

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

Epoxidación de alcoholes insaturados

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Aguado Alonso

DIRECTOR:

Enrique Costa Novella

Madrid, 2015

66.0
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

AGU

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

BIBLIOTECA UCM



5305453766

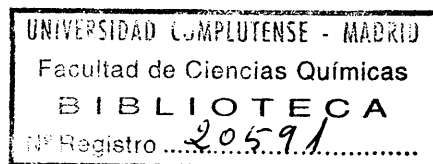
EPOXIDACION DE ALCOHOLES INSATURADOS

X 53 18 1235-8

TESIS DOCTORAL

por

JOSE AGUADO ALONSO



Madrid, 1978

a mis padres y esposa.

La presente investigación se realizó en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Prof. Dr. D. Enrique Costa Novella, y del Prof. Agregado Dr. D. Pedro J. Martínez de la Cuesta, a quienes - deseo expresar mi más sincero agradecimiento por el continuo estímulo y asesoramiento recibido.

He de expresar también mi gratitud a la Dra. D^a. - Eloisa Rus Martínez, a mi compañeros del Departamento por su ayuda desinteresada y a todas aquellas personas que directa o indirectamente hicieron posible la realización de esta investigación.

Asimismo, he de citar al Claustro de Profesores de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense, al que debo mi formación científica y al Ministerio de Educación y Ciencia por la ayuda económica prestada para el desarrollo de este trabajo.

Madrid, Septiembre de 1978

INDICE

	<u>Página</u>
1. <u>RESUMEN</u>	1
2. <u>INTRODUCCION</u>	5
2.1. GENERALIDADES	5
2.2. EL GLICIDOL	7
2.2.1. Métodos de obtención.....	7
2.2.2. Propiedades químicas	12
2.2.3. Aplicaciones	14
2.3. HIDROPEROXIDOS	17
2.3.1. Síntesis de los hidroperóxidos	17
2.3.2. Reacciones de los hidroperóxidos ..	18
2.4. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGA- CION	19
3. <u>APARATO</u>	23
3.1. REACTOR R-1	23
3.1.1. Sistema de reacción	24
3.1.2. Sistema de calefacción	24
3.1.3. Sistema de refrigeración :.....	26
3.1.4. Sistema de flujo de oxígeno	26
3.1.5. Sistema de agitación	27
3.2. REACTORES R-2 Y R-3	27
3.3. EQUIPO AUXILIAR DE ANALISIS	27

	<u>Página</u>
4. <u>MATERIALES Y PROCEDIMIENTO</u>	28
4.1. PRODUCTOS USADOS	28
4.1.1. Productos comerciales	28
4.1.2. Productos sintetizados en nuestros laboratorios	29
4.2. PROCEDIMIENTO OPERATIVO	30
4.2.1. Oxidación del isopropil-benceno en fase líquida	30
4.2.2. Epoxidación del alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno	30
4.2.3. Epoxidación del alcohol alílico con oxígeno molecular	31
5. <u>RESULTADOS</u>	32
5.1. EPOXIDACION DE ALCOHOL ALILICO CON HIDRO- PEROXIDO DE ISOPROPIL-BENCENO	33
5.1.1. Experimentación previa para la elec- ción del catalizador.....	33
5.1.2. Aplicación del método Box-Wilson de optimación	34
5.1.3. Estudio cinético: Influencia de las distintas variables	36
5.2. EPOXIDACION DEL ALCOHOL ALILICO CON OXIGE- NO MOLECULAR	38
6. <u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS</u>	80
6.1. EPOXIDACION DEL ALCOHOL ALILICO CON HIDRO- PEROXIDO DE ISOPROPIL-BENCENO. EXPERIMEN- TOS PREVIOS. ELECCION DEL CATALIZADOR	80
6.2. EPOXIDACION DEL ALCOHOL ALILICO CON HIDRO- PEROXIDO DE ISOPROPIL-BENCENO Y CATALIZADOR ACETIL-ACETONATO DE VANADIO. OPTIMACION DEL	

PROCESO	81
6.2.1. Diseño experimental alrededor del - punto inicial	85
6.2.2. Ajuste de una superficie de respues ta a la subregión estudiada	87
6.2.3. Desplazamiento de las condiciones - operativas en dirección al óptimo .	90
6.2.4. Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima	92
6.3. INFLUENCIA DE LAS DISTINTAS VARIABLES	98
6.3.1. Influencia de la temperatura	99
6.3.2. Influencia de la concentración de - catalizador	99
6.3.3. Influencia de la concentración de - alcohol alílico	102
6.4. MECANISMO DE LA REACCION	106
6.4.1. Velocidad de reacción	110
6.4.2. Generalización de la ecuación de ve locidad para una relación n entre - las concentraciones iniciales de al cohol alílico e hidroperóxido	114
6.4.3. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético propuesto	116
6.4.4. Consideraciones finales	132
7. <u>CONCLUSIONES</u>	135
8. <u>RECOMENDACIONES</u>	138
9. <u>APENDICE</u>	139
9.1. APARATOS: ACCESORIOS Y DETALLES	139

9.1.1. Calibrado de los diafragmas medi- dores	139
9.1.2. Manómetros	143
9.1.3. Válvulas	143
9.1.4. Aparato utilizado en el análisis de hidroperóxido	145
9.1.5. Aparato utilizado en el análisis de epóxido	146
9.2. METODOS DE ANALISIS Y CALCULO DE UN EXPE RIMENTO	148
9.2.1. Determinación del grupo epoxi	148
9.2.2. Determinación del hidroperóxido ..	152
9.2.3. Análisis del naftenato sódico	153
9.2.4. Cálculo de los puntos de un experi mento	154
9.3. OPTIMACION	156
9.3.1. Procedimiento general para la opti mación	157
9.3.2. Método de optimación Box-Wilson ..	158
9.3.3. Dócima F de significación	176
9.3.4. Errores típicos de los coeficien tes de regresión	177
9.4. GENERALIZACION DE LA ECUACION CINETICA PA RA UNA RELACION n ENTRE LAS CONCENTRACIO NES DE ALCOHOL E HIDROPEROXIDO	180
9.5. ANALISIS DE REGRESION NO LINEAL	181
BIBLIOGRAFIA	184

1. RESUMEN

La investigación motivo de esta tesis doctoral, forma parte del programa que se viene desarrollando en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense, sobre epoxidación de compuestos insaturados en fase líquida.

En la presente memoria, se informa sobre los resultados obtenidos en la epoxidación de alcoholes insaturados.

La importancia industrial de los epóxidos, es consecuencia de su elevada reactividad química. La gran variedad de reacciones que experimentan con sustancias químicas muy diversas, especialmente con aquellas que poseen hidrógeno activo, hace de los epóxidos unos productos de extraordinario interés como intermedios en múltiples síntesis orgánicas. Los epoxi-alcoholes, suman a la gran reactividad del anillo oxirano, la correspondiente al grupo hidroxilo, consecuencia de ello son las innumerables aplicaciones que encuentran este tipo de compuestos en el campo de los plásticos, resinas, fibras sintéticas, detergentes, adhesivos, pinturas, etc.

La producción de epóxidos en el mundo, está creciendo de forma espectacular durante los últimos años, de manera que es difícil encontrar datos fidedignos sobre la misma. En España, el consumo durante el año 1974 fué de 70.000 toneladas, estando en proyecto la construcción de nuevas plantas relacionadas con este tipo de productos.

Hasta hace poco tiempo, los procesos industriales de epoxidación, se llevaban a cabo mediante la utilización de peróxido de hidrógeno activado de diversas formas, a fin de exaltar su poder oxidante. En la actualidad, se tiende a la utilización de otros agentes de epoxidación más efectivos como los hidroperóxidos o mas económicos como el oxígeno molecular o el aire.

Además de los buenos rendimientos y selectividades conseguidos, los procesos con hidroperóxidos presentan las siguientes ventajas:

- La síntesis del hidroperóxido, se lleva a cabo de forma sencilla, por oxidación directa del hidrocarburo correspondiente con oxígeno molecular o aire.

- Como subproductos de la epoxidación se obtienen los alcoholes correspondientes a la reducción del hidroperóxido, productos de gran importancia industrial, por si mismos, o por sus productos derivados.

Por todo ello, se consideró de interés el estudio de la epoxidación de alcoholes insaturados con hidroperóxido de isopropil-benceno, utilizándose como catalizadores los acetil-acetonatos de molibdeno y vanadio, respectivamente.

El programa de investigación planteado consistió fundamentalmente en las siguientes etapas:

- Elección del catalizador más adecuado.
- Optimización del proceso de epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno.
- Estudio cinético de dicho proceso.

- Exploración de la epoxidación de alcohol alílico con oxígeno molecular.

Los experimentos se realizaron en tres reactores, tipo tanque agitado, de vidrio, el primero de ellos de dos litros de capacidad para la formación del hidroperóxido de isopropil-benceno y los otros dos de 700 ml. para las reacciones de epoxidación.

Los rendimientos conseguidos con acetyl-acetonato de vanadio fueron muy superiores a los conseguidos con acetyl-acetonato de molibdeno, por lo que fué aquel el catalizador utilizado para la optimización y estudio cinético del proceso.

La optimización se llevó a cabo por aplicación del método de Box-Wilson, que nos condujo a los siguientes valores óptimos de las variables:

- Temperatura : 103,2°C
- Concentración de alcohol alílico : 0,7105 M.
- Concentración de catalizador : $1,98 \cdot 10^{-3}$ M.

El rendimiento medio alcanzado para estos valores de las variables fué de un 96%.

La epoxidación del alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizador acetyl-acetonato de vanadio, se consiguió interpretar mediante un mecanismo de reacción consistente en tres etapas consecutivas. A partir de dicho mecanismo se obtuvo la expresión de la velocidad de reacción, que una vez integrada, expresaba el tiempo de reacción necesario para conseguir una determinada concentración de epóxido, en función de las concentraciones iniciales de alcohol alílico y catalizador y de dos parámetros cinéticos, B(1) y B(2). El cálculo de dichos parámetros a partir de los resul

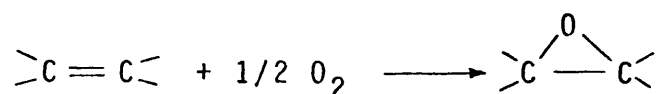
tados experimentales, permitió comprobar la validez del modelo.

La exploración de la epoxidación de alcohol alílico con oxígeno molecular, condujo a la formación del correspondiente epóxido, pero los rendimientos alcanzados fueron mucho más bajos y los tiempos de reacción notablemente más elevados que en el caso de la epoxidación con hidroperóxido de isopropil-benceno.

2. INTRODUCCION

2.1. GENERALIDADES

La epoxidación puede definirse, como la conversión de un doble enlace en un éter cíclico de tres miembros, por agentes con oxígeno activo, según la reacción:



Los productos así obtenidos se denominan 1-2 epóxidos o compuestos derivados del oxirano.

Debido a su gran reactividad, el grupo epoxi ocupa un lugar privilegiado entre los grupos funcionales. Esto hace que los epóxidos sean unos compuestos de extraordinaria importancia en la Industria Química actual, no solo como compuestos intermedios de numerosas síntesis orgánicas, sino como productos base en el campo de las resinas y fibras artificiales, debido a la facilidad con que se polimerizan, ya sea por catálisis térmica, iónica o de radicales libres, dando lugar a una gran variedad de homopolímeros y copolímeros epoxi de gran interés industrial (1).

Dentro de los epóxidos, aquellos que presentan otro u otros grupos funcionales, por ejemplo alcoholes epoxidados, derivados halogenados epoxidados, etc., constituyen un grupo de especial interés, principalmente como intermedios en síntesis orgánicas.

De todos los productos derivados de los epóxidos que contienen un segundo grupo funcional, cabe destacar las resinas epoxi, obtenidas en su mayoría por condensación de la epíclorhidrina (epóxido del cloruro de alilo) con Bisfenol A, los polímeros lineales así obtenidos, que se caracterizan por la presencia de grupos epoxi terminales, se transforman por "curado" o "endurecimiento" en sustancias termoestables que presentan excelente resistencia mecánica, buenas propiedades eléctricas, resistencia al ataque químico y notable adherencia. Debido a estas propiedades, sus aplicaciones son cada vez más extensas, no en vano se les considera actualmente como los plásticos de mayor versatilidad que existen.

Esta multiplicidad en sus aplicaciones hizo posible que durante el año 1974 se consumieran en Estados Unidos alrededor de 80.000 toneladas de resinas epoxi.

Los epoxi-alcoholes tienen un campo de aplicación - muy extenso, siendo innumerables las aplicaciones prácticas de los mismos, entre las que destacaremos, la síntesis de polialcoholes (2), obtención de resinas epoxi, su empleo como modificadores de plásticos y resinas, principalmente poliésteres (3), poliuretanos (4) y resinas epoxi (5), fabricación de detergentes (6), etc.

Las primeras reacciones de epoxidación fueron llevadas a cabo por Prileschajew (7) en el Instituto Politécnico de Varsovia, en el año 1909. Este investigador utilizó ácido perbenzoico con disolventes inertes como agente de epoxidación. De esta forma preparó diversos epóxidos, tales como óxido de octileno, óxido de limoneno y óxido de α -pineno, con buenos rendimientos. También demostró Prileschajew que todas las olefinas podían ser epoxidadas con su reactivo a excepción de los compuestos carbonílicos α - β insaturados y las olefinas conjugadas.

De todos los agentes de epoxidación utilizados desde esta primera reacción hasta nuestros días, el más empleado ha sido el peróxido de hidrógeno. Debido a que este reactivo es un agente oxidante relativamente suave, ha de ser transformado en una forma más activa para que su utilización sea de interés industrial. Entre los sistemas más utilizados para la activación del peróxido de hidrógeno están los perácidos orgánicos (8), el peróxido de hidrógeno activado por un metal (9) y el peróxido de hidrógeno alcalino (10)

En la década de los 50 comenzaron a aparecer métodos de epoxidación que no implicaban la participación del peróxido de hidrógeno, siendo el primero de ellos el propuesto por la Union Carbide Co., utilizando como agente epoxidante el ácido peracético obtenido por autooxidación de acetaldehído.

En la actualidad los métodos de epoxidación con hidroperóxidos han alcanzado una gran importancia, debido no solo a los altos rendimientos y selectividades que se alcanzan, sino -- al hecho de que los productos de reducción de los correspondientes hidroperóxidos son alcoholes de extraordinario interés industrial.

2.2. EL GLICIDOL

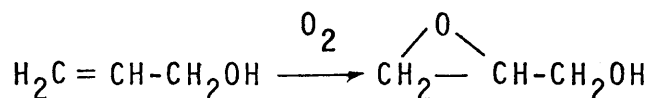
2.2.1. Métodos de obtención

Los procedimientos de obtención del glicidol pueden clasificarse en dos grandes grupos; uno que utiliza el alcohol alílico como materia prima, y otro, que parte de otras materias primas distintas de dicho alcohol. Pasaremos revisión a los procedimientos de síntesis más importantes que se describen en la bibliografía.

a) *Por epoxidación del alcohol alílico*

Se utilizan compuestos con oxígeno activo tales como

peróxido de hidrógeno, perácidos orgánicos e hidroperóxidos. La reacción que se lleva a cabo en los tres casos es la siguiente:



i) Mediante peróxido de hidrógeno

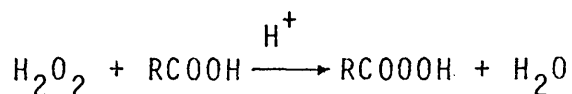
Debido a que el peróxido de hidrógeno es un oxidante relativamente suave, se utilizan catalizadores metálicos que acentúan dicho poder. El más utilizado suele ser el ácido wolfrámico (11, 12).

Bajo adecuadas condiciones (pH = 4,5-5) se obtiene glicidol con rendimientos aproximadamente del 80%. El mayor inconveniente de este proceso reside en la separación del producto, puesto que la mezcla de reacción contiene además del glicidol formado, el alcohol alílico y agua oxigenada sin reaccionar, agua, pequeñas cantidades de glicerina, trazas de acroleína y el catalizador.

Se ha desarrollado un proceso continuo de este tipo (13), resolviendo el problema de separación mediante un sistema de columnas de fraccionamiento trabajando a diferentes presiones. De esta forma el glicidol se obtiene como un producto del 99% de riqueza, con un rendimiento del 75%.

ii) Mediante perácidos orgánicos

De los sistemas que implican perácidos, los más utilizados industrialmente son el ácido peracético y el ácido perfórmico, ambos se obtienen por reacción del agua oxigenada con los correspondientes ácidos acético y fórmico, según la reacción:

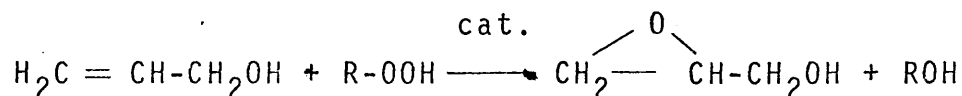


Las reacciones de epoxidación discurren a 30-50°C, de forma rápida y relativamente sin problemas. El único inconveniente, aparece por el ataque del ácido al anillo epoxi para dar lugar a ésteres de la glicerina. Debido a esto resulta más efectiva la utilización del perácido formado "in situ" que la utilización del perácido ya formado, lo que originaría un aumento en la concentración del mismo. De todas formas los rendimientos alcanzados por esta vía no son muy elevados, proponiéndose en recientes trabajos (14) la utilización como disolventes de compuestos inertes de elevado peso molecular, para aumentar los mismos.

Asimismo, en determinadas ocasiones, se emplean - otros tipos de perácidos orgánicos, como el ácido perbenzoico (15), ácido monoperftálico (16) y ácido peroxitrifluoracético (17). De todas formas su utilización es muy reducida, - debido a su elevado precio.

iii) Mediante hidroperóxidos

El alcohol alílico puede ser epoxidado también con hidroperóxidos de hidrocarburos aril-alifáticos en disolventes orgánicos, utilizando diversas sales de molibdeno, wolframio y vanadio como catalizadores. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Los métodos que envuelven hidroperóxidos (18) están desplazando en la actualidad a todos los demás, debido a que el subproducto de la reacción, el alcohol correspondiente de la reducción del hidroperóxido, suele ser de elevado interés industrial. De esta forma, los procesos con hidroperóxidos - pueden calificarse como "procesos dobles", con el correspon-

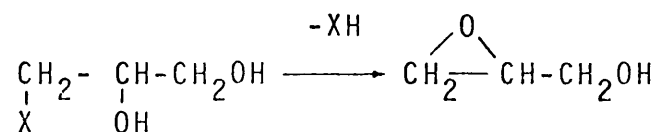
diente reparto de los costes de producción entre ambos productos, glicidol y alcohol.

Debido a esto los hidroperóxidos más utilizados son aquellos cuyo alcohol tiene mayor interés (etil-benceno, isopropil-benceno y ter-butilo)

El aislamiento del glicidol de la mezcla de reacción puede conseguirse mediante una destilación azeotrópica, con etil-benceno o cumeno, y posterior extracción del destilado azeotrópico con agua.

b) *A partir de las monohalogenohidrinas de la glicerina*

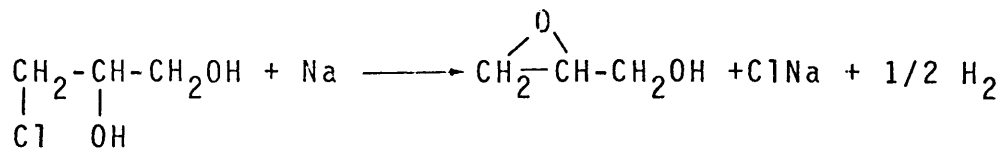
El ataque mediante reactivos básicos de las halogenohidrinas de la glicerina es un método para la obtención de glicidol, que se describe con infinidad de variantes. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



La temperatura a que se desarrolla la reacción es alrededor de 0°C, utilizando una lejía de NaOH al 50% en medio alcohólico (19). Se obtienen de esta forma rendimientos próximos al 90%.

Resultados semejantes se obtienen utilizando potasa en disolución alcohólica, en vez de NaOH (20). También los alcoholatos alcali-metálicos (21), carbonato sódico (22), carbonato potásico (23) y aluminatos (24), son sustancias básicas utilizables.

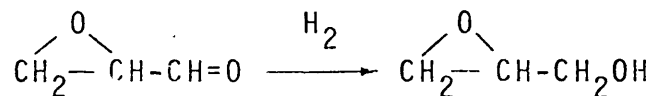
El glicidol se obtiene también a partir de la monoclорhidrina por la acción de sodio metálico en disolventes inertes (21), según la reacción:



Puesto que el glicidol puede polimerizar espontaneamente en presencia de compuestos iónicos, los métodos basados en las halogenohidrininas no son los más apropiados para su obtención industrial.

c) *A partir de la acroleína*

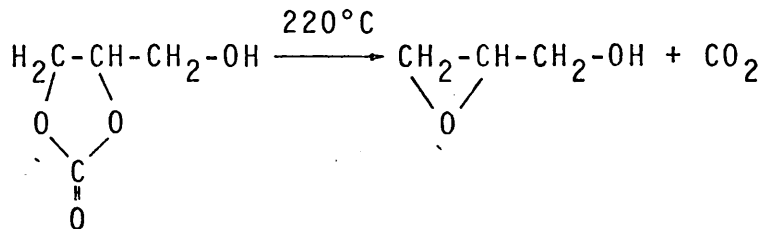
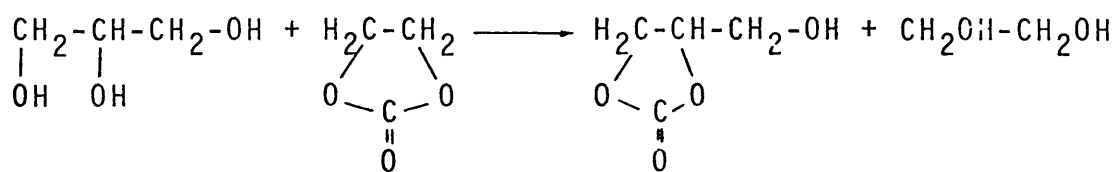
El glicidol puede ser obtenido por epoxidación de la acroleína con peróxido de hidrógeno alcalino y posterior hidrogenación del aldehído glicídico resultante.



