILUSTRACIÓN 11. ESPECTRO DE MASAS DEL DOTP Y DEL PRODUCTO HIDROGENADO.....	21
ILUSTRACIÓN 10. DESGLOSE DE ESTRUCTURAS.....	21
ILUSTRACIÓN 12. ESPECTRO INFRARROJO DEL DOTP.....	22
ILUSTRACIÓN 13. DOBLES ENLACES.....	22
ILUSTRACIÓN 14. ESPECTRO INFRARROJO DE DOTP DESPUÉS DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.....	23
ILUSTRACIÓN 15. CROMATOGRAMA DE LA CUARTA REACCIÓN.....	25
ILUSTRACIÓN 16. ESPECTRO DE MASAS DE LA CUARTA REACCIÓN (TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO).....	26
ILUSTRACIÓN 17. CROMATOGRAMA DE LA QUINTA REACCIÓN.....	28
ILUSTRACIÓN 18. CROMATOGRAMA DE LA SEXTA REACCIÓN.....	30
ILUSTRACIÓN 19. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO FINAL DE LA SÉPTIMA REACCIÓN. (PALADIO).....	34
ILUSTRACIÓN 20. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO FINAL DE LA OCTAVA REACCIÓN (PLATINO).....	37
ILUSTRACIÓN 21. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO FINAL DE LA NOVENA REACCIÓN (RODIO).....	40
ILUSTRACIÓN 22. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO FINAL DE LA DECIMA REACCIÓN (RUTENIO).....	43
ILUSTRACIÓN 23. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO FINAL DE LA ONCEAVA REACCIÓN (PALADIO).....	46
ILUSTRACIÓN 24. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO FINAL DE LA DOCEAVA REACCIÓN (PLATINO).....	49
ILUSTRACIÓN 25. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO DE LA TRECEAVA REACCIÓN (RODIO).....	52
ILUSTRACIÓN 26. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO FINAL DE LA CATORCEAVA REACCIÓN (RUTENIO).....	55
ILUSTRACIÓN 27. PELÍCULAS DE PVC PLASTIFICADO	55
ILUSTRACIÓN 28. PASTILLAS DE PVC PLASTIFICADO	55
ILUSTRACIÓN 29. TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO	63
ILUSTRACIÓN 30. CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO	63
ILUSTRACIÓN 31. ESPECTRO DE MASAS DE LA QUINTA REACCIÓN (TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO).....	V
ILUSTRACIÓN 32. ESPECTRO DE MASAS DE LA SEXTA REACCIÓN (TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO).....	V
ILUSTRACIÓN 33. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PALADIO	VI
ILUSTRACIÓN 34. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PALADIO	VI
ILUSTRACIÓN 35. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PLATINO.....	VII
ILUSTRACIÓN 36. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PLATINO.....	VII
ILUSTRACIÓN 37. ESPECTRO DE MASAS DEL TEREFALATO DE DIOCTILO DE LA REACCIÓN CON PLATINO.....	VIII
ILUSTRACIÓN 38. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RODIO	VIII
ILUSTRACIÓN 39. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RODIO	IX
ILUSTRACIÓN 40. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RUTENIO	IX
ILUSTRACIÓN 41. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RUTENIO	X
ILUSTRACIÓN 42. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PALADIO	X
ILUSTRACIÓN 43. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PALADIO.....	XI
ILUSTRACIÓN 44. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PLATINO.....	XI

ILUSTRACIÓN 45. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PLATINO.....	XII
ILUSTRACIÓN 46. ESPECTRO DE MASAS DEL TEREFALATO DE DIOCTILO DE LA REACCIÓN CON PLATINO.....	XII
ILUSTRACIÓN 47. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RODIO.....	XIII
ILUSTRACIÓN 48. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RODIO.....	XIII
ILUSTRACIÓN 49. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RUTENIO.....	XIV
ILUSTRACIÓN 50. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RUTENIO.....	XIV
ILUSTRACIÓN 51 VISCOSÍMETRO BROOKFIELD.....	XV
ILUSTRACIÓN 52. KARL FISCHER, 870 TRITINO PLUS.....	XV
ILUSTRACIÓN 53. MEDIDOR DE PUNTO DE FLAMA DE COPA ABIERTA.....	XV

ÍNDICE DE GRÁFICAS.

GRÁFICA 1. COMPORTAMIENTO TEÓRICO Y REAL DE LA PRIMERA Y SEGUNDA REACCIÓN.....	15
GRÁFICA 2. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA PRIMERA REACCIÓN.....	16
GRÁFICA 3. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA SEGUNDA REACCIÓN.....	17
GRÁFICA 4. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA TERCERA REACCIÓN.....	18
GRÁFICA 5. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA CUARTA REACCIÓN.....	24
GRÁFICA 6. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA QUINTA REACCIÓN.....	27
GRÁFICA 7. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA SEXTA REACCIÓN.....	29
GRÁFICA 8. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA SÉPTIMA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	32
GRÁFICA 9. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA SÉPTIMA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	33
GRÁFICA 10. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA OCTAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	35
GRÁFICA 11. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA OCTAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	36
GRÁFICA 12. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA NOVENA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	38
GRÁFICA 13. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA NOVENA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	39
GRÁFICA 14. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA DECIMA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	41
GRÁFICA 15. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA DECIMA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	42
GRÁFICA 16. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA ONCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	44
GRÁFICA 17. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA ONCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	45
GRÁFICA 18. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA DOCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	47
GRÁFICA 19. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA DOCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	48
GRÁFICA 20. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA TRECEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	50
GRÁFICA 21. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA TRECEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	51
GRÁFICA 22. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA CATORCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).....	53
GRÁFICA 23. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA CATORCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).....	54
GRÁFICA 24. COMPARACIÓN DE TODAS LAS REACCIONES.....	56
GRÁFICA 25. OBTENCIÓN DE CONSTANTE DE REACCIÓN.....	57
GRÁFICA 26. CINÉTICA DE LA PRIMERA REACCIÓN.....	58
GRÁFICA 27. CINÉTICA SEGUNDA REACCIÓN.....	59
GRÁFICA 28. CINÉTICA TERCERA REACCIÓN.....	60
GRÁFICA 29. OBTENCIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.....	61
GRÁFICA 30. REPRESENTACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS.....	61
GRÁFICA 31. SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES.....	62

ÍNDICE DE ABREVIATURAS.

Símbolo	Nombre	Unidades
K	Grados Kelvin	
n	Moles	
mol	Moles	
atm	Atmosferas	
g	Gramos	
mL	Mililitros	
m ³	Metros cúbicos	
P	Presión	
bar	Bares	
p°	Presión de vapor	
min	Minutos	
θ	Tiempo	
t	Tiempo	
seg	Segundos	
Tc	Temperatura critica	K
Pc	Presión critica	atm
Vm	Volumen molar	m ³ /mol
J	Joule	Kg m ² /s ²
cal	Caloría	
ΔH	Entropía	Kcal/mol
Ea	Energía de activación	J/mol
A	Constante de Arrhenius	
cP	Centipoises	
pH	Potencial de hidrógeno	
Ω	Ohm	J/(seg A ²)

Estudio de la reacción de hidrogenación de tereftalato de dioctilo (DOTP) empleando diferentes catalizadores

Primer capítulo

Introducción

El reciente aumento en el interés por los ftalatos es resultado de varias acusaciones por parte de diferentes organizaciones ambientalistas en temas de salud, tales como la European Union Scientific Committee y la subsecuente difusión por los medios. Una de las consecuencias de esto, ha hecho que algunos gobiernos, como los que conforman la Unión Europea, han tomado acciones regulatorias debido al supuesto efecto nocivo que generan. Los ftalatos son sustancias químicas usadas principalmente como plastificantes, principalmente para otorgar flexibilidad al poli(cloruro de vinilo) también conocido como PVC.

Para la plastificación del PVC, en un principio se utilizaba como plastificante el DOP (ftalato de dioctilo), que fue sustituido por el DOTP (tereftalato de dioctilo), ya que tiene propiedades físicas y mecánicas similares a las de DOP, pero tiene una mejor resistencia al calor, baja volatilidad y baja temperatura de transición vítrea al usarse para plastificar resinas de PVC.

La restricción en el uso de estos plastificantes, ha generado como solución, ideas para modificar la estructura química de estos compuestos, de modo que, mantengan sus propiedades plastificantes y eviten cualquier efecto nocivo para los humanos y el medio ambiente. Una propuesta es modificar la parte aromática del DOTP mediante un proceso de hidrogenación selectiva del anillo aromático.

En éste trabajo se desarrollará el análisis y la experimentación de la propuesta de modificación del anillo aromático, así como el estudio bibliográfico necesario para realizar:

- La reacción de hidrogenación.
- La caracterización de los reactivos utilizados.
- El modelado para el análisis del comportamiento del sistema utilizado.
- El estudio de las propiedades finales de los productos de la hidrogenación.
- La aplicación en pruebas de plastificación con resina de PVC.

Y con todas estas bases se han establecido los siguientes objetivos.

Objetivo general

- Modificar el anillo aromático presente en el DOTP, el cual se cree, es el causante del problema de salud, por medio de la reacción de hidrogenación selectiva, con ayuda de diferentes catalizadores, para obtener las mejores condiciones de esta reacción y seleccionar el mejor catalizador.

Objetivos particulares

- Encontrar por medio de una revisión bibliográfica, los catalizadores existentes para la reacción de hidrogenación selectiva del anillo aromático de plastificantes y seleccionar los más adecuados para realizar el estudio.
- Llevar a cabo la hidrogenación con cada uno de los catalizadores encontrados y determinar cuál es el que realiza mejor la reacción, por medio de su conversión.
- Determinar las condiciones de presión, temperatura y número de cargas para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación con conversión de 100% empleando todos los catalizadores.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los plastificantes obtenidos en las reacciones de hidrogenación.
- Plastificar con ellos muestras de resina de PVC y compararlos con una plastificación de DOTP.

Hipótesis

Al realizar las reacciones de hidrogenación del DOTP con las condiciones óptimas y varios catalizadores, existirá uno que mejore las condiciones y la conversión de la reacción hasta un 100%.

Metodología

1. Revisión bibliográfica del tema.
2. Selección de los catalizadores y desarrollo de la metodología de hidrogenación de plastificantes aromáticos.
3. Caracterización del DOTP.
4. Aplicación de la metodología y desarrollo de la reacción de hidrogenación.
5. Caracterización de los productos de la hidrogenación.

Segundo capítulo

Antecedentes sobre el proyecto.

Éste proyecto cuenta con una tesis previa, en ésta, el objetivo fue encontrar las condiciones óptimas para la reacción de hidrogenación de tereftalato de dioctilo, con un catalizador efectivo para esta reacción. En éste trabajo se lograron obtener condiciones muy buenas para la reacción de hidrogenación, con una conversión cercana al 98 %.

Por lo tanto, el objetivo principal de éste trabajo de investigación es, encontrar algún otro catalizador o catalizadores que pueda mejorar las condiciones del trabajo previo mencionado, en el cual, se utilizó un catalizador de rutenio al 5% soportado en carbón activado. También se busca poder utilizar los plastificantes obtenidos con resinas de PVC y ver su efectividad real en plastificación.

Marco teórico.

El DOTP es adecuado especialmente para plastificar productos de PVC flexible que deban soportar temperaturas entre 70 y 90 °C, como cables altamente aislantes, pieles sintéticas, botellas de agua, cauchos sintéticos, aditivos para aceites lubricantes y como agente de ablandamiento en la fabricación de papel.

La de obtención del DOTP, se realiza con una reacción de esterificación entre el tereftalato de dimetilo y el 2-etil-1-hexanol como se ve en la ilustración 1.

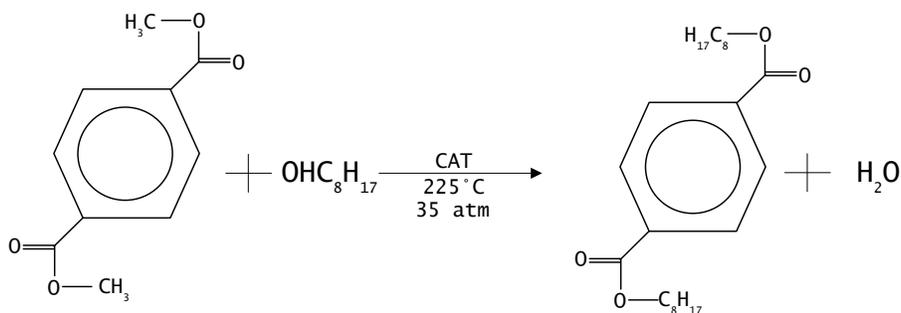


ILUSTRACIÓN 1. REACCIÓN PARA LA OBTENCIÓN DEL DOTP

Las propiedades del DOTP y su estructura química se muestran en la tabla 1 e ilustración 2.

TABLA 1. PROPIEDADES DEL DOTP

DOTP		
C ₂₄ H ₃₈ O ₄		
Masa molar	390.56	g/mol
Viscosidad	95	cP
Densidad	0.981	g/mL
Color	30	APHA
T flama	210	°C

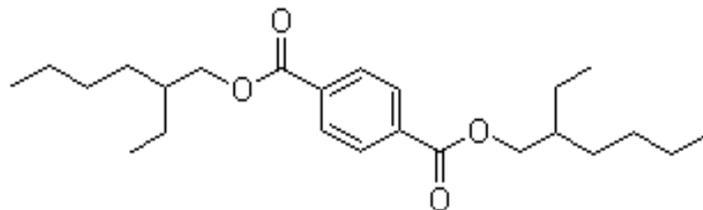


ILUSTRACIÓN 2. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL DOTP

Una forma de estudiar que es lo que pasa en un proceso de plastificación, es entender como la temperatura de transición vítrea del polímero, que está estrechamente relacionada con la composición y estructura química de las macromoléculas puede ser alterada sensiblemente con la presencia de moléculas pequeñas y móviles que se interponen entre las del polímero como en una disolución, estas son el plastificantes.

Un PVC plastificado con el 30% de DOTP amplía la meseta elastomérica con respecto al mismo PVC sin plastificante y en consecuencia baja también la temperatura de transición vítrea ilustración 3.

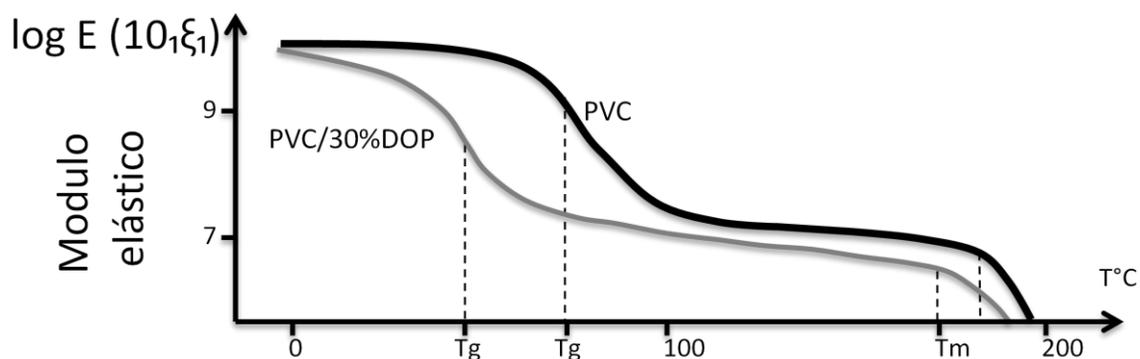


ILUSTRACIÓN 3 DIAGRAMA DE MODULO ELÁSTICO PARA PCV Y PVC PLASTIFICADO CON DOTP

En fechas recientes se estudia también la posibilidad de obtener el DOTP a partir de chatarra de tereftalato de poliésteres tales como tereftalato de polietileno (PET) mediante un método conocido como transesterificación degradativa. El objetivo principal de esos estudios es demostrar que el plastificante obtenido por éste proceso es tan bueno como el DOTP comercial, y que potencialmente puede reemplazar al DOP. Por todo esto el uso de esta tecnología para la obtención de DOTP a partir de desechos de PET puede proporcionar una solución a una parte de nuestro problema de los desechos sólidos.

Reacción de hidrogenación selectiva del anillo aromático

Son raras las excepciones en las que se puede realizar la reacción de hidrogenación con compuestos orgánicos por debajo de los 480 °C, en ausencia de catalizadores metálicos. Entonces, para poder realizar esta reacción, el sistema necesita muy altas presiones y temperaturas elevadas, por ello, es necesario el uso de catalizadores, como se puede ver en la ilustración 4.

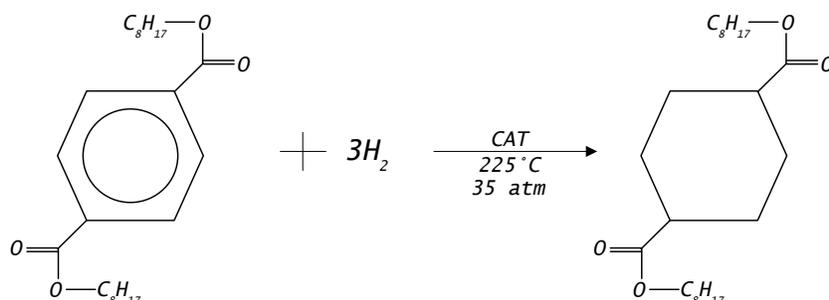
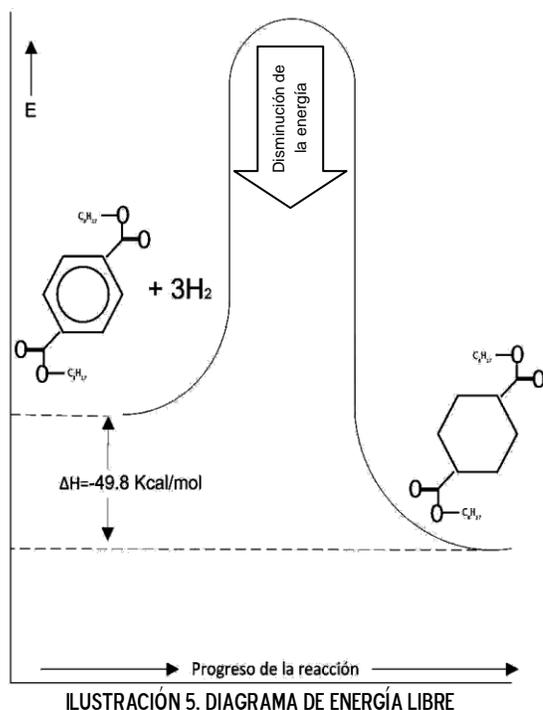


ILUSTRACIÓN 4. REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE DOTP

Catalizadores



La razón de utilizar catalizadores, es porque, el catalizador se une tanto al hidrógeno (H_2), como al sustrato saturado del compuesto orgánico y así facilita su unión, esto hace que la reacción se pueda llevar a cabo a temperaturas y presiones más bajas y, por tanto la energía necesaria para la reacción sea menor, ilustración 5.

Cuando se utilizan catalizadores con base de metales económicos especialmente los basados en níquel (níquel-Raney y níquel-Urushibara), a menudo hacen la reacción un poco más lenta que algunos otros catalizadores o requieren temperaturas más altas.

Por otra parte, también existen los catalizadores con base en metales más caros o preciosos tales como:

*Platino

*Paladio

*Rodio

*Rutenio

Al utilizar éste tipo de metales se incrementa el precio del catalizador, pero se hace mucho más eficiente la reacción, ya que, disminuye el tiempo de la reacción, y tanto la temperatura de reacción como la presión de hidrógeno necesaria son menores.

Entonces los catalizadores a utilizar en la experimentación serán de metales preciosos y los factores a considerar para la selección del mejor catalizador son la rapidez de reacción, la conversión final que alcanza el catalizador y la energía para la operación del sistema.

Caracterización de los reactivos y productos de la hidrogenación

Posterior a cada reacción de hidrogenación, se realiza una caracterización de los productos obtenidos de la hidrogenación de DOTP, pero, para lograrlo primero se logró caracterizar el DOPT puro con dos técnicas, las cuales también fueron las utilizadas para caracterizar los productos de la reacción:

- Cromatografía de gases y espectroscopia de masas(CG-EM)
- Espectroscopia infrarroja.

Cromatografía de gases y espectroscopia de masas (CG-EM)

Esta caracterización se basa en dos técnicas analíticas acopladas, en la cual una mezcla de compuestos es inyectada en el cromatógrafo, se separa en la columna cromatográfica obteniendo la separación sucesiva de los componentes de la mezcla que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas.

Cromatografía de gases

En un análisis por cromatografía de gases (ilustración 6), la muestra se inyecta en una fase móvil, la cual es un gas inerte (generalmente He o N₂). En esta fase, los distintos componentes de la muestra pasan a través de la fase estacionaria que se encuentra fijada en una columna (las más empleadas son las columnas capilares, ya que son más pequeñas y trabajan con flujos de gases menores), esta columna se encuentra dentro de un horno con programación de temperatura.

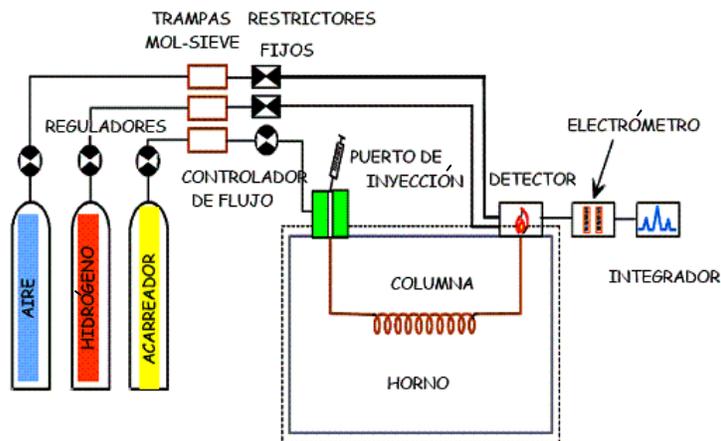


ILUSTRACIÓN 6. DIAGRAMA DE CROMATOGRFO DE GASES

Cada soluto presente en la muestra tiene diferente afinidad hacia la fase estacionaria, los componentes fuertemente retenidos por esta fase se moverán lentamente en la fase móvil, mientras que los débilmente retenidos lo harán rápidamente, esto permite su separación. Un factor clave en éste equilibrio es la presión de vapor de los compuestos, en general, a mayor presión de vapor, menor tiempo de retención en la columna.

Existen tres técnicas básicas de inyección de muestras (líquidas o gaseosas) en columnas capilares: split, split-less y on column. Las dos primeras consisten en inyectar y vaporizar la muestra en una cámara de vaporización. El sistema split desvía la mayor parte de la muestra fuera del sistema cromatográfico y envía sólo una pequeña fracción a la columna. El método split-less dirige toda la muestra a la columna, por lo que resulta más adecuado para el análisis de trazas o de componentes muy volátiles. La inyección on column se lleva a cabo en frío, eliminando la etapa de vaporización que podría producir la descomposición de los compuestos termolábiles.

Espectroscopia de masas

La espectrometría de masas (MS) es una de las técnicas analíticas más completas que existen. Recientemente, esta técnica se utiliza no sólo en investigación, sino también en los análisis de rutina de los procesos industriales, en control de calidad, etc, esto se debe a que sus principales cualidades son:

- Capacidad de identificación (ya que proporciona un espectro característico de cada molécula).
- Es una técnica rápida ya que se puede realizar un espectro en décimas de segundo, por lo que puede monitorizarse para obtener información en tiempo real sobre la composición de una mezcla de gases.

La forma en que se obtienen las señales, es por medio de la ionización de la muestra con un sistema de impacto electrónico que bombardea las moléculas con electrones de una cierta energía, capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y así ionizarlas, junto con estas moléculas ionizadas o iones moleculares (M^+) también se forman fragmentos de iones debido a la descomposición de los iones moleculares con exceso de energía.

Una vez ionizadas las moléculas, se aceleran y se conducen hacia el sistema colector mediante campos eléctricos o magnéticos. La velocidad alcanzada por cada ión será dependiente de su masa.

La detección consecutiva de los iones formados a partir de las moléculas de la muestra, suponiendo que se trate de una sustancia pura, produce el espectro de masas de la sustancia, que es diferente para cada compuesto químico y que constituye una identificación prácticamente inequívoca del compuesto analizado.

El espectro de masas puede almacenarse en la memoria del ordenador para compararse con los espectros de una colección de espectros y proceder a su identificación o puede estudiarse para averiguar la naturaleza de la molécula que le dio origen.

Espectroscopia infrarroja

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción que las moléculas en vibración tienen de la radiación infrarroja IR, ya que éstas absorberán la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula (ilustración 7).

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia. Algunas de las características de esta espectroscopia son:



ILUSTRACIÓN 7. TIPOS DE VIBRACIONES GENERADAS POR LA ABSORCIÓN DEL HAZ IR.

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Los espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
4. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares.
5. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

Tercer capítulo

Desarrollo de la metodología de hidrogenación de plastificantes aromáticos

Ya que el hidrógeno es sumamente inflamable, se necesitan tomar varias medidas para que la reacción se realice con un alto nivel de seguridad. Esto se debe a que la simple mezcla entre aire e hidrógeno es muy explosiva, por ello la reacción no se puede realizar en presencia de aire, éste se elimina de la reacción burbujeando nitrógeno en el DOTP, previamente puesto en el reactor, esto desplaza todo el aire que se pueda encontrar solubilizado en el plastificante y crea dentro del reactor una atmosfera inerte.

Después de desplazar todo el aire con ayuda del nitrógeno, se conecta el reactor al sistema de tuberías para cargar el reactor con hidrógeno, se quita el nitrógeno que se encuentra dentro el reactor y al mismo tiempo se crea esta atmósfera inerte también en las tuberías del sistema, después se procede a suministrar el hidrógeno al reactor, esto se hace teniendo cuidado y viendo que no existan fugas en el sistema de tuberías ni en las llaves del reactor.

Equipo y reactivos utilizados

Como ya se sabe, la hidrogenación de compuestos orgánicos necesita condiciones de altas presiones y temperaturas, además de que el hidrógeno es una sustancia sumamente explosiva, por eso, para realizar la hidrogenación se necesita equipo especial, medidas de seguridad adecuadas y una metodología estricta para poder trabajar con él.

Equipo:

Reactor de acero inoxidable con sistema de agitación - Parr Instrument Company

1370HC2 T316 090299 10514

Especificaciones:

Presión de diseño 139.90 atm a 350 °C

Capacidad 2 litros

Reactivos:

Los reactivos utilizados en esta reacción sólo son dos, el DOTP e hidrogeno (propiedades tabla 2).

TABLA 2. PROPIEDADES DEL HIDRÓGENO

Propiedades del H ₂	
T flama	255 K
p°	209 Pa a 23 K
Tc	23.97 K
Pc	12.8 atm
Vm	22.42×10 ⁻³ m ³ /mol

Con base en lo investigado anteriormente se seleccionaron catalizadores de metales preciosos, para la primera parte de la experimentación y aprendizaje en el manejo del equipo, se utilizó el catalizador de rutenio soportado en carbón activado al 5% previamente estudiado. Posteriormente se utilizaron catalizadores de platino, paladio y rodio con características similares a las del catalizador de rodio para así poder comparar las eficiencias tanto en conversión como en condiciones entre estos catalizadores.

Descripción del sistema y entendimiento de la reacción de hidrogenación

En esta primera parte de la experimentación se muestran 6 reacciones de hidrogenación de DOTP, las primeras dos con cantidades mínimas de hidrógeno, un gramo de catalizador de rutenio soportado en carbón activado al 5% (Ru/C 5%) y 300 mL de DOTP, esto fue para entender el funcionamiento del reactor y aplicar la metodología de hidrogenación de plastificantes. Las restantes cuatro reacciones se realizaron con cada uno de los catalizadores seleccionados para realizar la reacción de hidrogenación, cargando el reactor con aproximadamente 1.7 gramos de catalizador, hidrogeno a 73 atmosferas de presión y 300 mL de DOTP.

Procedimiento experimental de la reacción de hidrogenación

Para realizar la reacción de hidrogenación para cada catalizador seleccionado se utilizó el siguiente procedimiento:

- Caracterizar el DOTP por medio de cromatografía de gases e IR
- Preparar el reactor y el sistema para su correcto funcionamiento
- Realizar la reacción de hidrogenación con las condiciones establecidas anteriormente
- Elaborar una memoria de cálculo de las condiciones de reacción
- Obtener datos de conversión de la reacción y comportamiento del sistema.
- Descargar reactor y purificar el producto por filtrado al vacío
- Caracterizar los productos de la reacción
- Realizar el análisis de los datos obtenidos
- Comparar los resultados entre los catalizadores utilizados

Primera y segunda reacción de hidrogenación.

Estas reacciones se realizaron para entender el comportamiento del sistema y el correcto funcionamiento del reactor, posteriormente se comparó el comportamiento de estas dos reacciones realizadas, con el comportamiento teórico que describe la ecuación de Peng Robinson (anexo 2) para el sistema, y se encontró que esta ecuación de estado describía muy bien el comportamiento real del sistema, por lo cual se utilizó para describir el comportamiento de todas las reacciones realizadas.