Se utilizan como catalizadores para la reducción el KBH_4 y el LiAlH_4 (25, 26), los rendimientos son bajos (aproximadamente del 50%) por lo que el método no tiene ninguna importancia industrial.

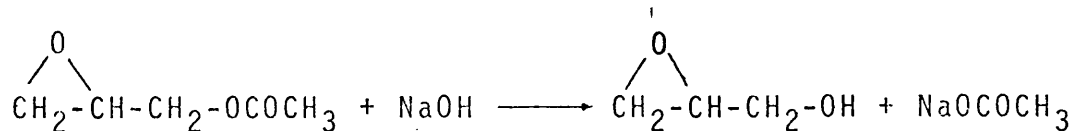
d) *A partir de la glicerina*

En algunas plantas productoras de fibras artificiales (27), se encontró que en las bandas de hilado de glicerina y carbonato de etileno, se producían pérdidas de producto. Una investigación más detallada de este fenómeno, indicó que se formaba carbonato de glicerina, el cual por acción del calor se descarboxila a glicidol. El rendimiento llega a ser del 60-70% (28)



e) A partir de ésteres de glicidilo

De Gegerfelt, sintetizó en 1875 el glicidol por reacción del acetato de glicidilo con NaOH en polvo, en éter anhidro (29).



El acetato de glicidilo fué obtenido por reacción de la epiclorhidrina y el acetato de potasio.

2.2.2. Propiedades químicas

El epóxido del alcohol alílico es de gran importancia industrial, puesto que a la alta reactividad del anillo epoxi, hay que añadir la actividad química del grupo hidroxilo que le acompaña. Como consecuencia de esto resulta ser una molécula de extraordinario valor como intermedio en múltiples síntesis

orgánicas.

Pasaremos a continuación a comentar brevemente las reacciones propias de dicha molécula, que serán por un lado las reacciones características del grupo epoxi y por otro - las del grupo hidroxilo, así como las reacciones de polimerización.

a) *Reacciones características del grupo epoxi*

La alta reactividad química del grupo epoxi es debida a su especial configuración, con ángulos de 60° entre los enlaces, por lo que estos son más débiles que en el caso de los éteres ordinarios. Por esta circunstancia los epóxidos pueden descomponerse tanto en medio ácido como básico, mientras que los éteres ordinarios solo se descomponen en presencia de ácidos.

Las reacciones características de los epóxidos han sido discutidas con suficiente detalle en anteriores trabajos de este Departamento, por lo que nos limitaremos a enumerar las más importantes:

- Reacciones en medio ácido, para dar lugar a productos tan interesantes como glicoles, hidroxieéteres, hidroxinitrilos.

- Reacciones en medio básico, con agentes nucleófilos muy activos, como los hidruros de litio y aluminio, fenóxidos y alcóxidos.

- Reacciones con los reactivos de Grignard.

- Reacciones de policondensación.

- Reacciones de polimerización.

b) Reacciones características del grupo hidroxí

Las más importantes son:

- Formación de halogenuros de alquilo.
- Reacciones de deshidratación, para dar lugar a olefinas o éteres.
- Reacciones con los metales.
- Formación de ésteres.
- Reacciones de deshidrogenación.
- Reacciones de oxidación.

2.2.3. Aplicaciones.

La elevada reactividad química del glicidol, puesta de manifiesto en los párrafos anteriores, da lugar a innumerables reacciones de interés industrial (30). En la figura 2.1 se presenta un esquema de los principales productos obtenidos a partir del glicidol, por rotura del anillo epoxi, mientras que en la figura 2.2 se presentan los productos más interesantes derivados del glicidol, manteniendo el anillo epoxi en su estructura.

Son también importantes las reacciones de polimerización del glicidol, ya sean para la formación del homopolímero (31) o para la obtención de gran variedad de copolímeros, especialmente con poliésteres y poliuretanos, con elevado grado de entrecruzamiento (32).

Por otra parte, su carácter nucleófilo hace del gli

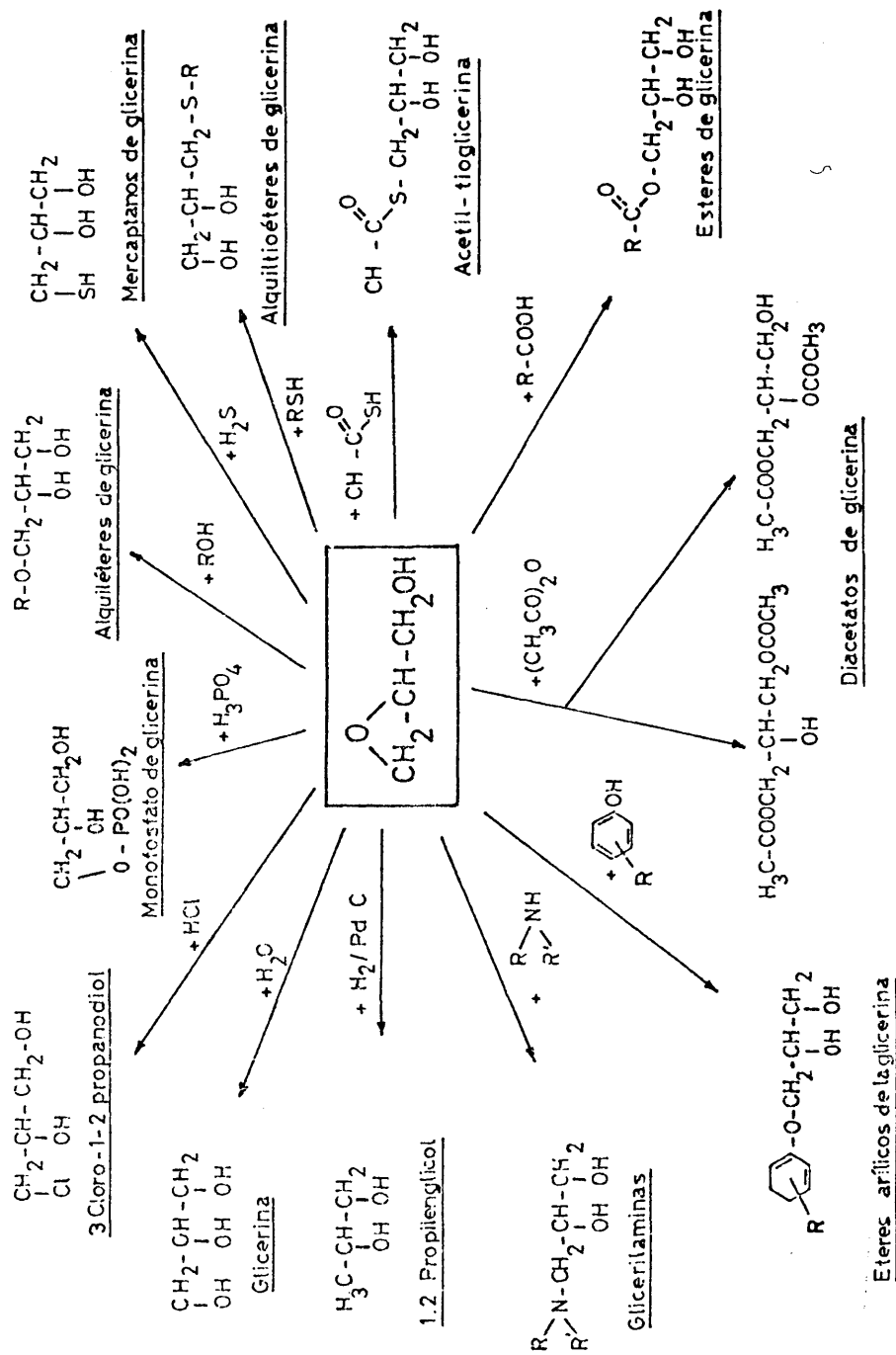


Figura 2.1

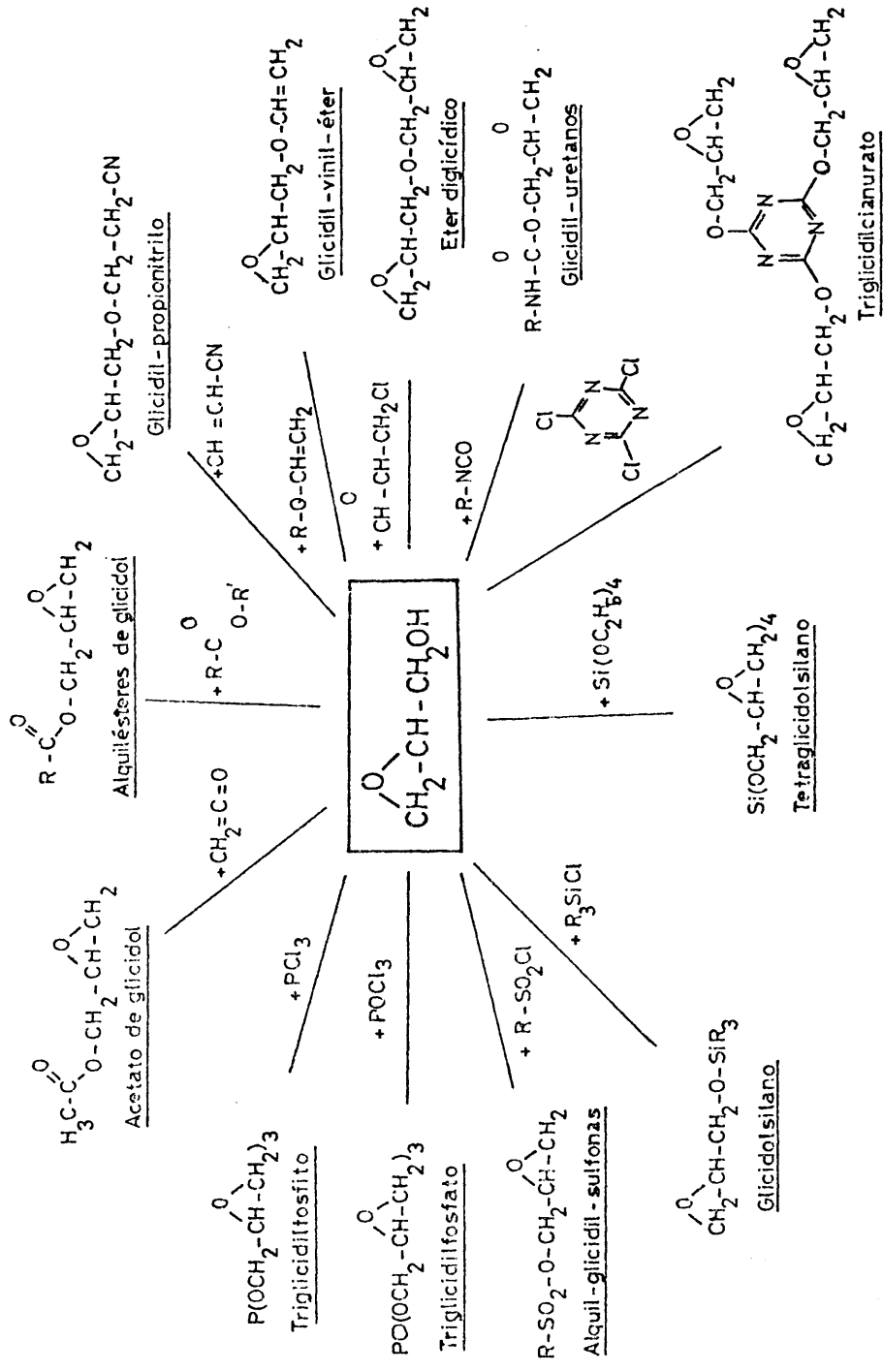


Figura 2.2

cidol un excelente agente estabilizador de plásticos y resinas sintéticas, a los que confiere una alta resistencia térmica y excelentes propiedades mecánicas.

Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, son innumerables las aplicaciones que encuentra el glicidol en el campo de las fibras sintéticas (33), resinas (34), detergentes (35), pinturas (36), adhesivos (37), fotografía (38), estabilizadores de compuestos clorados de bajo peso molecular (39), etc.

2.3 HIDROPEROXIDOS

Los hidroperóxidos constituyen un tipo de peróxidos cuya formula general es ROOH . Los peróxidos se caracterizan por la posesión del grupo $\text{O}_2^=$ y pueden considerarse derivados del agua oxigenada por sustitución de uno de sus dos átomos de hidrógeno por un radical orgánico.

2.3.1. Síntesis de los hidroperóxidos.

Se pueden obtener por los siguientes métodos:

a) *Autoxidación de hidrocarburos.*

Se entiende por autoxidación, la reacción espontánea entre el oxígeno puro (o atmosférico) y los compuestos orgánicos. Se desarrolla en condiciones suaves, pero la luz, el calor, la concentración de oxígeno y la presencia de catalizadores e inhibidores parecen afectar la reacción de distinto modo.

La autoxidación puede interpretarse como una cadena de reacciones en donde los productos intermedios son radicales

libres (40).

b) *Oxidación de compuestos órgano-metálicos*

Los compuestos órgano-metálicos se oxidan a hidroperóxidos. Walling y Buckler (41) prepararon con éxito hidroperóxidos por oxidación de compuestos de Grignard a -70°C , - en disoluciones etéreas. También se han utilizado los compuestos de alquil-cadmio, para obtener por oxidación hidroperóxidos. (42)

c) *Alquilación del agua oxigenada.*

Los grupos electronegativos como sulfonatos o haluros, polarizan el átomo de carbono adyacente para permitir el ataque por el peróxido de hidrógeno o el anión hidroperóxido. Así mediante haluros de alquilo, se han obtenido por perhidrólisis en medio alcalino, hidroperóxidos primarios y secundarios. La perhidrólisis es rápida si el halogeno está activado por un sistema alílico o aril-alílico.

2.3.2. Reacciones de los hidroperóxidos.

a) *Reacciones de epoxidación*

Los hidroperóxidos pueden reaccionar con los compuestos olefínicos en presencia de catalizadores selectivos para dar los correspondientes epóxidos, con rendimientos elevados.

La estructura del hidroperóxido y de la olefina, así como el tipo de catalizador y disolvente, contribuyen notablemente a la velocidad de reacción, así como sobre el rendimiento y selectividad alcanzados (43).

En los últimos años se han patentado diversos procedi

mientos para la epoxidación de compuestos insaturados de bajo peso molecular, utilizando como agentes epoxidantes los hidroperóxidos. (18, 44)

b) *Iniciadores de las reacciones de polimerización*

Los hidroperóxidos se descomponen dando radicales libres capaces de iniciar la polimerización de monómeros no saturados. El hidroperóxido de isopropil-benceno es un importante iniciador de la polimerización (41).

c) *Oxidación de cetonas a ésteres*

Los hidroperóxidos se utilizan como oxidantes en medio básico. En este caso, se rompe el enlace carbono-hidrógeno entre el carbono carbonílico y el carbono alifático, pero no entre el carbono carbonílico y el carbono aromático. Esta reacción es más selectiva que la de Baeyer - Villiger, pero los rendimientos son inferiores (45).

d) *Reacción con los reactivos de Grignard*

La reacción de los hidroperóxidos con los reactivos de Grignard (46), ofrece una nueva vía para la obtención de alcoholes, fenoles y éteres.

2.4. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

Dada la importancia de los epoxi-alcoholes en la Industria Química actual, puesta de manifiesto en las páginas anteriores, y habida cuenta de las nuevas aplicaciones que continuamente encuentran estos compuestos, se ha considerado de interés el estudio de la epoxidación del alcohol alílico mediante hidroperóxido de isopropil-benceno.

Las ventajas que sobre otros agentes de epoxidación presenta el citado hidroperóxido son las siguientes:

- Su procedimiento de obtención, a partir del hidrocarburo por autooxidación con oxígeno o con aire es sencillo, económico y sin riesgos.

- Como subproducto de la epoxidación se obtiene el alcohol derivado de la reducción del hidroperóxido, el cual es de gran importancia industrial, por si mismo o por sus productos derivados. En nuestro caso el alcohol correspondiente al hidroperóxido de isopropil-benceno empleado, puede conducir a los siguientes productos:

a) Por deshidratación, forma α -metil-estireno.

b) Por hidrogenación puede regenerar el hidrocarburo de partida.

En estos puntos reside la gran importancia que actualmente tienen los procesos de epoxidación mediante hidroperóxidos, procesos que pueden calificarse como "dobles", puesto que el subproducto obtenido puede ser tan interesante como el producto principal, con el consiguiente abaratamiento de los costes de producción del mismo.

Puestos de manifiesto en anteriores trabajos de nuestro laboratorio (47, 48), los factores que influyen en la epoxidación de olefinas en fase líquida son:

- Naturaleza de la olefina.
- Naturaleza del hidroperóxido.
- Presencia de catalizadores.
- Presencia de estabilizadores.

- Temperatura.
- Volumen de reacción.
- Velocidad de agitación.

Se proyectó en primer lugar una serie de experimentos previos a fin de encontrar el catalizador más adecuado - para este proceso.

Una vez fijado este, se planteó un programa de experimentos para el estudio de la influencia de las tres variables más importantes: Estas fueron:

- Temperatura.
- Concentración de catalizador.
- Concentración de olefina.

A tal fin, se planteó un programa de optimización de la reacción con el fin de alcanzar los valores óptimos para las tres variables indicadas. Posteriormente se intentaba llegar al establecimiento del mecanismo de reacción y a ser posible a la ecuación de velocidad, es decir a la máxima información, con miras al diseño de los posibles reactores para el desarrollo del proceso a escala industrial.

El programa planteado y desarrollado fué el siguiente:

Epoxidación del alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno.

1) Aplicación del Método "Box-Wilson" de optimización, utilizando los datos obtenidos en la experimentación previa para la determinación del punto de partida.

2) Estudio cinético del proceso.

- Influencia de la temperatura:

Grupos de 3 experimentos variando la temperatura, -
manteniendo constantes las restantes variables.

- Influencia de la concentración de catalizador:

Grupos de 3 experimentos variando la concentración
de catalizador, manteniendo constantes las restantes varia-
bles.

- Influencia de la concentración de olefina:

Grupos de 3 experimentos variando la concentración
de olefina, manteniendo constantes las restantes variables.

Exploración de la epoxidación del alcohol alílico con oxígeno molecular.

Se realizaron experimentos utilizando isopropil-ben-
ceno como disolvente. Como catalizadores se emplearon los ace-
til-acetonatos de molibdeno y vanadio respectivamente.

3. APARATO

Los experimentos realizados se han llevado a cabo en los siguientes reactores:

Reactor R-1.- Empleado para la oxidación del isopropil-benceno en fase líquida, a fin de obtener el correspondiente hidroperóxido.

Reactores R-2 y R-3.- Empleados para la epoxidación del alcohol alílico en fase líquida, con hidroperóxido de isopropil-benceno y oxígeno molecular respectivamente, con el objeto de obtener el correspondiente epóxido.

A continuación pasaremos a describir cada uno de ellos.

3.1. REACTOR R-1

Se esquematiza en la figura 3.1 y consta de cinco partes según sus funciones:

- Sistema de reacción.
- Sistema de calefacción.
- Sistema de refrigeración.

- Sistema de flujo de oxígeno.
- Sistema de agitación.

3.1.1. Sistema de reacción

Constituido por un recipiente de vidrio, de fondo redondo, de dos litros de capacidad, con cabeza de cierre esmerilada, de la que emergen cinco bocas también esmeriladas, con las características y funciones que a continuación se detallan.

- Boca n°1.- B-14/23, para la entrada de oxígeno - mediante burbujeador.

- Boca n°2.- B-14/23, para la colocación de un termómetro de vástago largo.

- Boca n°3.- B-14/23, para la colocación de un cierre hermético de goma de silicona a través del cual se efectúa la toma de muestra, mediante una jeringa provista de - aguja de 20 cm. de longitud.

- Boca n°4.- B-29/32, para la colocación de un refrigerante de reflujo.

- Boca n°5.- B-29/32, para el sistema de agitación.

3.1.2. Sistema de calefacción

Consiste en un baño termostático, constituido por un recipiente paralelepípedo de acero, con doble pared, en cuyo hueco se intercalan virutas de corcho como aislante térmico, lleno de aceite de silicona (Rhodorsil 47V/100), como líquido de calefacción. La temperatura se estabiliza y mantiene

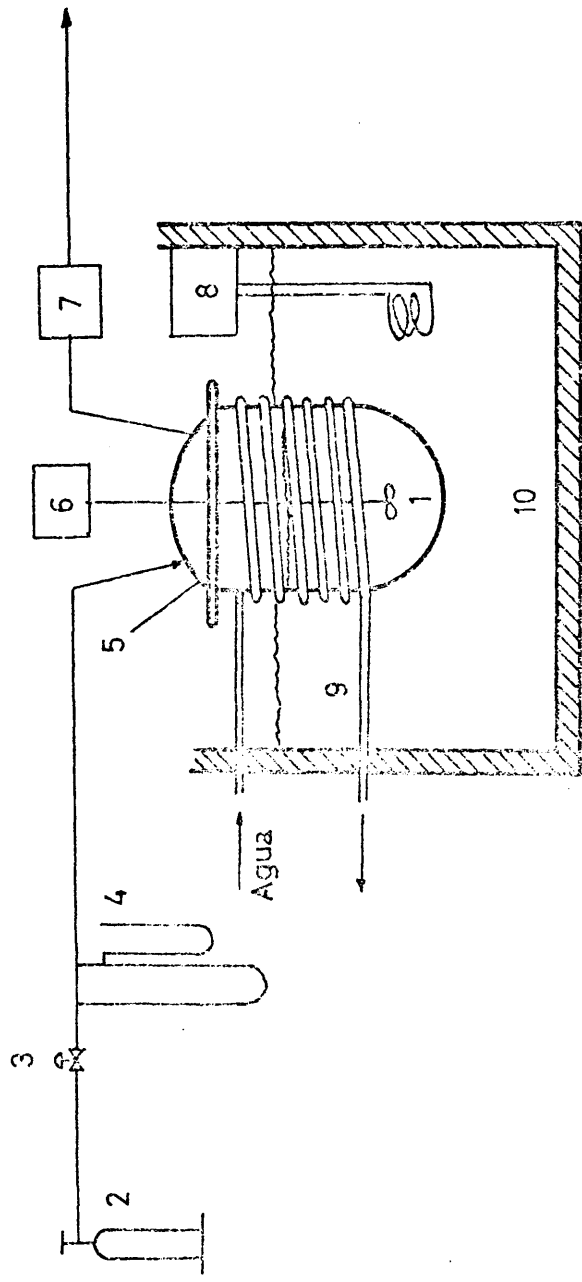


Figura 3.1

- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| 1. Sistema de reacción | 6. Motor de agitación |
| 2. Botella de oxígeno | 7. Refrigerante de reflujo |
| 3. Válvula reguladora | 8. Resistencia con termostato |
| 4. Medidor de caudal | 9. Serpentin de refrigeración |
| 5. Termómetro | 10. Baño termostático |

ne por medio de un termostato tipo "Multotherm", que lleva incorporadas tres resistencias eléctricas para la calefacción, un termómetro de contacto eléctrico y un relais electrónico - que controla la temperatura del baño. Asimismo dispone de una bomba rotatoria que produce la turbulencia necesaria para una calefacción uniforme.