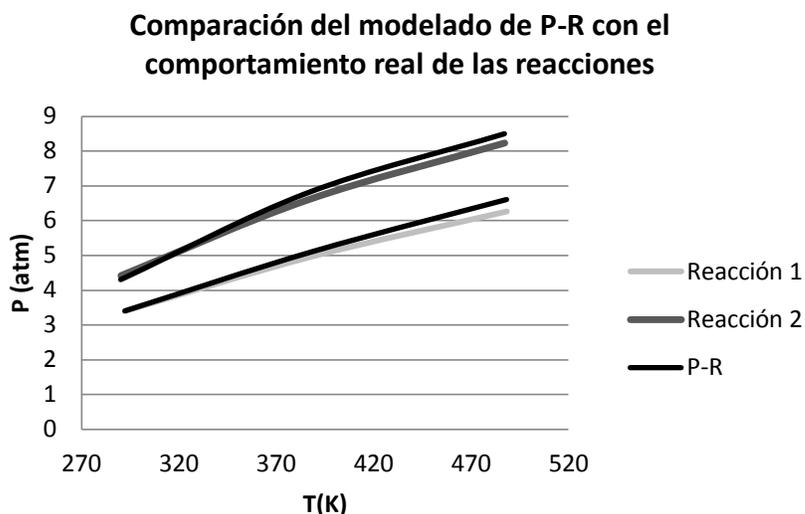
El comportamiento de estas reacciones se muestra en la tabla 3 y tabla 4, en la gráfica 1, se realiza la comparación del comportamiento real que se tuvo en las primeras dos reacciones con el comportamiento teórico que describe la ecuación de Peng Robinson (P-R).

TABLA 3. PRIMERA REACCIÓN.

Reacción 1		
t (min)	P(atm)	T(°C)
0	3.40	19
20	4.97	115
40	6.26	215
60	6.12	217
80	6.12	208
100	6.26	219
120	6.12	210

TABLA 4. SEGUNDA REACCIÓN.

Reacción 2		
t (min)	P(atm)	T(°C)
0	4.5	17
20	6.6	113
40	8.2	214
60	8.1	205
80	8.2	204
100	8.1	203
120	8.1	203



GRÁFICA 1. COMPORTAMIENTO TEÓRICO Y REAL DE LA PRIMERA Y SEGUNDA REACCIÓN

Utilizando el modelado de P-R se obtuvo la cantidad de moles de H_2 presentes al principio y al final de la reacción de hidrogenación, los cuales se reflejan en la diferencia de presiones del estado inicial y final, y con esta diferencia se logró calcular la conversión final de la reacción.

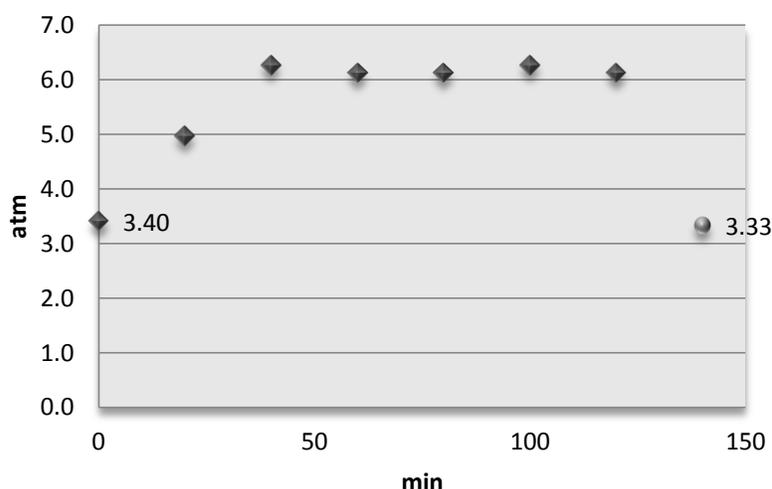
A continuación, en la tabla 5 se muestran los resultados de la conversión de la reacción 1 y el comportamiento que se tuvo a lo largo de la reacción se muestra en la gráfica 2.

TABLA 5. CONVERSIÓN DE LA PRIMERA REACCIÓN.

Reacción 1			
	P (atm)	T(°C)	n (H_2)
inicial	3.402	19	0.2412
final	3.334	17	0.2380

0.0032 moles de H_2 consumidas
0.14% de conversión

Reacción 1



GRÁFICA 2. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA PRIMERA REACCIÓN.

Como se puede ver en la gráfica 2, entre el punto inicial de 3.40 atm y el final de 3.33 atm, obtenido al dejar enfriando el reactor hasta alcanzar la temperatura ambiente, existe muy poca diferencia entre sí, lo cual indica que la reacción no obtuvo un grado considerable de conversión, igual que los datos de conversión obtenidos por la diferencia teórica de moles de H_2 presentes en el reactor.

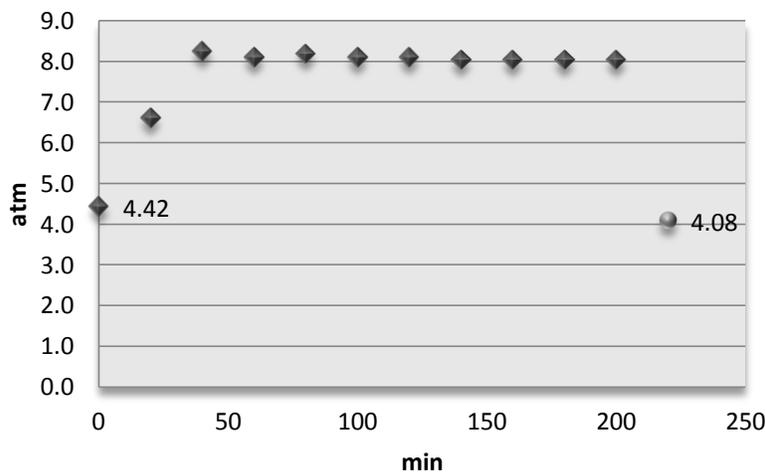
Los resultados de la conversión de la reacción 2 se pueden ver en la tabla 6, esta conversión al igual que en la tabla anterior fue calculada por la diferencia de presiones existente en el sistema, con esta diferencia de presiones se calculó la cantidad inicial de 0.3156 moles y la final de 0.2914 moles de H_2 , y finalmente con estos datos el porcentaje de conversión final de la reacción de hidrogenación; el comportamiento de esta reacción se muestra en la gráfica 3 y también se puede observar que no existe una gran diferencia entre el estado inicial a 4.42 atm y el final de 4.08 atm.

TABLA 6. CONVERSIÓN DE LA SEGUNDA REACCIÓN.

Reacción 2			
	P (atm)	T(°C)	n(H_2)
inicial	4.422	17	0.3156
final	4.082	17	0.2914

0.024 moles de H_2 consumidas
1.07% de conversión

Reacción 2



GRÁFICA 3. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA SEGUNDA REACCIÓN.

La razón de que las reacciones no se den en estas condiciones es porque la estequiometría de la reacción es 1:3 lo cual indica que por cada mol de DOTP se deben cargar tres de H_2 , en estos casos se agregaron en promedio 0.25 moles de H_2 en cada reacción, cuando, la cantidad mínima debería haber sido de 2.27 moles de H_2 para la cantidad de DOTP que se cargó.

Tercera reacción (rutenio).

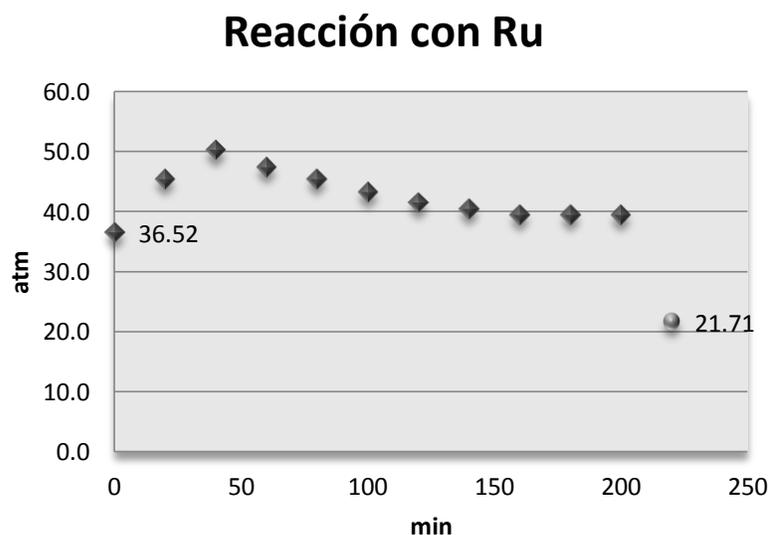
En las siguientes cuatro reacciones, de la tercera a la sexta reacción, la carga de hidrógeno en el reactor fue mayor que en la última reacción, a modo de que la cantidad necesaria de moles para una reacción tuviera un ligero exceso. Esta tercera reacción con catalizador de rutenio se llevó a cabo a las condiciones descritas en la tabla 7 y su comportamiento se puede ver en la gráfica 4 y tabla 8.

TABLA 7. CONDICIONES INICIALES DE LA TERCERA REACCIÓN.

Condiciones de carga del reactor (rutenio)				
DOTP (g) cargado	n DOTP cargadas	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Ru/C 5%(g)
295.2	0.76	2.27	2.613	1.772

TABLA 8. COMPORTAMIENTO DE LA TERCERA REACCIÓN.

Reacción 3		
t(min)	P(atm)	T(°C)
0	36.5	21
20	45.4	125
40	50.3	214
60	47.4	206
80	45.4	203
100	43.2	202
120	41.5	202
140	40.5	201
160	39.5	201
180	39.5	201
200	39.5	201
∞	21.7	21



GRÁFICA 4. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA TERCERA REACCIÓN.

Como se logra apreciar, en esta reacción, el reactor se cargó con un ligero exceso de H₂, para que la estequiometría de la reacción fuera completa. los resultados de esta reacción se pueden ver en la tabla 9.

TABLA 9. CONVERSIÓN FINAL DE LA TERCERA REACCIÓN.

Reacción 3			
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	36.516	21	2.5454
final	21.712	21	1.5207
	1.025	moles consumidas	
	45.19%	de conversión	

Resultados del análisis de caracterización.

El análisis cromatográfico se realizó inyectando 1 μ L de DOTP en un cromatógrafo HP 6890 series GC system, en la modalidad de inyección split a un flujo de helio de 130 mL/min y una presión de 29.5 psi.

En la parte de la columna se programó un tren de temperaturas establecido de la siguiente manera:

- Temperatura de inicio 150 °C por 2 min.
- Rampa de temperatura de 30 °C/min hasta llegar a 280 °C.
- Temperatura final 280 °C por 5 min.

En el cromatograma obtenido, ilustración 8, se observa que, con éste tren de temperaturas y las condiciones establecidas, en el cromatógrafo, el DOTP tiene un tiempo de residencia de 6.50 min y que la muestra es pura.

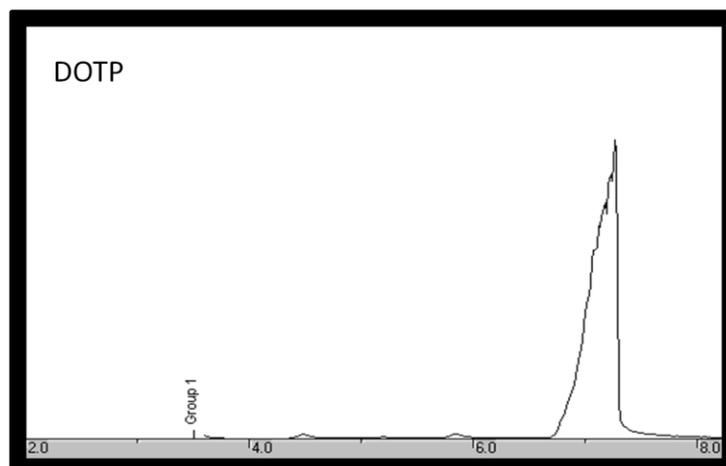


ILUSTRACIÓN 8. CROMATOGRAMA DEL DOTP PURO.

En la ilustración 9, se muestran la comparación de los tiempos de retención en el cromatógrafo de gases, en color azul se ve el comportamiento del DOTP y su tiempo de retención de 6.50 min, en color rojo es la muestra hidrogenada de DOTP con la que se cuenta como estándar, y la verde es el producto de la reacción realizada en el laboratorio, como se ve la curva verde muestra dos especies, una que empieza exactamente en el tiempo de retención del DOTP hidrogenado y la siguiente que aparece cuando se cumple el tiempo de retención del DOTP, esto se debe a que no se obtuvo una conversión del 100% del DOTP, y por lo tanto, en el producto de la reacción existen ambas especies.

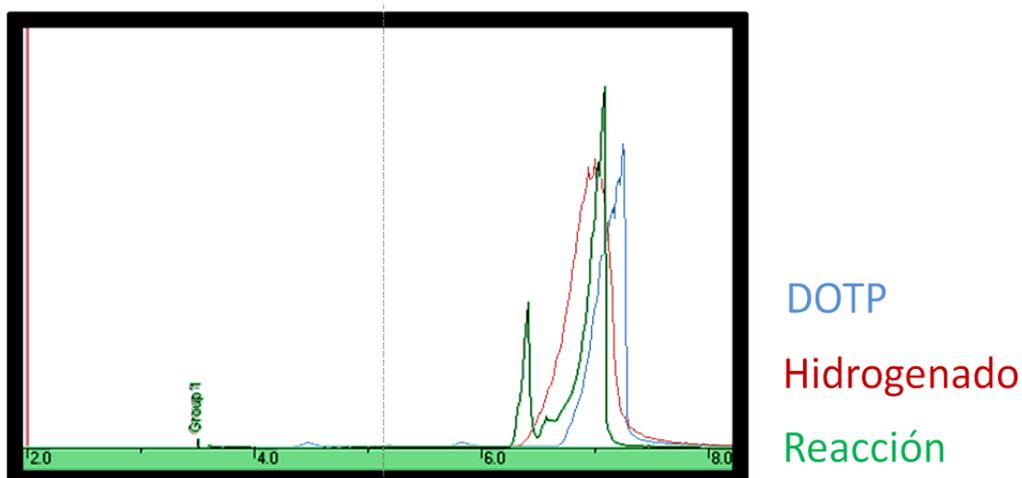


ILUSTRACIÓN 9. COMPARACIÓN DE CROMATOGRAMAS DE DOTP, DOTP HIDROGENADO Y DOTP REACCIONADO.

Estructuras de la espectroscopía	
m/z	Sección
279	
261	
167	
149	
132	
121	
112	

ILUSTRACION 10. DESGLOSE DE ESTRUCTURAS.

En éste espectro de masas obtenido conjuntamente al análisis cromatográfico Ilustración 11, se logran observar varias señales características del DOTP en color negro, en escala de masa sobre carga, como ya se vio antes, cada una de estas señales representa secciones diferentes de la molécula original, y con ayuda de la ilustración 10, se puede relacionar cada señal con la sección de la molécula que lanzaría esa señal.

En el análisis posterior a cada una de las reacciones de hidrogenación se podrá notar que las diferentes secciones de la molécula presentan cambios en la señal que lanzan, teniendo un aumento en la energía de seis unidades en comparación con el producto hidrogenado en color rojo, esto comprobará que

los seis átomos de hidrógeno están presentes en la nueva molécula.

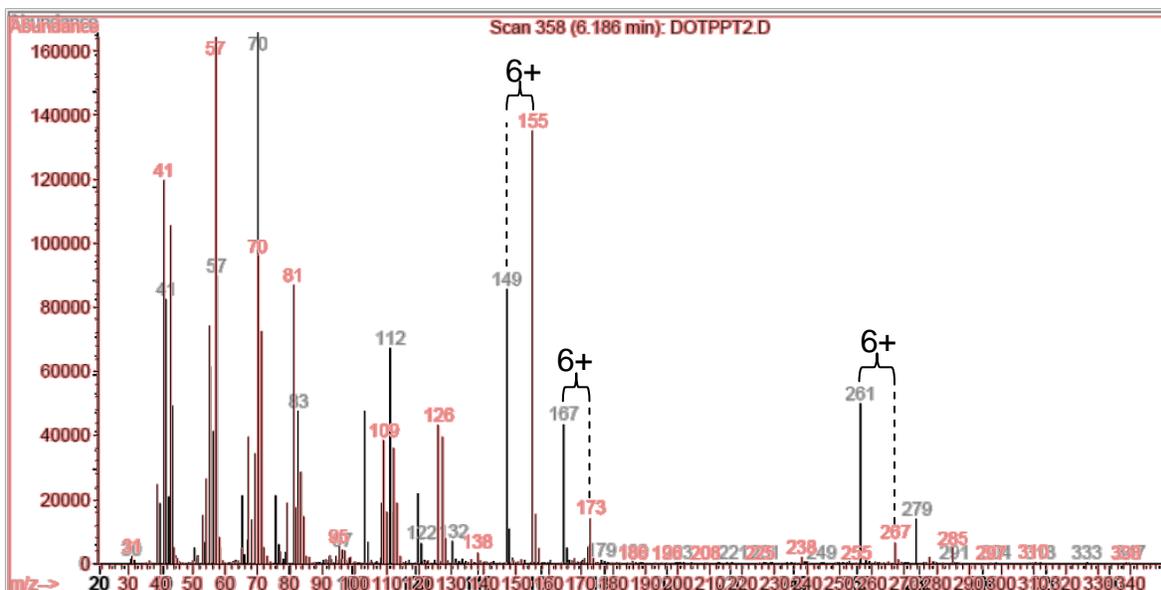


ILUSTRACIÓN 11. ESPECTRO DE MASAS DEL DOTP Y DEL PRODUCTO HIDROGENADO.

El análisis de espectrografía infrarroja fue realizado fabricando pastillas con aproximadamente 0.3 mL de la muestra de DOTP y 0.4 gramos de bromuro de potasio. El análisis se realizó con el equipo Varian 800 FT-IR Scimitar Series y se obtuvo el espectro de la ilustración 12.

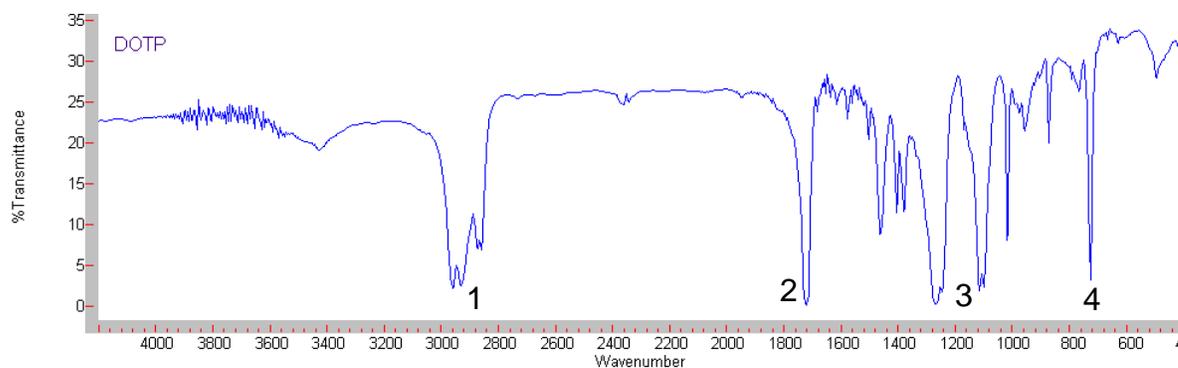


ILUSTRACIÓN 12. ESPECTRO INFRARROJO DEL DOTP.

Con ayuda del Anexo 1 (Tabla de longitudes de onda para espectro de IR), se

logra apreciar que la muestra tiene presencia de alcanos (pico

1), dobles enlaces de carbonilo ilustración 13, los cuales se

muestran en longitudes de onda entre los 1725 y 1750 (pico

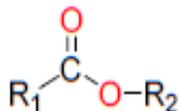
2), los rangos de 1300 a 1000 también son característicos de

los esteres pero en particular de las uniones C-O (pico 3), el

último, pico 4, de longitud de onda de 700 que en general

entra en los rangos por debajo de 1000, representa a los

aromáticos característico de nuestro compuesto.



ésteres

ILUSTRACIÓN 13. DOBLES ENLACES.

El espectro de IR del producto de la reacción se muestra en la ilustración 14, y se puede ver que, comparándolo con el anterior del DOTP puro, ilustración 12 éste no cambia mucho en los picos del muestreo, esto es porque al tener ambas especies en la solución del producto las señales se mezclan y siguen apareciendo en el espectro infrarrojo, lo único que si se logra apreciar es un cambio en el ancho de las bandas con longitud de onda entre 1600 y 1400, éstas son las que representan los dobles enlaces aromáticos del compuesto.

Ya que éste tipo de caracterización en mezclas de especies tan similares genera una mezcla en las señales que arroja el espectro infrarrojo, no se utilizó en las siguientes caracterizaciones.

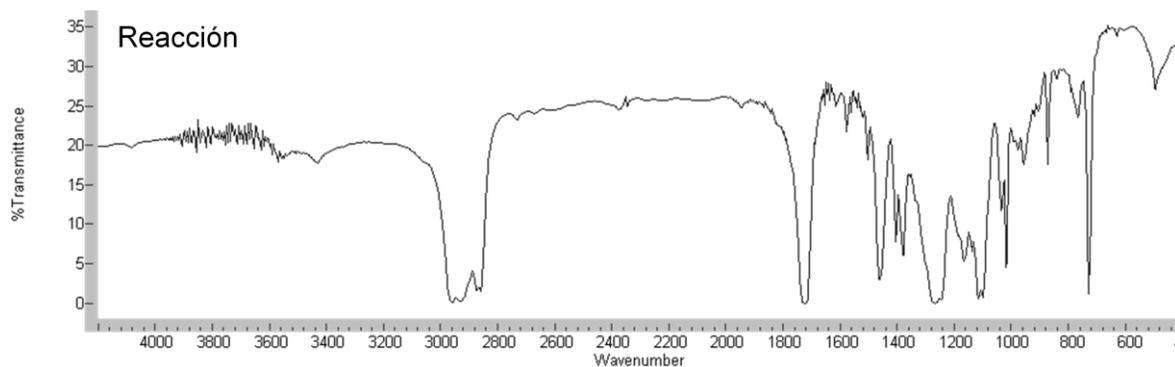


ILUSTRACIÓN 14. ESPECTRO INFRARROJO DE DOTP DESPUÉS DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.

Cuarta reacción (paladio)

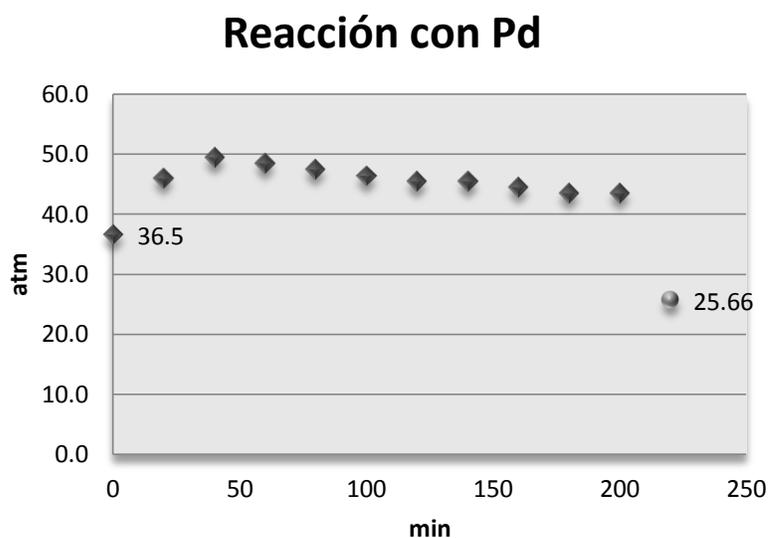
Esta reacción se llevó a cabo a las condiciones descritas en la tabla 10 y su comportamiento se puede ver en la gráfica 5 y tabla 11:

TABLA 10. CONDICIONES INICIALES DE LA CUARTA REACCIÓN.

Condiciones de carga del reactor (paladio)				
g DOTP cargado	n DOTP cargadas	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Pd/C 5%(g)
288	0.74	2.21	2.795	1.773

TABLA 11. COMPORTAMIENTO DE LA CUARTA REACCIÓN.

Reacción con Pd		
t(min)	P(atm)	T(°C)
0	36.5	22
20	45.9	116
40	49.3	211
60	48.4	206
80	47.4	202
100	46.4	202
120	45.4	202
140	45.4	201
160	44.4	201
180	43.4	200
200	43.4	200
∞	25.7	27



GRÁFICA 5. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA CUARTA REACCIÓN.

Esta reacción se intentó hacer con las condiciones más similares a la reacción anterior, para así poder tener una buena comparación con todas las demás reacciones. El catalizador utilizado es paladio soportado en carbón activado al 5%, y como se puede ver en éste caso la diferencia de presiones es de aproximadamente 11 atmosferas entre el estado inicial y el final, de 36.5 atm y 25.66 atm respectivamente, que comparada con la diferencia de la reacción anterior es menor ya que la anterior tuvo una diferencia de 15 atm.

Con las condiciones establecidas anteriormente se obtuvieron los resultados de la tabla 12, en la cual podemos ver que existe una disminución en el porcentaje de la conversión final con respecto a la reacción anterior.

TABLA 12. CONVERSIÓN FINAL DE LA CUARTA REACCIÓN.

	Reacción con Pd		
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	36.516	22	2.5368
final	25.660	27	1.7590
	0.778	moles consumidas	
	35.16%	de conversión	

En la cromatografía de gases de la ilustración 15 se observa que, como en el caso anterior, al caracterizar los productos de la reacción se tiene principalmente 2 picos, el primero que aparece en un tiempo de retención de 6.10 min y el segundo en un tiempo de 6.50 min, debido a esto sabemos que el primer pico de éste cromatograma es el respectivo al DOTP hidrogenado, y el segundo al DOTP puro, también se puede apreciar que en proporción, de ares del cromatograma el DOTP hidrogenado no es mucho, lo cual indica una conversión baja al igual que la conversión obtenida por medio de las diferencias de presiones.

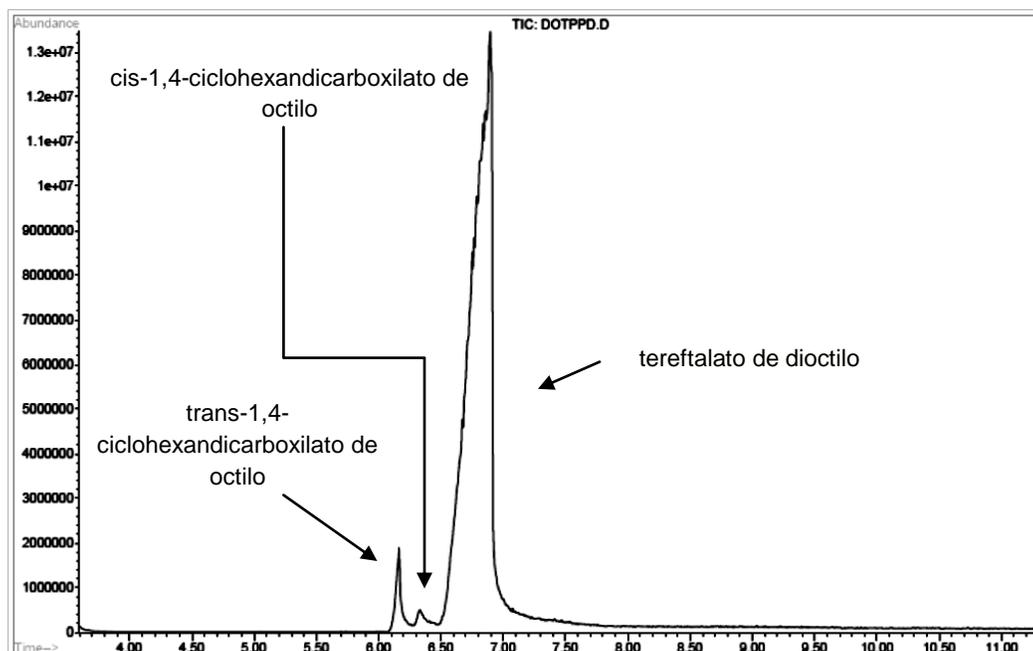


ILUSTRACIÓN 15. CROMATOGRAMA DE LA CUARTA REACCIÓN.

En la ilustración 16, se observa el espectro de masas del trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo del cromatograma del producto final de la reacción con catalizador de paladio, que a comparación del espectro de DOTP puro, varias señales nos muestran un cambio de seis unidades, esta diferencia de 6 unidades entre todas las señales, se debe a los 6 átomos de hidrógeno que se le están agregando a la molécula de DOTP, esto comprueba que la señal que aparece en el cromatograma efectivamente es el trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo.

En los análisis posteriores a cada reacción de los diferentes catalizadores, se realizó el estudio cromatográfico de cada producto de la hidrogenación, y también el estudio del espectro de masas para tener mayores evidencias de que las señales de los cromatogramas efectivamente eran los productos hidrogenados del tereftalato de dioctilo, todos estos espectros de masas se encuentran juntos en el **Anexo 5. Espectros de masas de los productos de la hidrogenación de todos los catalizadores.**

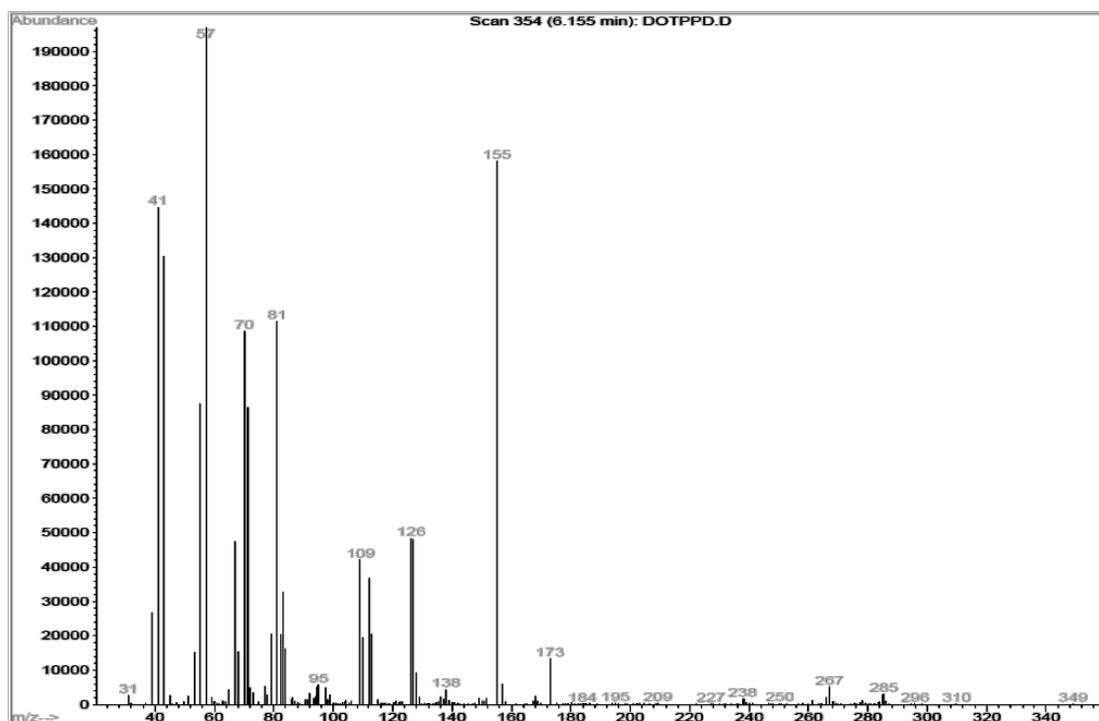


ILUSTRACIÓN 16. ESPECTRO DE MASAS DE LA CUARTA REACCIÓN (TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO).

Quinta reacción (platino)

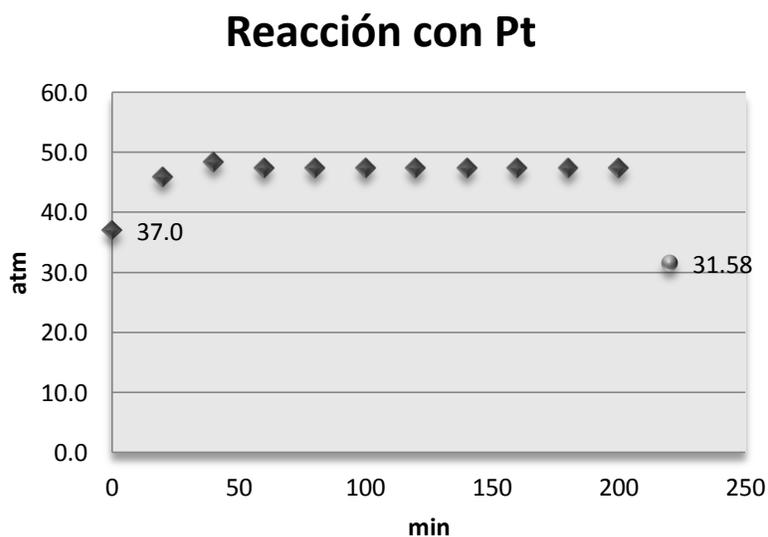
Esta reacción se llevó a cabo a las condiciones descritas en la tabla 13 y su comportamiento se puede ver en la gráfica 6 y tabla 14:

TABLA 13. CONDICIONES INICIALES DE LA QUINTA REACCIÓN.

Condiciones de carga del reactor platino				
g DOTP cargado	n DOTP cargadas	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Pd/C 5%(g)
290	0.74	2.23	2.727	1.773

TABLA 14. COMPORTAMIENTO DE LA QUINTA REACCIÓN.

Reacción con Pt		
t(min)	P(atm)	T(°C)
0	37.0	27
20	45.9	121
40	48.4	213
60	47.4	198
80	47.4	202
100	47.4	200
120	47.4	200
140	47.4	203
160	47.4	203
180	47.4	203
200	47.4	203
∞	31.6	23



GRÁFICA 6. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA QUINTA REACCIÓN.

Esta reacción se realizó a 37 atm y 203 °C, el catalizador utilizado es platino soportado en carbón activado al 5% y como se puede ver, si existe una reducción en de la presión al final de la reacción, pero en esta reacción la diferencia de presiones es un poco menor que en los casos anteriores, siendo sólo de 5.42 atm.

Con las condiciones establecidas anteriormente se obtuvieron los resultados de la tabla 15.

TABLA 15. CONVERSIÓN FINAL DE LA QUINTA REACCIÓN.

	Reacción con Pt		
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	37.010	27	2.5278
final	31.582	23	2.1901
	0.338	moles consumidas	
	15.16%	de conversión	

En el cromatograma de la ilustración 17, al igual que en el cromatograma anterior se logran apreciar los tiempos de residencia del DOTP y de los productos de la hidrogenación, pero en éste caso tampoco es mucha la proporción del producto de la hidrogenación y esto se refleja en la conversión que sólo fue del 15%, en el caso del estudio del espectro de masas de los productos, se dio el cambio en las 6 unidades entre las señales del DOTP y de nuestros productos.

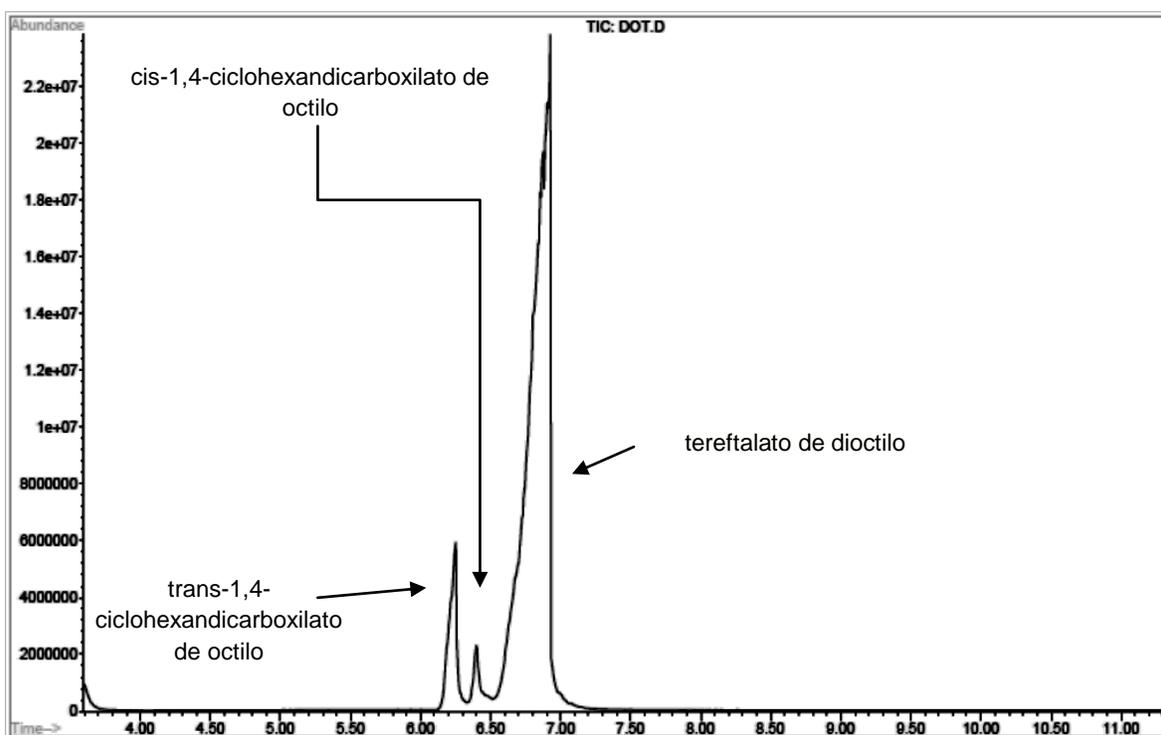


ILUSTRACIÓN 17. CROMATOGRAMA DE LA QUINTA REACCIÓN.

Sexta reacción (rodio)

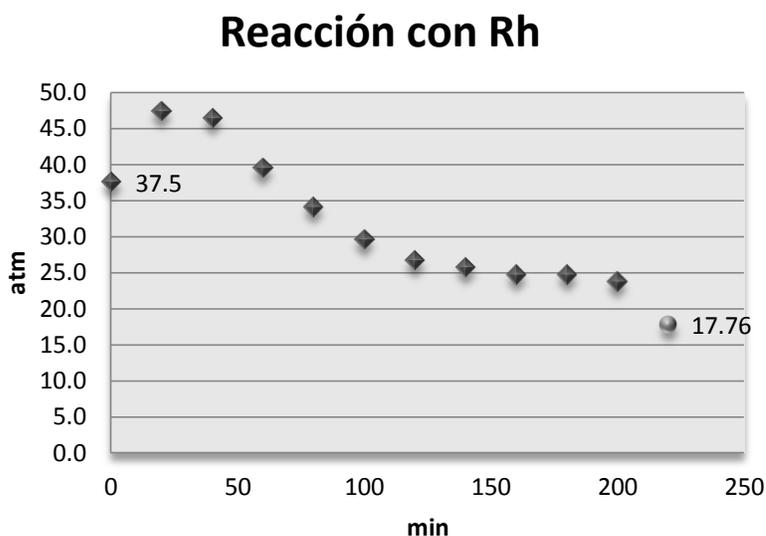
Esta reacción se llevó a cabo a las condiciones descritas en la tabla 16 y su comportamiento se puede ver en la gráfica 7 y tabla 17:

TABLA 16. CONDICIONES INICIALES DE LA SEXTA REACCIÓN.

Condiciones de carga del reactor rodio				
g DOTP cargado	n DOTP cargadas	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Pd/C 5%(g)
295	0.76	2.27	2.613	1.772

TABLA 17 . COMPORTAMIENTO DE LA SEXTA REACCIÓN.

Reacción con Rh		
t (min)	P(atm)	T(°C)
0	37.5	24
20	47.4	112
40	46.4	210
60	39.5	207
80	34.0	204
100	29.6	203
120	26.6	202
140	25.7	200
160	24.7	201
180	24.7	200
200	23.7	200
∞	17.8	22



GRÁFICA 7. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA SEXTA REACCIÓN.

Esta reacción se hizo con un catalizador de rodio, en la misma proporción que todos los anteriores, 5% la única diferencia es que éste catalizador no está soportado en carbón activado, éste catalizador está soportado en alúmina, pero se utilizó en la experimentación ya que, en la literatura se encontró que éste tipo de catalizadores también era efectivo para realizar la reacción de hidrogenación selectiva del anillo aromático. Como se puede ver en la gráfica 7, la diferencia de presiones entre el punto inicial de 37.5 atm y el final de 17.76, es más grande que las obtenidas en las reacciones anteriores, siendo ésta de 19.74 atm.

Las conversiones obtenidas en esta reacción con catalizador de rodio se muestran en la tabla 18.

TABLA 18. CONVERSIÓN FINAL DE LA SEXTA REACCIÓN.

Reacción con Rh			
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	37.503	24	2.5870
final	17.765	22	1.2415
	1.345	moles consumidas	
	60.40%	de conversión	

En el cromatograma obtenido en esta reacción se ve, que al contrario de los casos anteriores, el producto de la reacción es mucho mayor en proporción que el DOTP puro, esto obtiene sentido cuando se compara con la conversión teórica, que es mucho mayor que con los otros tres catalizadores empleados anteriormente.

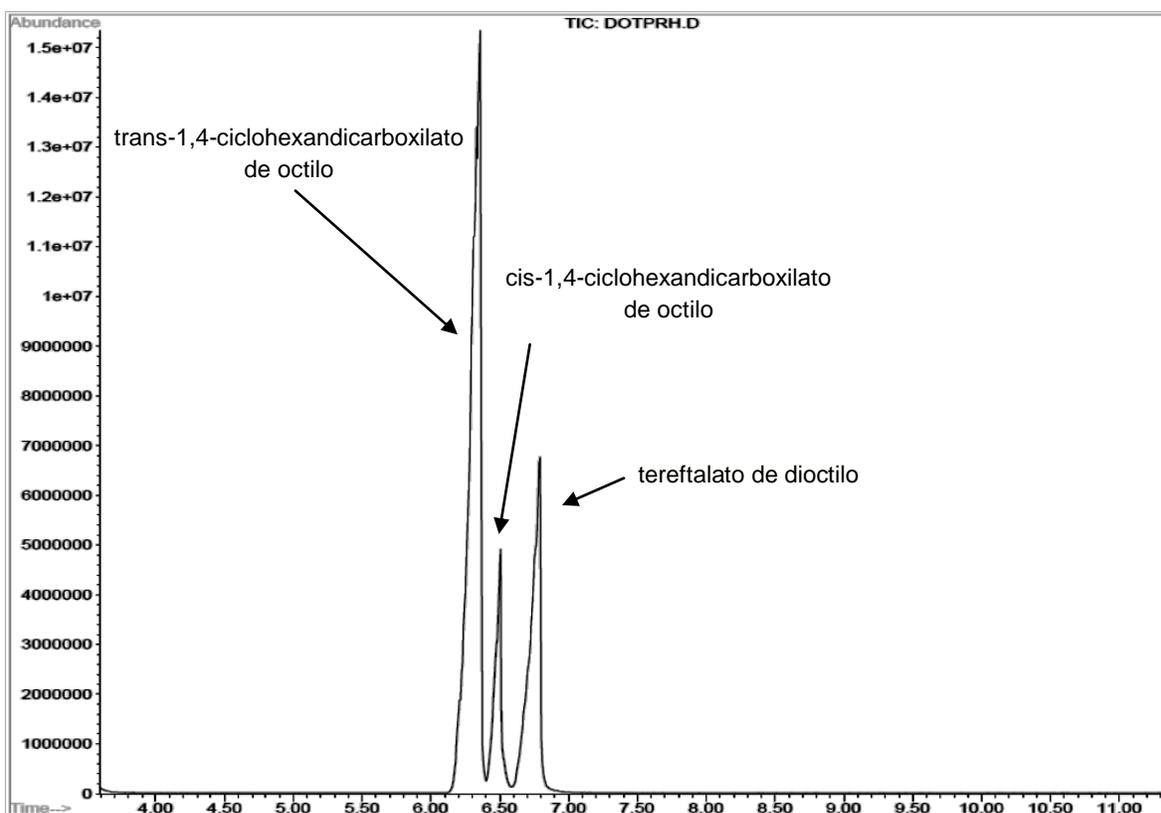


ILUSTRACIÓN 18. CROMATOGRAMA DE LA SEXTA REACCIÓN.

Reacciones de hidrogenación del anillo aromático del DOTP con conversiones cercanas a 100%

En esta sección se muestran las reacciones de hidrogenación de DOTP con los mismos catalizadores utilizados anteriormente, paladio, platino, rodio y rutenio, pero con el objetivo de obtener las máximas conversiones posibles y establecer las mejores condiciones de reacción. Para esto se aumentó la presión de hidrogeno presente en la reacción y se realizó el numero de recargas necesarias de hidrógeno al sistema, para alcanzar conversiones lo más cercanas a 100%.

Para cada catalizador se realizó el siguiente procedimiento:

- Verificar el correcto funcionamiento del reactor y del sistema.
- Realizar la reacción de hidrogenación con 300 mL de DOTP, 2.5 gramos de catalizador, 55 bares de presión y una temperatura de 245 °C aproximadamente.
- Obtener datos de conversión de la reacción y comportamiento del sistema.
- Recargar las veces que sea necesario el reactor y realizar la reacción nuevamente.
- Descargar reactor y purificar el producto por filtrado al vacío.
- Caracterizar los productos de la reacción por CG-EM
- Realizar el análisis de los datos obtenidos.
- Comparar los resultados de los distintos catalizadores.
- Realizar la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de los plastificantes obtenidos en las reacciones de hidrogenación.
- Plastificar resina de PVC con los plastificantes obtenidos y comparar las muestras entre sí.

Séptima reacción (paladio).

Primera Carga

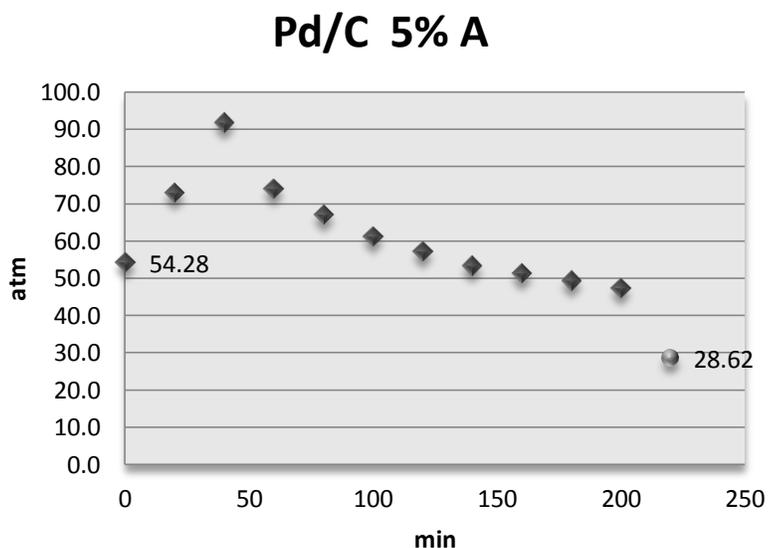
Esta reacción se llevó a cabo a las condiciones descritas en la tabla 19 y su comportamiento se puede ver en la gráfica 8 y tabla 20.

TABLA 19. CONDICIONES INICIALES DE LA PRIMERA CARGA EN LA SÉPTIMA REACCIÓN.

Condiciones de primera carga del reactor (paladio)					
g DOTP cargados	n DOTP iniciales	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Pd/C 5%(g)
293	0.75020	2.25	3.824	1.573	2.511

TABLA 20. SÉPTIMA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

REACCIÓN CON PALADIO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	55	54.3	24
20	74	73.0	106
40	93	91.8	245
60	75	74.0	246
80	68	67.1	241
100	62	61.2	241
120	58	57.2	240
140	54	53.3	243
160	52	51.3	242
180	50	49.3	242
200	48	47.4	242
∞	29	28.6	20



GRÁFICA 8. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA SÉPTIMA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

En la tabla 21 se puede ver que la conversión final obtenida a partir de la diferencia de presiones, para la primer carga en esta reacción fue de 76.23%.

TABLA 21. CONVERSIÓN FINAL DE LA SÉPTIMA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

	REACCIÓN CON PALADIO		
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	54.281	24	3.7227
final	28.621	20	2.0071
	1.7156	moles de H ₂ consumidas	
	76.23%	de conversión de DOTP	

Segunda Carga

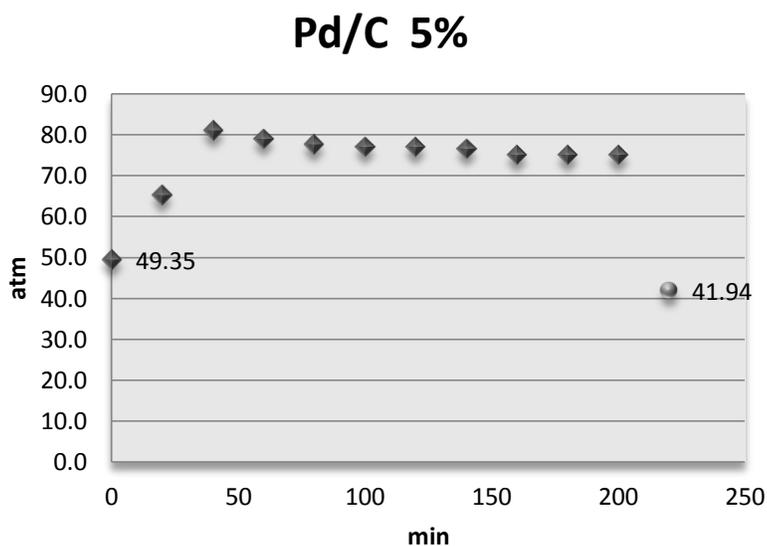
La segunda carga en el reactor se realizó para continuar la reacción y lograr el objetivo de acercar la conversión a 100%, las condiciones para esta reacción se muestran en la tabla 22 y el comportamiento a lo largo de la reacción se muestra en la tabla 23 y la gráfica 9.

TABLA 22. CONDICIONES INICIALES DE LA SEGUNDA CARGA EN LA SÉPTIMA REACCIÓN.

Condiciones de segunda carga del reactor (Paladio)				
n DOTP sobrantes	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Pd/C 5%(g)
0.17832	0.53	3.517	2.982	2.511

TABLA 23. SÉPTIMA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

REACCIÓN CON PALADIO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	50	49.3	21
20	66	65.1	123
40	82	80.9	245
60	80	79.0	245
80	78.5	77.5	244
100	78	77.0	246
120	78	77.0	247
140	77.5	76.5	247
160	76	75.0	246
180	76	75.0	246
200	76	75.0	246
∞	42.5	41.9	20



GRÁFICA 9. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA SÉPTIMA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

En la tabla 24 se muestra la conversión final de la reacción que a su vez en la conversión final de ambas reacciones.

TABLA 24. CONVERSIÓN FINAL DE LA SÉPTIMA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

	REACCIÓN CON PALADIO		
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	49.346	21	3.4248
final	41.944	20	2.9285

0.496 moles de H₂ consumidas
98.28% de conversión de DOTP

En el cromatograma de la ilustración 19, se observan 3 especies al final de la reacción, la primera que aparece en un tiempo de 6.10 min es el trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo, como segunda especie en un tiempo de 6.45 min, el cis-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo, y por último, en muy poca proporción a las dos anteriores, el tereftalato de dioctilo en un tiempo de 6.60 min. El estudio del espectro de masas también confirmó que los dos productos tenían el aumento de las seis unidades esperadas generadas por la reacción de hidrogenación del anillo aromático.

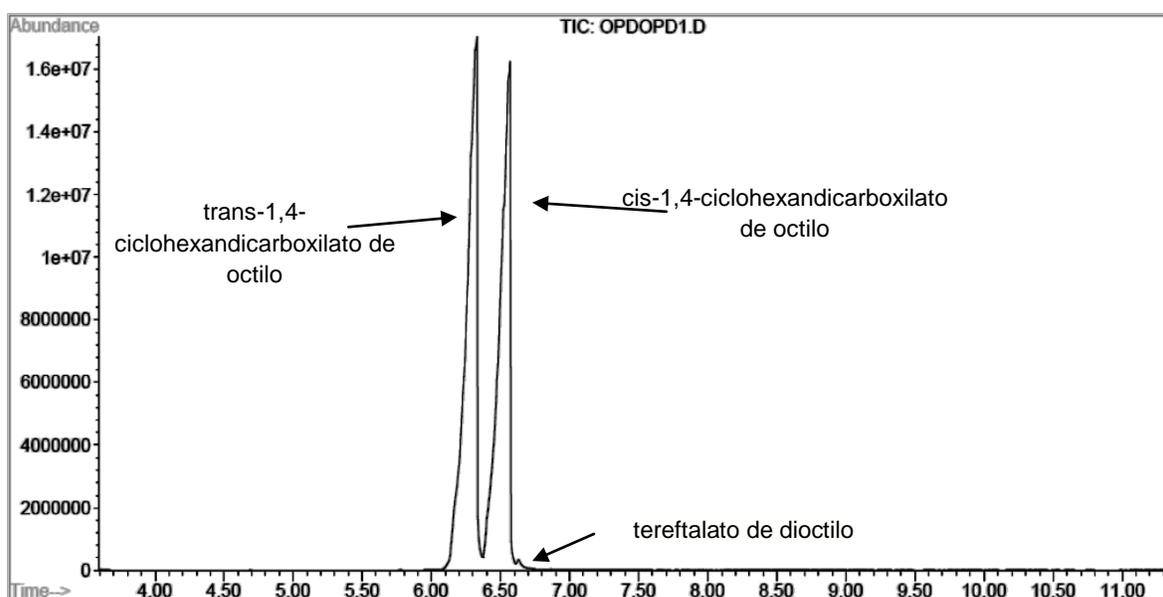


ILUSTRACIÓN 19. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO FINAL DE LA SÉPTIMA REACCIÓN. (PALADIO)

Octava reacción (platino).

Primera Carga

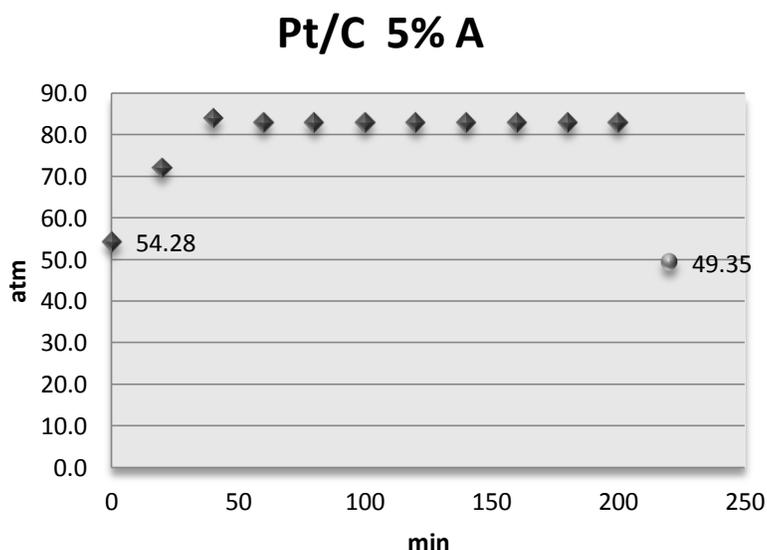
Esta reacción se llevó a cabo a las condiciones descritas en la tabla 25 y su comportamiento se puede ver en la gráfica 10 y tabla 26.

TABLA 25. CONDICIONES INICIALES DE LA OCTAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

Condiciones de primera carga del reactor (Platino)					
g DOTP cargado	n DOTP iniciales	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Pt/C 5%(g)
295	0.7553	2.27	3.751	1.485	2.502

TABLA 26. OCTAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

REACCIÓN CON PLATINO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	55	54.3	22
20	73	72.0	131
40	85	83.9	246
60	84	82.9	246
80	84	82.9	246
100	84	82.9	246
120	84	82.9	246
140	84	82.9	246
160	84	82.9	246
180	84	82.9	246
200	84	82.9	246
∞	50	49.3	19



GRÁFICA 10. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA OCTAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

Como se puede en la gráfica 10 la diferencia de presiones entre el estado inicial y final, no es mucha lo cual nos indica una baja conversión, como se puede ver en la tabla 27.

TABLA 27. CONVERSIÓN FINAL DE LA OCTAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

	REACCIÓN CON PLATINO		
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	54.281	22	3.7479
final	49.346	19	3.4483
	0.2997	moles de H ₂ consumidas	
	13.23%	de conversión de DOTP	

Segunda Carga

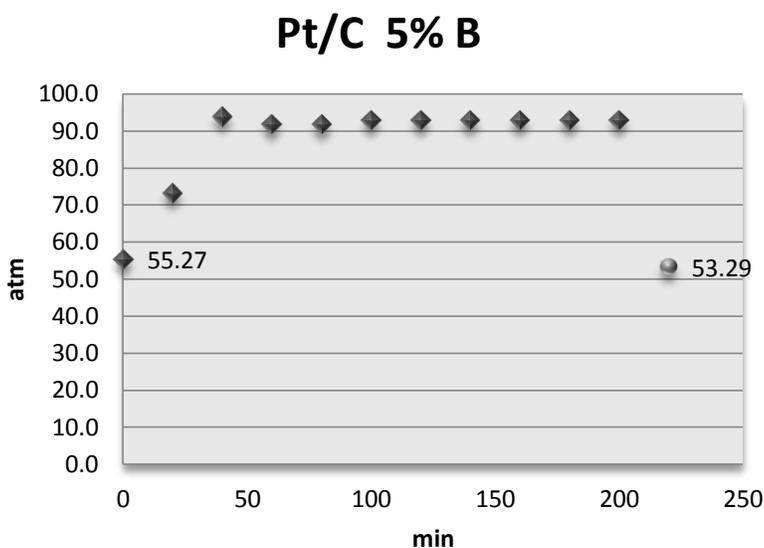
Esta segunda carga del reactor se realizó a las condiciones establecidas en la tabla 28 y el comportamiento de éste sistema su puede ver en la tabla 29 y la gráfica 11.