3.1.3. Sistema de refrigeración.

Consiste en un refrigerante de reflujo, a través - del cual se bombea agua procedente de un depósito que contiene una mezcla de agua y hielo, con el fin de condensar los posibles vapores de alcohol que se pudieran formar, debido a - las temperaturas a que se llevan a cabo las reacciones. Asimismo se dispone de un serpentín de cobre arrollado al sistema de reacción, por el que se hace circular una corriente de agua - fría cuando la temperatura del medio se eleva por encima de - los valores previstos.

3.1.4. Sistema de flujo de oxígeno.

Está constituido por una botella de oxígeno, provista de un manorreductor que proporciona el caudal necesario de dicho gas para efectuar la oxidación.

La medida del caudal se consigue mediante un medidor del tipo diafragma, que provoca una pérdida de presión en la corriente gaseosa, que se mide mediante un manómetro diferencial de agua, con tomas de presión a ambos lados del apartato medidor. Este manómetro está conectado con otro de mercurio, con una rama abierta a la atmósfera, cuyo objetivo es la determinación del valor absoluto de la presión post-diafragma del - gas que circula por la conducción. Asimismo lleva incorporado un termómetro para la medida de la temperatura post-diafragma.

La regulación de los caudales de oxígeno se consigue mediante una válvula de aguja, de paso muy fino, obtenido por accionamiento micrométrico del avance de la aguja.

3.1.5. Sistema de agitación.

Constituido por un motor monofásico de 220 V., 50 Hz. y 25 w., que acciona un agitador de paletas, de vidrio, para producir la mezcla perfecta del líquido contenido en el sistema de reacción.

3.2. REACTORES R-2 Y R-3

El reactor R-2 es análogo al R-1 anteriormente descrito, diferenciándose del mismo en que carece de sistema de flujo de oxígeno y en la capacidad del sistema de reacción - que en este caso es de 700 ml. En la boca n°1 del sistema de reacción, se sustituye la entrada de oxígeno por un tabique deflector de vidrio, para mejorar la mezcla del sistema de - reacción.

El reactor R-3 es análogo al R-1 diferenciándose - únicamente de él en la capacidad del sistema de reacción que es de 700 ml.

3.3. EQUIPO AUXILIAR DE ANALISIS

Consta de los aparatos necesarios para realizar los análisis de epóxido, hidroperóxido y naftenato sódico. Dichos aparatos, y los correspondientes métodos de análisis, se describen en el apéndice, apartado 9.1.

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4.1. PRODUCTOS USADOS

Se utilizaron los siguientes productos:

4.1.1. Productos comerciales.

1) 3-ol-propeno-1 (Alcohol alílico).

Puriss., de riqueza mayor del 99%. Intervalo de ebullición 95-97°C.

2) Isopropil-benceno (Cumeno).

Purum, de riqueza mayor o igual al 99%. Intervalo de ebullición 150-151°C.

3) Acetil-acetonato de molibdeno (bis, pentano-dionato (2, 4)-molibdeno (VI) óxido) : $C_{10}H_{14}MoO_6$. Para síntesis.

4) Acetil-acetonato de vanadio (bis, pentano-dionato (2, 4)-vanadio (IV) óxido) : $C_{10}H_{14}VO_5$. Para síntesis.

5) Oxígeno.

Invasado en botella de acero a 150 atm. de presión inicial. Riqueza mayor o igual al 99%.

4.1.2. Productos sintetizados en nuestros laboratorios.

1) Naftenato sódico.

Sobre el hidróxido sódico, previamente vertido en el matraz de reacción y a temperatura comprendida entre 90 y 100°C, se vierte gota a gota el ácido nafténico hasta conseguir un pH aproximado de 10. El producto enfriado se deja decantar y el naftenato sódico se separa, eliminándose el agua adherida al mismo, mediante cloruro de calcio anhidro o en estufa a 105°C.

2) Isopropil-benceno oxidado.

El hidroperóxido de isopropil-benceno utilizado en los experimentos de epoxidación se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.2.1. de este capítulo. La concentración máxima de hidroperóxido alcanzada fué de un 45%.

En todos los experimentos se utilizó el hidroperóxido de isopropil-benceno sin aislarlo previamente, es decir, diluido en el mismo medio de reacción, - constituido esencialmente por isopropil-benceno sin oxidar y algunos subproductos de oxidación en pequeña concentración (40).

4.2. PROCEDIMIENTO OPERATIVO.

4.2.1. Oxidación del isopropil-benceno en fase líquida.

El hidrocarburo a oxidar se vierte en el reactor situado en el baño termostático a la temperatura de 100°C. El oxígeno se hace burbujear en el medio de reacción, mezclado mediante agitador de paletas, a caudal constante, perfectamente graduable mediante una válvula de aguja de regulación precisa. Para evitar las pérdidas de calor, el sistema está perfectamente calorifugado con aislante de amianto, además de la cámara interior de aire, por doble pared.

El sistema se mantuvo en reacción hasta alcanzar la concentración de hidroperóxido requerida para la epoxidación.

4.2.2. Epoxidación del alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno.

Determinadas previamente las cantidades del alcohol alílico, hidroperóxido (expresado como hidrocarburo oxidado), naftenato sódico y catalizador a reaccionar, se mezclan perfectamente y se vierten en el reactor situado en el baño termostático a la temperatura deseada. Para evitar las pérdidas de calor, el sistema termostático está perfectamente calorifugado.

A intervalos de tiempo fijos, mediante una jeringa graduada, se sacan las muestras, de volumen no superior a los 4 centímetros cúbicos, las cuales se enfrían inmediatamente con una mezcla de hielo y agua para evitar la posible continuación de la reacción.

En cada muestra extraída del medio de reacción se analizaron cuantitativamente el hidroperóxido sin reaccionar y

el epóxido formado por los procedimientos que se detallan en el apéndice, apartado 9.2.

4.2.3. Epoxidación del alcohol alílico con oxígeno molecular.

Determinadas previamente las cantidades de alcohol alílico, isopropil-benceno y catalizador, necesarias para llevar a cabo la reacción, se mezclan perfectamente y se vierten en el reactor situado en el baño termostático a la temperatura deseada. El oxígeno se hace burbujear en el medio de reacción, mezclado mediante un agitador de paletas, a caudal constante, perfectamente graduable mediante una válvula de aguja de regulación precisa.

A intervalos de tiempo fijos y mediante una jeringa graduada, se sacan las muestras, de volumen no superior a los cuatro centímetros cúbicos, las cuales se enfrían inmediatamente con una mezcla de hielo y agua, para evitar la posible continuación de la reacción.

En cada muestra extraída del medio de reacción se analizaron cuantitativamente el hidroperóxido y epóxido formados por los procedimientos descritos en el apéndice, apartado 9.2.

5. RESULTADOS

Se han estudiado las reacciones de epoxidación en fase líquida del alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno, utilizando como catalizadores acetil-acetonato de molibdeno y acetil-acetonato de vanadio.

En primer lugar se llevó a cabo una experimentación previa a fin de determinar cual de los dos catalizadores era el más idóneo para esta reacción de epoxidación.

Con el catalizador elegido, se aplicó el método de optimización de Box-Wilson a dicha reacción, estudiándose la influencia de las siguientes variables:

- Temperatura.
- Concentración de catalizador.
- Concentración de alcohol alílico.

Las variables que se mantuvieron constantes fueron:

- Concentración de nftenato sódico : $2 \cdot 10^{-3}$ M.
- Volumen de reacción : 500 ml.
- Velocidad de agitación : 2.000 r.p.m.

- Concentración inicial de hidroperóxido : 1 M.

De esta forma se llegó a la determinación de unos intervalos en los valores de las variables estudiadas que hacían máximo el rendimiento del proceso, para un tiempo de reacción determinado.

Posteriormente se realizó un estudio cinético de la epoxidación del alcohol alílico, estudiándose la influencia individual de cada una de las variables sobre los parámetros de la ecuación cinética.

Asimismo se llevaron a cabo experimentos de oxidación con oxígeno molecular, utilizándose los mismos catalizadores.

5.1. EPOXIDACION DE ALCOHOL ALILICO CON HIDROPEROXIDO DE ISOPROPIL-BENCENO

5.1.1. Experimentación previa para la elección del catalizador.

Se llevaron a cabo cuatro experimentos a distintas temperaturas, concentraciones de catalizador y concentraciones de alcohol, utilizando acetil-acetonato de molibdeno y otros cuatro en las mismas condiciones, utilizando acetil-acetonato de vanadio.

En estos experimentos se mantuvieron constantes la concentración inicial de hidroperóxido (1 M.) y la concentración de naftenato sódico ($2 \cdot 10^{-3}$ M.), utilizado como estabilizador del hidroperóxido.

Los resultados de estos experimentos se presentan en

las tablas 5.1 a 5.8.

5.1.2. Aplicación del método Box-Wilson de optimación.

Con el catalizador más idóneo, se procedió a la optimación de las variables del proceso para lo que se siguieron los pasos que se describen en el apartado 9.3.2. del apéndice.

a) *Diseño experimental alrededor del punto inicial.*

i) Punto base del diseño 2^3 factorial.

Las coordenadas correspondientes al punto base elegido fueron:

- Temperatura : $\bar{\tau}_1 = 90^\circ\text{C}$

- Concentración de alcohol : $\bar{\tau}_2 = 1 \text{ M.}$

- Concentración de catalizador : $\bar{\tau}_3 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$

Los factores de escala elegidos fueron:

$$S_1 = 10^\circ\text{C}$$

$$S_2 = 0,5 \text{ M.}$$

$$S_3 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

ii) Matriz de diseño.

Se ha especificado en el apartado 9.3.2. del apéndice.

iii) Matriz de las variables independientes.

La matriz de las variables independientes se representa en la tabla 5.9, en la que se presentan los experimentos a realizar y los valores que toman dichas variables para cada uno de ellos.

Los resultados experimentales obtenidos se resumen en las tablas 5.10 a 5.21.

b) *Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.*

Los resultados obtenidos para estos experimentos, se resumen en las tablas 5.22 y 5.23.

c) *Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima.*

i) Punto base del diseño 2^3 factorial.

El punto base elegido para el segundo diseño fué:

- Temperatura : $\bar{\xi}_1 = 103,2^\circ\text{C}$

- Concentración de alcohol : $\bar{\xi}_2 = 0,7105 \text{ M.}$

- Concentración de catalizador : $\bar{\xi}_3 = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$

Los factores de escala utilizados fueron:

$$S_1 = 5^\circ\text{C}$$

$$S_2 = 0,3 \text{ M.}$$

$$S_3 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

iii) Matriz de diseño.

Es la misma que se ha descrito en el apartado a)

iii) Matriz de las variables independientes.

La matriz de las variables independientes se representa en la tabla 5.24, en la que se presenta la planificación de los experimentos a realizar y los valores que toman dichas variables para cada uno de ellos.

Las tablas 5.22 y 5.25 a 5.35 resumen los resultados experimentales obtenidos.

5.1.3. Estudio cinético: Influencia de las distintas variables.

Una vez conocidas las condiciones de reacción en las cuales el rendimiento obtenido es máximo, se realizó otra serie de experimentos a fin de determinar la ecuación cinética que rige el proceso. Dado que en la subregión aceptada como óptima la reacción transcurría en forma muy rápida, lo que perjudicaría la consistencia de los resultados obtenidos, se optó por realizar el estudio cinético en una región cercana a la óptima, aunque no coincidente con la misma.

Mediante esta experimentación se estudió la influencia que sobre los parámetros de la ecuación cinética, ejercen las variables consideradas en el método Box-Wilson, es decir; temperatura, concentración de catalizador y concentración de alcohol alílico, manteniéndose constantes durante la misma las siguientes variables:

- Concentración inicial de hidroperóxido : 1 M.
- Concentración de naftenato sódico : $2 \cdot 10^{-3}$ M.

- Volumen de reacción : 500 ml.
- Velocidad de agitación : 2.000 r.p.m.

a) *Influencia de la temperatura.*

Se llevaron a cabo tres experimentos a 80, 90 y 100°C respectivamente, manteniéndose constantes las restantes variables, cuyos valores fueron:

- Concentración inicial de alcohol : 1,5 M.
- Concentración de catalizador : $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 5.19, 5.36 y 5.15.

b) *Influencia de la concentración de catalizador.*

Se realizaron tres experimentos con concentraciones molares de catalizador: $1 \cdot 10^{-3}$; $1,5 \cdot 10^{-3}$ y $2,5 \cdot 10^{-3}$, manteniéndose constantes las restantes variables, cuyos valores fueron:

- Temperatura : 90°C
- Concentración de alcohol : 1,5 M.

Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 5.36, 5.37 y 5.38.

c) *Influencia de la concentración de alcohol.*

Se llevaron a cabo tres experimentos con concentraciones iniciales de alcohol: 0,5; 0,9 y 1,5 M., manteniéndose

constantes las restantes variables, cuyos valores fueron:

- Temperatura ; 80°C

- Concentración de catalizador : $1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Los resultados experimentales obtenidos se resumen en las tablas 5.39, 5.40 y 5.41.

5.2 EPOXIDACION DEL ALCOHOL ALILICO CON OXIGENO MOLECULAR.

Se realizaron experimentos a distintas temperaturas y concentraciones de catalizador de vanadio y molibdeno respectivamente. Los rendimientos en epóxido que se alcanzaron fueron inferiores al 5% al cabo de 30 horas de reacción.

TABLA 5.1

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de molibdeno.

Temperatura : 70°C

Concentración de alcohol : 1,5 M.

Concentración de catalizador : $1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,030	0,00
1	5	0,015	1,020	1,45
2	15	0,019	0,970	1,84
3	25	0,032	0,960	3,68
4	40	0,048	0,950	4,66
5	50	0,055	0,938	5,33
6	60	0,067	0,917	6,50
7	90	0,079	0,910	7,67
8	120	0,090	0,905	8,73
9	180	0,101	0,867	9,80
10	240	0,112	0,852	10,87
11	300	0,117	0,853	11,35
12	360	0,118	0,847	11,45
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 64,48%

TABLA 5.2

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizador acetil-acetonato de molibdeno.

Temperatura : 80°C

Concentración de alcohol : 2 M.

Concentración de catalizador : $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,000	0,00
1	10	0,107	0,907	10,70
2	20	0,194	0,807	19,40
3	35	0,200	0,753	20,00
4	45	0,220	0,743	22,00
5	60	0,241	0,718	24,10
6	90	0,258	0,688	25,80
7	120	0,273	0,683	27,30
8	180	0,262	0,640	26,20
9	240	0,260	0,623	26,00
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 68,96%

TABLA 5.3

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetyl-acetonato de molibdeno.

Temperatura : 90°C

Concentración de alcohol : 1,5 M.

Concentración de catalizador : $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,045	0,00
1	15	0,197	0,802	18,85
2	30	0,298	0,683	28,51
3	45	0,346	0,623	33,11
4	60	0,375	0,572	35,88
5	90	0,398	0,526	38,08
6	120	0,444	0,471	42,48
7	180	0,435	0,430	41,62
8	240	0,440	0,416	42,10
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 69,95%

TABLA 5.4

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de molibdeno.

Temperatura : 100°C

Concentración de alcohol : 1 M.

Concentración de catalizador : $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,032	0,00
1	15	0,223	0,721	21,35
2	30	0,315	0,650	30,60
3	60	0,350	0,603	34,00
4	90	0,371	0,560	35,92
5	120	0,382	0,532	36,91
6	180	0,390	0,485	37,86
7	240	0,394	0,445	37,87
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 67,12%

TABLA 5.5

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Temperatura : 70°C

Concentración de alcohol : 1,5 M.

Concentración de catalizador : $1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,021	0,00
1	10	0,048	0,971	4,73
2	20	0,065	0,954	6,38
3	30	0,111	0,906	10,91
4	45	0,181	0,827	17,70
5	60	0,246	0,782	24,12
6	90	0,362	0,640	35,49
7	120	0,481	0,530	47,15
8	180	0,624	0,412	61,14
9	240	0,729	0,303	71,47
10	300	0,803	0,208	78,72
11	360	0,841	0,165	82,45
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 98,24%

TABLA 5.6

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Temperatura : 80°C

Concentración de alcohol : 2 M.

Concentración de catalizador : $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	0,982	0,00
1	10	0,081	0,890	8,24
2	20	0,143	0,818	14,56
3	30	0,262	0,701	26,68
4	45	0,375	0,620	38,18
5	60	0,487	0,490	49,60
6	90	0,662	0,306	67,41
7	120	0,752	0,186	76,58
8	180	0,886	0,054	90,21
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 95,47%

TABLA 5.7

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Temperatura : 90°C

Concentración de alcohol : 1,5 M.

Concentración de catalizador : $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	0,951	0,00
1	10	0,221	0,778	23,24
2	20	0,435	0,557	45,74
3	30	0,570	0,421	59,93
4	45	0,674	0,305	70,87
5	60	0,766	0,220	80,55
6	90	0,836	0,150	87,90
7	120	0,864	0,103	90,85
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 100%

TABLA 5.8

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Temperatura : 100°C

Concentración de alcohol : 1 M.

Concentración de catalizador : $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,020	0,00
1	10	0,160	0,854	15,68
2	20	0,341	0,652	33,43
3	30	0,465	0,545	45,58
4	45	0,615	0,400	60,29
5	60	0,708	0,315	69,41
6	90	0,786	0,218	77,05
7	120	0,835	0,173	81,80
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 98,58%

TABLA 5.9

Experimento	Variables independientes		
	Temperatura	Concentración de alcohol	Concentración de catalizador
1	90	1,0	0,0015
2	90	1,0	0,0015
3	90	1,0	0,0015
4	90	1,0	0,0015
5	100	1,5	0,0020
6	100	1,5	0,0010
7	100	0,5	0,0020
8	100	0,5	0,0010
9	80	1,5	0,0020
10	80	1,5	0,0010
11	80	0,5	0,0020
12	80	0,5	0,0010
	°C	mol/l.	mol/l.

TABLA 5.10

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (0; 0; 0)

Temperatura : 90°C

Concentración de alcohol : 1 M.

Concentración de catalizador : $1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,022	0,00
1	15	0,300	0,660	30,00
2	30	0,415	0,574	41,50
3	45	0,540	0,456	54,00
4	60	0,608	0,387	60,80
5	90	0,662	0,332	66,20
6	120	0,718	0,289	71,80
7	180	0,771	0,237	77,10
8	240	0,820	0,182	82,00
9	300	0,851	0,157	85,10
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 100%

TALBA 5.11

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (0; 0; 0)

Temperatura : 90°C

Concentración de alcohol : 1 M.

Concentración de catalizador : $1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,020	0,00
1	15	0,292	0,693	29,20
2	30	0,421	0,558	42,10
3	45	0,515	0,462	51,50
4	60	0,600	0,393	60,00
5	90	0,652	0,306	65,20
6	120	0,723	0,242	72,30
7	180	0,790	0,195	79,00
8	240	0,811	0,142	81,10
9	300	0,835	0,110	83,50
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 91,75%

TABLA 5.12

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (0; 0; 0)

Temperatura : 90°C

Concentración de alcohol : 1 M.

Concentración de catalizador : $1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,010	0,00
1	15	0,225	0,696	22,50
2	30	0,387	0,531	18,70
3	45	0,493	0,430	49,30
4	60	0,537	0,387	53,70
5	90	0,612	0,302	61,20
6	120	0,681	0,241	68,10
7	180	0,740	0,174	74,00
8	240	0,763	0,139	76,30
9	300	0,789	0,109	78,90
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 87,56%

TABLA 5.13

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (0; 0; 0)

Temperatura : 90°C

Concentración de alcohol : 1 M.

Concentración de catalizador : $1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,015	0,00
1	15	0,401	0,605	40,10
2	30	0,489	0,495	48,90
3	45	0,553	0,408	55,30
4	60	0,603	0,355	60,30
5	90	0,682	0,302	68,20
6	120	0,730	0,205	73,00
7	180	0,759	0,167	75,90
8	240	0,778	0,130	77,80
9	300	0,810	0,105	81,00
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 89,01%

TABLA 5.14

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (1; 1; 1)

Temperatura ; 100°C

Concentración de alcohol : 1,5 M.

Concentración de catalizador : $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,010	0,00
1	15	0,650	0,381	64,35
2	30	0,766	0,223	75,84
3	45	0,841	0,159	83,26
4	60	0,912	0,109	90,29
5	90	0,916	0,062	90,69
6	120	0,940	0,034	93,00
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 96,31%

TABLA 5.15

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (1; 1; -1)

Temperatura : 100°C

Concentración de alcohol : 1,5 M.

Concentración de catalizador : $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,045	0,00
1	5	0,079	0,960	7,56
2	10	0,139	0,895	13,30
3	15	0,210	0,819	21,10
4	20	0,314	0,707	30,05
5	25	0,369	0,648	35,31
6	30	0,448	0,563	42,87
7	45	0,594	0,406	56,84
8	60	0,686	0,314	65,07
9	75	0,764	0,223	73,11
10	90	0,803	0,183	76,84
11	120	0,852	0,130	81,53
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 93,10%

TABLA 5.16

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (1; -1; 1)

Temperatura : 100°C

Concentración de alcohol : 0,5 M.