TABLA 28. CONDICIONES INICIALES DE LA OCTAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

Condiciones de segunda carga del reactor (Platino)				
n DOTP sobrantes	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Pt/C 5%(g)
0.65543	1.97	3.517	1.551	2.502

TABLA 29. OCTAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

REACCIÓN CON PLATINO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	56	55.3	20
20	74	73.0	109
40	95	93.8	240
60	93	91.8	244
80	93	91.8	244
100	94	92.8	246
120	94	92.8	246
140	94	92.8	246
160	94	92.8	246
180	94	92.8	246
200	94	92.8	246
∞	54	53.3	25



GRÁFICA 11. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA OCTAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

Al final de esta segunda carga de la octava reacción, se puede ver que la diferencia de presiones es muy pequeña, y los datos calculados por medio de esta diferencia se muestran en la tabla 30.

TABLA 30. CONVERSIÓN FINAL DE LA OCTAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

	REACCIÓN CON PLATINO		
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	55.268	20	3.8408
final	53.294	25	3.6440

0.197 moles de H₂ consumidas
21.91% de conversión de DOTP

En el cromatograma de la ilustración 20 se observa que las cantidades de los productos de la hidrogenación, trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo y cis-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo, son bastante menores a la de DOTP, lo cual concuerda con los datos teóricos calculados por medio de la diferencia de presiones.

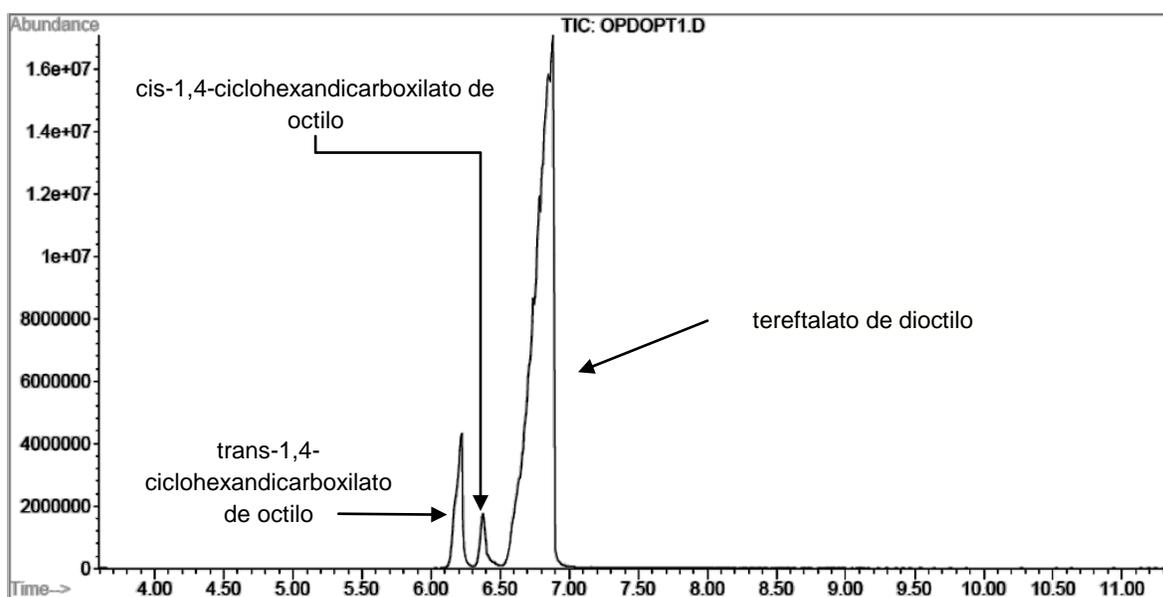


ILUSTRACIÓN 20. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO FINAL DE LA OCTAVA REACCIÓN (PLATINO).

Novena reacción (rodio).

Primera Carga

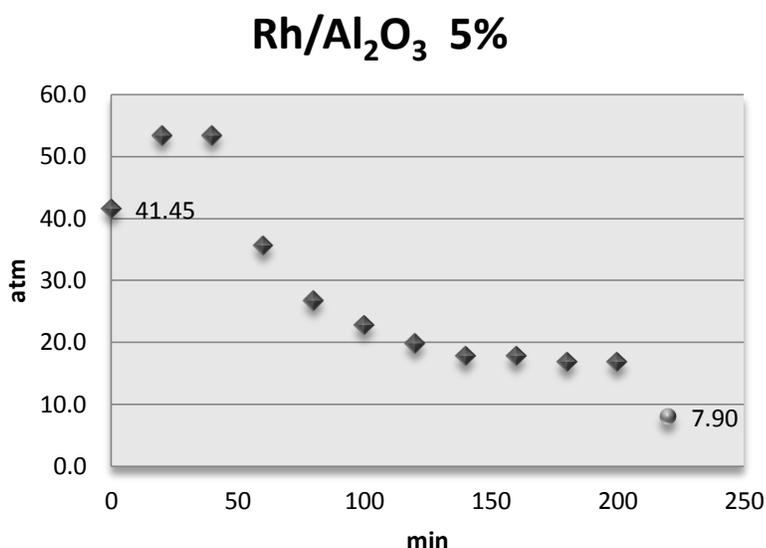
Esta reacción se llevó a cabo a las condiciones descritas en la tabla 31 y su comportamiento se puede ver en la gráfica 12 y tabla 32.

TABLA 31. CONDICIONES INICIALES DE LA NOVENA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

Condiciones de primera carga del reactor (rodio)					
g DOTP cargados	n DOTP iniciales	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Rh/Al 5%(g)
303	0.77581	2.33	2.972	0.644	2.506

TABLA 32. NOVENA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

REACCIÓN CON RODIO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	42	41.5	29
20	54	53.3	120
40	52	51.3	218
60	43	42.4	219
80	36	35.5	222
100	30	29.6	215
120	26	25.7	236
140	23	22.7	223
160	22	21.7	228
180	20	19.7	232
200	17	16.8	227
∞	8	7.9	25



GRÁFICA 12. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA NOVENA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

En la tabla 33 se observa la conversión final calculada por la diferencia de presiones en el sistema, la cual fue bastante buena, comparándola con el catalizador utilizado anteriormente.

TABLA 33. CONVERSIÓN FINAL DE LA NOVENA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

	REACCIÓN CON RODIO		
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	41.451	29	2.8082
final	7.895	25	0.5478
	2.2604	moles de H ₂ consumidas	
	97.12%	de conversión de DOTP	

Segunda Carga

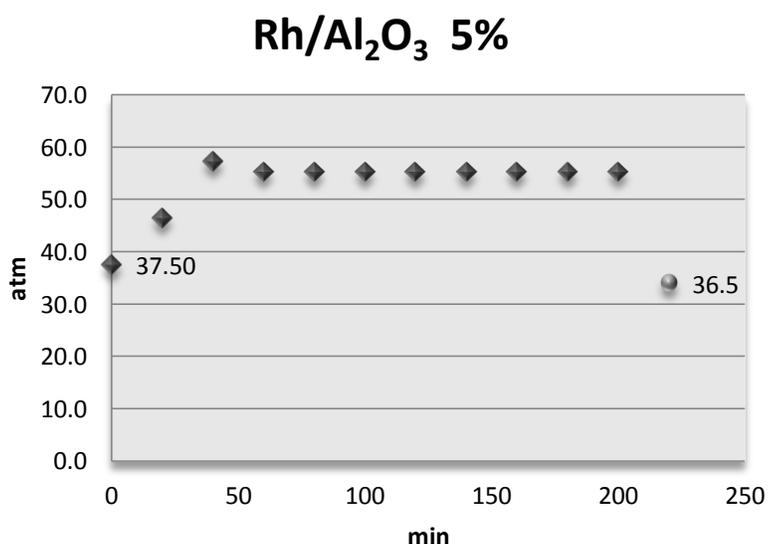
A pesar de que la conversión de la primera reacción fue muy cercana a 100%, se realizó una segunda carga para lograr acercar más éste valor al objetivo, las condiciones de esta reacción se muestran en la tabla 34 y su comportamiento en la tabla 35 y la gráfica 13

TABLA 34. CONDICIONES INICIALES DE LA NOVENA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

Condiciones de segunda carga del reactor (Rodio)				
n DOTP sobrantes	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Rh/Al 5%(g)
0.07055	0.21	2.647	2.435	2.506

TABLA 35. NOVENA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

REACCIÓN CON RODIO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	38	37.5	25
20	47	46.4	143
40	58	57.2	239
60	56	55.3	226
80	56	55.3	226
100	56	55.3	226
120	56	55.3	226
140	56	55.3	226
160	56	55.3	226
180	56	55.3	226
200	56	55.3	226
∞	37.0	36.5	24



GRÁFICA 13. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA NOVENA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

En la tabla 36 se muestra la conversión final de las dos cargas para éste sistema.

TABLA 36. CONVERSIÓN FINAL DE LA NOVENA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

	REACCIÓN CON RODIO		
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	37.503	25	2.5783
final	36.516	24	2.5197

0.059 moles de H₂ consumidas
99.64% de conversión de DOTP

En el cromatograma de la ilustración 21, se observan 2 especies, la primera el trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo en un tiempo de 6.10 min y el cis-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo en un tiempo de 6.45 min, en éste caso el pico del DOTP puro no aparece, lo cual nos indica que si se obtuvo un 99.64% de conversión final.

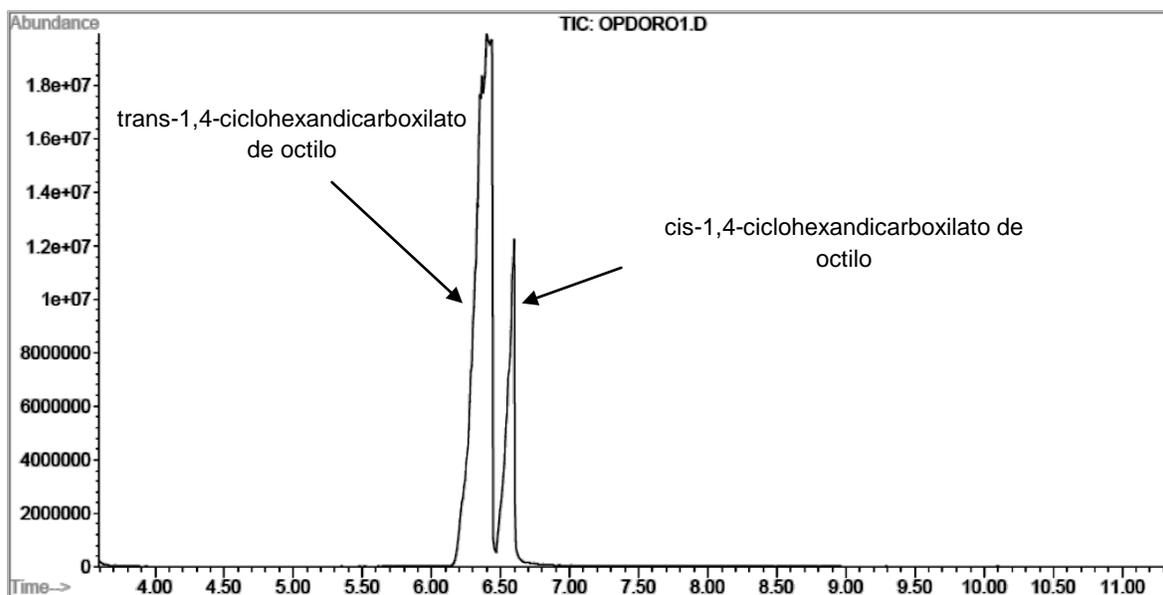


ILUSTRACIÓN 21. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO FINAL DE LA NOVENA REACCIÓN (RODIO).

Decima reacción (rutenio).

Primera Carga

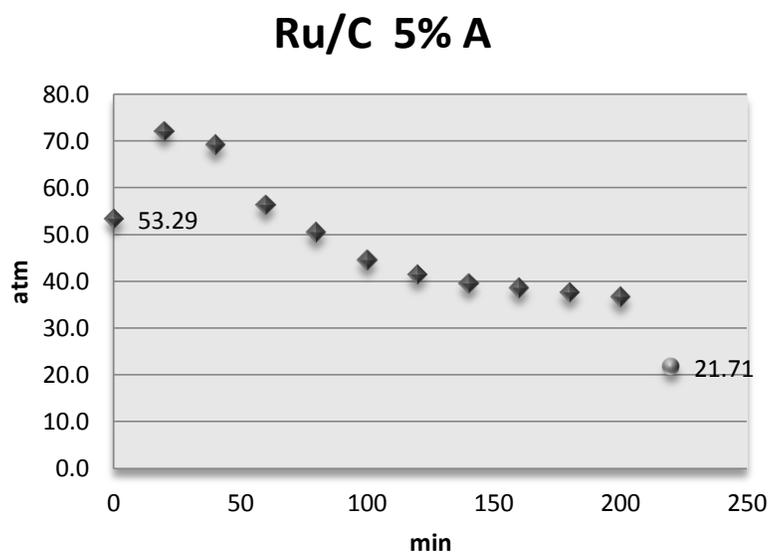
Esta reacción se llevó a cabo a las condiciones descritas en la tabla 37 y su comportamiento se puede ver en la gráfica 14 y tabla 38.

TABLA 37. CONDICIONES INICIALES DE LA DECIMA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

Condiciones de primera carga del reactor (Rutenio)					
g DOTP cargados	n DOTP iniciales	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Ru/C 5%(g)
303	0.77581	2.33	3.755	1.428	2.503

TABLA 38. DECIMA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

REACCIÓN CON RUTENIO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	54	53.3	24
20	73	72.0	133
40	70	69.1	244
60	57	56.3	232
80	51	50.3	238
100	45	44.4	238
120	42	41.5	238
140	40	39.5	238
160	39	38.5	238
180	38	37.5	238
200	37	36.5	238
∞	22	21.7	21



GRÁFICA 14. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA DECIMA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

En la tabla 39 se muestra la conversión final de esta reacción, tomando en cuenta la diferencia de presiones de 31.58 atm entre el estado inicial y final.

TABLA 39. CONVERSIÓN FINAL DE LA DECIMA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

	REACCIÓN CON RUTENIO		
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	53.294	24	3.6563
final	21.712	21	1.5207

2.1356 moles de H₂ consumidas
91.76% de conversión de DOTP

Segunda Carga

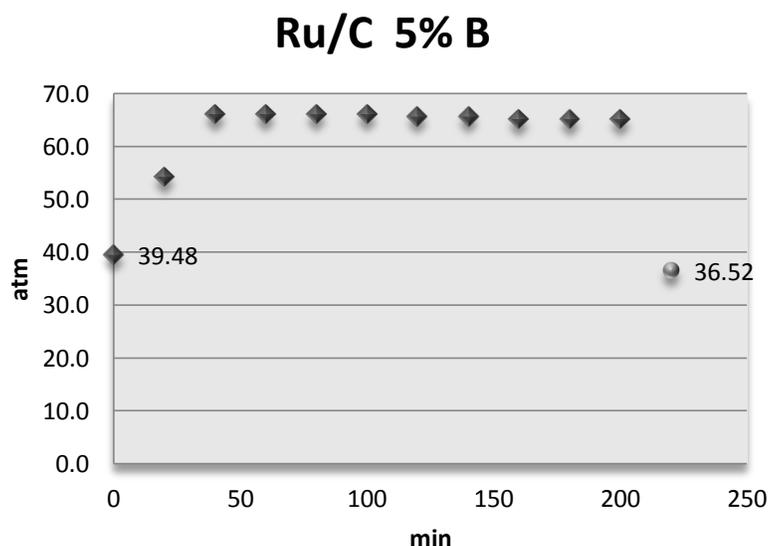
Esta segunda carga también se realizó para intentar aproximar el valor de la conversión a 100% y sus condiciones iniciales se muestra en la tabla 40, en la tabla 41 y gráfica 15 se muestra el comportamiento del sistema durante la reacción.

TABLA 40. CONDICIONES INICIALES DE LA DECIMA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

Condiciones de primera carga del reactor (Rutenio)				
n DOTP sobrantes	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Ru/C 5%(g)
0.06394	0.19	2.813	2.621	2.503

TABLA 41. DECIMA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

REACCIÓN CON RUTENIO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	40	39.5	22
20	55	54.3	124
40	67	66.1	233
60	67	66.1	244
80	67	66.1	242
100	67	66.1	245
120	66.5	65.6	245
140	66.5	65.6	248
160	66	65.1	248
180	66	65.1	248
200	66	65.1	248
∞	37	36.5	20



GRÁFICA 15. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA DECIMA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

En la tabla 42 se muestra la conversión final la reacción con catalizador de rutenio soportado en carbón activado al 5%, después de dos recargas del reactor.

TABLA 42. CONVERSIÓN FINAL DE LA DECIMA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

REACCIÓN CON RUTENIO			
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	39.477	22	2.7398
final	36.516	20	2.5541

0.186 moles de H₂ consumidas
99.73% de conversión de DOTP

En la cromatografía de gases de la reacción con rutenio de la ilustración 22, sólo se obtuvieron dos picos, al igual que en la reacción con rodio, el trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo en un tiempo de 6.10 min y el cis-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo en un tiempo de 6.40 min, descartando esto, que alguno de los sea DOTP sin reacciona.

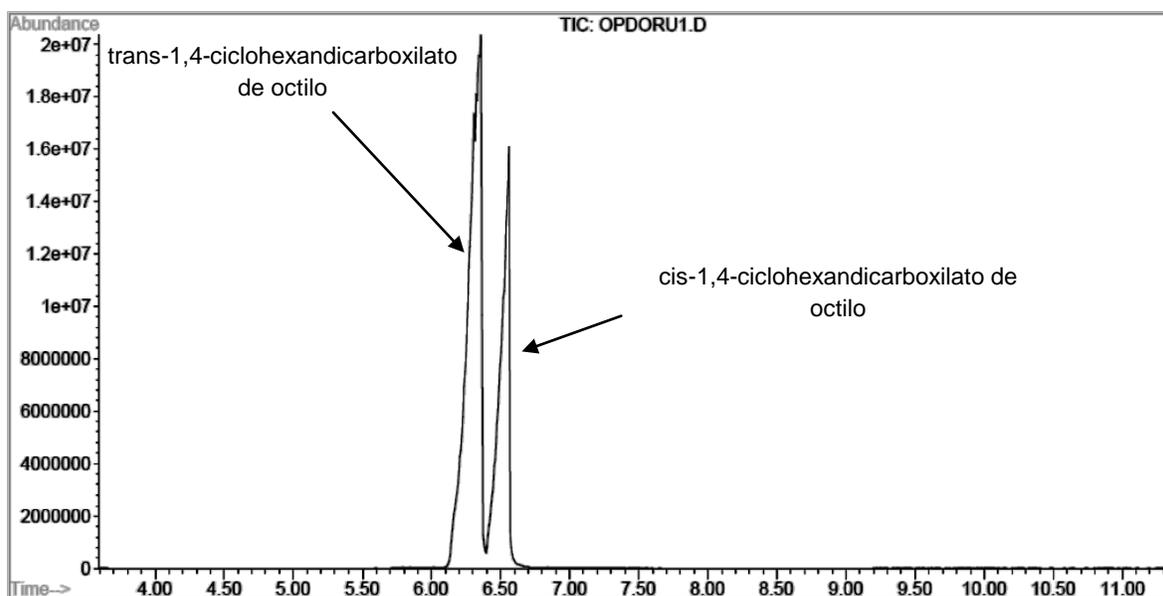


ILUSTRACIÓN 22. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO FINAL DE LA DECIMA REACCIÓN (RUTENIO).

Onceava reacción (paladio).

Primera Carga

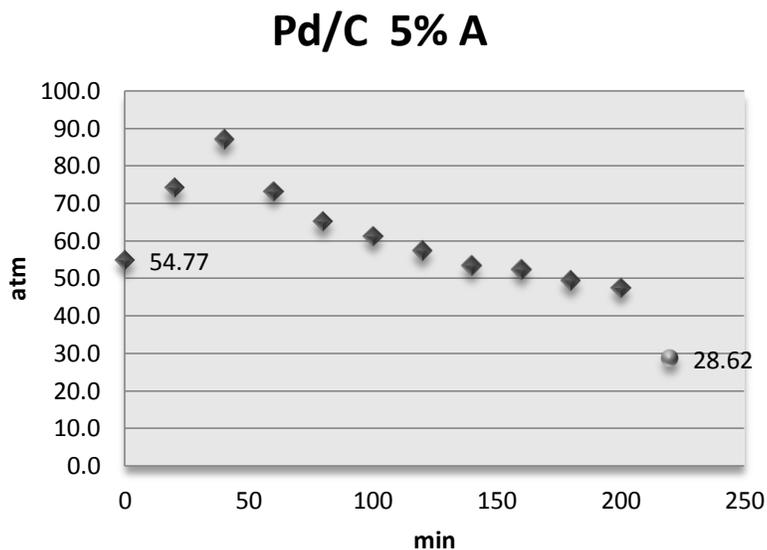
Esta segunda reacción de paladio se llevó a cabo a las condiciones descritas en la tabla 43 y su comportamiento se puede ver en la gráfica 16 y tabla 44.

TABLA 43. CONDICIONES INICIALES DE LA ONCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

Condiciones de primera carga del reactor (paladio)					
g DOTP cargados	n DOTP iniciales	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Pd/C 5%(g)
307	0.78605	2.36	3.734	1.376	2.517

TABLA 44. ONCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

REACCIÓN CON PALADIO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	55.5	54.8	23
20	75	74.0	123
40	88	86.8	245
60	74	73.0	246
80	66	65.1	247
100	62	61.2	243
120	58	57.2	243
140	54	53.3	243
160	53	52.3	244
180	50	49.3	245
200	48	47.4	245
∞	29	28.6	20



GRÁFICA 16. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA ONCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

La conversión final de la primera carga se muestra en la tabla 45.

TABLA 45. CONVERSIÓN FINAL DE LA ONCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

	REACCIÓN CON PALADIO		
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	54.774	23	3.734
final	28.621	20	2.007

1.762 moles de H₂ consumidas
74.70% de conversión de DOTP

Segunda Carga

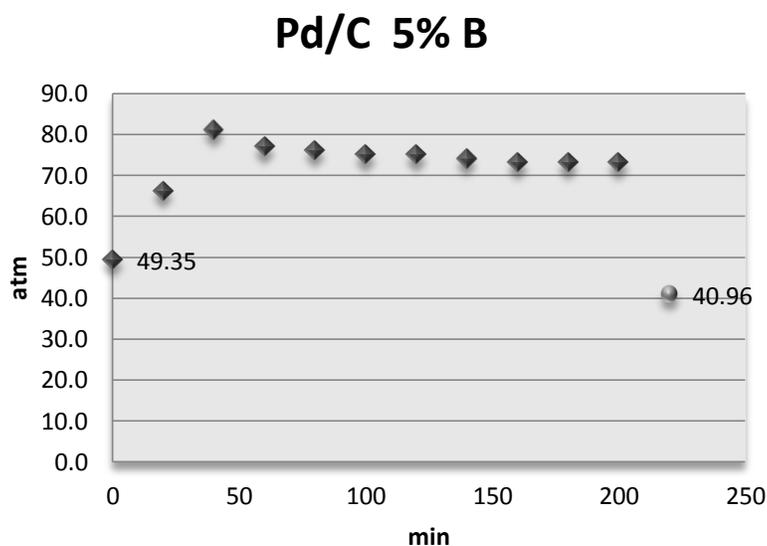
La segunda carga del sistema se realizó a las condiciones establecidas en la tabla 46 y el comportamiento de éste se muestra en la tabla 47 y la gráfica 17.

TABLA 46. CONDICIONES INICIALES DE LA ONCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

Condiciones de segunda carga del reactor (Paladio)				
n DOTP sobrantes	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Pd/C 5%(g)
0.19888	0.60	3.427	2.830	2.517

TABLA 47. ONCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

REACCIÓN CON PALADIO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	50	49.3	21
20	67	66.1	125
40	82	80.9	245
60	78	77.0	244
80	77	76.0	246
100	76	75.0	247
120	76	75.0	247
140	75	74.0	247
160	74	73.0	246
180	74	73.0	246
200	74	73.0	246
∞	41.5	41.0	21



GRÁFICA 17. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA ONCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

La conversión final de las dos cargas para esta reacción se muestra en la tabla 48.

TABLA 48. CONVERSIÓN FINAL DE LA ONCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

REACCIÓN CON PALADIO			
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	49.346	21	3.4248
final	40.957	21	2.8508

0.574 moles de H₂ consumidas
99.04% de conversión de DOTP

En la cromatograma de la ilustración 23, se observan 3 especies al final la reacción, la primera que aparece en un tiempo de 6.10 min es el trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo, como segunda especie en un tiempo de 6.45 min, el cis-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo, y por último en muy poca proporción a las dos anteriores, el tereftalato de dioctilo en un tiempo de 6.60 min.

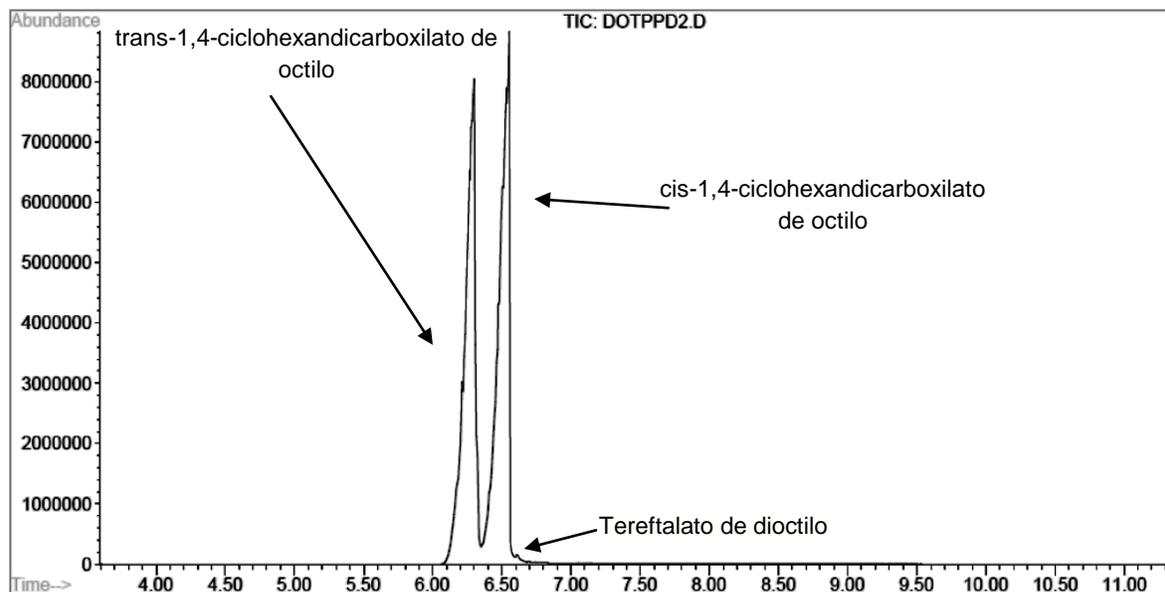


ILUSTRACIÓN 23. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO FINAL DE LA ONCEAVA REACCIÓN (PALADIO).

Doceava reacción (platino).

Primera Carga

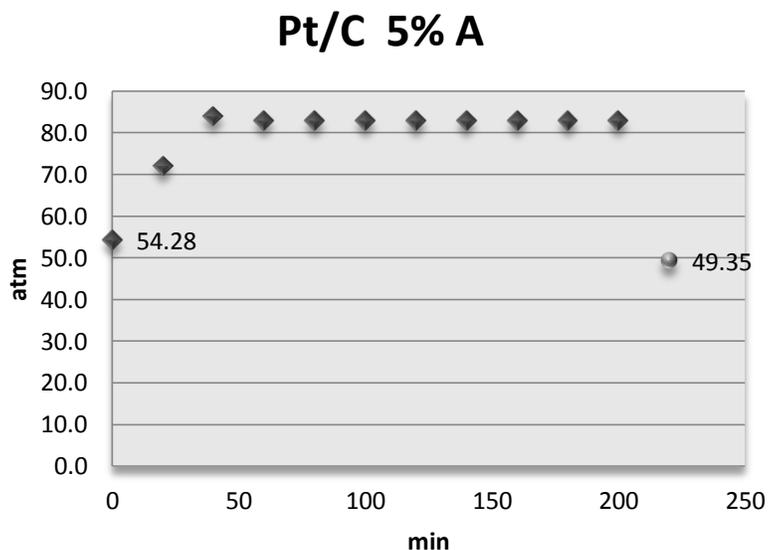
Esta reacción se llevó a cabo a las condiciones descritas en la tabla 49 y su comportamiento se puede ver en la gráfica 18 y tabla 50.

TABLA 49. CONDICIONES INICIALES DE LA DOCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

Condiciones de primera carga del reactor (platino)					
g DOTP cargados	n DOTP iniciales	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Pt/C 5%(g)
295	0.75533	2.27	3.751	1.485	2.502

TABLA 50. DOCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

REACCIÓN CON PLATINO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	55.5	54.3	22
20	73	72.0	131
40	85	83.9	246
60	84	82.9	245
80	84	82.9	245
100	84	82.9	245
120	84	82.9	245
140	84	82.9	245
160	84	82.9	245
180	84	82.9	246
200	84	82.9	246
∞	50	49.3	19



GRÁFICA 18. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA DOCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

En la tabla 51 se muestra la conversión final de la primera carga del sistema.

TABLA 51. CONVERSIÓN FINAL DE LA DOCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

	REACCIÓN CON PLATINO		
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	54.281	22	3.7479
final	49.346	19	3.4483
	0.2997	moles de H ₂ consumidas	
	13.10%	de conversión de DOTP	

Segunda Carga

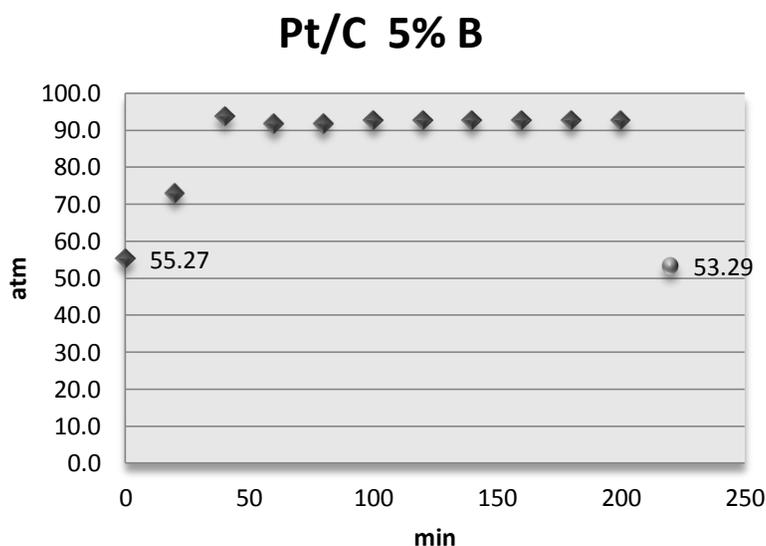
La segunda carga del sistema se realizó a las condiciones establecidas en la tabla 52 y el comportamiento de éste se muestra en la tabla 53 y la gráfica 19

TABLA 52. CONDICIONES INICIALES DE LA DOCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

Condiciones de segunda carga del reactor (Platino)				
n DOTP sobrantes	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Pt/C 5%(g)
0.65543	1.97	3.517	1.551	2.502

TABLA 53. DOCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

REACCIÓN CON PLATINO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	56	55.3	20
20	74	73.0	109
40	95	93.8	240
60	93	91.8	244
80	93	91.8	244
100	94	92.8	246
120	94	92.8	246
140	94	92.8	246
160	94	92.8	246
180	94	92.8	246
200	94	92.8	246
∞	54	53.3	25



GRÁFICA 19. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA DOCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

La conversión final de las dos cargas para esta reacción se muestra en la tabla 54.

TABLA 54. CONVERSIÓN FINAL DE LA DOCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

REACCIÓN CON PLATINO			
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	55.268	20	3.8408
final	53.294	25	3.6440
	0.197	moles de H ₂ consumidas	
	21.87%	de conversión de DOTP	

En el cromatograma de la ilustración 24 se observa que las cantidades de los productos de la hidrogenación, trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo y cis-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo, son bastante menores a la de DOTP, igual que en la conversión calculada teóricamente por medio de la diferencia de presiones en el estado inicial y final del sistema.

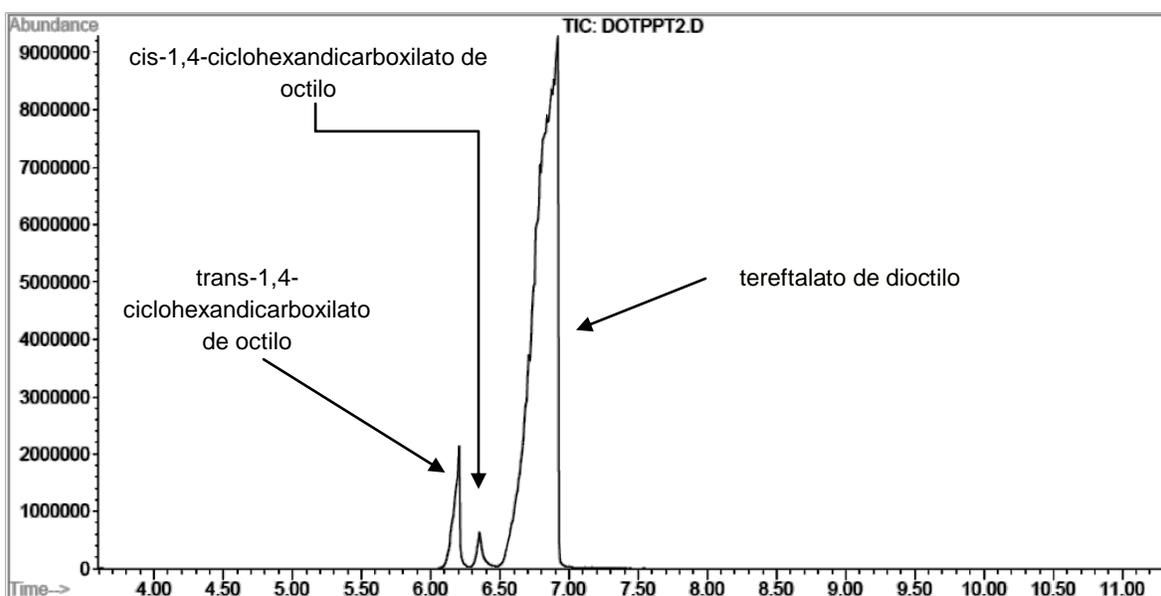


ILUSTRACIÓN 24. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO FINAL DE LA DOCEAVA REACCIÓN (PLATINO).

Treceava reacción (rodio).

Primera Carga

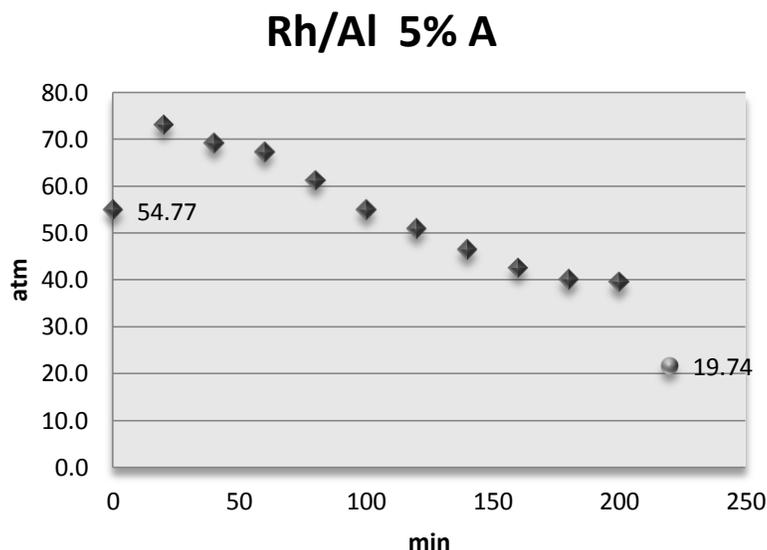
Esta reacción se llevó a cabo a las condiciones descritas en la tabla 55 y su comportamiento se puede ver en la gráfica 20 y tabla 56.

TABLA 55. CONDICIONES INICIALES DE LA TRECEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

Condiciones de primera carga del reactor (Rodio)					
g DOTP cargados	n DOTP iniciales	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Rh/Al 5%(g)
322	0.82446	2.47	3.810	1.337	2.508

TABLA 56. TRECEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

REACCIÓN CON RODIO			
t (min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	55.5	54.8	20
20	74	73.0	109
40	70	69.1	240
60	68	67.1	248
80	62	61.2	246
100	55.5	54.8	245
120	48.5	47.9	246
140	44	43.4	246
160	40	39.5	246
180	39.5	39	246
200	39	38.5	246
∞	20	19.7	19



GRÁFICA 20. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA TRECEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

En la tabla 57.se muestra la conversión final de la primera carga del sistema.

TABLA 57. CONVERSIÓN FINAL DE LA TRECEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

	REACCIÓN CON RODIO		
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	54.774	20	3.8072
final	19.738	19	1.3928

2.414 moles de H₂ consumidas
97.61% de conversión de DOTP

Segunda Carga

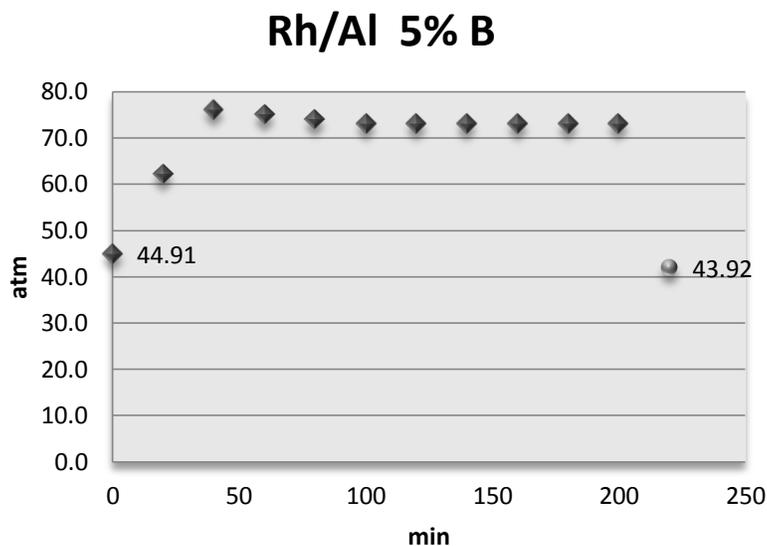
La segunda carga del sistema se realizó a las condiciones establecidas en la tabla 58 y el comportamiento de éste se muestra en la tabla 59 y la gráfica 21.

TABLA 58. CONDICIONES INICIALES DE LA TRECEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

Condiciones de carga del reactor rodio				
n DOTP sobrantes	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Rh/Al 5%(g)
0.06578	0.20	3.123	2.926	2.508

TABLA 59. TRECEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

REACCIÓN CON RODIO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	45.5	44.9	21
20	63	62.2	119
40	77	76.0	235
60	76	75.0	249
80	75	74.0	240
100	74	73.0	240
120	74	73.0	240
140	74	73.0	240
160	74	73.0	240
180	74	73.0	240
200	74	73.0	240
∞	44.5	43.9	20



GRÁFICA 21. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA TRECEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

La conversión final de las dos cargas para esta reacción se muestra en la tabla 60.

TABLA 60. CONVERSIÓN FINAL DE LA TRECEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

REACCIÓN CON RODIO			
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	44.905	21	3.1214
final	43.918	20	3.0642

0.057 moles de H₂ consumidas
99.92% de conversión de DOTP

En el cromatograma de la ilustración 25, se observan 2 especies, la primera el trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo en un tiempo de 6.10 min y el cis-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo en un tiempo de 6.45 min.

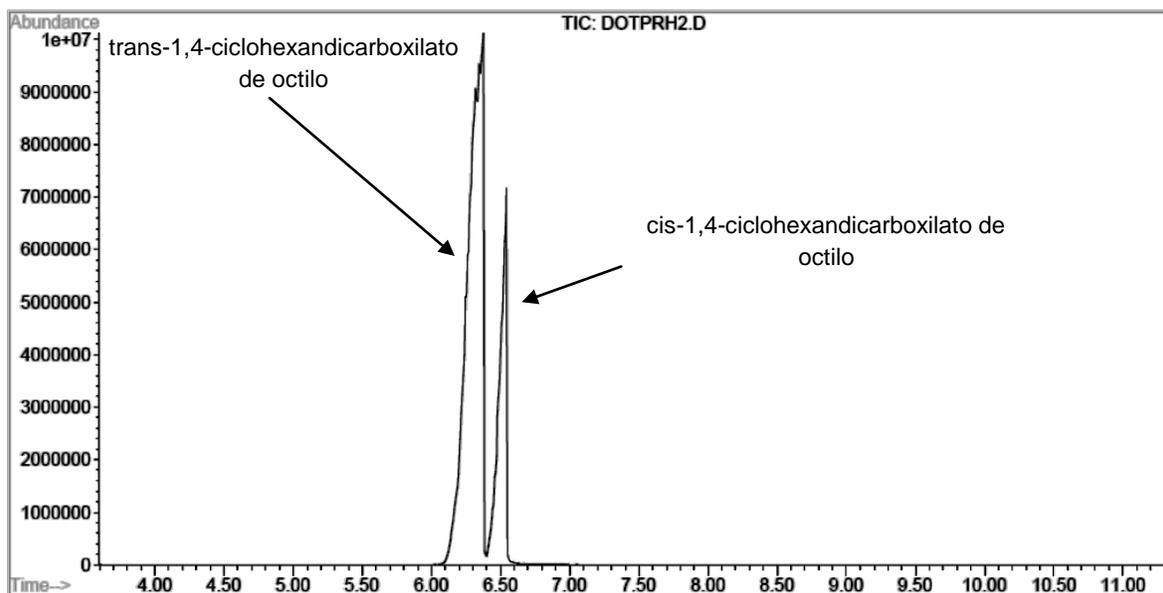


ILUSTRACIÓN 25. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO DE LA TRECEAVA REACCIÓN (RODIO).

Catorceava reacción (rutenio).

Primera Carga

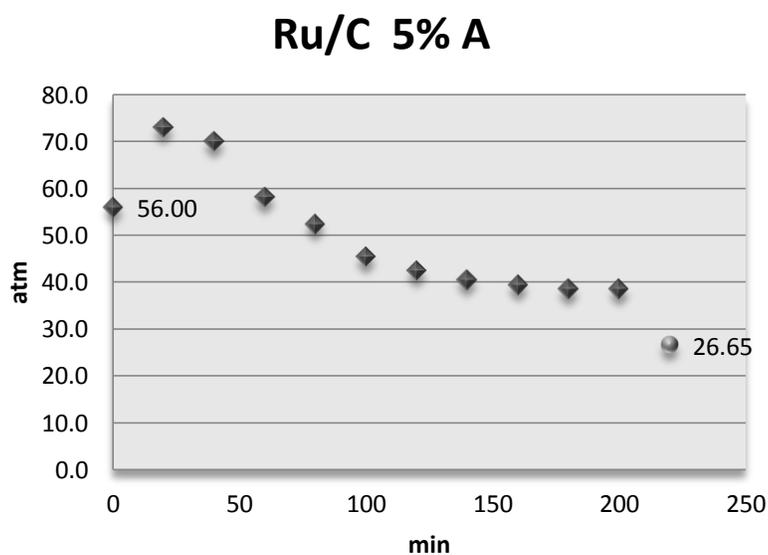
Esta reacción se llevó a cabo a las condiciones descritas en la tabla 61 y su comportamiento se puede ver en la gráfica 22 y tabla 62.

TABLA 61. CONDICIONES INICIALES DE LA CATORCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

Condiciones de primera carga del reactor (rutenio)					
g DOTP cargados	n DOTP iniciales	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Ru/C 5%(g)
284.19	0.72765	2.18	3.831	1.648	2.500

TABLA 62. CATORCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

REACCIÓN CON RUTENIO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	56	56.0	21
20	74	73.0	126
40	71	70.1	242
60	59	58.2	244
80	53	52.3	244
100	46	45.4	243
120	43	42.4	242
140	41	40.5	243
160	40	39.5	243
180	39	38.5	243
200	39	38.5	243
∞	27	26.6	20



GRÁFICA 22. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA CATORCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

En la tabla 63 se muestra la conversión final de la primera carga del sistema.

TABLA 63. CONVERSIÓN FINAL DE LA CATORCEAVA REACCIÓN (PRIMERA CARGA).

REACCIÓN CON RUTENIO			
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	56.000	21	3.8774
final	26.647	20	1.8698
	2.008	moles de H ₂ consumidas	
	91.97%	de conversión de DOTP	

Segunda Carga

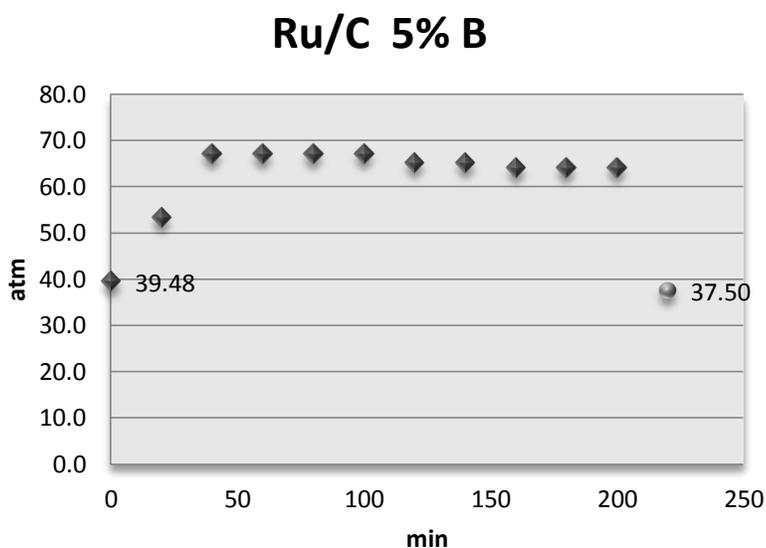
La segunda carga del sistema se realizó a las condiciones establecidas en la tabla 64 y el comportamiento de éste se muestra en la tabla 65 y la gráfica 23.

TABLA 64. CONDICIONES INICIALES DE LA CATORCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

Condiciones de segunda carga del reactor (rutenio)				
n DOTP sobrantes	n H ₂ necesarias	n H ₂ cargadas	Exceso de H ₂	Ru/C 5%(g)
0.05845	0.18	2.759	2.584	2.500

TABLA 65. CATORCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

REACCIÓN CON RUTENIO			
t(min)	P(bar)	P(atm)	T(°C)
0	40	39.5	20
20	54	53.3	109
40	68	67.1	240
60	68	67.1	244
80	68	67.1	244
100	68	67.1	246
120	66	65.1	246
140	66	65.1	246
160	65	64.2	246
180	65	64.2	246
200	65	64.2	246
∞	38	37.5	24



GRÁFICA 23. VARIACIÓN DE LA PRESIÓN EN LA CATORCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

La conversión final de las dos cargas para esta reacción se muestra en tabla 66.

TABLA 66. CONVERSIÓN FINAL DE LA CATORCEAVA REACCIÓN (SEGUNDA CARGA).

	REACCIÓN CON RUTENIO		
	P (atm)	T(°C)	n(H ₂)
inicial	39.477	20	2.7585
final	37.503	24	2.5870
	0.172	moles de H ₂ consumidas	
	99.83%	de conversión de DOTP	

En la cromatografía de la ilustración 26 de la reacción con rutenio, sólo se obtuvieron dos picos al igual que en la reacción con rodio, el trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo en un tiempo de 6.10 min y el cis-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo en un tiempo de 6.40 min.

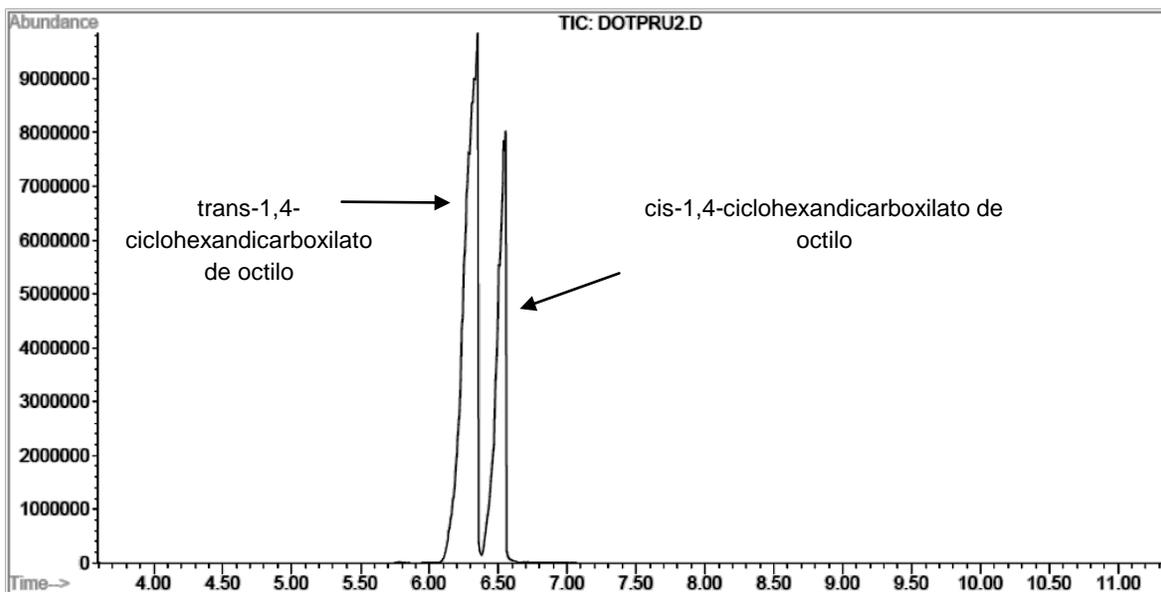


ILUSTRACIÓN 26. CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO FINAL DE LA CATORCEAVA REACCIÓN (RUTENIO).

Conversiones finales.

En las tablas tabla 67 y tabla 68 se muestran todas las conversiones de las reacciones dobles que se realizaron en éste estudio.

TABLA 67. CONVERSIONES FINALES DE REACCIONES 7, 8, 9 Y 10.

Tabla final de conversiones						
Catalizador	1° carga de H ₂			2° carga de H ₂		
	P(bar)	T (°C)	conversión	P(bar)	T (°C)	Conversión final
Paladio	55	241	76.23%	50.0	245	98.28%
Platino	55	246	13.23%	56.0	246	21.91%
Rodio	42	225	97.12%	38.0	226	99.64%
Rutenio	54	238	91.76%	40.0	245	99.73%

TABLA 68. CONVERSIONES FINALES DE REACCIONES 11, 12, 13 Y 14.

Tabla final de conversiones						
Catalizador	1° carga de H ₂			2° carga de H ₂		
	P(bar)	T (°C)	conversión	P(bar)	T (°C)	Conversión final
Paladio	55.5	244	74.70%	50.0	247	99.04%
Platino	55.5	245	13.10%	56.0	246	21.87%
Rodio	55.5	246	97.61%	45.0	240	99.92%
Rutenio	56	244	91.97%	40.0	246	99.83%

Como se aprecia en las tablas anteriores, con la mayor parte de las reacciones se obtienen conversiones altas de alrededor de 99.5%, sólo el catalizador de platino soportado en carbon activado obtiene una conversion de casi 22% y que en comparación con las otras tres, es muy baja.

Propiedades fisicoquímicas de los plastificantes.

Las pruebas para la caracterización de las propiedades fisicoquímicas aplicadas a los productos finales de la hidrogenación de DOTP, fueron las pruebas implementadas por el sistema de control de calidad de la empresa RYMSA-Resinas y Materiales S.A. de C.V., éstas son utilizadas para comprobar la calidad del DOTP y algunos otros plastificantes. Las propiedades medidas son:

- Viscosidad
- Densidad
- pH
- Porcentaje de humedad
- Prueba da color
- Punto de flama
- Resistividad
- Porcentaje de compuestos volátiles
- Plastificación

En la tabla 69 se muestran los resultados del estudio de las propiedades fisicoquímicas realizadas. La metodología del análisis de estas propiedades se puede ver en el Anexo 6 Metodología empleada para medir las propiedades fisicoquímicas de los plastificantes.

TABLA 69. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS PLASTIFICANTES.

Plastificante	μ (cP)	ρ (g/mL)	pH	% H ₂ O	Color	P. Flama °C	Ω	% Volátiles
DOTP	63	0.983	8.5	0.050	0.5	210	5.09E-05	0.46%
Pd	52.5	0.951	7.5	0.115	0.5	191	6.38E-05	0.94%
Pt	53.5	0.979	7.9	0.080	0.5	209	9.46E-05	0.20%
Rh	58.5	0.951	7.9	0.072	1.5	207	4.37E-05	0.52%
Ru	58.4	0.952	7.7	0.097	1.5	199	1.57E-06	0.10%

En las ilustraciones 25 y 26 se muestra el producto final de la plastificación de la resina de PVC con los plastificantes obtenidos de las reacciones de hidrogenación con cada uno de los catalizadores empleados. La metodología utilizada para la plastificación de las resinas se puede ver también en el anexo 6.

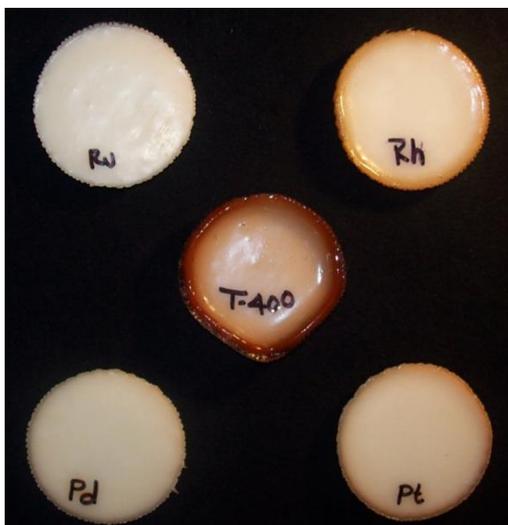


ILUSTRACIÓN 28. PASTILLAS DE PVC PLASTIFICADO

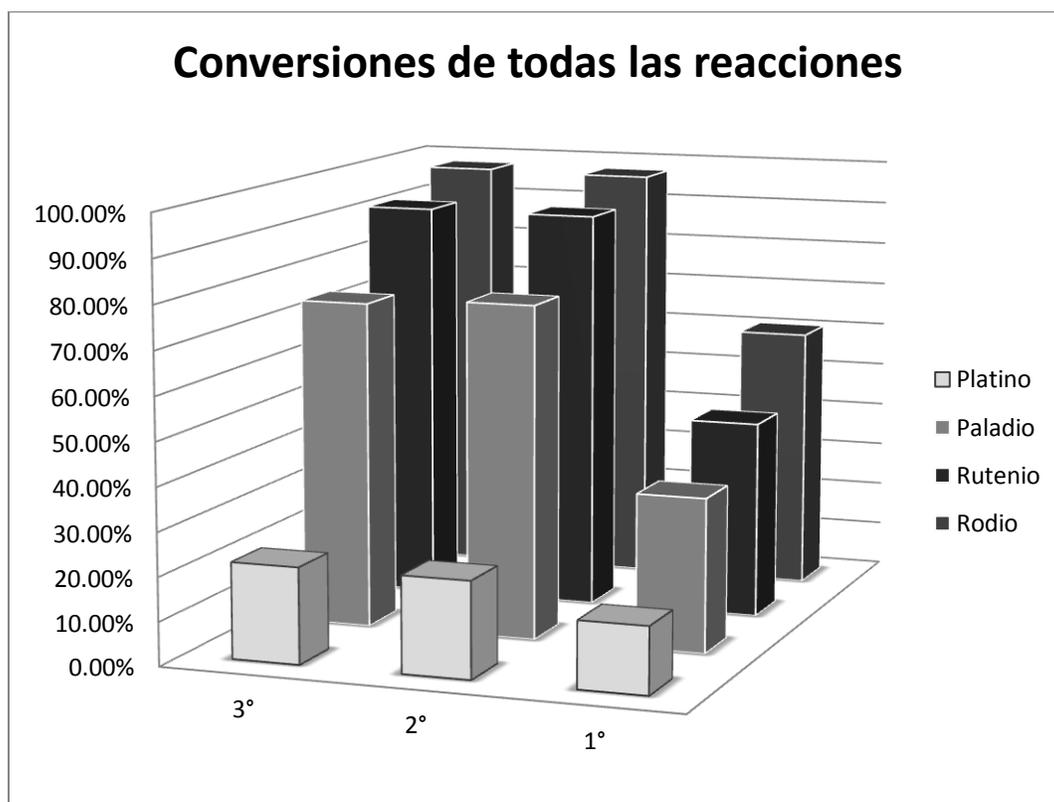


ILUSTRACIÓN 27. PELÍCULAS DE PVC PLASTIFICADO

Cuarto capítulo

Análisis de resultados.

En esta gráfica se pueden observar las conversiones de las tres reacciones realizadas a cada catalizador, pero sólo finalizada la etapa de la primera carga, esto nos ayuda a visualizar con discernimiento cual de todas las reacciones es la que alcanza las mejores conversiones.



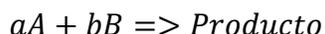
GRÁFICA 24. COMPARACIÓN DE TODAS LAS REACCIONES.

Estudio cinético de las reacciones de hidrogenación con catalizador de rodio.

En la gráfica 24 se observa, que el mejor catalizador es el de rodio soportado en carbón activado al 5%, por lo tanto el estudio cinético se realizó a la reacción catalizada con rodio.

El objetivo principal de éste estudio es obtener la energía de activación (E_a) y la constante de Arrhenius (A) para esta reacción, basándonos en los datos experimentales obtenidos en las reacciones de hidrogenación.