Concentración de catalizador : $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,012	0,00
1	15	0,412	0,582	82,40
2	30	0,468	0,504	93,60
3	45	0,483	0,467	96,60
4	60	0,493	0,423	98,50
5	90	0,481	0,387	96,20
6	120	0,485	0,314	96,40
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 69,48%

TABLA 5.17

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (1; -1; -1)

Temperatura : 100°C

Concentración de alcohol : 0,5 M.

Concentración de catalizador : $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,040	0,00
1	15	0,275	0,763	55,00
2	30	0,386	0,646	77,20
3	45	0,425	0,572	85,00
4	60	0,463	0,462	92,70
5	90	0,465	0,472	93,00
6	120	0,464	0,425	92,80
7	180	0,487	0,393	97,40
	min	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 75,27%

TABLA 5.18

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (-1; 1; 1)

Temperatura : 80°C

Concentración de alcohol : 1,5 M.

Concentración de catalizador : $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,022	0,00
1	15	0,236	0,771	23,13
2	30	0,402	0,602	39,41
3	45	0,530	0,510	51,96
4	60	0,613	0,384	60,09
5	90	0,743	0,321	72,84
6	120	0,750	0,235	73,53
7	180	0,904	0,156	88,62
8	240	0,931	0,112	91,27
9	300	0,972	0,054	95,29
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 100%

TABLA 5.19

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (-1; 1; -1)

Temperatura : 80°C

Concentración de alcohol : 1,5 M.

Concentración de catalizador : $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,000	0,00
1	20	0,111	0,920	11,10
2	30	0,145	0,881	14,50
3	45	0,231	0,783	23,10
4	60	0,300	0,712	30,00
5	90	0,429	0,595	42,90
6	120	0,512	0,482	51,20
7	180	0,689	0,341	68,90
8	240	0,772	0,273	77,20
9	300	0,815	0,190	81,50
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 100%

TABLA 5.20

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (-1; -1; 1)

Temperatura : 80°C

Concentración de alcohol : 0,5 M.

Concentración de catalizador : $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,038	0,00
1	15	0,227	0,780	45,40
2	30	0,317	0,677	63,40
3	45	0,375	0,632	75,00
4	60	0,397	0,581	79,40
5	90	0,441	0,556	88,20
6	120	0,454	0,517	90,80
7	180	0,468	0,482	93,60
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media: 84,17%

TABLA 5.21

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-
benceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (-1; -1; -1)

Temperatura : 80 °C

Concentración de alcohol : 0,5 M.

Concentración de catalizador : $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,020	0,00
1	15	0,064	0,951	12,30
2	30	0,096	0,872	17,60
3	45	0,138	0,830	27,60
4	60	0,187	0,803	37,40
5	90	0,271	0,719	54,20
6	120	0,320	0,690	64,00
7	180	0,411	0,586	82,20
8	240	0,421	0,538	84,20
9	300	0,429	0,501	85,80
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 82,65%

TABLA 5.22

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (1,32; -0,579; 0,959)

Temperatura : 103,2°C

Concentración de alcohol : 0,7105 M.

Concentración de catalizador : $1,98 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,052	0,00
1	5	0,296	0,742	41,66
2	15	0,460	0,572	64,74
3	30	0,586	0,461	79,94
4	45	0,638	0,398	89,79
5	60	0,688	0,341	96,83
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 96,76%

TABLA 5.23

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (1,98; -0,869; 1,438)

Temperatura : 109,8°C

Concentración de alcohol : 0,5655 M.

Concentración de catalizador : $2,22 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	0,940	0,00
1	5	0,343	0,590	60,65
2	15	0,427	0,415	75,51
3	30	0,489	0,345	86,47
4	45	0,491	0,302	86,82
5	60	0,507	0,251	89,65
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 73,58%

TABLA 5.24

Experimento	Variables independientes		
	Temperatura	Concentración de alcohol	Concentración de catalizador
1	103,2	0,7105	0,00198
2	103,2	0,7105	0,00198
3	103,2	0,7105	0,00198
4	103,2	0,7105	0,00198
5	108,2	1,1105	0,00248
6	108,2	1,1105	0,00148
7	108,2	0,3105	0,00248
8	108,2	0,3105	0,00148
9	98,2	1,1105	0,00248
10	98,2	1,1105	0,00148
11	98,2	0,3105	0,00248
12	98,2	0,3105	0,00148
	°C	mol/l.	mol/l.

TABLA 5.25

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (0; 0; 0)

Temperatura : 103,2°C

Concentración de alcohol : 0,7105 M.

Concentración de catalizador : $1,98 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,130	0,00
1	15	0,574	0,609	80,78
2	30	0,645	0,489	90,78
3	45	0,687	0,440	96,69
4	60	0,696	0,400	97,95
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 95,34%

TABLA 5.26

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (0; 0; 0)

Temperatura : 103,2°C

Concentración de alcohol : 0,7105 M.

Concentración de catalizador : $1,98 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,120	0,00
1	15	0,554	0,605	79,38
2	30	0,653	0,486	91,90
3	45	0,688	0,428	96,83
4	60	0,704	0,391	98,10
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 95,27%

TABLA 5.27

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (0; 0; 0)

Temperatura : 103,2°C

Concentración de alcohol : 0,7105 M.

Concentración de catalizador : $1,98 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,030	0,00
1	15	0,443	0,623	65,16
2	30	0,563	0,498	78,95
3	45	0,612	0,452	86,13
4	60	0,611	0,398	90,22
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad molle 98,98

TABLA 5.28

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetyl-acetonato de vanadio.

Punto (1; 1; 1)

Temperatura : 108,2°C

Concentración de alcohol : 1,1105 M.

Concentración de catalizador : $2,48 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,060	0,00
1	15	0,728	0,372	68,67
2	30	0,859	0,253	81,98
3	45	0,930	0,181	87,73
4	60	0,933	0,128	88,01
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 100%

TABLA 5.29

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (1; 1; -1)

Temperatura : 108,2°C

Concentración de alcohol : 1,1105 M.

Concentración de catalizador : $1,48 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	0,998	0,00
1	15	0,599	0,456	60,02
2	30	0,733	0,312	73,44
3	45	0,861	0,230	86,26
4	60	0,964	0,182	96,53
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 100%

TABLA 5.30

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (1; -1; 1)

Temperatura : 108,2°C

Concentración de alcohol : 0,3105 M.

Concentración de catalizador : $2,48 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,015	0,00
1	15	0,285	0,696	91,78
2	30	0,289	0,674	93,10
3	45	0,293	0,651	94,36
4	60	0,291	0,614	93,72
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 80,49%

TABLA 5.31

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (1; -1; -1)

Temperatura : 108,2°C

Concentración de alcohol : 0,3105 M.

Concentración de catalizador : $1,48 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	0,980	0,00
1	15	0,273	0,706	88,01
2	30	0,281	0,661	90,66
3	45	0,296	0,643	95,33
4	60	0,308	0,618	99,19
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 85,08%

TABLA 5.32

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (-1; 1; 1)

Temperatura : 98,2°C

Concentración de alcohol : 1,1105 M.

Concentración de catalizador : $2,48 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	0,984	0,00
1	15	0,633	0,401	64,33
2	30	0,781	0,271	79,36
3	45	0,850	0,173	86,38
4	60	0,908	0,112	92,34
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 100%

TABLA 5.33

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (-1; 1; -1)

Temperatura ; 98,2°C

Concentración de alcohol : 1,1105 M.

Concentración de catalizador : $1,48 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,010	0,00
1	15	0,265	0,732	26,23
2	30	0,563	0,432	55,74
3	45	0,745	0,240	73,76
4	60	0,863	0,128	85,44
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 97,84%

TABLA 5.34

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetyl-acetonato de vanadio.

Punto (-1; -1; 1)

Temperatura : 98,2°C

Concentración de alcohol : 0,3105 M.

Concentración de catalizador : $2,48 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	0,982	0,00
1	15	0,296	0,613	95,33
2	30	0,301	0,590	96,94
3	45	0,305	0,548	98,22
4	60	0,310	0,492	99,83
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 63,26%

TABLA 5.35

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Punto (-1; -1; -1)

Temperatura : 98,2°C

Concentración de alcohol : 0,3105 M.

Concentración de catalizador : $1,48 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,030	0,00
1	15	0,253	0,780	81,48
2	30	0,285	0,736	91,78
3	45	0,301	0,720	96,94
4	60	0,302	0,690	97,26
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 88,82%

TABLA 5.36

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Temperatura : 90°C

Concentración de alcohol : 1,5 M.

Concentración de catalizador : $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,032	0,00
1	15	0,064	0,930	6,20
2	25	0,240	0,803	23,25
3	35	0,378	0,730	36,62
4	45	0,443	0,612	42,92
5	60	0,573	0,507	55,52
6	90	0,705	0,350	68,31
7	120	0,838	0,263	81,20
8	180	0,906	0,128	87,79
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 100%

TABLA 5.37

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Temperatura : 90°C

Concentración de alcohol : 1,5 M.

Concentración de catalizador : $1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,030	0,00
1	5	0,081	0,940	7,86
2	10	0,177	0,856	17,18
3	15	0,285	0,750	27,66
4	20	0,359	0,670	34,85
5	25	0,410	0,601	39,80
6	30	0,465	0,552	45,14
7	45	0,610	0,425	59,22
8	60	0,718	0,301	69,71
9	90	0,794	0,234	77,08
10	120	0,849	0,178	82,42
11	240	0,982	0,047	95,33
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 100%

TABLA 5.38

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Temperatura : 90°C

Concentración de alcohol : 1,5 M.

Concentración de catalizador : $2,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,010	0,00
1	5	0,295	0,645	29,20
2	11	0,504	0,460	49,40
3	15	0,562	0,400	55,64
4	20	0,598	0,345	59,21
5	30	0,692	0,265	68,51
6	45	0,761	0,185	75,34
7	61	0,877	0,135	86,83
8	90	0,975	0,075	96,53
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 100%

TABLA 5.39

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Temperatura : 80°C

Concentración de alcohol : 0,5 M.

Concentración de catalizador : $1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,011	0,00
1	5	0,137	0,794	27,40
2	10	0,193	0,736	38,60
3	15	0,229	0,780	45,80
4	20	0,262	0,691	52,40
5	30	0,316	0,677	63,20
6	45	0,368	0,630	73,60
7	60	0,398	0,581	79,60
8	90	0,434	0,556	86,80
9	120	0,443	0,517	88,60
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 89,95%

TABLA 5.40

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Temperatura : 80°C

Concentración de alcohol : 0,9 M.

Concentración de catalizador : $1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,050	0,00
1	5	0,069	0,928	7,66
2	10	0,115	0,839	12,77
3	20	0,220	0,820	24,44
4	30	0,288	0,746	32,00
5	45	0,368	0,647	40,88
6	60	0,446	0,582	49,55
7	90	0,546	0,489	60,66
8	120	0,622	0,427	69,11
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 100%

TABLA 5.41

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

Temperatura : 80°C

Concentración de alcohol : 1,5 M.

Concentración de catalizador : $1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Concentración de epóxido	Concentración de hidroperóxido	Rendimiento respecto del alcohol
0	0	0,000	1,000	0,00
1	5	0,050	0,922	5,00
2	10	0,071	0,882	7,10
3	15	0,092	0,843	9,20
4	20	0,122	0,828	12,20
5	30	0,234	0,739	23,40
6	45	0,346	0,631	34,60
7	60	0,442	0,547	44,20
8	90	0,600	0,419	60,00
9	120	0,687	0,332	68,70
10	180	0,814	0,220	81,40
11	240	0,875	0,130	87,50
12	300	0,915	0,086	91,50
	min.	mol/l.	mol/l.	(%)

Selectividad media 100%

6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En esta discusión se emplean las siguientes siglas para representar a los reaccionantes y productos de la reacción:

A.A.	Alcohol alílico
EPOX	Epóxido del alcohol alílico
I.P.B.	Isopropil-benceno
I.P.B.H.P.	Hidropéroxido de isopropil-benceno
A.A.Mo	Acetil-acetonato de molibdeno
A.A.V	Acetil-acetonato de vanadio

6.1. EPOXIDACION DE ALCOHOL ALILICO CON HIDROPEROXIDO DE ISOPROPIL-BENCENO. EXPERIMENTOS PREVIOS. ELECCION DEL CATALIZADOR.

Los datos experimentales resumidos en las tablas 5.2 y 5.6, correspondientes a dos experimentos realizados a 80°C, con concentración inicial de alcohol alílico 2 M. y de catalizador $2 \cdot 10^{-3}$ M., utilizando como tal acetil-acetonato de molibdeno en un caso y acetil-acetonato de vanadio en el otro, se representan conjuntamente en la figura 6.1.

Asimismo los datos experimentales resumidos en las tablas 5.4 y 5.8, correspondientes a dos experimentos realizados a 100°C, con concentración inicial de alcohol alílico 1 M.

y de catalizador 1.10^{-3} M., utilizando como tal acetil-acetato de molibdeno en un caso y acetil-acetonato de vanadio - en el otro, se representan conjuntamente en la figura 6.2.

Conclusión evidente de ambas gráficas es que los rendimientos alcanzados son mucho mayores en el caso de utilización del acetil-acetonato de vanadio que cuando se emplea acetil-acetonato de molibdeno, eligiéndose el primero para la optimación del proceso y estudio cinético del mismo.

6.2 EPOXIDACION DEL ALCOHOL ALILICO CON HIDROPEROXIDO DE ISOPROPIL-BENCENO Y CATALIZADOR ACETIL-ACETONATO DE VANADIO. OPTIMACION DEL PROCESO.

De las diversas funciones objetivo que pueden utilizarse en las reacciones de epoxidación de alcohol alílico, cabe destacar dos de ellas por su interés práctico:

$$\begin{array}{l} \text{Rendimiento} \\ \text{de la reacción} \end{array} \quad R (\%) = \frac{\text{moles de epóxido formados}}{\text{moles de epóxido teóricos}} \times 100$$

$$\begin{array}{l} \text{Selectividad} \\ \text{de la reacción} \end{array} \quad S (\%) = \frac{\text{moles de epóxido formados}}{\text{moles de alcohol consumidos}} \times 100$$

En el presente trabajo, se eligió como función objetivo el rendimiento de la reacción al cabo de una hora, calculado a partir de los resultados experimentales que se presentan en el apartado 5.

Como método de optimación, se ha elegido el método de Box-Wilson, puesto que su aplicación implica la realización de un número mínimo de experimentos, obteniéndose además una información muy extensa sobre la influencia de las variables en el proceso.

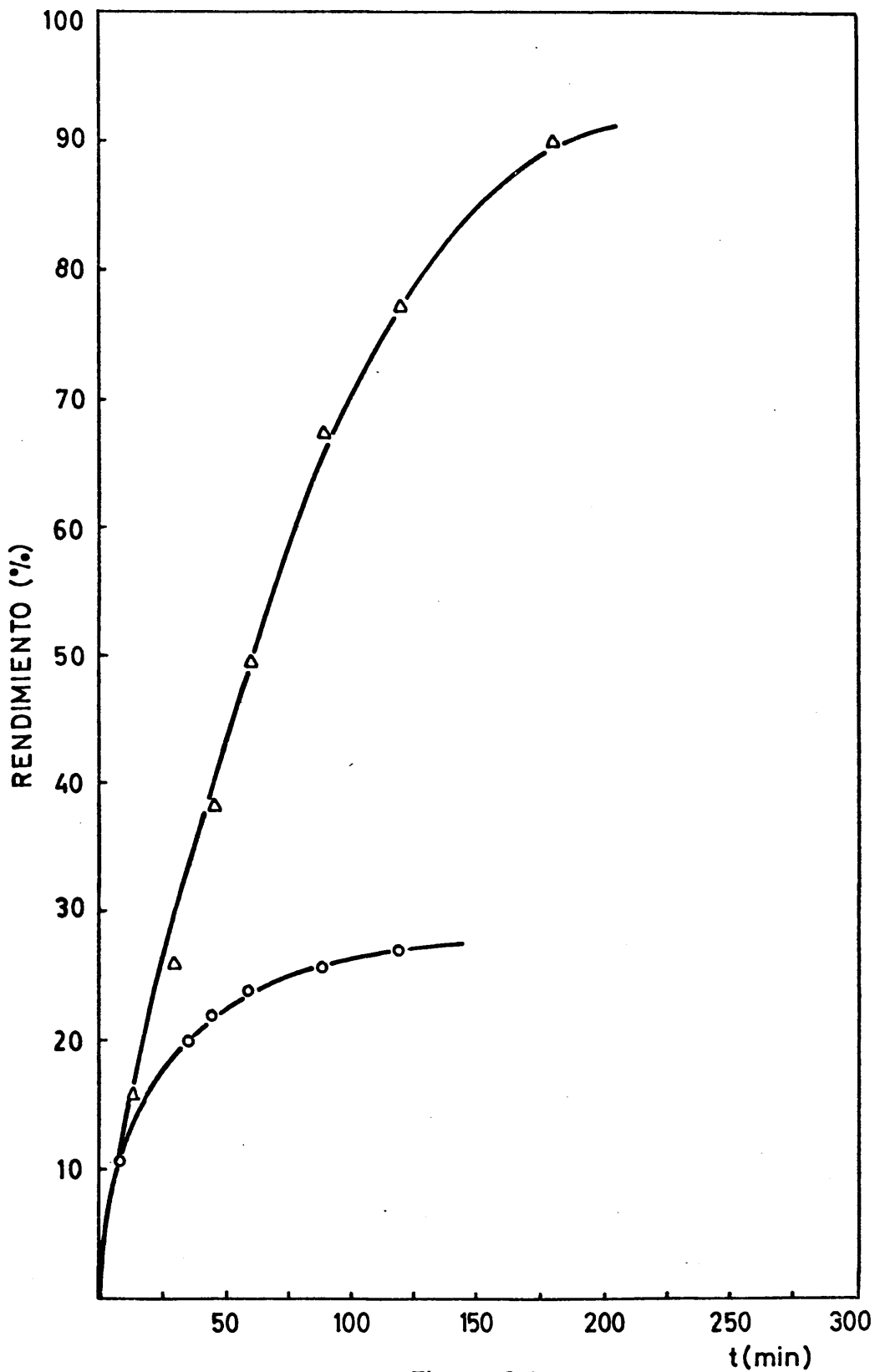


Figura 6.1

Epoxidación de A.A. con IPBHP a 80°C, [AA] = 1,5 M. y [Catal.] = $2 \cdot 10^{-3}$ M. variando el tipo de catalizador.

- o AAMo
- Δ AAV

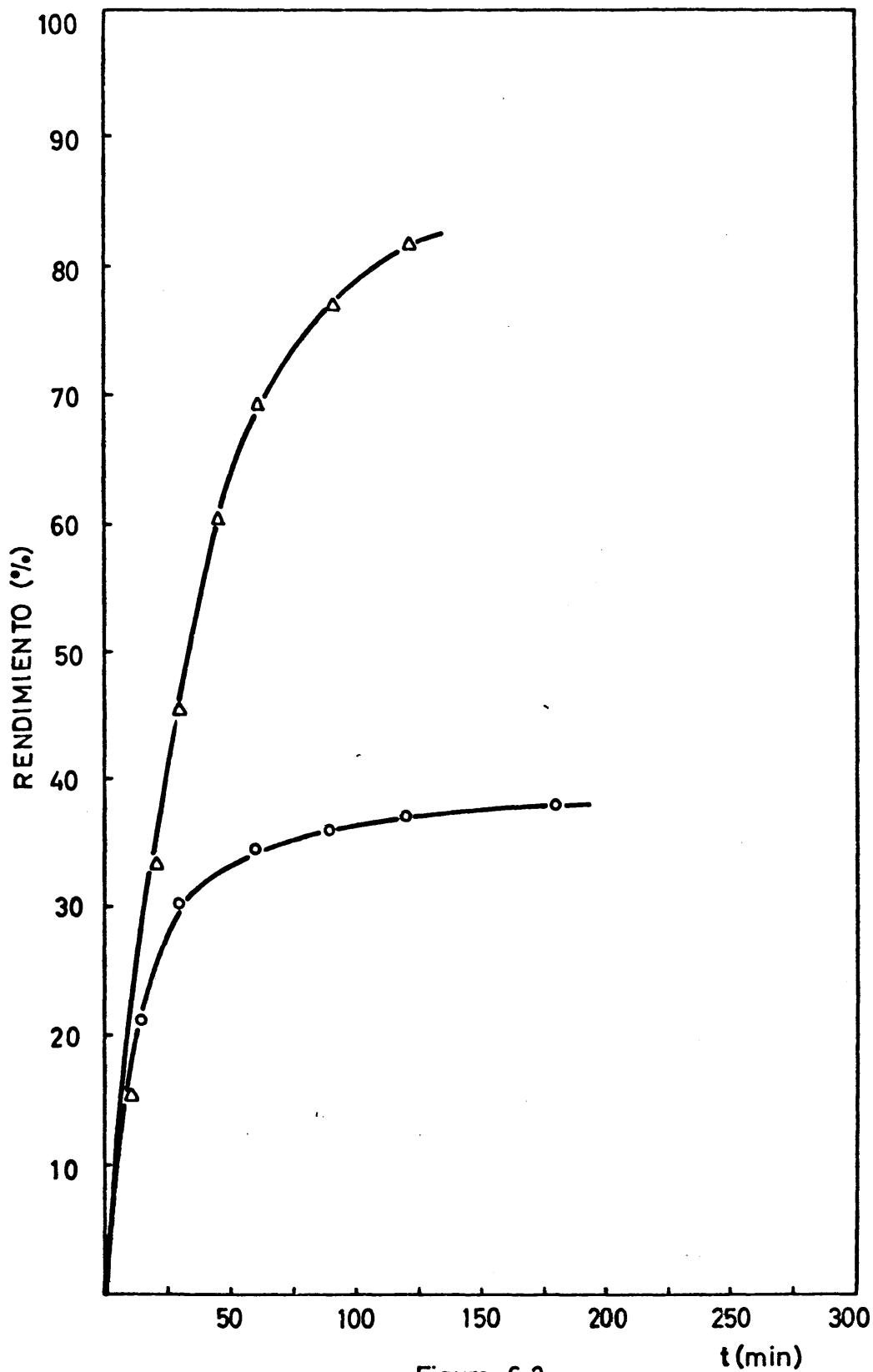


Figura 6.2

Epoxidación de AA con IPBHP a 100°C, [AA] = 1 M. y [Catal.] = $1 \cdot 10^{-3}$ M. variando el tipo de catalizador.