El modelo que se utilizó, es el de una reacción de segundo orden del tipo:

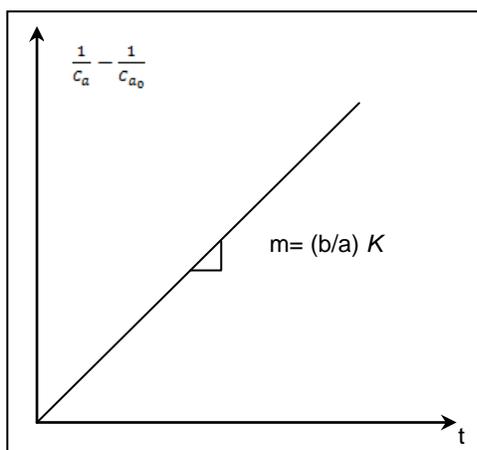


Para éste tipo de reacciones se obtiene una ecuación cinética que describe su comportamiento su comportamiento y con ésta se obtienen las constantes de la reacción. Para una reacción como la realizada la ecuación cinética obtenida es la siguiente.

$$\frac{1}{c_a} - \frac{1}{c_{a_0}} = \frac{b}{a} k t$$

La forma de obtener esta ecuación cinética de segundo orden se puede ver el en anexo 7

Ya que las constantes de la reacción son dependientes de la temperatura se tendrán que obtener tres constantes de esta reacción, una para cada reacción que se realizó, y con ayuda de estas constantes, poder obtener la energía de activación (E_a) y la constante de Arrhenius (A) que es nuestro objetivo principal.



GRÁFICA 25. OBTENCIÓN DE CONSTANTE DE REACCIÓN

La forma de obtener estas constantes cinéticas (k) de la reacción será graficando los valores de la diferencia de los inversos de la concentración de DOTP al tiempo t , menos la concentración del DOTP inicial, pero sólo en intervalos donde la temperatura fue constante, como se puede ver en la gráfica 25.

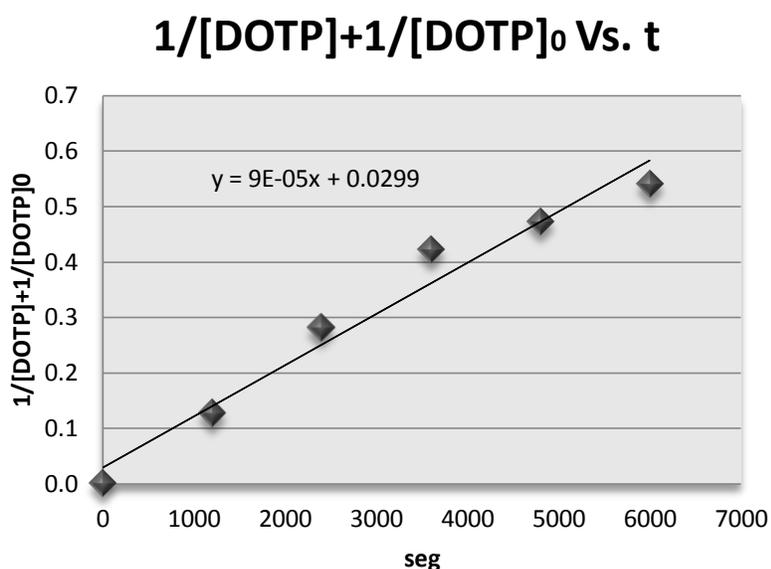
Cinética de la primera reacción con catalizador de rodio.

Esta reacción es la primer reacción de rodio que se realizó, para su estudio cinético sólo se considero el rango de presiones en el cual la temperatura se mantuvo estable, ya que la constante de reacción debe ser obtenida a una temperatura constante; de éste rango de temperaturas se manejó el promedio de éstas, siendo la primera temperatura promedio de 475.98 K.

El estudio cinético de la reacción realizada a 475.98 K se muestra en la gráfica 26 y la tabla 70.

TABLA 70. ESTUDIO CINÉTICO DE LA PRIMERA REACCIÓN.

Reacción a 475.98 K		
t(seg)	[DOTP]	$\frac{1}{[\text{DOTP}]} - \frac{1}{[\text{DOTP}]_0}$
0	2.518	
1200	2.437	
2400	1.827	
3600	1.517	0.000
4800	1.272	0.127
6000	1.064	0.280
7200	0.926	0.421
8400	0.884	0.472
9600	0.834	0.540
10800	0.837	
12000	0.789	
∞	0.997	



GRÁFICA 26. CINÉTICA DE LA PRIMERA REACCIÓN.

Por medio de la pendiente de esta grafica y conociendo la estequiometría de la reacción, es posible obtener la constante de esta reacción, que es de $0.000277\text{seg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Segunda reacción con catalizador de rodio.

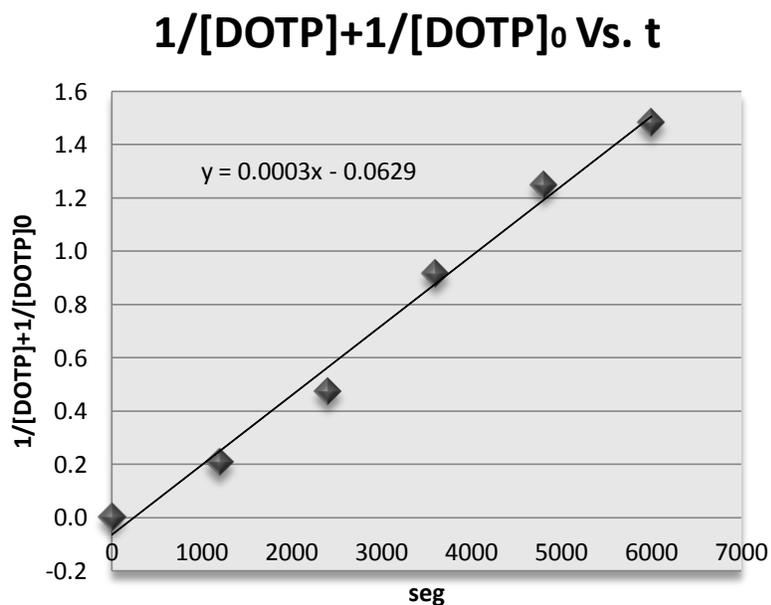
Esta reacción se realizó a una temperatura promedio de 496.98 K y su estudio cinético se muestra en la tabla 71 y la gráfica 27.

TABLA 71. ESTUDIO CINÉTICO DE LA SEGUNDA REACCIÓN.

Reacción a 496.98 K		
t(seg)	[DOTP]	$\frac{1}{[\text{DOTP}]} - \frac{1}{[\text{DOTP}]_0}$
0	2.586	
1200	2.539	
2400	1.840	
3600	1.430	0.000
4800	1.103	0.207
6000	0.852	0.474
7200	0.619	0.916
8400	0.513	1.248
9600	0.458	1.483
10800	0.361	
12000	0.235	
∞	0.074	

2°

Temperatura constante



GRÁFICA 27. CINÉTICA SEGUNDA REACCIÓN.

Por medio de la pendiente de esta grafica se obtuvo la constante de esta reacción, que es de $0.000784 \text{ seg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Tercera reacción con catalizador de rodio.

Reacción realizada a 519.32 K, su estudio cinético se muestra en la tabla 72 y gráfica 28.

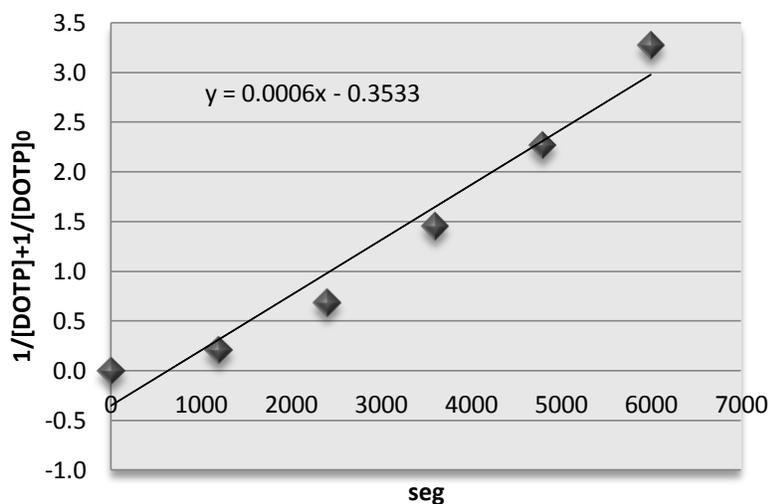
TABLA 72. ESTUDIO CINÉTICO DE LA TERCERA REACCIÓN.

Reacción a 519.32		
t(seg)	[DOTP]	$\frac{1}{[\text{DOTP}]} - \frac{1}{[\text{DOTP}]_0}$
0	2.748	
1200	2.822	
2400	1.563	
3600	1.432	0.000
4800	1.105	0.207
6000	0.726	0.679
7200	0.466	1.449
8400	0.337	2.266
9600	0.252	3.275
10800	0.230	
12000	0.209	
∞	0.066	

3°

Temperatura
constante

$1/[\text{DOTP}] + 1/[\text{DOTP}]_0$ Vs. t



GRÁFICA 28. CINÉTICA TERCERA REACCIÓN.

La constante k obtenida para esta reacción es de $0.001666 \text{ seg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

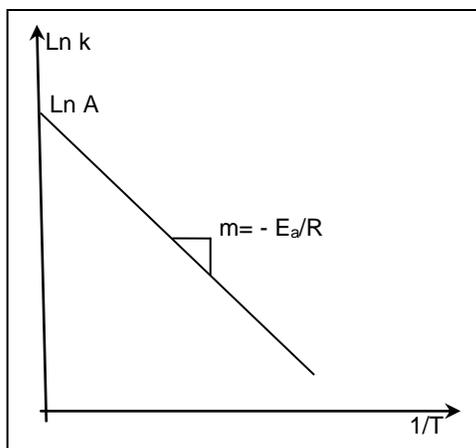
Cálculo de la energía de activación y la constante de Arrhenius.

El cálculo de estas constantes se realizará por medio de la ecuación de Arrhenius.

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

Que es su forma lineal se expresa de la siguiente manera:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$



GRÁFICA 29. OBTENCIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Con la forma lineal de la ecuación de Arrhenius se elabora la gráfica del Ln k contra $1/T$, como la representada en la gráfica 29, donde la ordenada al origen es la constante de Arrhenius y la pendiente de ésta es igual a $-E_a/R$, donde R es la constante universal de los gases ideales.

De la gráfica 30, se obtiene la energía de activación por medio de la pendiente y la constante de Arrhenius con la ordenada al origen, estos valores se encuentran reportados en la tabla 74 y tabla 75 respectivamente.

TABLA 73. RECOPIACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE ARRHENIUS PARA LAS TRES REACCIONES.

Propiedades de Arrhenius				
Reacción	$k(\text{seg}^{-1}\text{mol}^{-1})$	T(K)	Ln K	1/T
3°	0.001666	519.32	-6.40	1.93E-03
2°	0.000784	496.98	-7.15	2.01E-03
1°	0.000277	475.98	-8.19	2.10E-03

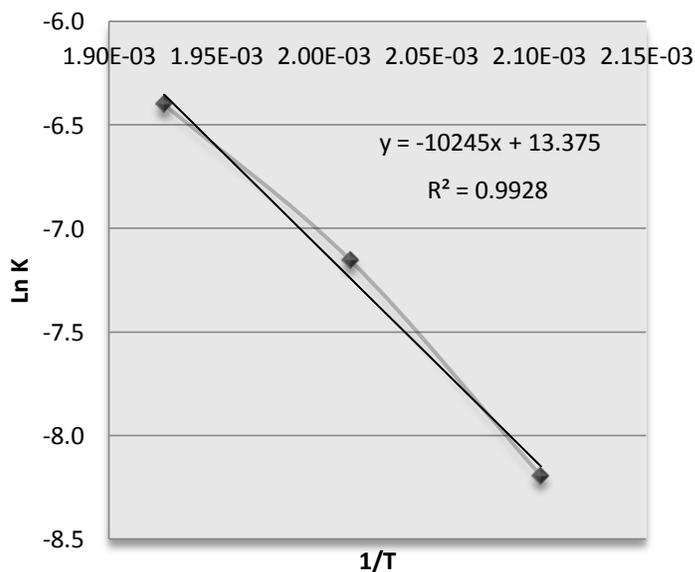
TABLA 74. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Ea	
(J/mol)	(cal/mol)
85181.31	20358.83

TABLA 75. CONSTANTE DE ARRHENIUS.

Ln A	A
13.38	643786.0

Ln K Vs. 1/T



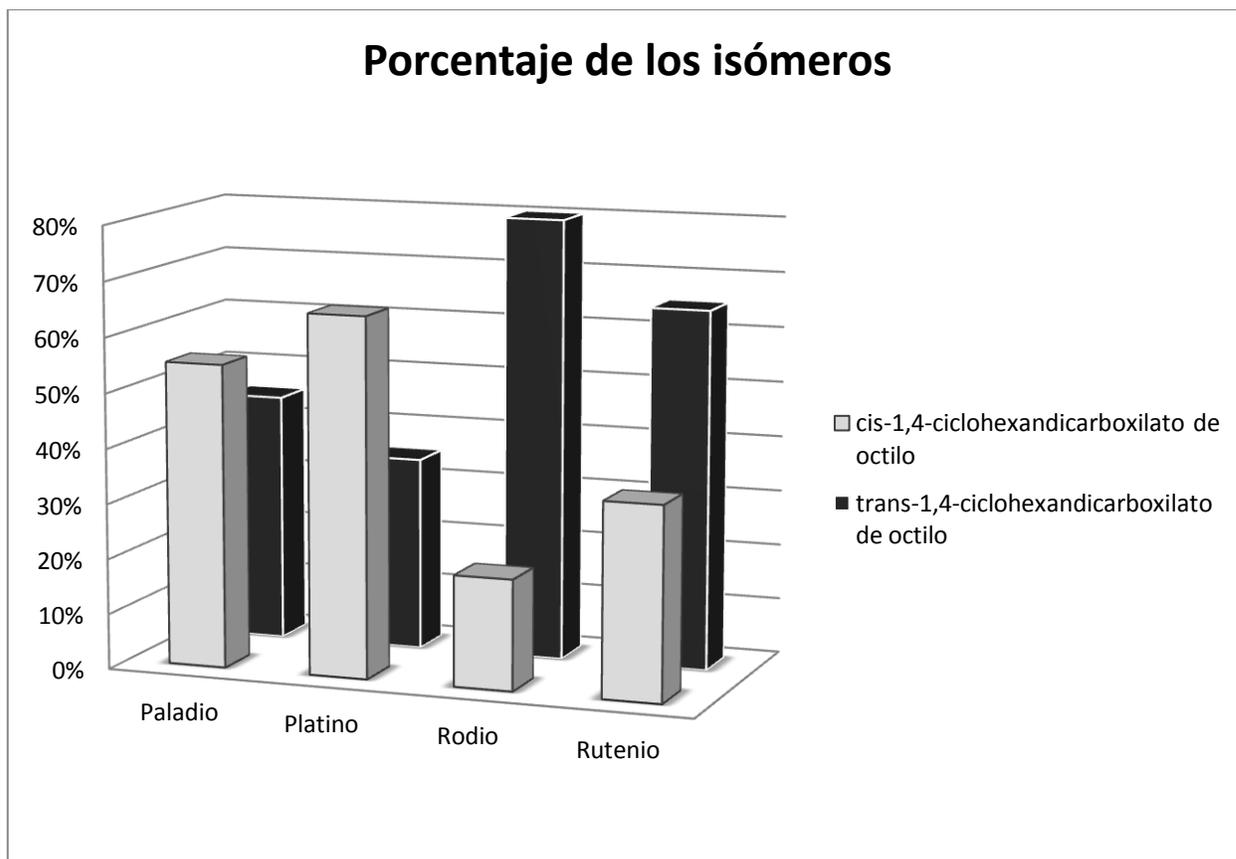
GRÁFICA 30. REPRESENTACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS

Estéreo-selectividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación.

En el desarrollo de la recopilación de datos se logró observar que al final de reacción de hidrogenación, los catalizadores, favorecían la proporción obtenida de alguno de los dos compuestos isométricos del DOTP, trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo o cis-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo, como se puede ver en la tabla 76 y gráfica 31.

TABLA 76. PROPORCIÓN DE LOS ISÓMEROS DEL 1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO.

	Catalizador			
	Paladio	Platino	Rodio	Rutenio
trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo	45%	35%	80%	65%
cis-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo	55%	65%	20%	35%
Conversión (12 000 seg)	76.23%	21.87%	97.61%	91.76%



GRÁFICA 31. SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES.

Analizando la gráfica 24 y la gráfica 31 conjuntamente, nos damos cuenta que el hecho de que la proporción del trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo representado en la ilustración 29 o cis-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo representado en la ilustración 30 sea mayor, influye directamente en la conversión final y en la rapidez de la reacción.

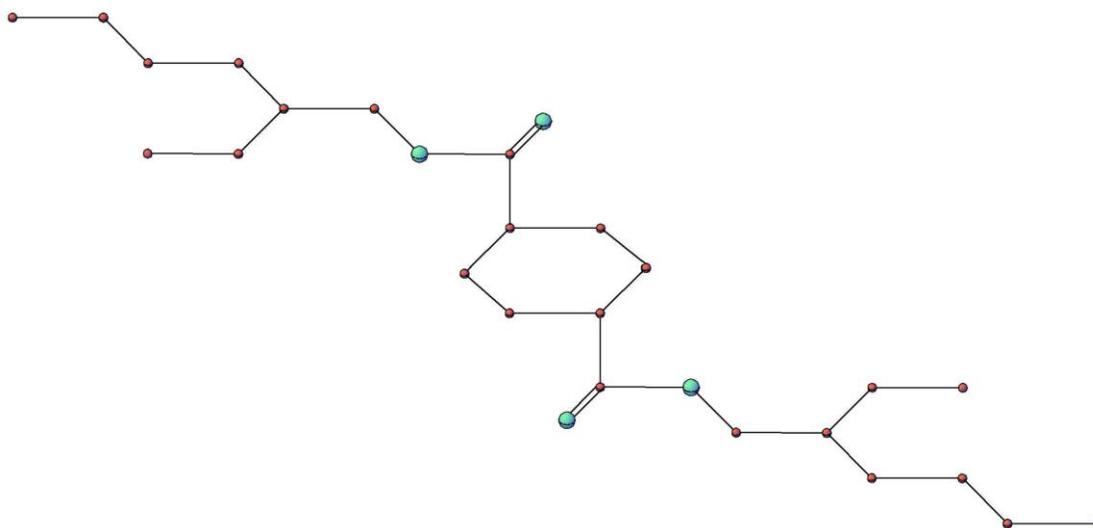


ILUSTRACIÓN 29. TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO

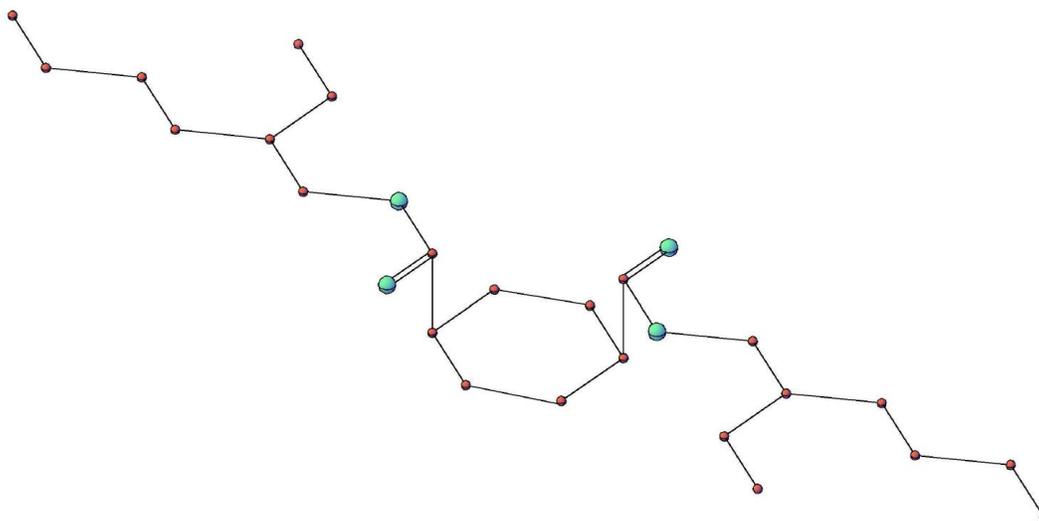


ILUSTRACIÓN 30. CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO

Quinto capítulo

Conclusiones.

Se lograron encontrar entre los catalizadores utilizados varios con los cuales se obtuvieron conversiones bastante cercanas al 100%.

En el desarrollo de la experimentación se logró modelar el comportamiento de la reacción adecuadamente y obtener las conversiones que se fijaron como objetivo, esto se logró adoptando un método, donde se cargaba el reactor con un ligero exceso de hidrógeno y se realizaba la reacción a 240 °C aproximadamente, posterior a esta reacción, se hacía una segunda carga de hidrógeno con las mismas condiciones, éste método probó ser bastante efectivo, ya que se logró hidrogenar el DOTP cargado en el reactor casi en su totalidad.

A pesar de que todos los catalizadores se trabajaron a las mismas condiciones, el catalizador de platino soportado en carbón activado al 5%, sólo logró obtener menos de un tercio de la conversión final que obtuvieron los otros catalizadores, por lo tanto, se concluye que el catalizador de platino no es tan buen catalizador como los otros para realizar la hidrogenación del anillo aromático del plastificante. Por otra parte, los otros catalizadores elegidos para realizar la reacción de hidrogenación, si obtuvieron conversiones muy cercanas a 100%, operando en las condiciones establecidas para la reacción, estos catalizadores fueron el de paladio, rodio y rutenio. Estos tres catalizadores lograron una conversión no menor a 98% al finalizar las dos cargas del reactor, por lo tanto, los tres son muy buenas opciones.

Desglosando un poco los resultados obtenidos de estos tres catalizadores es muy interesante notar que a pesar de que los tres obtuvieron una muy buena conversión final, en el estudio de la primera carga, se notó bastante diferencia en la conversión que obtuvieron entre sí, dando un 76.23% el de paladio, 97.12% el de rodio y 91.76% el de rutenio, estos valores reflejan que si existe gran diferencia en el comportamiento de cada catalizador. Se observó que en éste comportamiento del catalizador, existe una relación directa entre el nivel de conversión de la primera carga de todos los catalizadores, y el porcentaje del

isómero trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo obtenido por cada uno, podemos notar que mientras más afín sea el catalizador para formar éste isómero, mucho más rápida será la reacción y alcanzará mejores conversiones. Tomando en cuenta lo anterior, se logró entender por qué el catalizador de platino no fue muy efectivo para esta reacción, y esto se debe a que es el que menor cantidad de trans-1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo logró formar. Por tanto, se concluye que el catalizador de rodio soportado en alúmina al 5%, es el mejor catalizador para esta reacción, ya que es el que mayor porcentaje del isómero trans logró formar, y por ende el que obtuvo la mejor conversión y la mejor rapidez, aparte de que, es mucho más sencillo el proceso de separación del catalizador y el producto.

En las pruebas fisicoquímicas realizadas en RYMSA a los plastificantes, se observó que, en general, las propiedades fisicoquímicas de los plastificantes hidrogenados y el DOTP (T400), varían muy poco entre sí, lo cual es bueno, ya que esto daría pie a que sea más fácil la sustitución del DOTP por los plastificantes hidrogenados, en los procesos de plastificación que actualmente existen. Otro resultado importante en estas pruebas, se observó en la plastificación de la resina de PVC, al final del horneado del plastificante y la resina, ya que al sacar las pastillas y películas del horno, en algunos más que en otros, se notó cierta coloración cobriza debida al calentamiento al que se efectúa esta plastificación, siendo el más notorio el del T400, que incluso sufrió deformaciones, por otro lado, los plastificantes hidrogenados no muestran tan notoria esta coloración, por lo cual se concluye que, en el proceso de la plastificación de las resinas de PVC, tienen mayor resistencia al calor los plastificantes hidrogenados, que el DOTP.

Se concluye también, que el uso de los plastificantes obtenidos es muy viable ya que se obtuvieron plastificantes de propiedades muy similares al T400, tanto pre y post-plastificación, además su uso es una alternativa que podría solucionar el problema social actual del uso del DOTP y por ende al impacto nocivo a la salud por sus posibles efectos cancerígenos.

Bibliografía.

- César León Felipe Ramírez Barajas. “Determinación de las condiciones de reacción de la hidrogenación del tereftalato de dioctilo (DOTP)”, UNAM, 2010
- Patricia Bustamante Montes/ Beatriz Lizama Soberanis/ Gustavo Olaiz Fernández/ Flavio Vázquez Moreno. “Ftalatos y efectos en la salud”. Revista internacional de la contaminación ambiental. Año/vol. 17, numero 004. Universidad Nacional Autónoma de México. Pag. 205-215.
- Gilbert W. Castellan. “Fisicoquímica” segunda edición Grupo Pearson Addison Wesley. Pag. 841 - 912.
- George Odian “Principles of polymerization” cuarta edición Wiley Interscience. Pag. 304-310.
- Ralph J. Fessender. “Química orgánica”, 2^{da}. Edición, Grupo editorial Iberoamerica Pag. 466 – 473.
- Ernö Prestsch “Structure Determition of Organic Compounds” Tables of Spectral Data 4^a edición 2009
- Raúl Gómez y Rogelio Murillo “Espectroscopía infrarroja” Facultad de ciencias UNAM <http://sistemas.fcencias.unam.mx~famInfrarroja.pdf>
- http://www.ytsun.com/pages/product485048_en.htm (Propiedades del DOTP)
- <http://www.chemland.ca/Plastic-Rubber-Additives/01-DOTP.html> (Propiedades y aplicaciones del DOTP)
- http://www.unioviedo.es/QFAnalitica/trans/ExpquimDimas/PRACT_18_Espectroscopia_IR.pdf. (Análisis de espectroscopia)

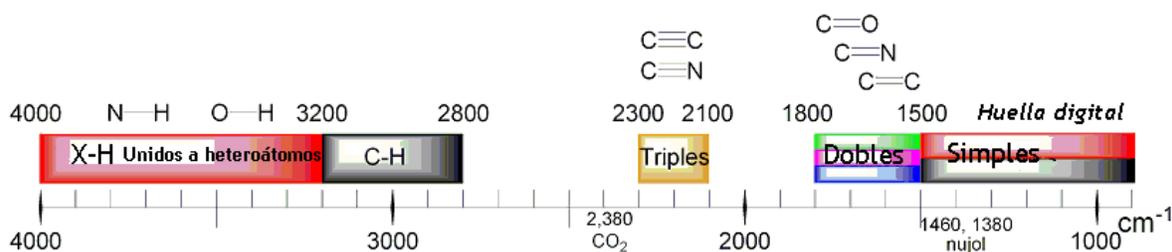
ANEXOS

Anexos

Anexo 1. Tabla de longitudes de onda para espectro de IR

Enlace		Tensión	Flexión
C-H	alcanos	2960–2850 (<i>f</i>)	1470–1350 (<i>f</i>)
C-H	alquenos	3080–3020 (<i>m</i>)	1000–1675 (<i>f</i>)
C-H	aromáticos	3100–3000 (<i>d</i>)	870–675 (<i>v</i>)
C-H	aldehídos	2900–2700 (<i>m</i> , 2 bandas)	
C-H	alquinos	3300 (<i>f</i>)	
C≡C	alquinos	2260–2100 (<i>v</i>)	
C≡N	nitrilo	2260–2220 (<i>v</i>)	
C=C	alquenos	1680–1620 (<i>v</i>)	
C=C	aromáticos	1600–1450 (<i>v</i>)	
C=O	cetonas	1725–1705 (<i>f</i>)	
C=O	aldehídos	1740–1720 (<i>f</i>)	
C=O	cetonas α,β -insaturadas	1685–1665 (<i>f</i>)	
C=O	aril-cetonas	1700–1680 (<i>f</i>)	
C=O	ésteres	1750–1735 (<i>f</i>)	
C=O	ácidos	1725–1700 (<i>f</i>)	
C=O	amidas	1690–1650 (<i>f</i>)	
C=O	anhídridos	1850–1740 (<i>f</i> , 2 bandas)	
O-H	alcoholes (<u>sin</u> puentes de H)	3650–3590 (<i>v</i>)	
O-H	alcoholes (<u>con</u> puentes de H)	3600–3200 (<i>f</i> , ancha)	1620–1590 (<i>v</i>)
O-H	ácidos	3000–2500 (<i>f</i> , ancha)	1655–1510 (<i>f</i>)
N-H	aminas	3500–3330 (<i>m</i>)	
N-H	amidas	3500–3350 (<i>m</i>)	
C-O	alcoholes, éteres, ésteres	1300–1000 (<i>f</i>)	
C-N	alquil-aminas	1220–1020 (<i>d</i>)	
C-N	aminas aromáticas	1360–1250 (<i>f</i>)	
C-N	amidas primarias (CO-NH ₂)	1600–1640 (<i>f</i>)	

Intensidad de absorción:
(f) fuerte *(m)* media *(d)* débil *(v)* variable



Anexo 2. Ecuación de Peng-Robinson y consideraciones empleadas para su uso

Ecuación de Peng Robinson

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \dots\dots(1)$$

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} \dots\dots\dots(2)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \dots\dots\dots(3)$$

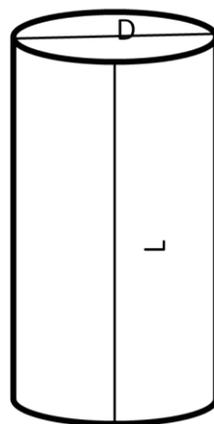
$$a = \frac{0,45723553R^2T_c^2}{P_c} \dots\dots\dots(4)$$

$$b = \frac{0,07779607RT_c}{P_c} \dots\dots\dots(5)$$

$$\alpha = \left(1 + \left(0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2\right) \left(1 - T_r^{0,5}\right)\right)^2 \dots\dots(6)$$

H ₂			
R	0.082	atm	L/mol
		K	
a	0.138	L ² /mol ²	
b	0.012	L/mol	
α	0.892		
P _c	12.8	atm	
T _c	23.97	K	
ω	-0.22		

Volumen del reactor



L (reactor)	0.255	m	
D(reactor)	0.1	m	
V(reactor)	0.002	m ³	2.00 L
V(DOPT)	0.0003	m ³	0.30 L
V(H ₂)	0.0017	m ³	1.70 L

Anexo 3. Hoja se seguridad del DOTP



RESINAS Y MATERIALES S.A. DE C.V.