- AAMo
- △ AAV

Las variables que intervienen en la epoxidación del alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno, utilizando acetyl-acetonado de vanadio como catalizador, de acuerdo con anteriores trabajos de este Departamento (47, 48) y los experimentos previos, anteriormente realizados, resultan ser:

- Temperatura
- Concentración de catalizador
- Concentración de hidroperóxido
- Concentración de alcohol alílico
- Concentración de estabilizador
- Volumen de reacción
- Velocidad de agitación

De ellas se han tomado las tres más significativas para la aplicación del método Box-Wilson, manteniéndose constantes las cuatro variables restantes. Las variables investigadas han sido:

- Temperatura
- Concentración de catalizador
- Concentración de alcohol alílico

Los valores asignados a cada una de las variables que se mantuvieron fijas durante la investigación fueron los siguientes:

- Concentración de estabilizador
(Naftenáto sódico) : $2 \cdot 10^{-3}$ M.
- Concentración inicial de hidroperóxido : 1 M.
- Volumen de reacción : 500 ml.
- Velocidad de agitación : 2.000 r.p.m.

Los valores de estas variables se han tomado basándose en los resultados obtenidos en anteriores trabajos de nuestros laboratorios (47, 48). De esta forma cada punto del espacio tridimensional en el que se desarrolla la búsqueda - del óptimo, quedará definido por sus coordenadas, que representan los valores de cada una de las variables investigadas.

A continuación se desarrollan cada una de las etapas seguidas en el transcurso de la optimización.

6.2.1. Diseño experimental alrededor del punto inicial.

a) Punto base del diseño 2^3 factorial

Tomando en consideración la experimentación previa llevada a cabo con anterioridad, se tomaron como coordenadas para el punto base del diseño, las siguientes:

- Temperatura : $\bar{\zeta}_1 = 90^\circ\text{C}$
- Concentración de alcohol : $\bar{\zeta}_2 = 1$ M.
- Concentración de catalizador : $\bar{\zeta}_3 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

b) *Factores de escala*

Los factores de escala elegidos, como se indica en el apartado 5.1.2. de resultados, fueron:

$$S_1 = 10^\circ\text{C}$$

$$S_2 = 0,5 \text{ M.}$$

$$S_3 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

c) *Matriz de diseño*

La matriz representativa de un diseño 2^3 factorial toma la forma que se indica en el apartado 9.3.2 del apéndice.

d) *Matriz de las variables independientes*

La relación que liga las variables independientes - con las coordenadas del punto base del diseño viene dada por la ecuación [9.17] del apartado 9.3.2 del apéndice, expresándose para nuestro caso de la forma:

$$\zeta_1 = \bar{\zeta}_1 + S_1 X_1$$

$$\zeta_2 = \bar{\zeta}_2 + S_2 X_2$$

$$\zeta_3 = \bar{\zeta}_3 + S_3 X_3$$

siendo X_1 , X_2 y X_3 las coordenadas de cada punto correspondiente en la matriz de diseño.

En la tabla 5.9 se dan los valores para todos los - puntos correspondientes de dicha matriz.

Las tablas 5.10 a 5.21 resumen los resultados experimentales obtenidos en estas condiciones.

Asimismo en la figura 6.3 se representa en coordenadas tridimensionales el hexaedro correspondiente al diseño experimental, indicándose junto a cada uno de los puntos, el valor del rendimiento alcanzado.

6.2.2. Ajuste de una superficie de respuesta a la subregión estudiada.

Los datos obtenidos se ajustaron a una ecuación de primer grado según se especifica en el apartado 9.3.2 del apéndice, que representa la superficie de respuesta, la cual resultó ser:

$$Y = 65,68 + 17,458 X_1 - 7,818 X_2 + 12,888 X_3$$

Para el estudio de la significación de la superficie de respuesta ajustada, se realizó un análisis de la varianza, tal como se indica en el apartado 9.3.2 del apéndice, presentándose los resultados obtenidos en la tabla 6.1.

De la comparación de los valores obtenidos para el parámetro "F" experimental y para el parámetro "F" tabulado, se deducen las siguientes conclusiones:

- Puesto que "F" experimental del desajuste < "F" tabulado del desajuste, para un nivel de probabilidad del 97,5%, la ecuación es globalmente significativa a dicho nivel y la desviación del modelo propuesto respecto de la verdadera superficie es solo debida a error experimental.
- Los coeficientes b_1 , b_2 y b_3 correspondientes a

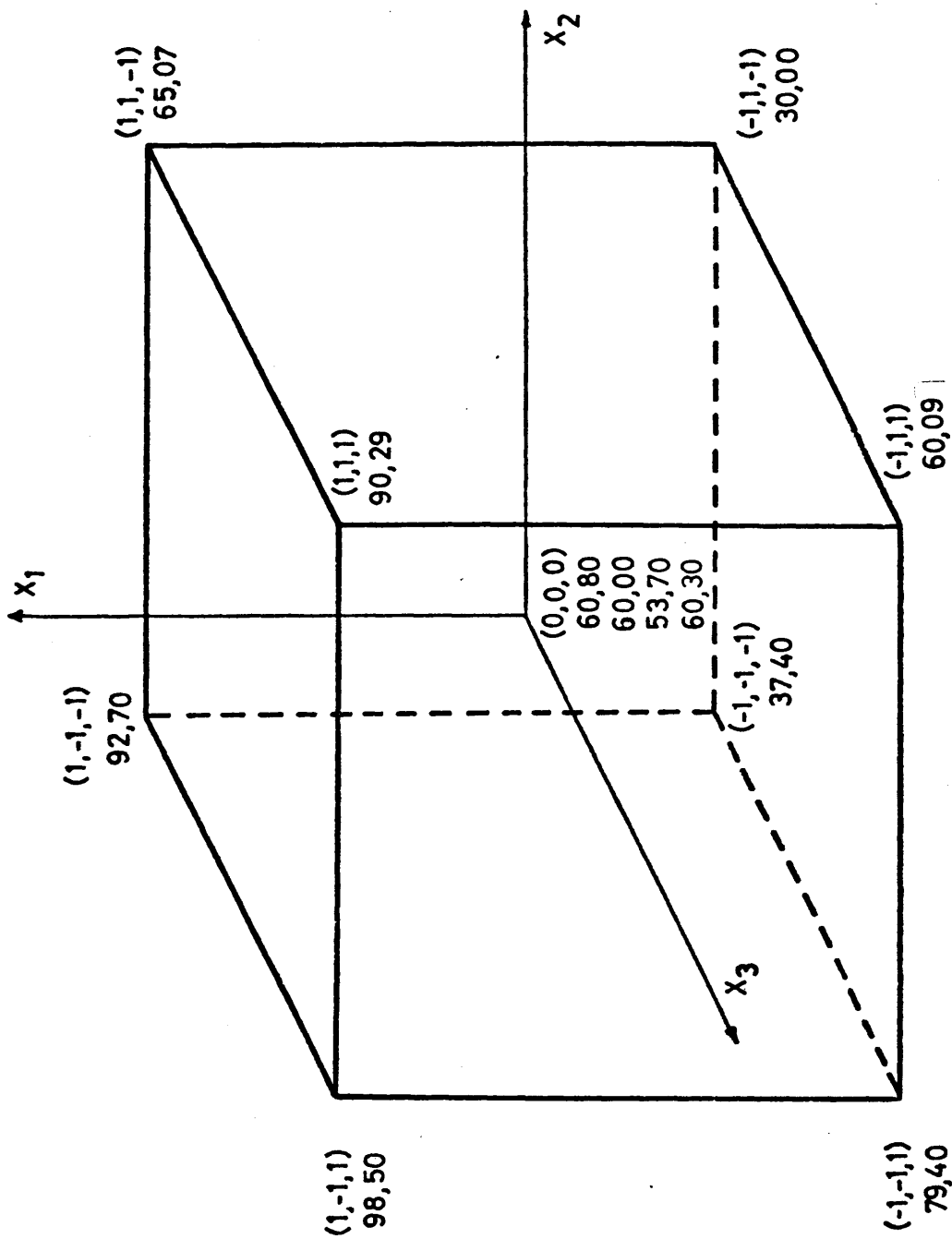


Figura 6.3
 Diseño 2^3 factorial alrededor del punto inicial

TABLA 6.1

Análisis de la varianza en el diseño factorial 2^3

Causa de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F _{exp}	F _{tab}	Significación (%)
Total	4.934,105	11	448,555			
b ₁	2.438,463	1	2.438,463	226,588	17,4	99
b ₂	489,062	1	489,062	43,552	17,4	99
b ₃	1.328,959	1	1.328,959	119,229	17,4	99
Regresión	1.418,828	3	472,942			
Respecto a la regresión	84,702	8	10,587			
Error	33,660	3	11,220			
Desajuste	643,955	5	128,791	11,947	14,9	97,5

las variables: temperatura, concentración de alcohol y concentración de catalizador, son estadísticamente significativos a nivel del 99%, ya que se cumple para cada uno de ellos la condición "F" experimental > "F" tabulado. Debido a ello las tres variables influyen en el valor de la respuesta, es decir, en el rendimiento de la reacción.

A fin de confirmar la última conclusión sobre la significación de los coeficientes, se ha procedido al cálculo de los parámetros de significación de los mismos, tal como se indica en el apartado 9.3.2 del apéndice. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

$$\text{Error típico del coeficiente } b_1 = \text{E.T. } (b_1) = 1,168$$

$$\text{Error típico del coeficiente } b_2 = \text{E.T. } (b_2) = 1,168$$

$$\text{Error típico del coeficiente } b_3 = \text{E.T. } (b_3) = 1,168$$

$$\text{Parámetro de significación del coeficiente } b_1 : t_1 = 15,058$$

$$\text{Parámetro de significación del coeficiente } b_2 : t_2 = -6,602$$

$$\text{Parámetro de significación del coeficiente } b_3 : t_3 = 10,923$$

Por consiguiente la significación de todos los coeficientes resulta ser del 99%, puesto que los valores de los parámetros de significación t_1 , t_2 y t_3 están fuera del intervalo de prohibición $\pm 5,84$, para este nivel de significación (49).

6.2.3. Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.

Determinada la ecuación de la superficie de respues

ta correspondiente al primer diseño experimental, y dada la significación de los coeficientes de dicha ecuación sobre la respuesta, se realizaron experimentos a lo largo de la línea de máxima pendiente de dicha superficie, a fin de localizar un nuevo punto base que nos permita realizar un segundo diseño factorial.

De acuerdo con lo expresado en el apartado 9.3.2 del apéndice, las ecuaciones paramétricas representativas de la línea de máxima pendiente son:

$$\mu X_1 = 17,458$$

$$\mu X_2 = -7,818$$

$$\mu X_3 = 12,888$$

donde μ viene representado por la expresión:

$$\mu = \frac{\sqrt{(17,458)^2 + (7,818)^2 + 12,888^2}}{p \sqrt{3}} = \frac{13,311}{p}$$

dando valores a p , a partir de la unidad se obtienen los puntos representativos de los experimentos a realizar.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se presentan en las tablas 5.22 y 5.23 del apartado de resultados.

La comparación de los resultados experimentales obtenidos en esta línea de ascenso se realizó de acuerdo con el criterio seguido en el primer diseño factorial, es decir, rendimiento al cabo de una hora de reacción. La tabla 6.2 resume los resultados obtenidos y en la figura 6.4 se presenta la línea de máxima pendiente en coordenadas tridimensionales.

TABLA 6.2

Experimentos realizados sobre la línea de ascenso

Experi- mento	p	X ₁	X ₂	X ₃	Var. independientes			Rendimiento respecto del alcohol
					ζ ₁	ζ ₂	ζ ₃	
1	1,0	1,32	-0,579	0,959	103,2	0,7105	1,98	96,83
2	1,5	1,98	-0,869	1,438	109,8	0,5655	2,22	89,65
					°C	mol/l.	mol/l. 10 ⁻³	(%)

Como puede observarse el rendimiento de la reacción crece en el primer punto realizado sobre la línea de ascenso, (y = 96,83%), descendiendo en el segundo punto a un valor de 89,65%, lo que significa que la superficie de respuesta deja de ser válida.

6.2.4. Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima.

a) *Punto base del nuevo diseño 2³ factorial*

De acuerdo con el procedimiento detallado en el apartado 9.3.2 del apéndice, se tomó como punto base del nuevo diseño el correspondiente al de máximo rendimiento obtenido sobre la línea de ascenso. Sus coordenadas vienen dadas por:

- Temperatura : $\bar{\zeta}_1 = 103,2^\circ\text{C}$

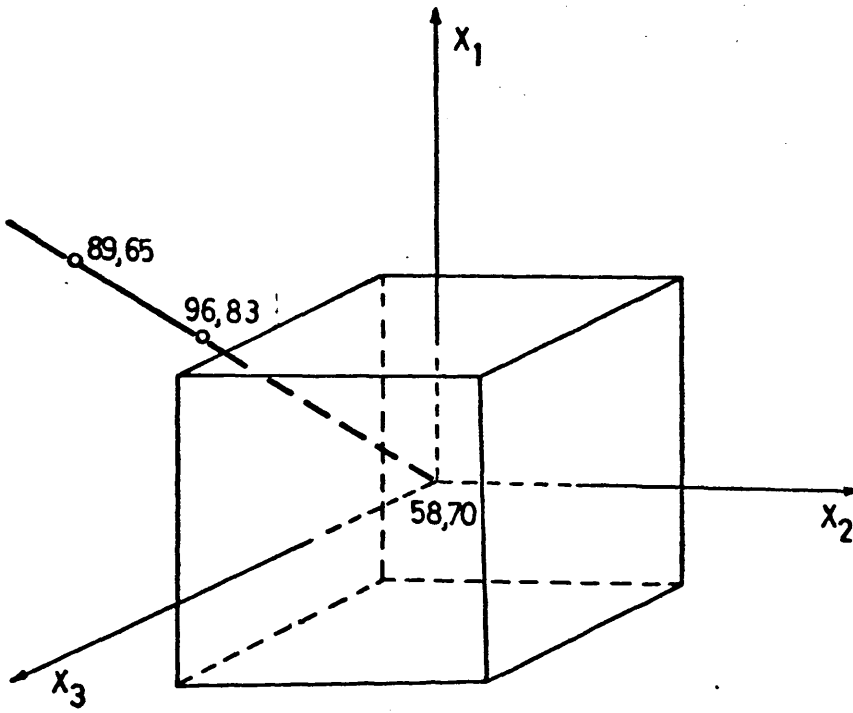


Figura 6.4

Desplazamiento en dirección al óptimo

- Concentración de alcohol : $\bar{\zeta}_2 = 0,7105 \text{ M.}$

- Concentración de catalizador : $\bar{\zeta}_3 = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$

b) Factores de escala

Los factores de escala utilizados en este nuevo diseño son los dados en el apartado 5.1.2 de resultados.

c) Matriz de diseño

Toma la forma indicada en el apartado 9.3.2 del apéndice.

d) Matriz de las variables independientes

En la tabla 5.24 del apartado de resultados se dan los valores de las variables independientes correspondientes a cada punto de la matriz de diseño, es decir, las condiciones para cada uno de los experimentos a realizar.

A la vista de los resultados obtenidos en el primer diseño experimental se tomó como objetivo para este segundo diseño el rendimiento de la reacción al cabo de una hora.

Los resultados obtenidos se resumen en las tablas 5.22 y 5.25 a 5.35, así como en la figura 6.5, donde se representa junto a cada punto del diseño experimental, el rendimiento alcanzado.

6.2.5. Interpretación de la superficie de respuesta en esta subregión óptima.

Los datos obtenidos se ajustaron a una ecuación de -

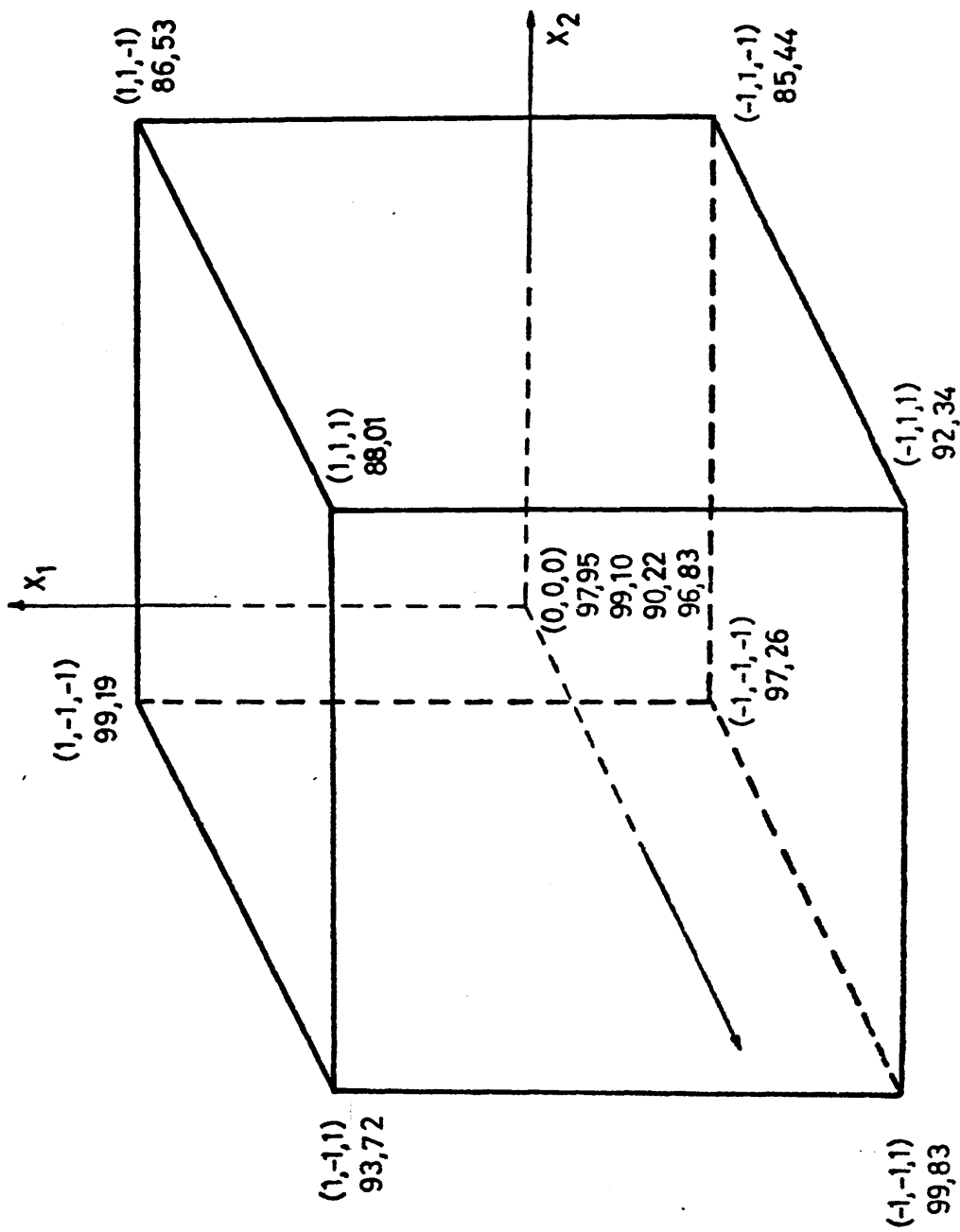


Figura 6.5
Segundo diseño 2^3 factorial

primer grado según se especifica en el apartado 9.3.2 del - apéndice, que representa la superficie de respuesta, la cual resultó ser:

$$y = 93,87 - 0,927 X_1 - 4,710 X_2 + 0,685 X_3$$

Para el estudio de la significación de la superficie de respuesta ajustada, se realizó un análisis de la varianza, como se indica en el apartado 9.3.2 del apéndice, presentándose los resultados obtenidos en la tabla 6.3.

De la comparación de los valores obtenidos para los parámetros "F" experimental y "F" tabulado, tal como se indica en el apartado 6.2.2., se deducen las siguientes conclusiones"

- La ecuación que representa la superficie de respuesta es globalmente significativa a un nivel de probabilidad del 97,5%.
- Los coeficientes b_1 , b_2 y b_3 asociados a las variables: temperatura, concentración de alcohol y concentración de catalizador, no son estadísticamente significativos. Por lo tanto para la subregión estudiada, estas variables no tienen influencia sobre la respuesta del sistema.

A fin de confirmar esta última conclusión sobre la no significación de dichos coeficientes, se ha procedido al cálculo de sus parámetros de significación, tal como se indica en el apartado 9.3.2 del apéndice. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Error típico del coeficiente b_1 : E.T. (b_1) = 1,3919

Error típico del coeficiente b_2 : E.T. (b_2) = 1,3919

TABLA 6.3

Análisis de la varianza del diseño 2^3 factorial en la subregión óptima

Causa de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F_{exp}	F_{tab}	Significación (%)
Total	303,039	11	27,549			
b_1	6,882	1	6,882	0,434	17,4	-
b_2	177,472	1	177,472	11,207	17,4	-
b_3	3,753	1	3,753	0,237	17,4	-
Regresión	62,702	3	20,900			
Respecto a la regresión	14,366	8	1,795			
Error	47,505	3	15,835			
Desajuste	67,425	5	13,485	0,851	14,9	97,5

Error típico del coeficiente b_3 : E.T. (b_3) = 1,3919

Parámetro de significación del coeficiente b_1 : $t_1 = -0,682$

Parámetro de significación del coeficiente b_2 : $t_2 = -3,430$

Parámetro de significación del coeficiente b_3 : $t_3 = -0,485$

Por consiguiente, todos los coeficientes resultan ser no significativos, ya que los valores de los parámetros de significación t_1 , t_2 y t_3 se encuentran comprendidos dentro del intervalo prohibitivo $\pm 5,84$ (49).

La superficie de respuesta puede pues representarse por la siguiente expresión:

$$y = b_0 \pm \text{límite de confianza de } b_0$$

$$y = b_0 \pm t_\alpha [E.T.(b_0)]$$

resultando:

$$y = 93,87 \pm 8,12\%$$

Como puede observarse se ha llegado a una subregión en la que las variables independientes no influyen sobre la respuesta. Debido a esto no existe línea de máxima pendiente y por lo tanto el proceso de optimización no puede proseguirse.

6.3. INFLUENCIA DE LAS DISTINTAS VARIABLES

Con los resultados obtenidos por aplicación del método de optimización Box-Wilson, se procedió al estudio de la in-

fluencia de cada una de las variables consideradas sobre el rendimiento de la reacción.

6.3.1. Influencia de la temperatura.

En la figura 6.6 se representan los datos experimentales correspondientes a dos experimentos realizados a 80°C y 100°C respectivamente, manteniéndose constantes en ambos casos la concentración de catalizador, igual a $2 \cdot 10^{-3}$ M. y la concentración inicial de alcohol, igual a 1,5 M. Dichos experimentos se resumen en las tablas 5.18 y 5.14.

Analogamente en la figura 6.7 se representan los datos experimentales resumidos en las tablas 5.19 y 5.15, correspondientes a dos experimentos realizados a 80°C y 100°C respectivamente para una concentración inicial de catalizador de $1 \cdot 10^{-3}$ M. y una concentración inicial de alcohol 1,5 M.

Como puede apreciarse en ambas gráficas, las curvas de formación de epóxido son de forma similar en los cuatro experimentos: cóncavas hacia el eje de abscisas y sin presentar periodo de inducción, además presentan todas un tramo inicial prácticamente recto, seguido de otro curvo en el que la pendiente va disminuyendo gradualmente debido al descenso de la velocidad de reacción a lo largo del tiempo.

De ambas gráficas se obtiene como conclusión el lógico efecto favorable que sobre la velocidad de formación del epóxido ejerce un aumento de la temperatura.

6.3.2. Influencia de la concentración de catalizador.

Los datos experimentales que se resumen en las tablas 5.14 y 5.15 corresponden a dos experimentos realizados con con-

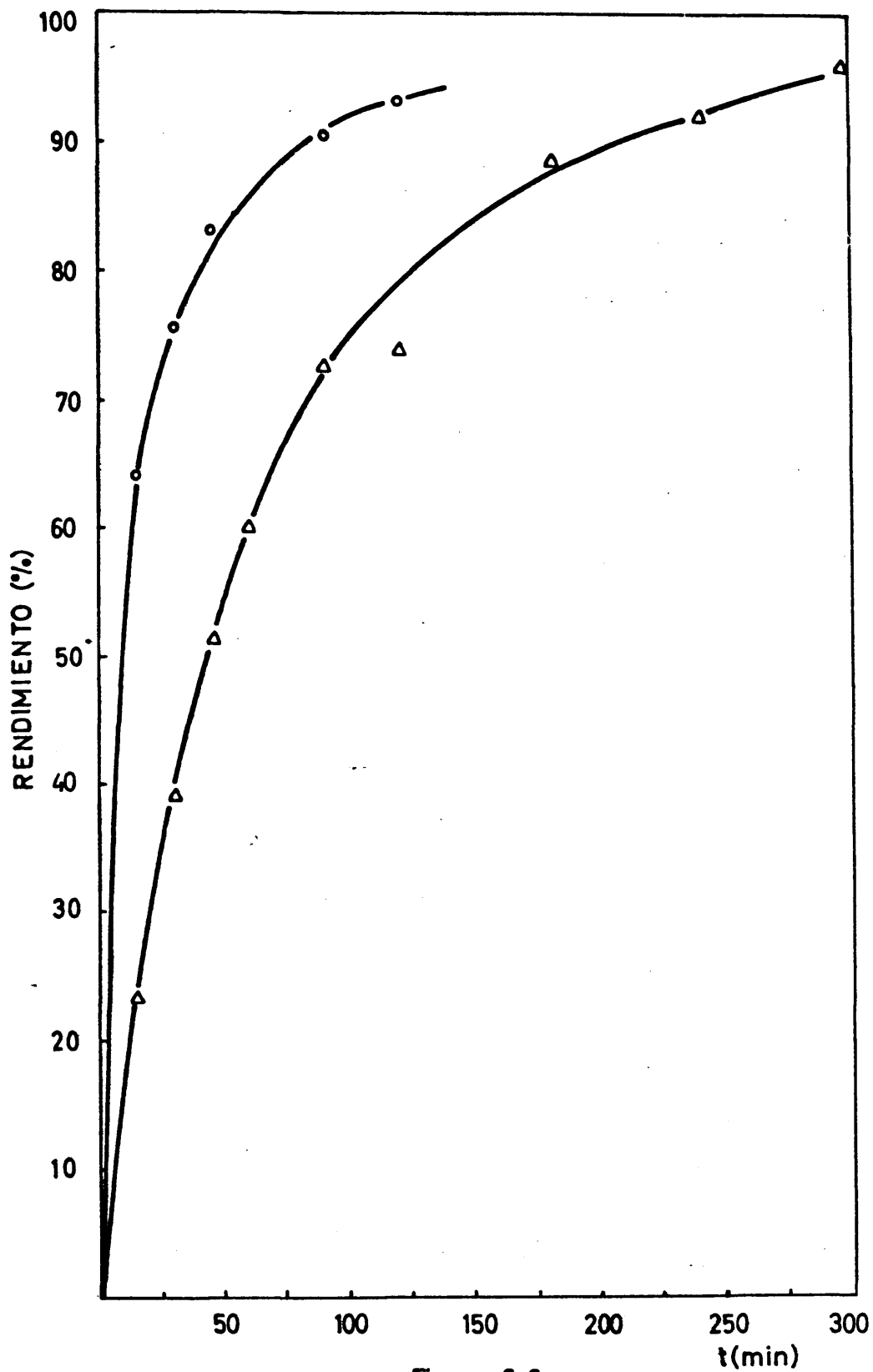


Figura 6.6

Epoxidación de AA con IPBHP, $[AA] = 1,5 \text{ M.}$ y $[AAV] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$, variando la temperatura.

Δ 80°C
○ 100°C

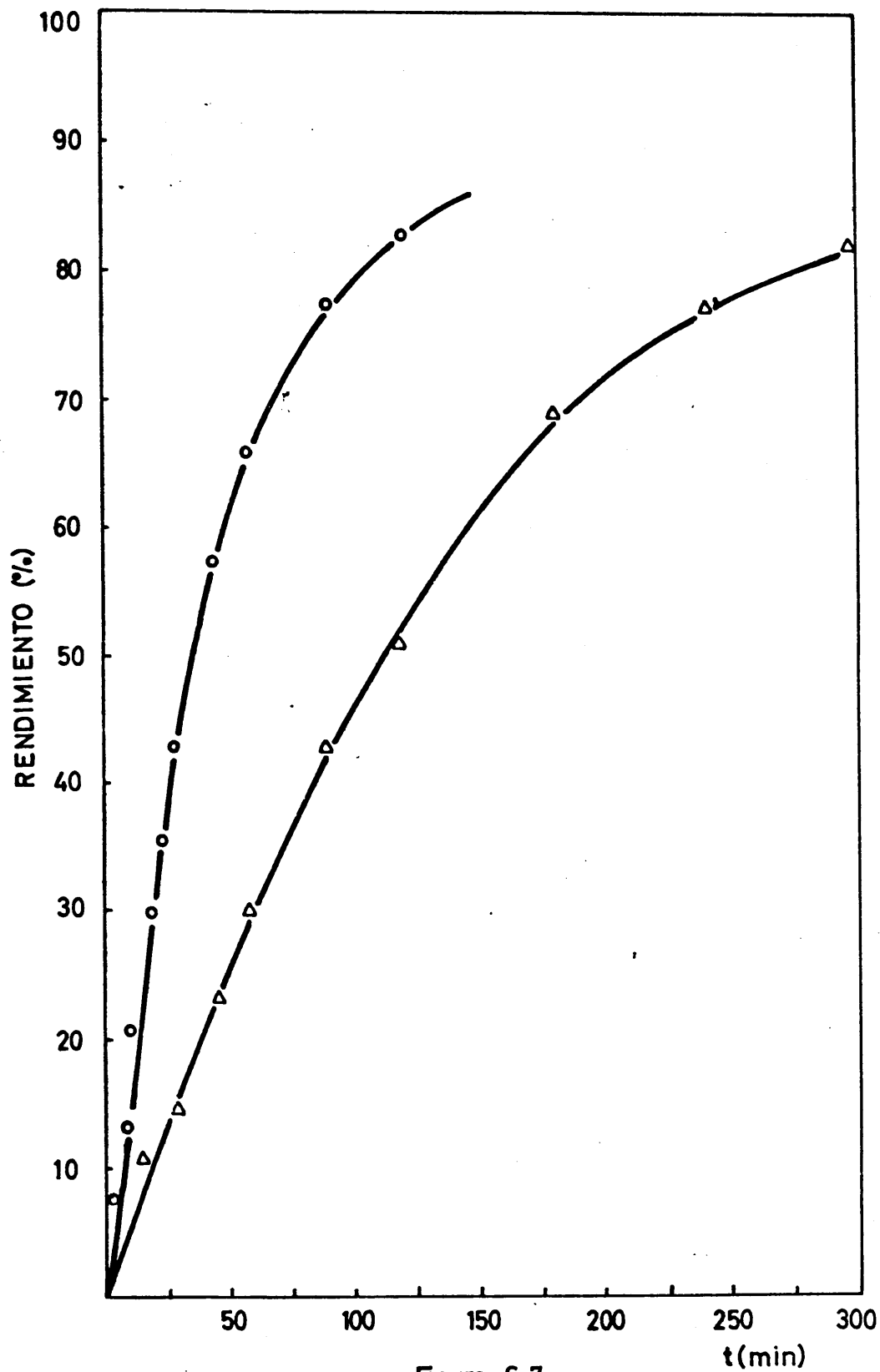


Figura 6.7

Epoxidación de AA con IPBHP, $[AA] = 1,5 \text{ M.}$ y $[AAV] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$, variando la temperatura

Δ 80°C
○ 100°C

centración de catalizador $2 \cdot 10^{-3}$ M. y 10^{-3} M., respectivamente, para una temperatura de 100°C y una concentración inicial de alcohol 1,5 M. Dichos datos se representan conjuntamente - en la figura 6.8.

Asimismo en la figura 6.9 se representan los datos experimentales resumidos en las tablas 5.18 y 5.19, correspondientes a dos experimentos realizados con concentraciones de catalizador $2 \cdot 10^{-3}$ M. y $1 \cdot 10^{-3}$ M. respectivamente, para una temperatura de 80°C y una concentración inicial de alcohol - 1,5 M.

Puede observarse que las cuatro curvas de formación de epóxido son de forma similar para ambas concentraciones de catalizador y para las distintas temperaturas. No presentan período de inducción, con un tramo inicial prácticamente recto, seguido de otro curvo con concavidad hacia el eje de abscisas, debido al descenso de la velocidad de reacción a lo largo del tiempo.

Conclusión evidente de ambas gráficas es que el aumento en la concentración de catalizador determina una elevación en la velocidad de formación del epóxido.

6.3.3. Influencia de la concentración de alcohol alílico.

Los datos experimentales resumidos en las tablas 5.18 y 5.20, correspondientes a dos experimentos realizados a 80°C y con concentración de catalizador $2 \cdot 10^{-3}$ M., con concentraciones iniciales de alcohol alílico 1,5 y 0,5 M. respectivamente, se representan conjuntamente en la figura 6.10.

De la misma forma los datos experimentales que se resumen en las tablas 5.19 y 5.21, correspondientes a dos experimentos realizados a 80°C y con concentración de catalizador $1 \cdot 10^{-3}$ M., con concentraciones iniciales de alcohol alí-

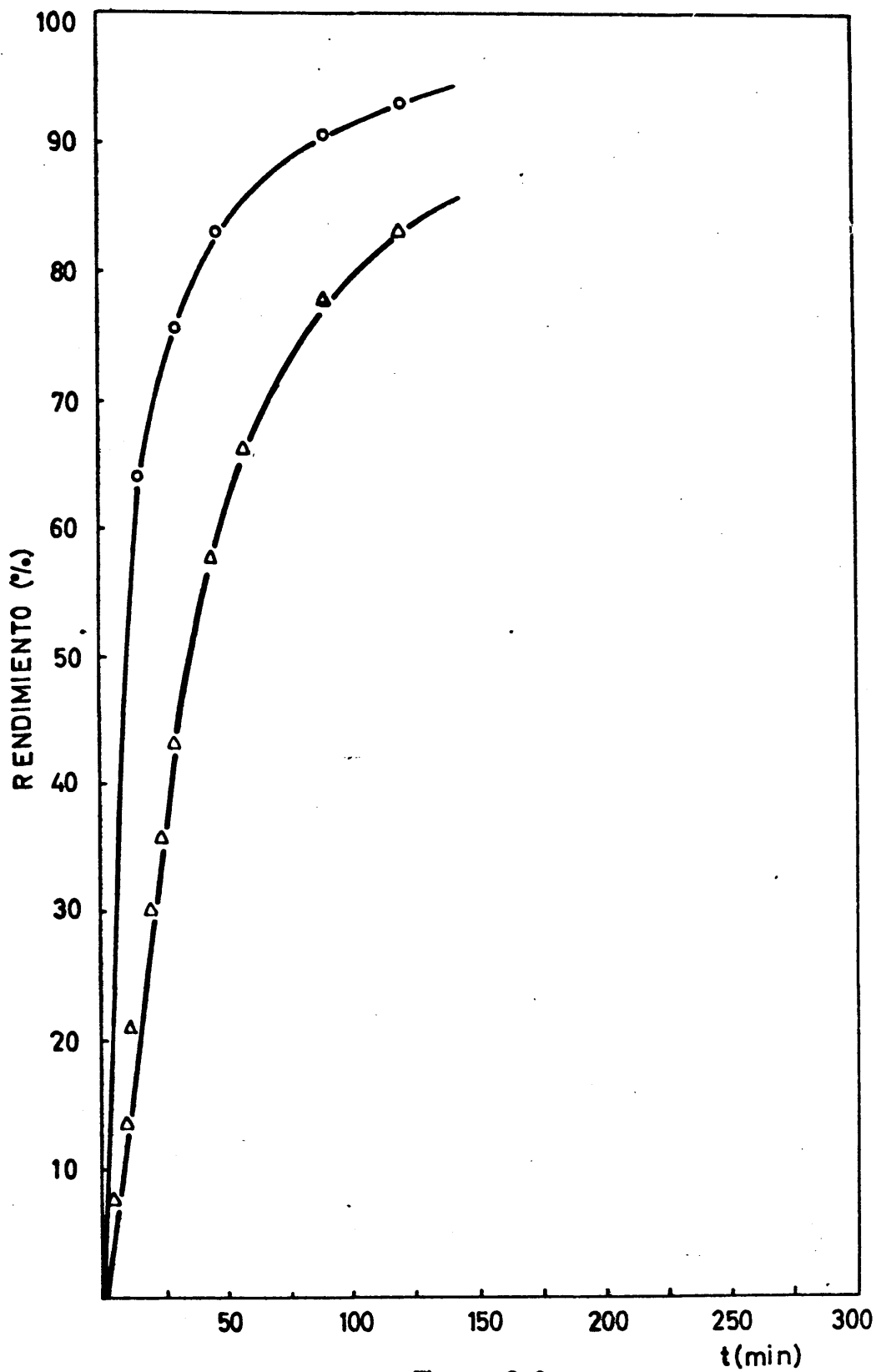


Figura 6.8

Epoxidación de AA con IPBHP a 100°C y $[\text{AA}] = 1,5 \text{ M}$.
 variando la concentración de AAV

○ $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

△ $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

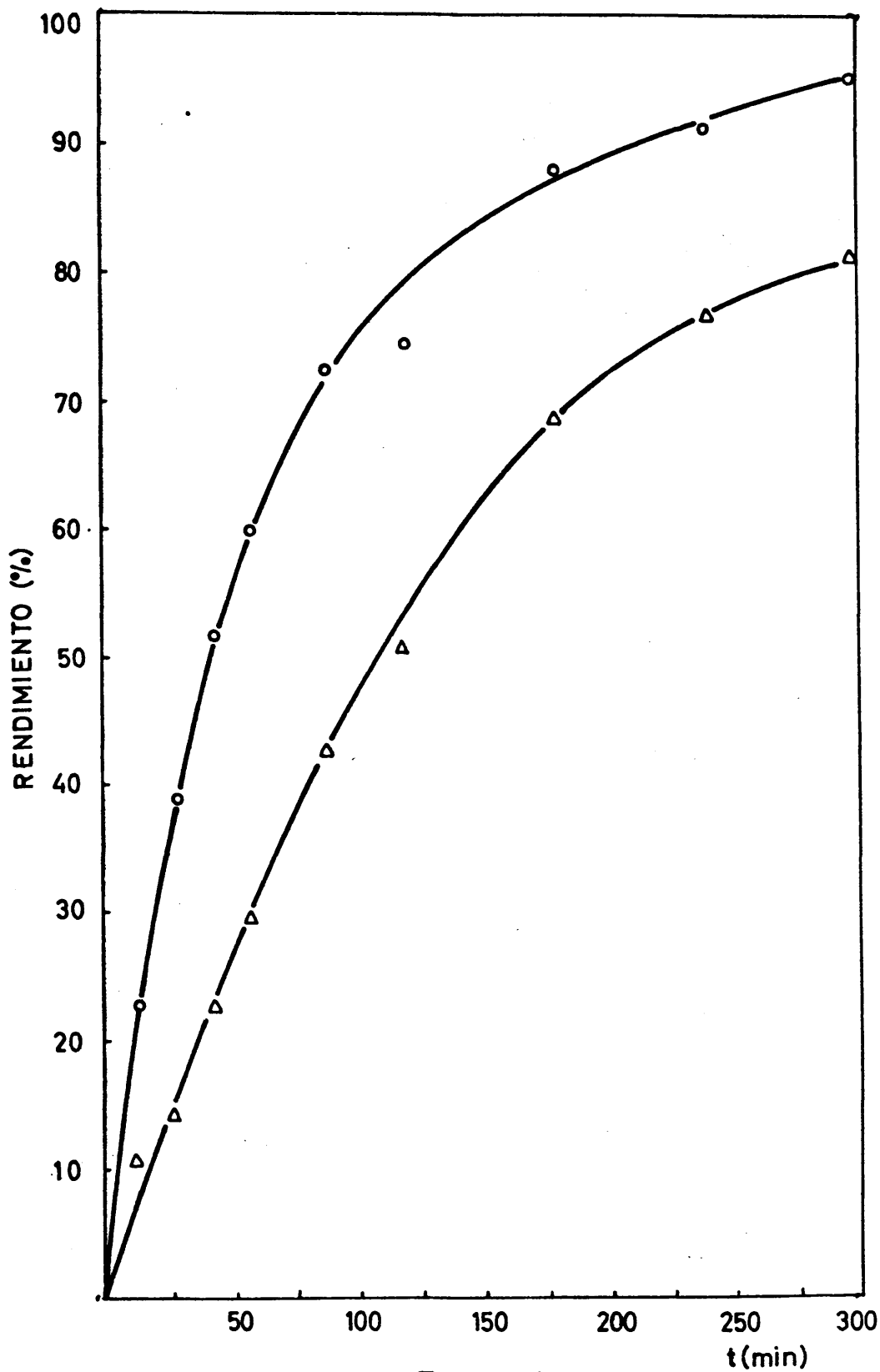


Figura 6.9

Epoxidación de AA con IPBHP a 80°C y $[\text{AA}] = 1,5 \text{ M}$.
variando la concentración de AAV

○ $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

△ $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

lico 1,5 y 0,5 M., respectivamente, se representan conjuntamente en la figura 6.11.

Como fácilmente puede observarse las curvas de formación de epóxido son de forma similar para los cuatro experimentos. No presentan ningún período de inducción, con un tramo inicial prácticamente recto, seguido de otro curvo con concavidad hacia el eje de abscisas, dicha concavidad, es tanto más acusada cuanto menor es la concentración inicial de alcohol alílico.

Conclusión evidente de ambas gráficas es que la utilización de un exceso de hidroperóxido (menores concentraciones de alcohol para una misma concentración de hidroperóxido), favorece el rendimiento de la reacción.

6.4. MECANISMO DE LA REACCION

La epoxidación de compuestos insaturados con hidropéroxidos de hidrocarburos aril-alifáticos, catalizada por compuestos órgano-metálicos solubles de vanadio, molibdeno, titanio y wolframio, no es probable que presente un mecanismo de reacción en cadena por formación de radicales libres. Esta suposición se ve corroborada por el hecho de que determinados complejos de cobalto, manganeso e hierro, muy efectivos para la transformación de los peróxidos en radicales libres, no actúan como catalizadores en este tipo de reacciones (40, 50). Es lógico suponer por tanto que la reacción transcurre por medio de un mecanismo iónico.