RYMSAPLAS T-400 MR

DESCRIPCIÓN

El RYMSAPLAS T-400 ó DOTP (**DI-OCTIL TEREFALATO**), es un plastificante primario para resinas de PVC y que puede ser usado como sustituto de DOP con mejores características. El RYMSAPLAS T-400 ofrece mejor comportamiento al ser menos volátil, más flexible a baja temperatura y proporciona mejor estabilidad.

Propiedades Típicas

Apariencia	Líquido Claro
Punto de Flama °C	234
Gravedad Específica a 20/20°C	0.983
Viscosidad a 25°C, cps	63

Especificaciones

Apariencia	Líquido Claro
Color Apha	25 max
Punto de Flama °C	230 min
Gravedad Específica a 20/20°C	0.981 – 0.985
Acidez (c/Ac. Acético)	0.008 max
Humedad (%H ₂ O)	0.05 max

USOS

Las aplicaciones del RYMSAPLAS T-400 incluyen recubrimientos para conductores, vestiduras para automóviles, telas recubiertas, películas cristal, pisos PVC etc. El RYMSAPLAS T-400 esta disponible en grado alimenticio.

La información dada en este boletín es lo mas aproximada posible y cierta a nuestro saber, pero no deberá de ser considerada como garantía de uso. Es responsabilidad del usuario determinar la veracidad y hacer sus propias evaluaciones.

OFICINA

BOULEVARD MANUEL AVILA CAMACHO No. 1994-1101
COL. SAN LUCAS TEPETLACALCO, TLALNEPANTLA
EDO. DE MEXICO C.P. 54055
TEL: 1086-5970 FAX:1086-5980

PLANTA

BOULEVARD TULTITLAN ORIENTE
S/N BARRIO SANTIAGUITO
TULTITLAN, EDO. DE MEXICO
TEL. 1086-5940 FAX: 1086-5944

Anexo 4. Hoja de seguridad del Pantopox

PANTOPOX^{MR}

ACEITE EPOXIDADO DE SOYA



DESCRIPCIÓN

PANTOPOX es un aceite epoxidado de soya de la más alta calidad, producido a partir de aceite de soya comestible de alta pureza.

PANTOPOX presenta una excelente compatibilidad en los compuestos de PVC, ofreciendo propiedades suplementarias de plastificante y estabilizador térmico.

Su alto contenido de valor Oxirano le confiere carácter de indispensable para mantener una excelente estabilidad a la luz y al calor.

PANTOPOX actúa eficientemente en forma sinérgica con los estabilizadores térmicos primarios tradicionales.

ESPECIFICACIONES

Propiedades Típicas	
Apariencia	Líquido claro
Viscosidad a 25°C, cps	360
No. Ácido, mg KOH/g	0,6
Gravedad Específica a 25°C	0,994
Índice de Yodo, (% Yodo)	1,4
Índice de Oxirano, (% Oxirano)	6,9
Olor	Característico
Humedad	0,15

Especificaciones	
Apariencia	Líquido claro
Viscosidad a 25°C, cps	300 - 400
No. Ácido, mg KOH/g	0,8 máx
Gravedad Específica a 25°C	0,988 - 0,996
Índice de Yodo, (% Yodo)	1,8 máx
Índice de Oxirano, (% Oxirano)	6,7 mín
Color APHA	150 máx

APLICACIONES

El **PANTOPOX** se recomienda para formulaciones de películas atóxicas, que estén en contacto con alimentos, bolsas para plasma, envases para agua, etc.

Sus características solvatantes le proporcionan excelentes características como lubricante y ayuda de proceso en compuestos rígidos; así como vehículo de dispersión para pigmentos.

PANTOPOX es compatible con hule clorado, nitrocelulosa, neopreno, EVA y emulsiones y soluciones de PVC.

la información proporcionada en este boletín es lo más aproximada posible, y cierta a nuestro saber, pero no deberá ser considerada como garantía de uso. Es responsabilidad del usuario determinar la veracidad y hacer sus propias evaluaciones.

Resinas y Materiales, S.A. de C.V.
 Blvd. Manuel A. Camacho 1994-1101, Col. San Lucas
 Tepetlactlaco, Tlalnepanitla, Estado de México, C.P. 54055
 Tel. (5255) 1086 5988, 89 FAX (5255) 1086 5980

Anexo 5. Espectros de masas de los productos de la hidrogenación de todos los catalizadores.

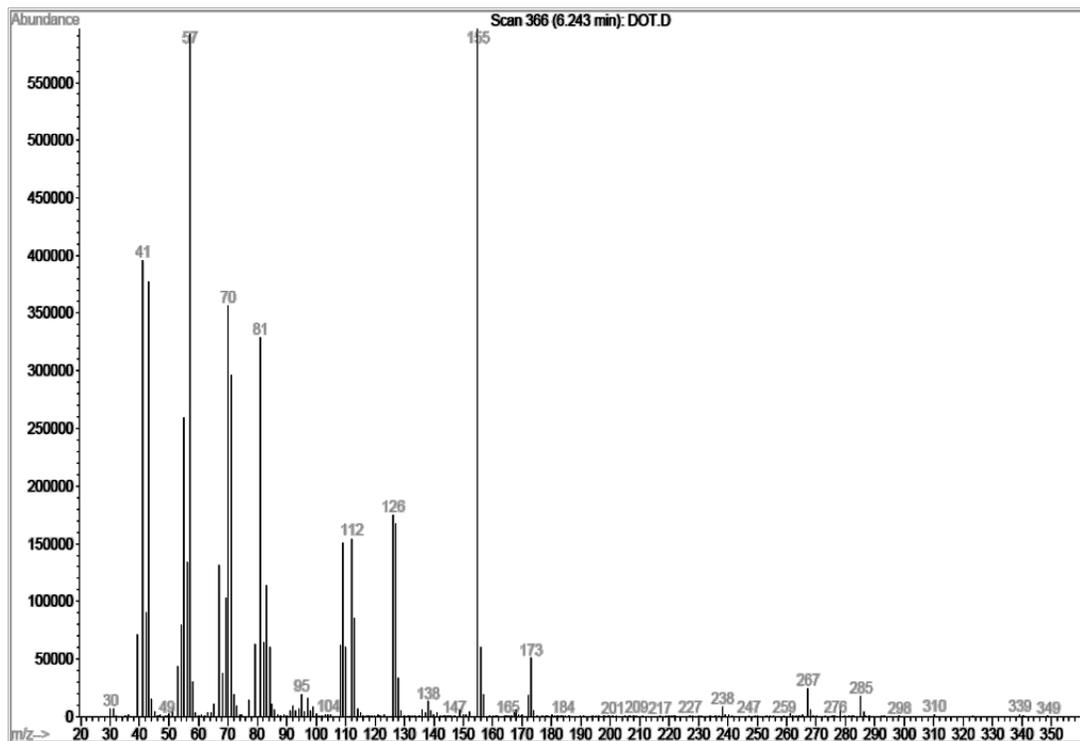


ILUSTRACIÓN 31. ESPECTRO DE MASAS DE LA QUINTA REACCIÓN (TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO).

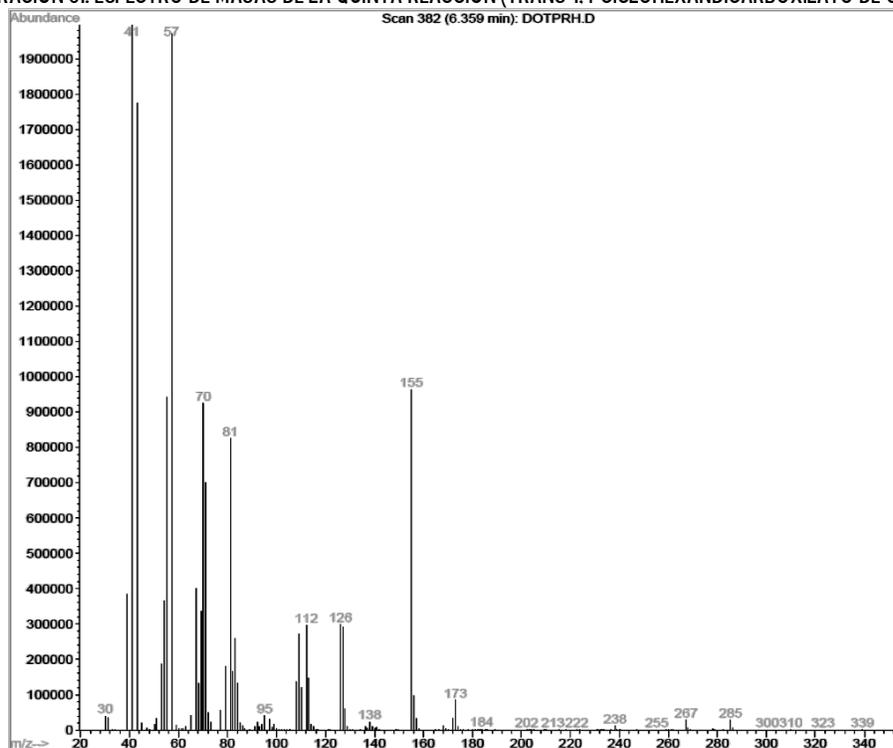


ILUSTRACIÓN 32. ESPECTRO DE MASAS DE LA SEXTA REACCIÓN (TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO).

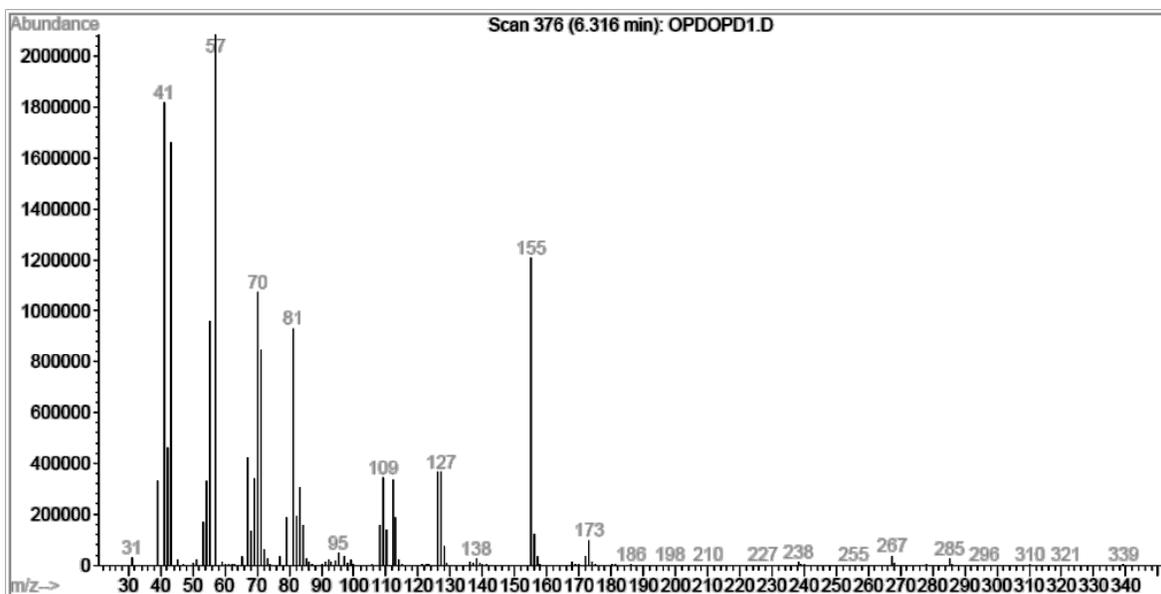


ILUSTRACIÓN 33. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PALADIO

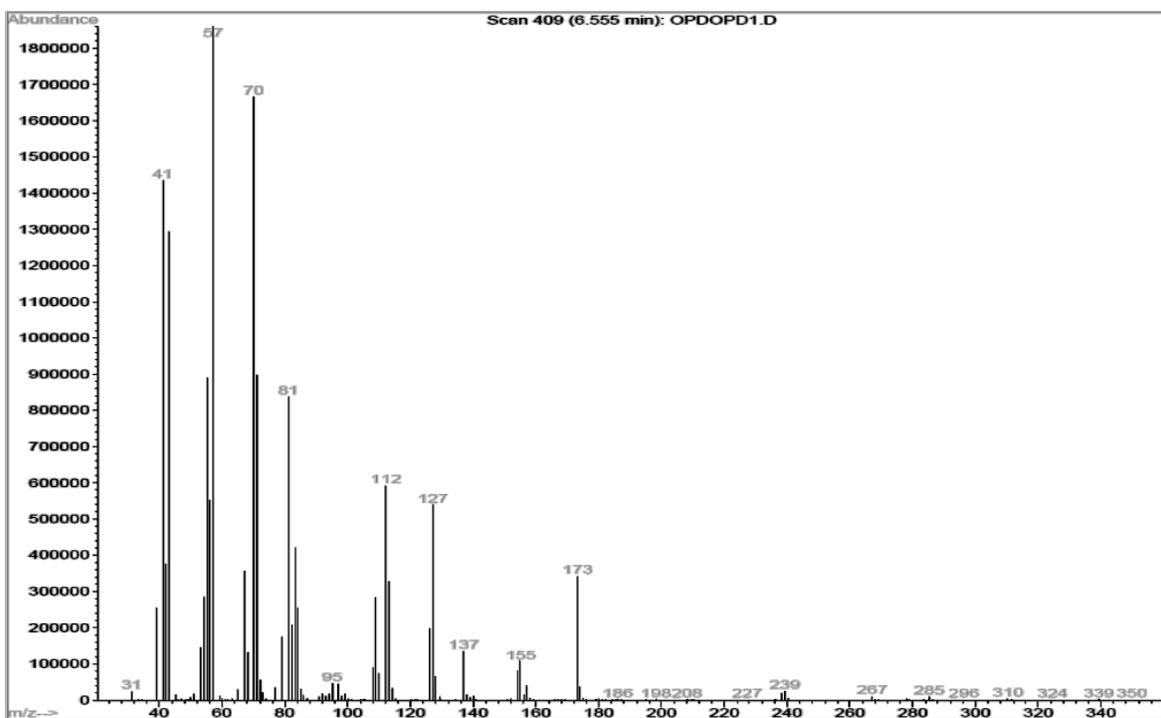


ILUSTRACIÓN 34. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PALADIO

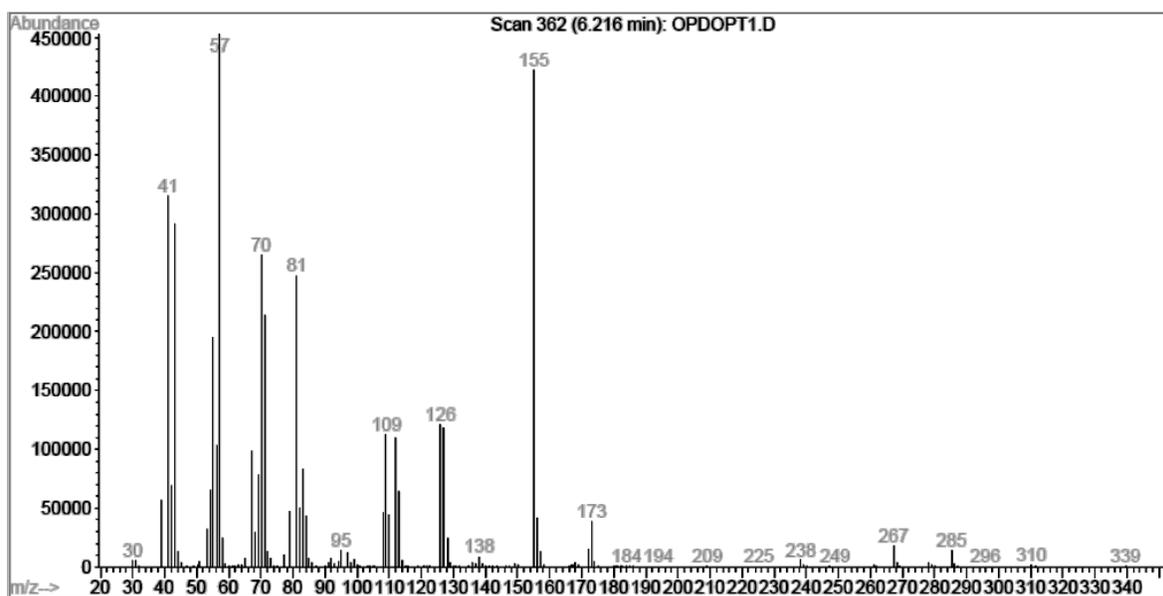


ILUSTRACIÓN 35. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PLATINO.

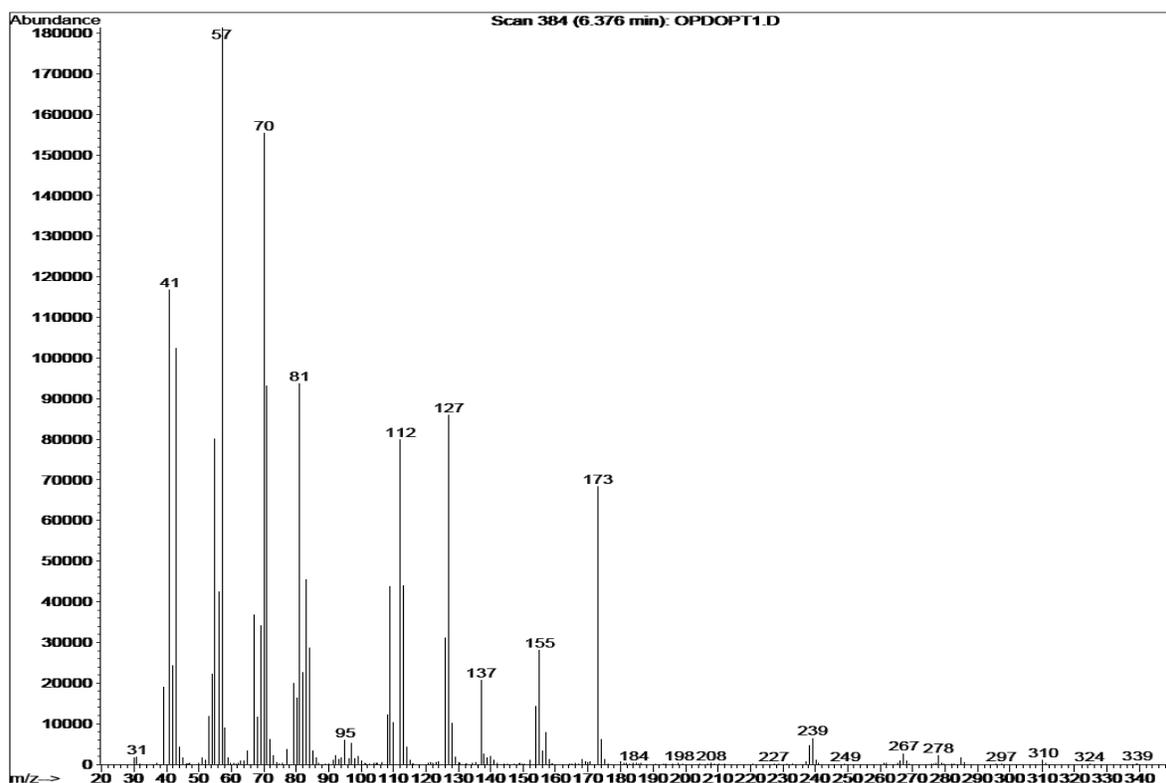


ILUSTRACIÓN 36. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PLATINO.

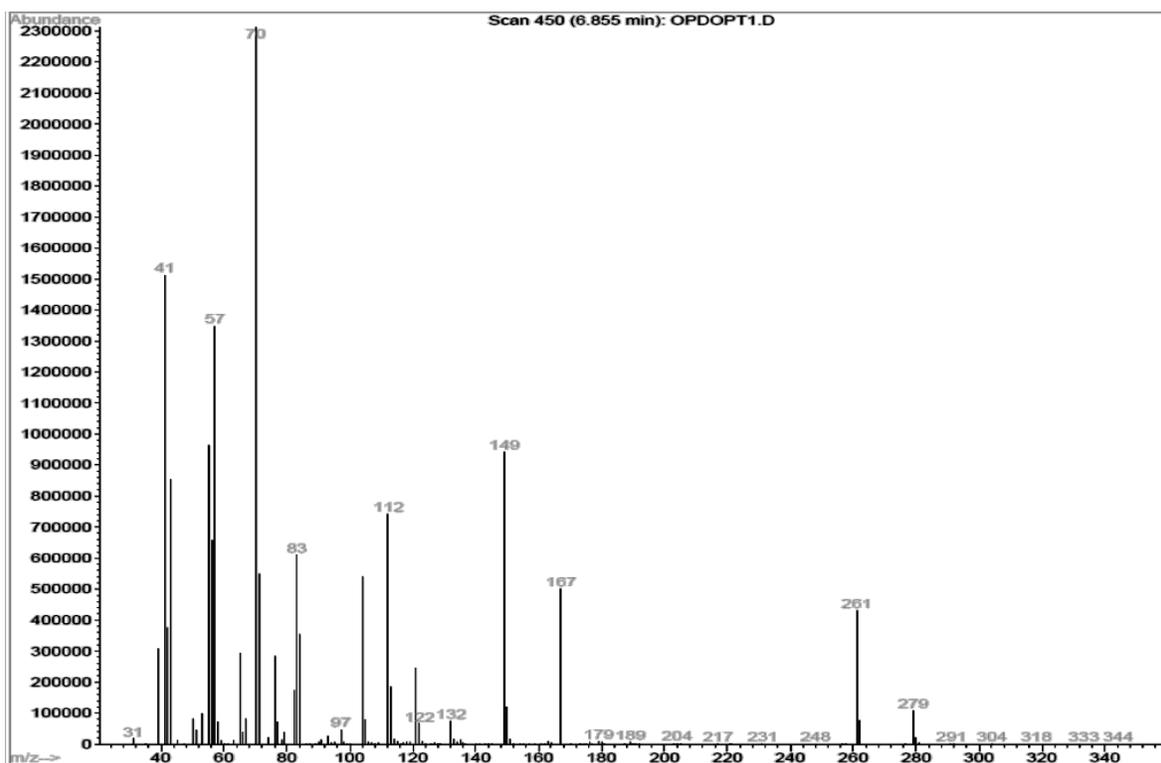


ILUSTRACIÓN 37. ESPECTRO DE MASAS DEL TEREFALATO DE DIOCTILO DE LA REACCIÓN CON PLATINO.