Los complejos de molibdeno son los catalizadores más activos para la epoxidación de olefinas, a excepción de la epoxidación de alcoholes insaturados, en cuyo caso los rendimientos más elevados se consiguen utilizando sales de vanadio como catalizadores (43). Este hecho se ha comprobado

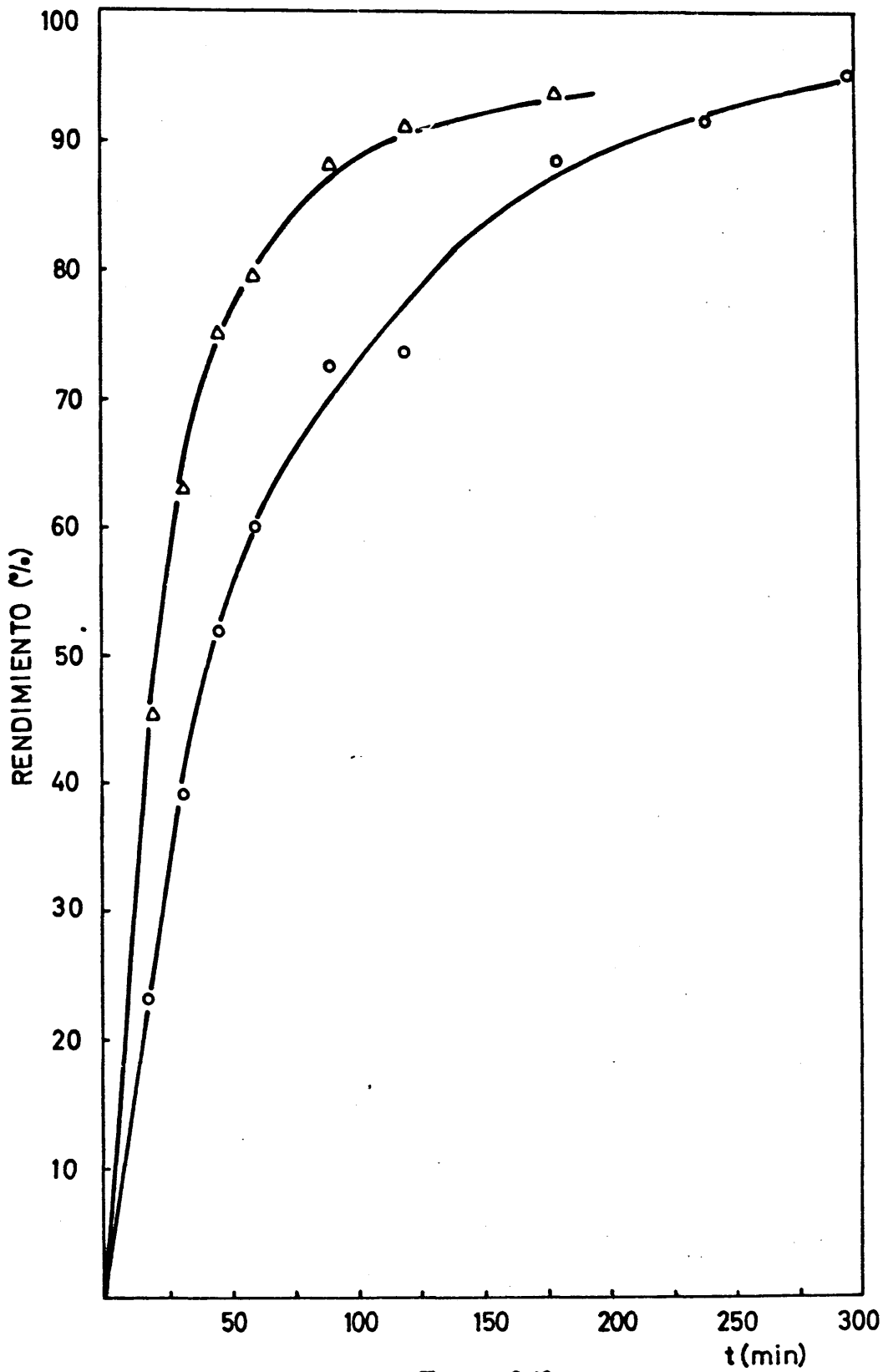


Figura 6.10

Epoxidación de AA con IPBHP a 80°C y $[AAV] = 2 \cdot 10^{-3} M$.
variando la concentración de AA.

- 1,5 M.
- △ 0,5 M.

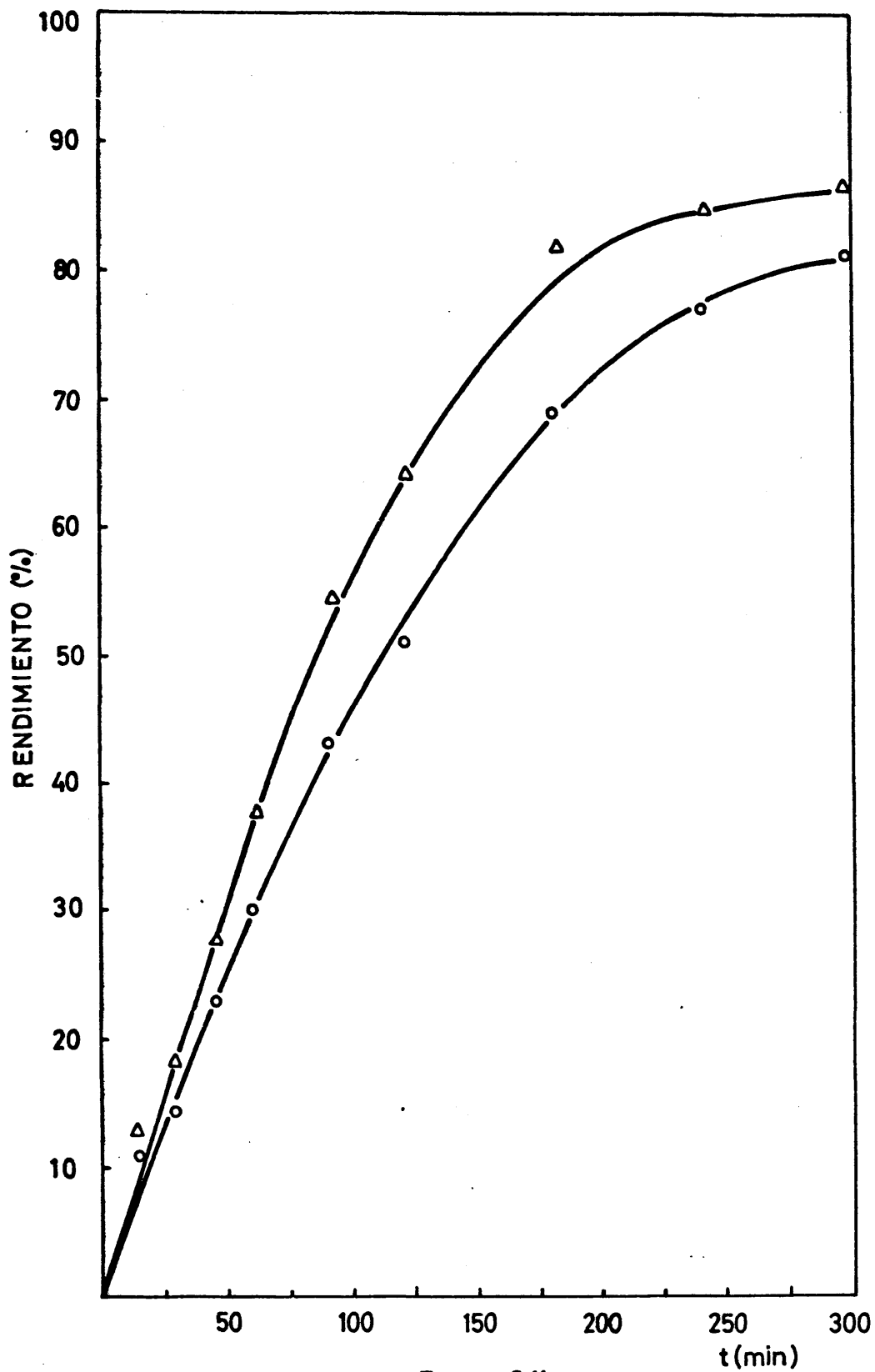


Figura 6.11

Epoxidación de AA con IPBHP a 80°C y $[\text{AAV}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$,
variando la concentración de AA.

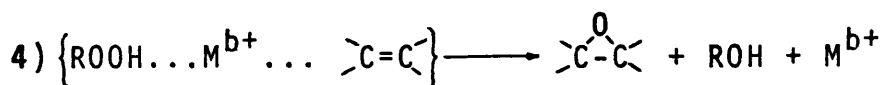
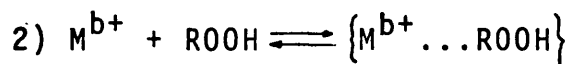
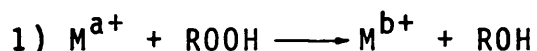
o 1,5 M

Δ 0,5 M

en el apartado de experimentos previos de la presente investigación.

Asimismo el tipo de ligando unido al metal, al influir notablemente sobre la solubilidad del compuesto en el medio de reacción, ejerce una acción importante sobre la velocidad de reacción. Efectivamente se ha comprobado que los compuestos más solubles son los que conducen a mejores rendimientos en epóxido (51, 52).

Diversos autores (43) proponen como mecanismo la formación de un complejo entre el metal en su estado de máxima valencia y el hidropéroxido, dicho complejo coordinaría posteriormente con la molécula de olefina para dar lugar a un complejo ternario metal-hidropéroxido-olefina el cual sufriría una heterólisis posterior para dar lugar al epóxido. Este modelo puede representarse por el siguiente esquema de reacciones:



donde M^{a+} y M^{b+} representan los iones metálicos en sus estados de valencia inferior y superior respectivamente, ROOH el hidropéroxido y ROH el alcohol derivado del mismo.

Otros autores (47, 51, 52, 53 y 54) proponen una simplificación de este mecanismo en el cual es el complejo metal-hidropéroxido el que reacciona directamente con la olefina para dar lugar al epóxido.

Se utilizaron ambos modelos para la interpretación de los datos experimentales de la epoxidación del alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio.

El primero de ellos no logró interpretar satisfactoriamente los resultados experimentales obtenidos, pues reiteradamente se obtenían valores negativos para el parámetro B(2) (Apartado 6.4.3.) incompatibles con el significado físico del mismo.

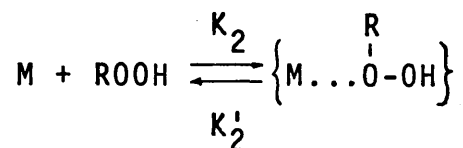
El segundo modelo, si logró explicar satisfactoriamente los resultados obtenidos. Consta de tres etapas elementales que a continuación se detallan.

1ª etapa: Oxidación del ión metálico a su estado de valencia superior.



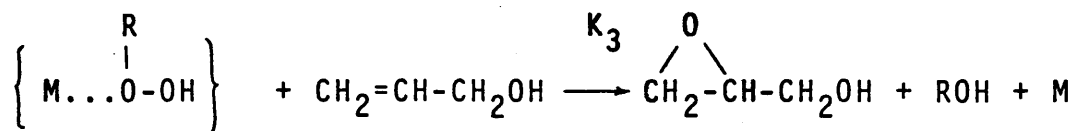
Representando por V^{4+} y V^{5+} al ión vanadio en sus dos estados de valencia, (aunque en lo sucesivo se representará por M en vez de V^{5+}), por ROOH el hidroperóxido y por ROH el alcohol derivado del mismo.

2ª etapa: Formación del complejo intermedio metal-hidroperóxido.



reacción en la que $\left\{ M \dots \overset{R}{\underset{|}{O}} - OH \right\}$ representa dicho complejo, - que en lo sucesivo denominaremos por A, a fin de simplificar.

3ª etapa: Ataque de dicho complejo al alcohol alílico para la formación del epóxido.



De estas tres reacciones, la primera parece que deba ser muy rápida, prácticamente instantánea por lo que el ión metálico se encontrará siempre en su estado de oxidación superior, en presencia del hidropéroxido; la segunda como todas las formadoras de complejos intermedios debe ser reversible con constantes específicas de velocidad K_2 y K_2' ; en cuanto a la tercera, con heterólisis controlante, resultará prácticamente irreversible, pudiendo representarse su constante específica de velocidad por K_3 .

6.4.1. Velocidad de reacción.

Si se realiza un balance de catalizador en el sistema de reacción, se tendrá que la concentración de catalizador en cada instante será igual a la inicial menos la concentración de complejo intermedio formado, es decir:

$$[M] = [M_0] - [A] \quad [6-1]$$

representando por $[M_0]$ la concentración inicial de catalizador y por $[A]$ la concentración en un instante dado del complejo hidropéroxido-catalizador formado en la segunda etapa.

La velocidad de formación del complejo intermedio se puede expresar como:

$$r_2 = K_2 [M] [ROOH] - K_2' [A] \quad [6-2]$$

mientras que la velocidad con que transcurre la tercera etapa viene dada por:

$$r_3 = k_3 [A] [AL] \quad [6-3]$$

representando por [AL] la concentración de alcohol alílico en un momento determinado.

Teniendo en cuenta la secuencia de las reacciones correspondientes a la segunda y tercera etapas, resulta lógico establecer la condición de "cuasi-estacionariedad" en el complejo intermedio vanadio-hidroperóxido, es decir admitir que su concentración permanece constante a lo largo del tiempo, condición que puede expresarse como:

$$\frac{d[A]}{dt} = r_2 - r_3 = 0 \quad \therefore$$

$$r_2 = r_3 \quad [6-4]$$

Sustituyendo el valor de la concentración de catalizador [6-1], en la expresión de r_2 [6-2] y las de r_2 y r_3 [6-2] y [6-3], en la expresión [6-4], se obtiene:

$$k_2[M_0][ROOH] - k_2[A][ROOH] - k_2'[A] = k_3[A][AL] \quad \therefore$$

$$[A] = \frac{k_2[M_0][ROOH]}{k_2' + k_2[ROOH] + k_3[AL]} \quad [6-5]$$

ecuación que representa la concentración "cuasi-estacionaria" del complejo intermedio A a lo largo del tiempo.

Puesto que la velocidad de formación del epóxido viene representada por la ecuación [6-3], sustituyendo en ella el valor de la concentración del complejo intermedio [6-5], se deduce:

$$r = \frac{d[\text{EPOX}]}{dt} = r_3 = \frac{dX}{dt} = \frac{K_2 K_3 [M_0] [\text{ROOH}] [\text{AL}]}{K_2' + K_2 [\text{ROOH}] + K_3 [\text{AL}]} \quad [6-6]$$

expresión de la velocidad de formación del epóxido, representada por la variación de su concentración molar X con el tiempo, en función de la concentración inicial de catalizador y de las concentraciones de alcohol alílico e hidroperóxido en cada momento.

Definiendo las selectividades de la formación de epóxido referidas a los dos reaccionantes, alcohol alílico e hidroperóxido, de la siguiente forma:

$$S_1 = \frac{\text{moles de epóxido formados}}{\text{moles de alcohol alílico consumidos}} \quad [6-7]$$

$$S_2 = \frac{\text{moles de epóxido formados}}{\text{moles de hidroperóxido consumidos}} \quad [6-8]$$

y representando por C_1 y C_2 las concentraciones iniciales de alcohol alílico e hidroperóxido respectivamente, se obtiene:

$$S_1 = \frac{X}{C_1 - [\text{AL}]} \quad [\text{AL}] = C_1 - \frac{X}{S_1} \quad [6-9]$$

$$S_2 = \frac{X}{C_2 - [\text{ROOH}]} \quad [\text{ROOH}] = C_2 - \frac{X}{S_2} \quad [6-10]$$

ecuaciones que proporcionan las concentraciones de alcohol alílico e hidroperóxido en un momento dado en función de sus respectivas concentraciones iniciales, las selectividades y la concentración de epóxido en dicho instante.

Sustituyendo las expresiones [6-9] y [6-10] en la

ecuación de velocidad [6-6], se llega a:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_2 K_3 [M_0] (C_2 - \frac{x}{S_2}) (C_1 - \frac{x}{S_1})}{K_2' + K_2 (C_2 - \frac{x}{S_2}) + K_3 (C_1 - \frac{x}{S_1})} =$$

$$= \frac{K_2 K_3 [M_0] C_1 C_2 - K_2 K_3 [M_0] (\frac{C_1}{S_1} - \frac{C_2}{S_1}) x + \frac{K_2 K_3 [M_0]}{S_1 S_2} x^2}{(K_2' + K_2 C_2 + K_3 C_1) - (\frac{K_2}{S_2} + \frac{K_3}{S_1}) x} \quad [6-11]$$

ecuación diferencial lineal ordinaria de primer orden, cuya constante de integración puede evaluarse mediante la condición límite evidente:

$$t = 0 \quad : \quad x = 0 \quad [6-12]$$

Por integración de la ecuación [6-11] (47), se llega a la siguiente expresión:

$$t = \frac{1}{S_1 C_1 - S_2 C_2} \cdot \frac{K_2 S_1^2 C_1 + K_2 S_2^2 C_2 - (K_2 C_2 + K_3 C_1) S_1 S_2 - 2K_2' S_1 S_2}{2K_2 K_3 [M_0]}$$

$$\cdot \ln \frac{S_1 C_1 (X - S_2 C_2)}{S_2 C_2 (X - S_1 C_1)} - \frac{K_2 S_1 + K_3 S_2}{2K_2 K_3 [M_0]} \cdot \ln \frac{x^2 - (S_1 C_1 + S_2 C_2) x + S_1 S_2 C_1 C_2}{S_1 S_2 C_1 C_2} \quad [6-13]$$

que permite el cálculo del tiempo necesario para conseguir una concentración de epóxido determinada X , a una cierta temperatura de la que dependen los valores de las constantes K_2 , K_2' y K_3 , cuando se parte de unas concentraciones iniciales de alcohol alílico C_1 , hidroperóxido C_2 y catalizador $[M_0]$, conocidas las selectividades respectivas S_1 y S_2 para dichas condiciones de trabajo.

6.4.2. Generalización de la ecuación de velocidad para una - relación n entre las concentraciones iniciales de alcohol alílico e hidropéroxido.

Sea n la relación que existe entre las concentraciones molares iniciales de alcohol alílico e hidropéroxido, de forma que se cumpla:

$$C_1 = nC_2 = C_0 \quad [6-14]$$

Teniendo en cuenta las pequeñas concentraciones de catalizador utilizadas, en comparación con las de reactante y las tres reacciones elementales que componen el modelo - propuesto, se puede aceptar como aproximación que ambas selectividades sean iguales, es decir:

$$S_1 = S_2 = S \quad [6-15]$$

Con esta suposición y operando de la forma que se - detalla en el apartado 9.4 del apéndice, la ecuación de velocidad [6-13] se simplifica a:

$$t = \frac{S(K_2 - K_3) - 2\left(\frac{n}{n-1}\right)\frac{S}{C_0}K'_2}{2K_2K_3[M_0]} \cdot \ln \frac{nSC_0\left(\frac{X}{SC_0} - \frac{1}{n}\right)}{SC_0\left(\frac{X}{SC_0} - 1\right)} - \frac{S(K_2+K_3)}{2K_2K_3[M_0]} \cdot \ln \frac{S^2C_0^2\left(1 - \frac{X}{SC_0}\right)\left(\frac{1}{n} - \frac{X}{SC_0}\right)}{\frac{S^2C_0^2}{n}} \quad [6-16]$$

si se realiza el siguiente cambio de variables:

$$t' = \frac{t}{SC_0} \quad : \quad x' = \frac{X}{SC_0} \quad [6-17]$$

la ecuación [6-16] se puede expresar de la forma:

$$t' = B(1) \ln \left[\frac{n(\frac{1}{n} - x')}{(1 - x')} \right]^2 - B(2) \ln \left[n(1-x')(\frac{1}{n} - x') \right]^2 \quad [6-18]$$

representando por B(1) y B(2) los siguientes parámetros:

$$B(1) = \frac{C_0(K_2 - K_3) - 2(\frac{n}{n-1})K_2'}{4K_2K_3[M_0]} \cdot \frac{1}{C_0^2} \quad [6-19]$$

$$B(2) = \frac{K_2 + K_3}{4K_2K_3[M_0]} \cdot \frac{1}{C_0} \quad [6-20]$$

Este último parámetro, B(2), puede escribirse de la forma:

$$B(2) = K \frac{1}{[M_0]} \quad [6-21]$$

donde:

$$K = \frac{K_2 + K_3}{4K_2K_3C_0} \quad [6-22]$$

De esta forma, si se representa en escala doble logarítmica los valores del parámetro B(2) frente a las concentraciones iniciales de catalizador, deben resultar alineados según una recta de pendiente negativa igual a la unidad. Por lo tanto este parámetro servirá para comprobar el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético propuesto.

6.4.3. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético propuesto.

Se realizaron tres series de tres experimentos variando en cada una de ellas, la temperatura, concentración de catalizador y concentración de alcohol alílico, respectivamente, - manteniéndose para cada serie las demás condiciones de operación constantes.

a) *Variación de los parámetros con la temperatura*

Los datos experimentales que se resumen en las tablas 5.19, 5.36 y 5.15 corresponden a la primera serie de experimentos, realizados a 80°C, 90°C y 100°C respectivamente, concentración de catalizador 1.10^{-3} M. y concentración del alcohol alílico 1,5 M.

En las tablas 6.4, 6.5 y 6.6, producidas por el ordenador se presentan los siguientes valores:

- Columnas 1^a y 4^a: encabezadas respectivamente por las variables t' y X' [6-17], representan las parejas de valores experimentales de dichas variables que se introducen como datos en un programa de cálculo (versión F-IV, apartado 9.5 - del apéndice), para la determinación mediante un análisis de regresión no lineal de los valores de los parámetros de reacción.

- Columna 2^a: encabezada por el título t'_{CALC} , agrupa los valores de la variable t' , calculados por el ordenador, mediante la ecuación [6-18], para los valores de los parámetros $B(1)$ y $B(2)$ previamente determinados, para cada valor de X' de la cuarta columna.

- Columna 3^a: encabezada por la diferencia $(t' - t'_{\text{CALC}})$, representa las diferencias entre los valores t' y t'_{CALC} .