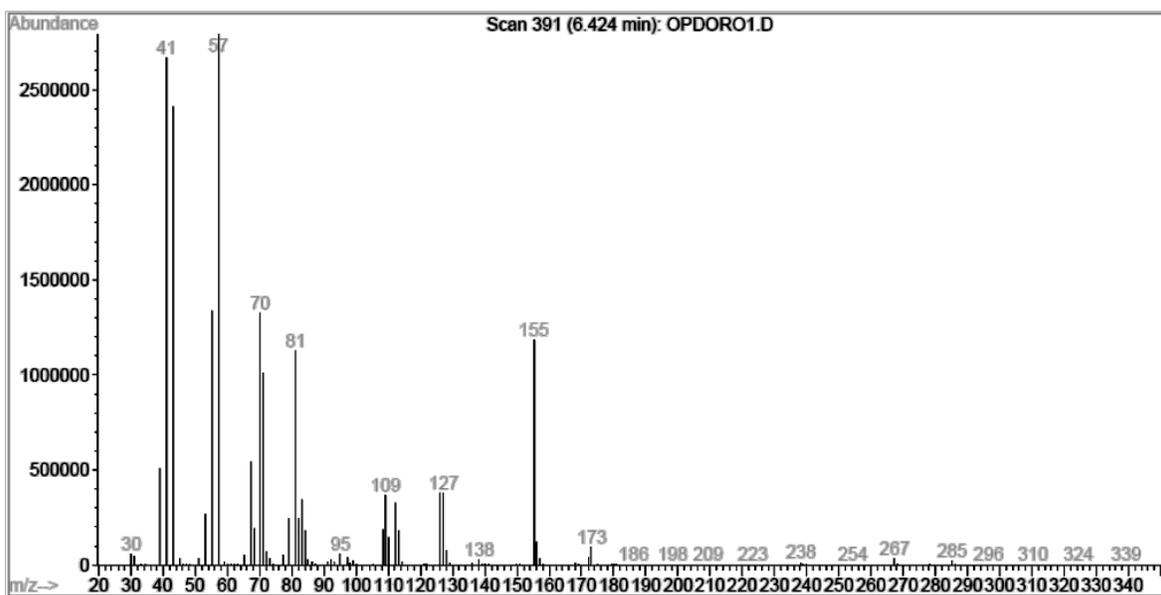


ILUSTRACIÓN 38. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RODIO

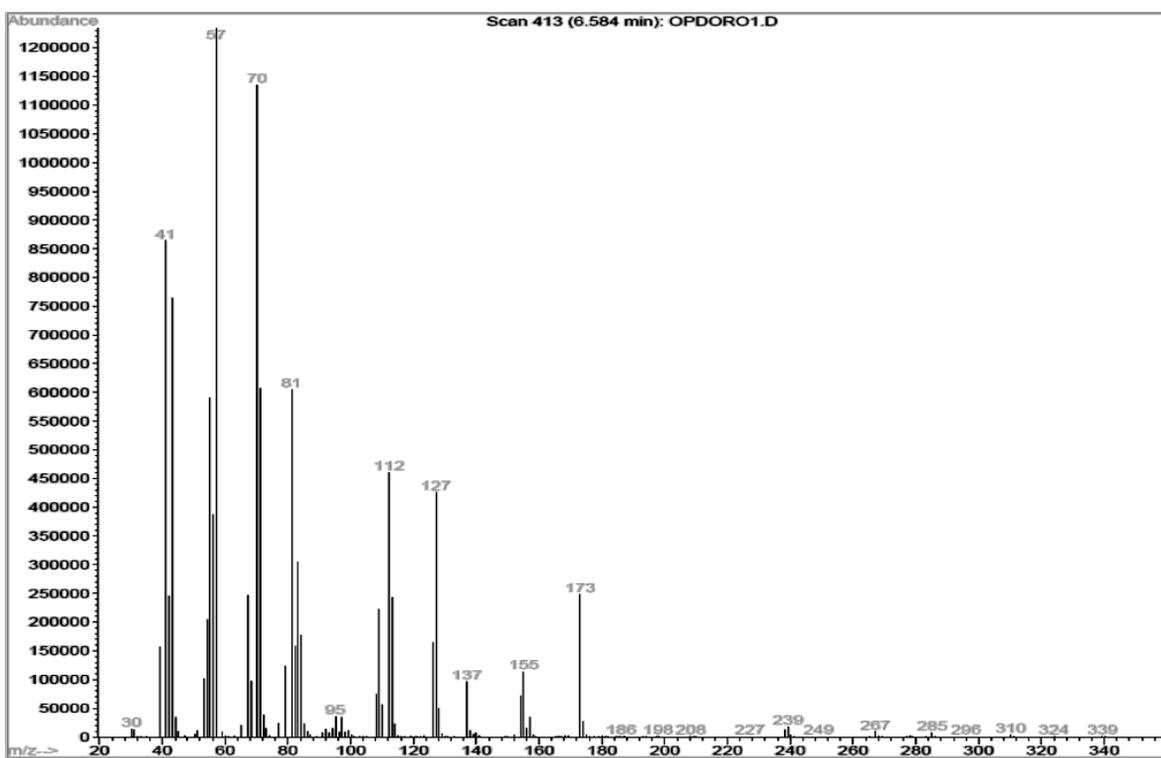


ILUSTRACIÓN 39. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RODIO

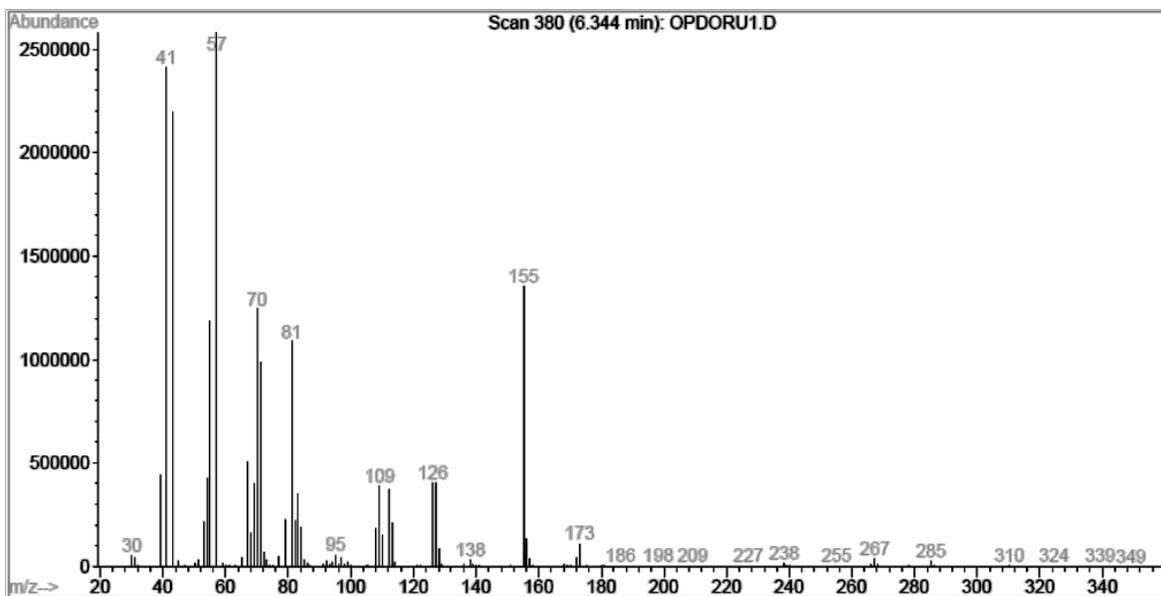


ILUSTRACIÓN 40. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RUTENIO

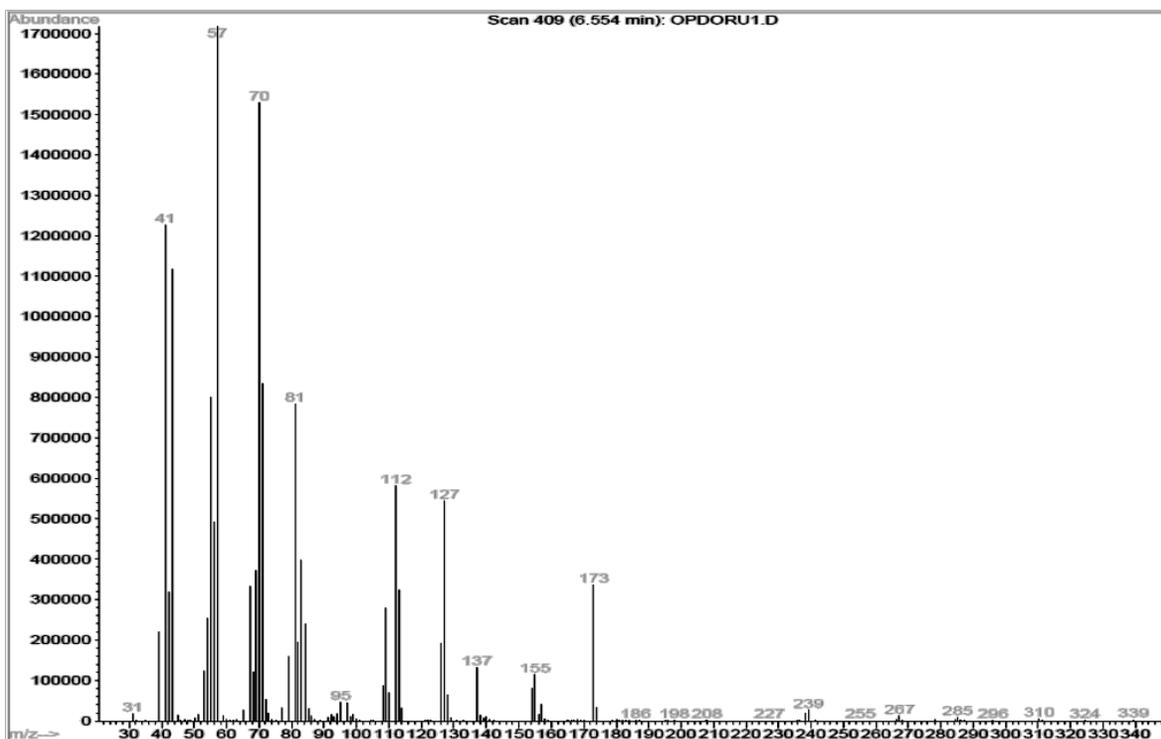


ILUSTRACIÓN 41. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RUTENIO

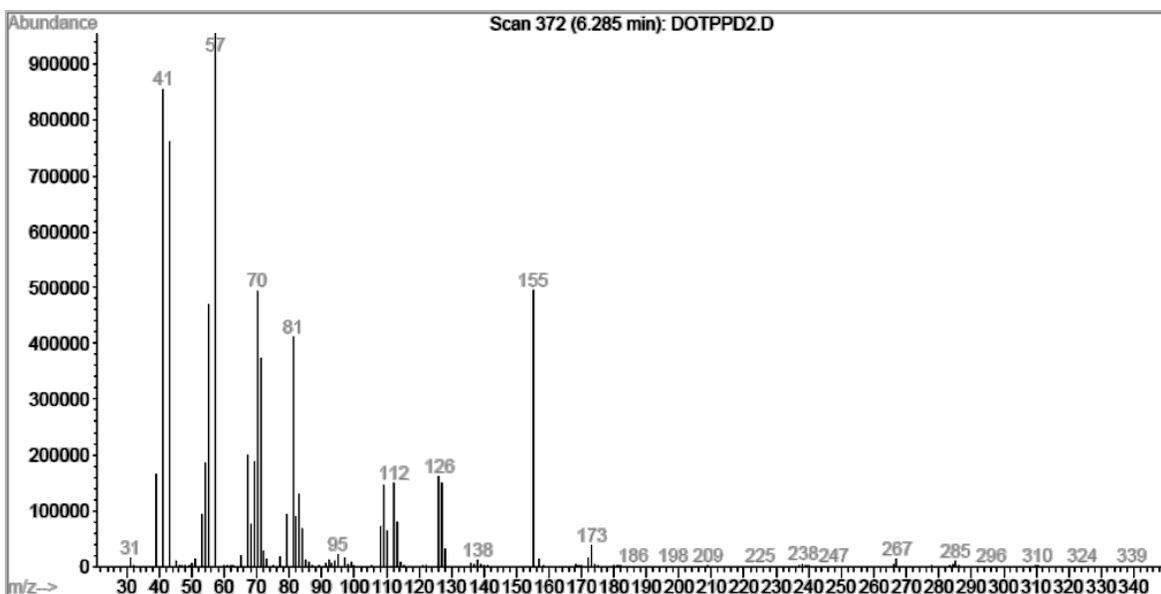


ILUSTRACIÓN 42. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PALADIO

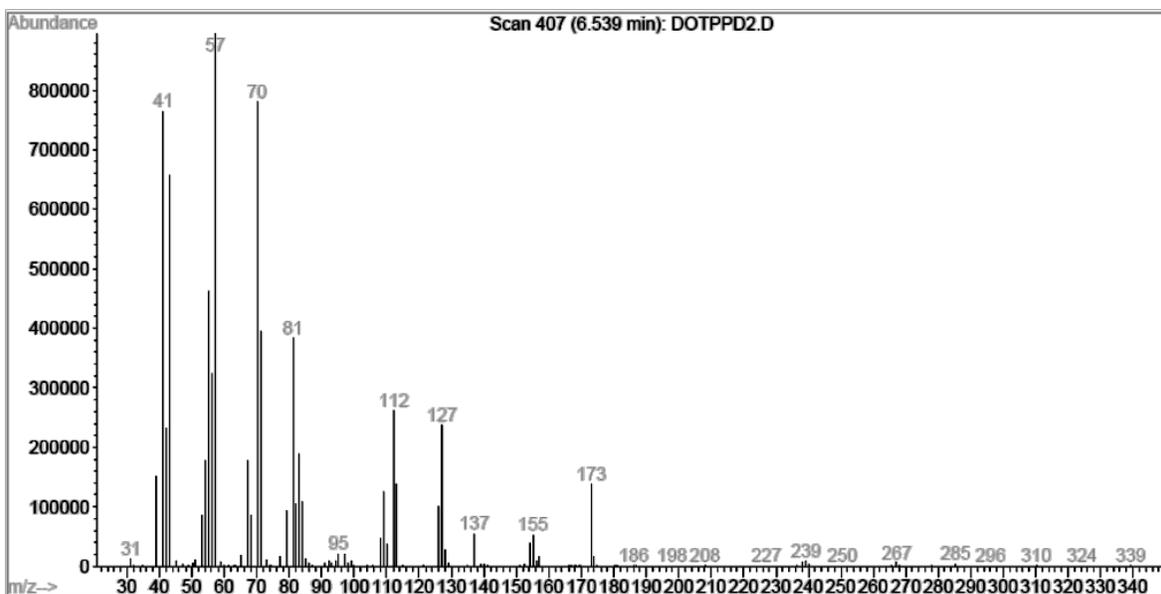


ILUSTRACIÓN 43. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PALADIO

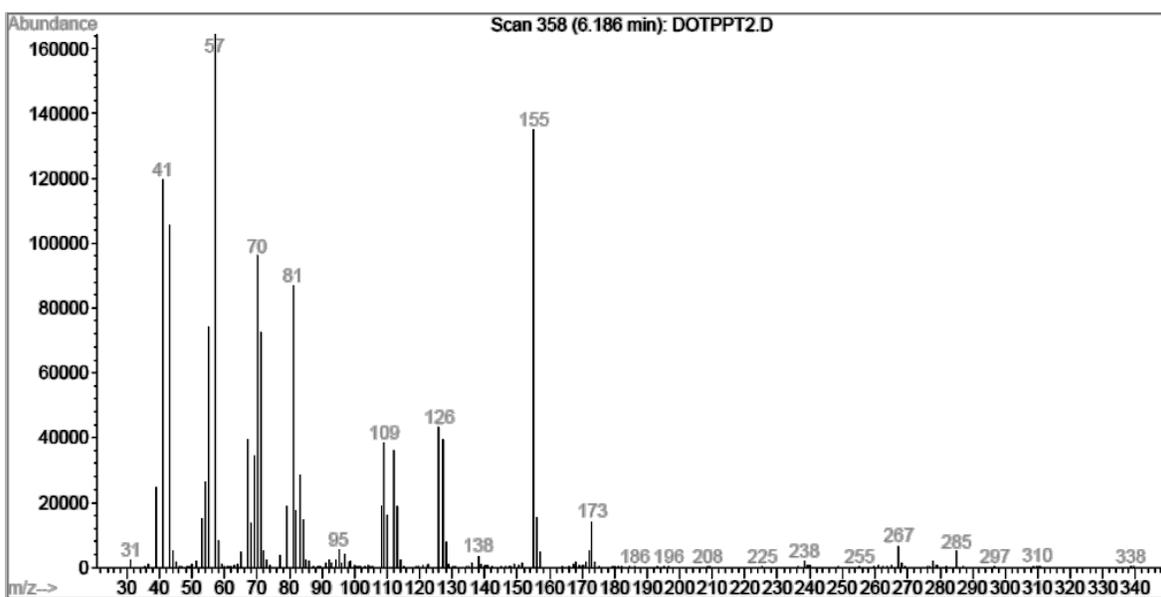


ILUSTRACIÓN 44. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PLATINO.

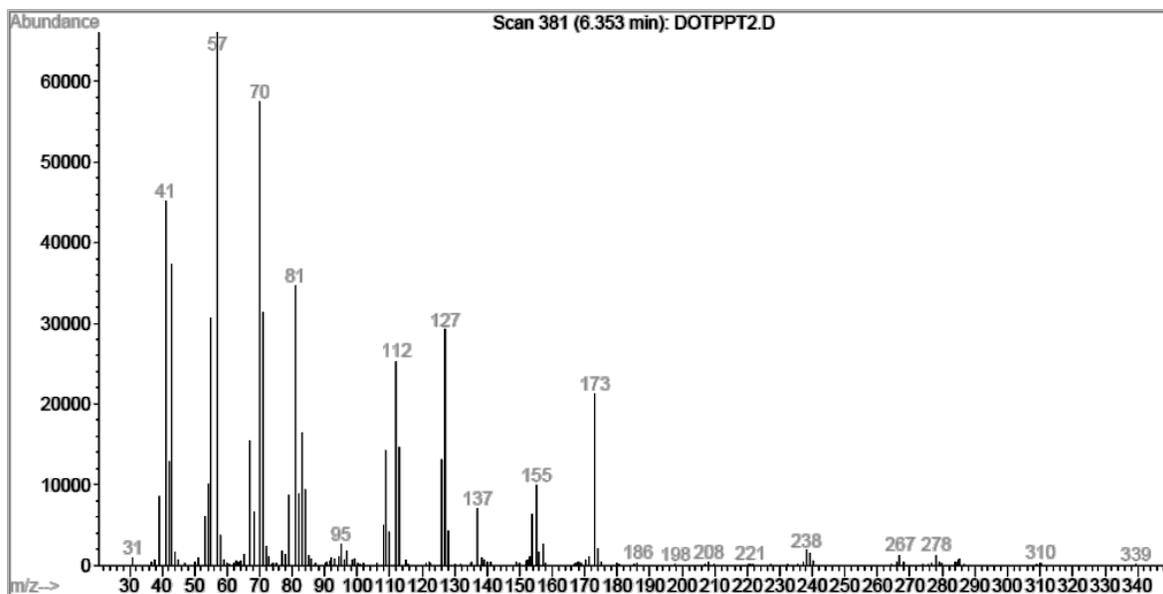


ILUSTRACIÓN 45. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON PLATINO.

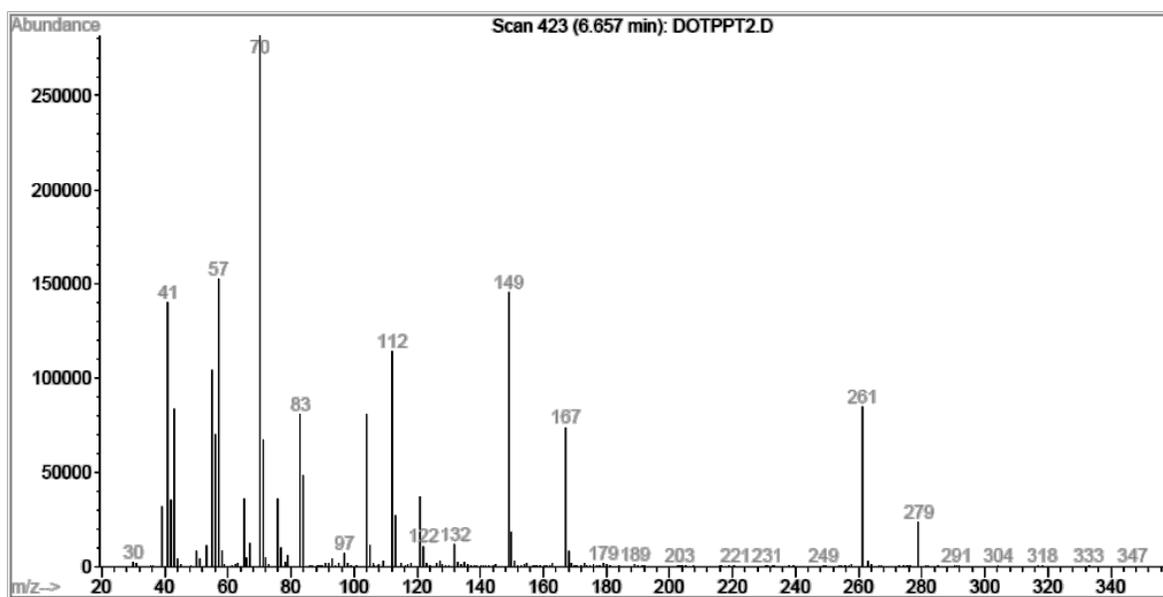


ILUSTRACIÓN 46. ESPECTRO DE MASAS DEL TEREFTALATO DE DIOCTILO DE LA REACCIÓN CON PLATINO.

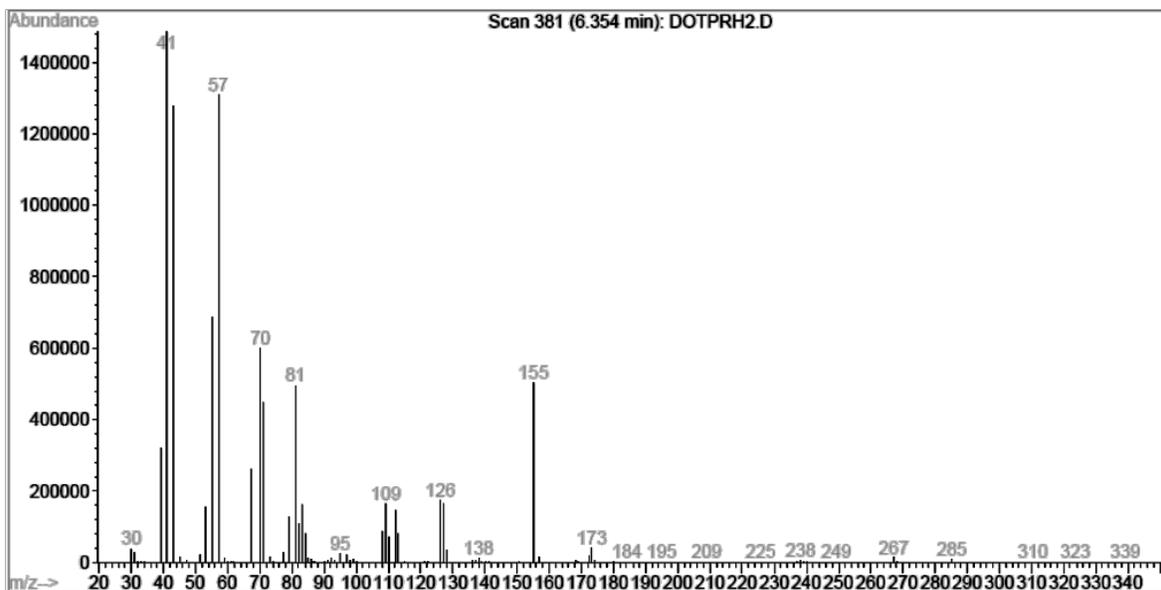


ILUSTRACIÓN 47. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RADIO.

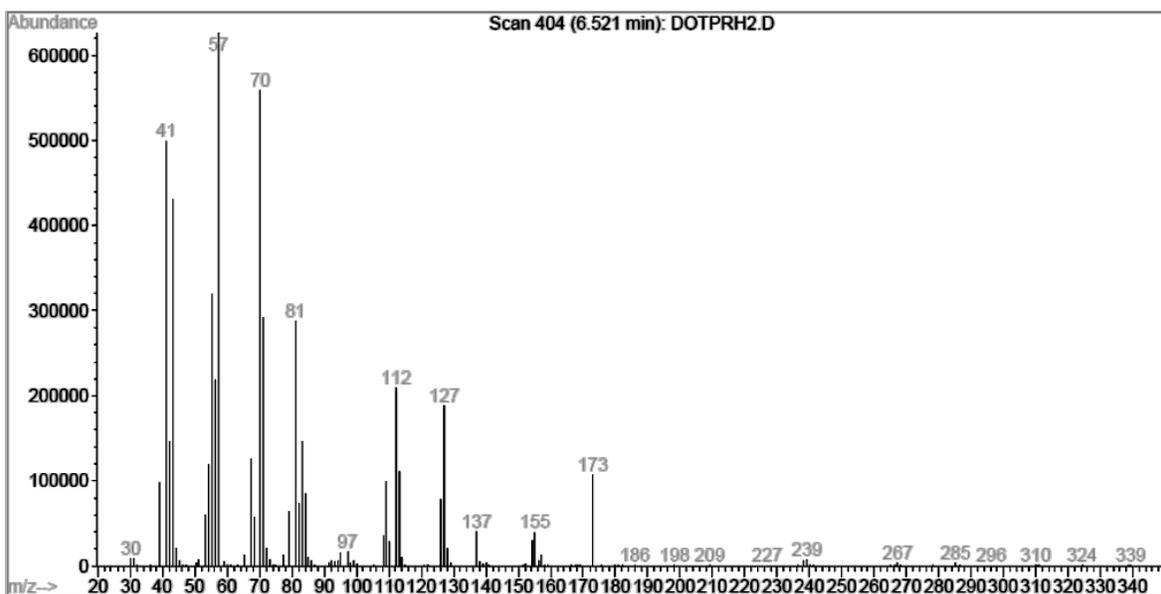


ILUSTRACIÓN 48. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RADIO

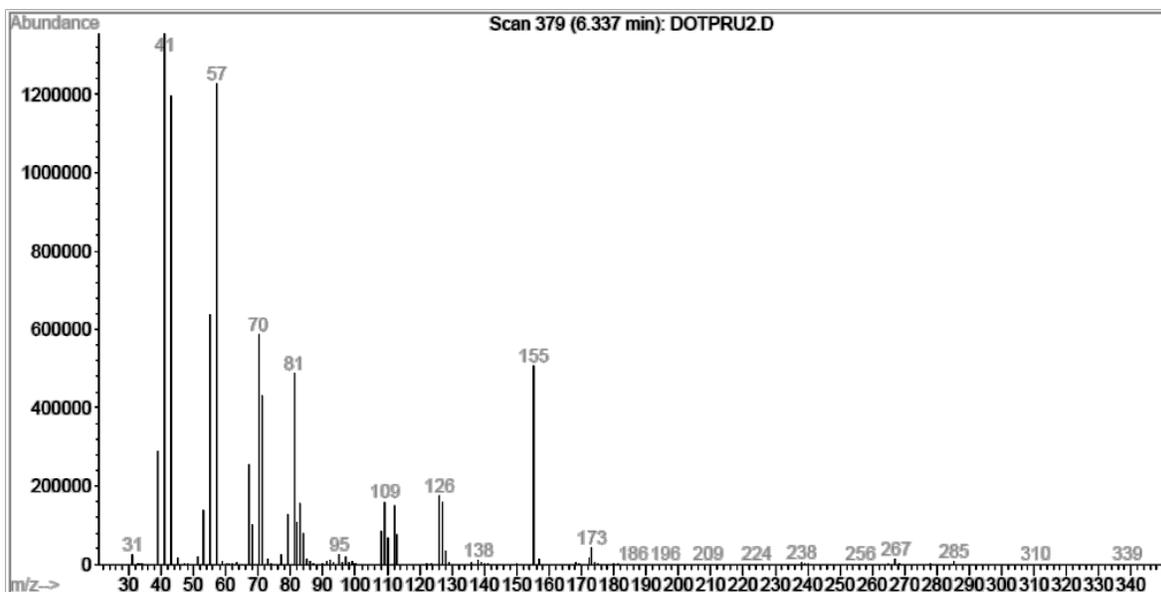


ILUSTRACIÓN 49. ESPECTRO DE MASAS DEL TRANS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RUTENIO.

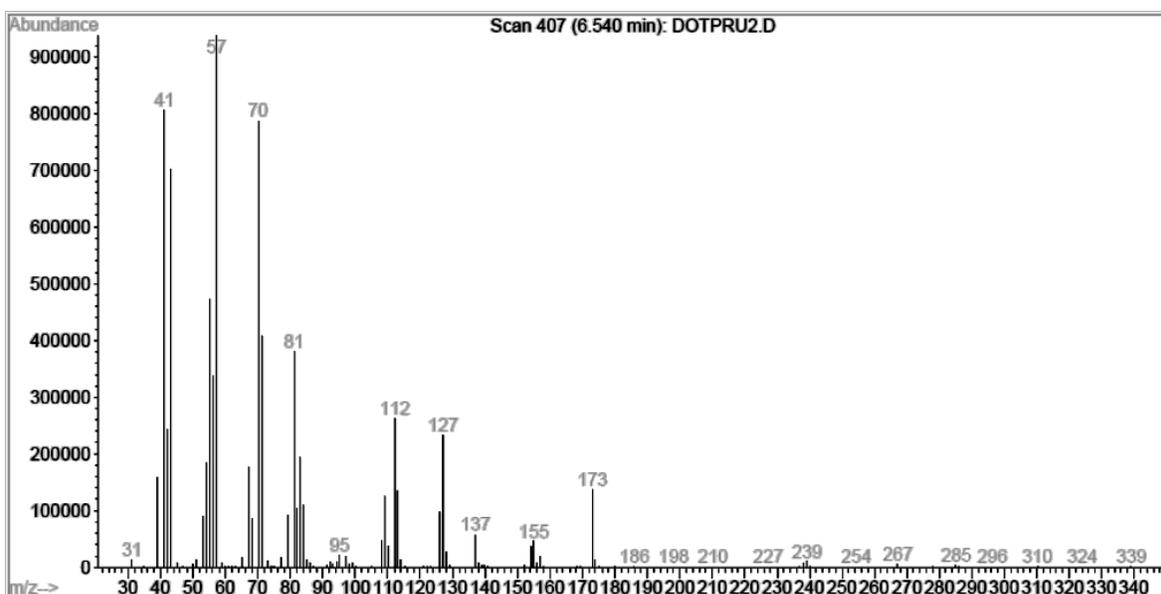


ILUSTRACIÓN 50. ESPECTRO DE MASAS DEL CIS-1,4-CICLOHEXANDICARBOXILATO DE OCTILO DE LA REACCIÓN CON RUTENIO

Anexo 6. Metodología empleada para medir las propiedades fisicoquímicas de los plastificantes.



ILUSTRACIÓN 51
VISCOSÍMETRO
BROOKFIELD

- Viscosidad

La prueba de viscosidad fue realizada a 25 °C, con ayuda de un viscosímetro Brookfield LUTP A04797, con 500 mL de la muestra en un vaso de precipitados de 600 mL, utilizando el usillo #1 y a 30 rpm.

- Densidad

Esta prueba se realizó con densímetro a 20 °C con 250 mL de muestra en una probeta de 300 mL

- pH

El valor de pH del plastificante fue tomado de manera directa con un potenciómetro digital portátil conductronic pH10

- Porcentaje de humedad

Esta propiedad se midió con un valorador Karl Fischer para la determinación volumétrica de agua, Metrohm Swiss modelo 870 KF Titrino plus. Con 20 mL de muestra.

- Prueba de color

La prueba de color se realizó con un Hellinge Tester en el cual el valor de color se otorga comparando la muestra con estándares de valores numéricos asignados según el nivel de color.



ILUSTRACIÓN 52. KARL FISCHER.
870 TRITINO PLUS

- Punto de flama

Se realizó con un medidor de punto de flama de copa abierta y una pequeña porción de muestra, colocado la muestra a calentamiento y midiendo la temperatura a la cual la mezcla volátil hacia ignición.



ILUSTRACIÓN 53. MEDIDOR DE PUNTO DE FLAMA
DE COPA ABIERTA

- Resistividad eléctrica.

Se realizó en un medidor de resistencia de copa, con 42 mL de muestra y haciendo pasar corriente eléctrica a través de la muestra.

- Porcentaje de compuestos volátiles

Éste análisis se hizo colocando aproximadamente 10 mL de muestra de cada plastificante por separado en un horno a 150 °C por una hora y registrando el peso final de la muestra, para así obtener el porcentaje de peso perdido.

- Plastificación

Las pruebas de plastificación se realizaron con la siguiente metodología:

- Pesar 100 gramos de resina de PVC.
- Agregar 50 gramos de plastificante y, como estabilizador térmico, 3 gramos de pantopox (Anexo 4. Hoja de seguridad del Pantopox)
- Mezclar perfectamente, hasta obtener una consistencia lechosa.
- Calentar en un horno a 180 °C hasta que la mezcla se solidifique.

Anexo 7. Obtención de la ecuación cinética de 2° orden.

Tipo de reacción de 2° orden



$$\frac{C_{A_0}}{a} = \frac{C_{B_0}}{b} \dots\dots(1)$$

Despejando C_{B_0} de (1)

$$C_{B_0} = \frac{b}{a} C_{A_0} \dots\dots(1.1)$$

$$C_B = \frac{b}{a} C_A \dots\dots(1.2)$$

$$r = \frac{dC_A}{d\theta} = k C_A C_B \dots\dots(2)$$

Sustituyendo (1.2) en (2)

$$r = \frac{-dC_A}{d\theta} = k \frac{b}{a} C_A^2 \dots\dots(3)$$

Integrando (4)

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = k \frac{b}{a} \int_0^\theta d\theta \dots\dots(4)$$

A	Reactivo
a	Coficiente estequiométrico de A
B	Reactivo
b	Coficiente estequiométrico de A
C_{A_0}	Concentración inicial de A
C_{B_0}	Concentración inicial de B
C_A	Concentración de A
C_B	Concentración de B
k	Constante de reacción
r	Rapidez de reacción
θ	Tiempo

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = \frac{b}{a} k t \dots\dots(5)$$