TABLE 6.4 GAMMA EPSILON TEST

N = 10 K = 2 T = 0.200E 01 M = 1 E = 0.500E-04 TAU = 0.100E-02
 FF = 0.400E 01 P = 0.200E 01

1 5) PARAMETERS -0.5208382E 02 0.1997279E 02 X'
 ORS (t'-t)CALC
 0.0 0.25904212E-05 -0.853334212E-05 0.0
 0.13332999E 02 0.11845398E 02 0.14376013E 01 0.72899554E-01
 0.20000000E 02 0.15926322E 02 0.40736675E 01 0.55959526E-01
 0.30000000E 02 0.26909180E 02 0.30739203E 01 0.15300000E 00
 0.40000000E 02 0.37072205E 02 0.29277954E 01 0.15599999E 00
 0.60000000E 02 0.59123840E 02 0.87515767E 00 0.28599999E 00
 0.80000000E 02 0.76120941E 02 0.38799586E 01 0.33335997E 00
 0.12000000E 03 0.12921594E 03 -0.92139356E 01 0.45555598E 00
 0.16000000E 03 0.16528717E 03 -0.52871704E 01 0.51259999E 00
 0.20000000E 03 0.19250632E 03 0.74736829E 01 0.54259999E 00

ESTIMATED PARTIALS USED

PHI S E LAMBDA
 0.2217864E 03 0.52653179E 01 0.103E 01

PTP INVERSE
 1 0.10021369E 02 0.33261299E 01
 2 0.33261299E 01 0.11191883E 01

PARAMETER CORRELATION MATRIX
 1 1.0000 0.9932
 2 0.9932 1.0000

B	STD	ERROR	LOWER	UPPER	LOWER	UPPER	SUPPORT PLANE
1	0.16668167E 02	-0.85425217E 02	-0.18752540E 02	0.31113327E 02	-0.55233592E 02	0.49441833E 01	0.42176991E 01
2	0.55702667E 01	0.83322601E 01	0.83322601E 01	0.31113327E 02	0.42176991E 01	0.35721875E 02	

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.44357715E 03

PARA	LOWER B	LOWER PHI	UPPER B	UPPER PHI
1	-0.57562433E 02	0.44349243E 03	-0.46616013E 02	0.44357593E 03
2	0.33154404E 02	0.44333691E 03	0.21700329E 02	0.44257764E 03

TABLA 6.5

GAMMA EPSILON TEST

M = 9 K = 2 P = 0 M = 1 E = 0.500E-04 TAU = 0.100E-C2
 PF = 0.400E 01 T = 0.200E 01

(7) PARAMETERS

PARAMETERS	-0.1462427E 02	0.11150678E 02	X'
0.0	0.30738056E-05	-0.30738056E-05	0.0
0.1000000E 02	0.73192148E 01	0.26497352E 01	0.95999956E-C1
0.1666595E 02	0.12944920E 02	0.37210055E 01	0.1599997E CC
0.2337799E 02	0.22474838E 02	0.85315423E 00	0.25199957E CC
0.3000000E 02	0.27710464E 02	0.22395355E 01	0.25499956E 00
0.4000000E 02	0.40550690E 02	-0.55763970E 00	0.36199959E CC
0.6000000E 02	0.58597571E 02	0.1424286E 01	0.4699997E CC
0.8000000E 02	0.80353485E 02	-0.83534351E 01	0.5899996E CC
0.1200000E 03	0.11591808E 03	0.44319193E 01	0.60399957E CC

ESTIMATED PARTIALS USED

LAMBDA

0.11926344E 03 0.41276665E 01 0.102E 02

PTP INVERSE

1 0.27562105E 01 0.14378286E 01
 2 0.14378395E 01 0.56069010E 00

PARAMETER CORRELATION MATRIX

1 1.0000 0.9208
 2 0.9208 1.0000

B	STD	FRF08	ONE - PARAMETER	UPPER	UPPER	SUPPORT PLANE	UPPER
1	0.79999352E 01	-0.30624146E 02	0.13755932E 01	-0.37251495E C2	0.80029507E 01	0.24186745E C1	0.19902679E 02
2	0.30907650E 01	0.49791479E 01	0.17342194E 02	0.17342194E 02	0.24186745E C1	0.24186745E C1	0.19902679E 02

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.25556445E 03

PARAMETER	LOWER R	LOWER PHI	UPPER R	UPPER PHI
1	-0.17675659E 02	0.25664990E 03	-0.11560447E 02	0.25556419E C3
2	0.99873390E 01	0.25451443E 03	0.12329440E 02	0.25556445E 02

TABLA 6.6 GAMMA EPSILON TEST

N = 12 K = 2 P = 0 M = 1
 FF = 0.400E 01 Y = 0.200E 01 E = 0.500E-04 TAU = 0.100E-02

(7) PARAMETERS

PARAMETERS	Y	Y-CALC	(Y-Y-CALC)	X
	GRS	PRG	DIFF	
0.0	0.20264570E-05	-0.20264570E-05	0.0	0.57799999E-01
0.3615059E 01	0.29656556E 01	0.74634361E 00	0.74634361E 00	0.10089595E CC
0.72319594E 01	0.52022765E 01	0.20297299E 01	0.20297299E 01	0.15199995E CC
0.10249000E 02	0.62060118E 01	0.26417673E 01	0.26417673E 01	0.22700000E CC
0.14464000E 02	0.13228472E 02	0.12335280E 01	0.12335280E 01	0.26699996E CC
0.1408094E 02	0.16220701E 02	0.18092933E 01	0.18092933E 01	0.2335594E CC
0.21695599E 02	0.21221588E 02	0.47444153E 00	0.47444153E 00	0.42555555E CC
0.32544598E 02	0.33192368E 02	-0.64739938E 00	-0.64739938E 00	0.45199598E CC
0.43392590E 02	0.43106827E 02	0.28616333E 00	0.28616333E 00	0.55255597E CC
0.54241999E 02	0.57253677E 02	-0.30116302E 01	-0.30116302E 01	0.58155596E CC
0.65089596E 02	0.67027059E 02	-0.19373723E 01	-0.19373723E 01	0.61600000E CC
0.86785995E 02	0.84179194E 02	0.26033115E 01	0.26033115E 01	

ESTIMATED PARTIALS USED

LAMBDA

PHI	S E
0.36764404E 02	0.19174042E 01
0.16090766E 01	0.60396391E 00
0.60396421E 00	0.2334001F 00

PTP INVERSE

1	0.16090766E 01	0.60396391E 00
2	0.60396421E 00	0.2334001F 00

PARAMETER CORRELATION MATRIX

1	1.0000	0.9854
2	0.9854	1.0000

STD	ONE - PARAMETER	UPPER	LOWER	SUPPORT PLANE	UPPER
FRPDR	LOWER				
1	0.74322128E 01	-0.14261311E 02	-0.45324593E 01	-0.16276215E 02	-0.25175486E 01
2	0.92644560E 00	0.57493858E 01	0.94551673E 01	0.45818935E 01	0.10222660E 02

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.66175888E 02

PJRA	LOWER B	LOWER PHI	UPPER B	UPPER PHI
1	-0.10523381E 02	0.66283829E 02	-0.82674417E 01	0.66175781E 02
2	0.71555481E 01	0.66044098E 02	0.80475939E 01	0.66175858E 02

También se indica en estas tablas, la desviación standard (SE) entre los datos experimentales y calculados y los valores característicos del programa de regresión ϕ y $-\phi_{CRIT}$. Habiendo de cumplirse la condición $\phi < \phi_{CRIT}$ para que la ecuación [6-18] sea la expresión matemática de un modelo aceptable.

Los valores de los parámetros B(1) y B(2) correspondientes a los tres experimentos se indican en la tabla - 6.7

TABLA 6.7

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno con concentración de acetyl-acetonato de vanadio 1.10^{-3} M. y concentración inicial de alcohol alílico - 1,5 M., variando la temperatura.

T (°C)	B(1)	B(2)
80	-52,088	19,972
90	-14,624	11,160
100	- 9,396	7,602

b) *Variación de los parámetros con la concentración de catalizador*

Los datos experimentales que se resumen en las tablas 5.36, 5.37 y 5.38 corresponden a tres experimentos realizados con concentraciones de catalizador 1.10^{-3} M.; $1,5.10^{-3}$ M. y $2,5.10^{-3}$ M. respectivamente, concentración inicial de alcohol alílico 1,5 M. y temperatura 90°C.

En las tablas 6.5, 6.9 y 6.10, producidas por el -

ordenador se encuentran todos los datos anteriormente indicados en el apartado a), para estas reacciones.

En la tabla 6.8 se presentan los valores de los parámetros B(1) y B(2) correspondientes a los tres experimentos.

TABLA 6.8

Epoxidación del alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno a 90°C y concentración inicial de alcohol alílico 1,5 M., variando la concentración de acetyl-acetonato de vanadio.

M_0 (mol/l.)	B(1)	B(2)
$1 \cdot 10^{-3}$	-14,624	11,160
$1,5 \cdot 10^{-3}$	-14,888	7,489
$2,5 \cdot 10^{-3}$	- 3,586	4,540

En la figura 6.12 se representan los valores del parámetro B(2) en ordenadas frente a las correspondientes concentraciones de catalizador en abcisas, en papel doble logarítmico. Como puede observarse los puntos se alinean según una recta de pendiente negativa aproximadamente igual a la unidad, de acuerdo con lo predicho en la ecuación [6-18].

c) *Variación de los parámetros con la concentración inicial de alcohol alílico*

Los datos experimentales que se resumen en las tablas 5.39, 5.40 y 5.41, corresponden a tres experimentos rea

TABLA 6.10

N = 9 K = 2 T = 0.200E 01 M = 1 E = 0.500E-04 TAU = 0.100E-02
 FF = 0.400E 01 P = C

(4) PARAMETRES -0.3506959E 01 0.45407267E 01
 (1-CALC) (1-CALC) X'
 OBS

0.0	0.5089502E-06	-0.96117562E-06	0.0
0.2322992E 01	0.60752916E 01	-0.27422924E 01	0.15575598E CC
0.7320992E 01	0.1177015E 02	-0.40490159E 01	0.22599997E CC
0.10000000E 02	0.14275829E 02	-0.42753293E 01	0.37399995E CC
0.1332999E 02	0.15741257E 02	-0.24312575E 01	0.37999994E CC
0.20000000E 02	0.20295776E 02	-0.29377637E 00	0.46099997E CC
0.30000000E 02	0.24501299E 02	0.54117012E 01	0.50699997E CC
0.4065559E 02	0.35800126E 02	0.4878491E 01	0.58499998E CC
0.6000000E 02	0.61966890E 02	-0.19566901E 01	0.64599998E 00

PHI S F LAMBDA ESTIMATED PARTIALS USED
 0.11200278E 03 0.40000496E 01 0.103E-03

PTP INVERSES

1	0.46968777E 00	0.22056800E 00
2	0.2205687E 00	0.10319686E 00

PARAMETER CORRELATION MATRIX

1	1.0000	0.9713
2	0.9713	1.0000

STD FROM ONE - PARAMETER

B	LOWER	UPPER	SUPPORT PLANE	UPPER
1	0.29275776E 01	-0.92421150E 01	0.20631953E 01	-0.11584557E C2
2	0.12849805E 01	0.19707537E 01	0.71105997E 01	0.50623665E C0
				0.81752167E 01

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.2400587E 02

PARA LOWER B LOWER PHI UPPER B UPPER PHI

1	-0.54115225E 01	0.23921092E 03	-0.17401523E 01	0.24000591E 03
2	0.56932373E 01	0.24051361E 03	0.53939636E 01	0.24000552E C3

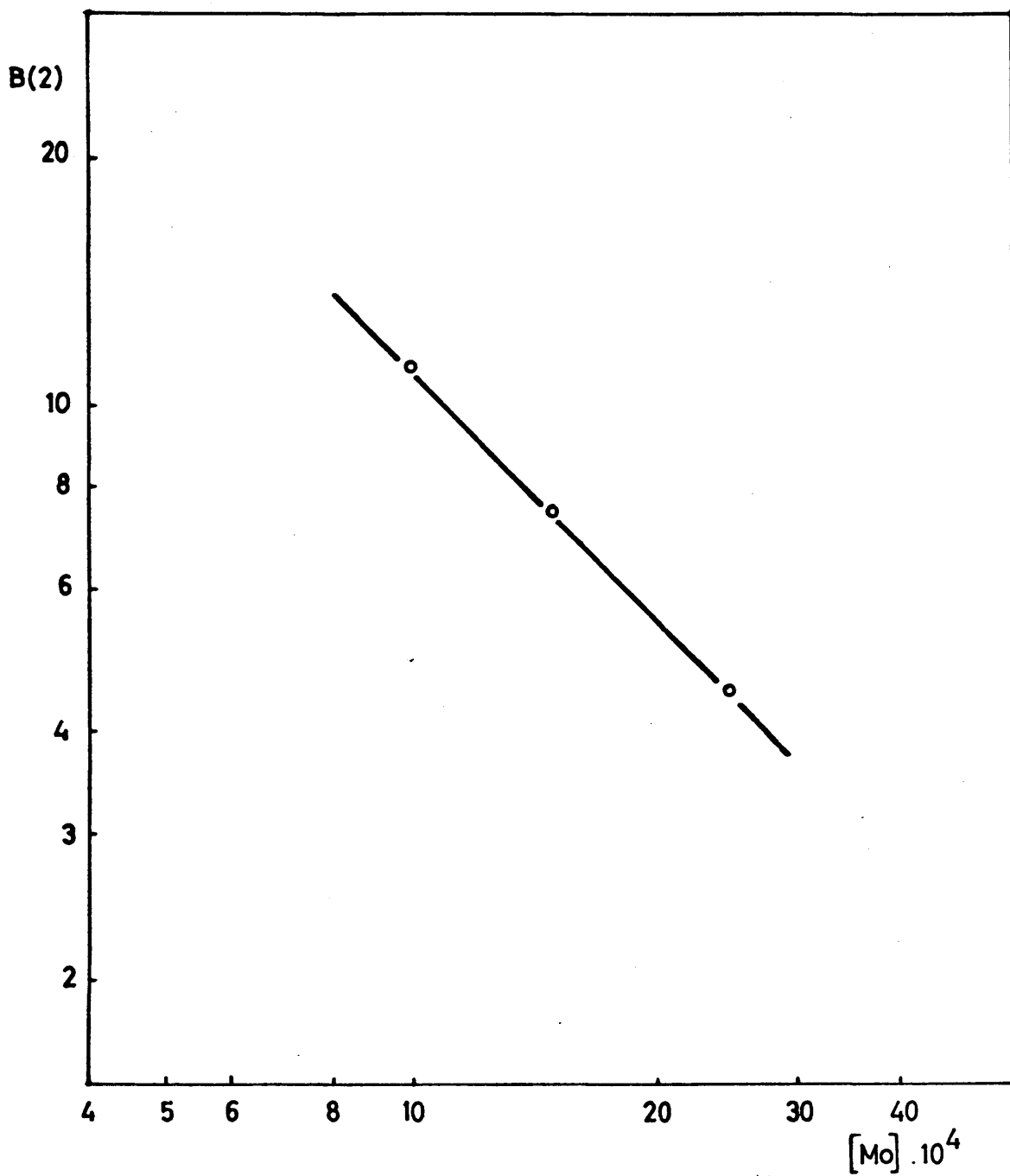


Figura 6.12

Variación del parámetro B(2) con la concentración de catalizador

lizados con concentraciones de alcohol alílico 0,5 M.; 0,9 M. - y 1,5 M. respectivamente, concentración de catalizador $1,5 \cdot 10^{-3}$ M. y temperatura 80°C.

En las tablas 6.12, 6.13 y 6.14, producidas por el ordenador, se presentan todos los datos indicados en el apartado a), para estas reacciones.

En la tabla 6.11 se establecen los valores de los parámetros B(1) y B(2) correspondientes a estos experimentos.

TABLA 6.11

Epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropilbenceno a 80°C y concentración de acetyl-acetonato de vanadio $1,5 \cdot 10^{-3}$ M., variando la concentración inicial de alcohol alílico.

C_0 (mol/l.)	B(1)	B(2)
0,5	20,182	10,512
0,9	252,426	7,541
1,5	-55,083	5,718

d) *Orden de magnitud relativo de las constantes de velocidad. Energías aparentes de activación.*

Calculados los valores de los parámetros cinéticos B(1) y B(2), se realizó un estudio de los mismos a fin de determinar el orden de magnitud relativo de las constantes de velocidad incluidas en ellos.

- Si se supone que la constante directa de formación

GAMPA EPSILON TEST

TABLA 6.12

N = 10 K = 2 P = 0 M = 1
 FF = 0.400E 01 T = 0.200E 01 E = 0.500E-04 YAU = 0.100E-02

(6) PARAMETERS

OBS	Y	Y-CALC	DIFF	X'
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.11141000E 02	0.19135788E 02	-0.79947882E 01	0.26495555E CC	0.42999999E CC
0.22281998E 02	0.29826111E 02	-0.75441132E 01	0.42999999E CC	0.56555555E CC
0.33422899E 02	0.38095541E 02	-0.4675524E 01	0.56455558E CC	0.70595557E CC X
0.44563995E 02	0.4729035E 02	-0.2736393E 01	0.56455558E CC	0.82055558E CC
0.66846589E 02	0.66723843E 02	0.11714172E 00	0.56555597E CC	0.82055558E CC
0.10026599E 03	0.95390594E 02	0.48793945E 01	0.56555597E CC	0.56555597E CC
0.13368999E 03	0.12411481E 03	0.95751801E 01	0.56555597E CC	0.56555597E CC
0.20054099E 03	0.20242955E 03	-0.18385651E 01	0.56555597E CC	0.56555597E CC
0.26737988E 03	0.26949243E 03	-0.21125488E 01	0.56555597E CC	0.56555597E CC

PHI S E LAMBDA ESTIMATED PARTIALS LSEC
 0.27370142E 03 0.58491602E 01 0.100E 01

PTP INVERSE
 1 0.36454248E 00 -0.23880452E 00
 2 -0.23880452E 00 0.16000056E 00

PARAMETER CORRELATION MATRIX
 1 1.0000 -0.9888
 2 -0.9888 1.0000

STO	ERROR	ONE - PARAMETER	LOWER	UPPER	SUPPORT FLANE	LCNER	UPPER
1	0.35315676E 01	0.13119085E 02	0.27245346E 02	0.30176990E 02	0.10153439E C2	0.17129761E 02	0.17129761E 02
2	0.23396673E 01	0.58328600E 01	0.15191529E 02	0.28946161E C1	0.28946161E C1	0.28946161E C1	0.28946161E C1

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.54740283E 03

PARA	LOWER B	LOWER PHI	UPPER A	UPPER PHI
1	0.18639481E 02	0.54925537E 03	0.21731323E 02	0.54740035E C3
2	0.94820390E 01	0.54936450E 03	0.11545865E 02	0.54740015E C3

TABLA 6.13

GAMMA, EPSILON TEST

V = 9 K = 2 P = 0 M = 1
 FF = 0.400E 01 T = 0.200E 01 E = 0.100E-04 TAU = C.100E-C2

(7) PARAMETERS 0.25242570E 03 0.75408669E 01
 CALC DIFF X
 0.0 0.20434790E-03 0.20434790E-03 0.0 C
 0.55545394E 01 0.64847937E-01 -0.92379431E 03 0.76999562E-C1
 0.11110599E 02 0.1126727E 02 -0.15373528E 03 0.12799986E CC
 0.22221969E 02 0.24317020E 02 -0.34950348E 01 0.24495555E CC
 0.33332931E 02 0.3439217E 02 -0.95722+12E 00 0.3205599E CC
 0.50007600E 02 0.48636337E 02 0.13635627E 01 0.4085552E CC
 0.66665585E 02 0.66539587E 02 0.26397705E-01 0.4559599E CC
 0.10000000E 03 0.90514313E 02 0.14354373E 01 0.6065559E CC
 0.13333299E 03 0.13426785E 03 -0.03436223E 03 0.6505558E CC

PHI S F LAMBDA ESTIMATED PARTIALS USED
 0.1035763E 02 0.1216391E 01 0.100E 01

PTP INVERSE
 1 0.1935400E 03 -0.15257294E 02
 2 -0.15257304E 02 0.12911787E 01

PARAMETER CORRELATION MATRIX
 1 1.0000 -0.9911
 2 -0.9911 1.0000

STD ONE - PARAMETER UPPER UPPER
 1 0.16479294E 02 0.21946712E 03 0.28533429E 03 0.20581523E C3 0.29903613E 03
 2 0.13821850E 01 0.47764909E 01 0.10305257E 02 0.26314573E C1 0.11450276E 02

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.22194122E 02

PARA LOWER R LOWER PHI UPPER B UPPER PHI
 1 0.24626938E 03 0.22274277E 02 0.25169278E 03 0.22194061E C2
 2 0.70241556E 01 0.22278336E 02 0.80594062E 01 0.22194061E 02

GAMMA EPSILON TEST

TABLA 6.14

W = 13 K = 2 T = 0.200E 01 M = 1 E = 0.500E-04 TAU = 0.100E-02

8) PARAMETERS -0.55082755E 02 0.57181883E 01
 CALC (t'-t)CALC
 PRFD DIFF
 0.0 0.72481562E-05 -0.72431562E-05 0.0
 0.3332992E 01 0.28604136E 01 0.47299568E 00 0.33000000E-01
 0.66559954E 01 0.41373482E 01 0.75236512E 01 0.46595598E-01
 0.17000000E 02 0.54550676E 01 0.45449324E 01 0.60999997E-01
 0.3332999E 02 0.7412765E 01 0.59202328E 01 0.80599970E-01
 0.7000000E 02 0.15671269E 02 0.43387306E 01 0.15599996E 00
 0.7000000E 02 0.25646209E 02 0.43517914E 01 0.22599996E 00
 0.4000000E 02 0.36353271E 02 0.36467285E 01 0.25355597E 00
 0.6000000E 02 0.60990128E 02 -0.99212756E 00 0.39999998E 00
 0.8000000E 02 0.8077451E 02 -0.77745056E 00 0.45799994E 00
 0.1200000E 03 0.12755258E 03 -0.75525318E 01 0.54299998E 00
 0.1600000E 03 0.16602563E 03 -0.60356348E 01 0.58299994E 00
 0.2000000E 03 0.19112759E 03 0.88724060E 01 0.60099995E 00

ESTIMATED PARTIALS USED

PHI S F LAMBDA
 0.28495142E 03 0.51074934E 01 0.102E 02

STD INVERSE

1 0.18953678E 01 0.73139870E 00
 2 0.73139864E 00 0.29024762E 00

PARAMETER CORRELATION MATRIX

1 1.0000 0.9961
 2 0.9961 1.0000

STD

UPPER LOWER ONE - PARAMETER UPPER
 1 0.70316000E 01 -0.69146942E 02 -0.4120554E 02 -0.74972122E 02 -0.35195389E 02
 2 0.77516432E 01 0.21490192E 00 0.11221475E 02 -0.20646343E 01 0.13501011E 02

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.49564307E 03

PARAM

LOWER PHI LOWER PHI UPPER B UPPER PHI
 1 -0.58390306E 02 0.49562598E 03 -0.5177283E 02 0.49564331E 03
 2 0.44428930E 01 0.49608887E 03 0.69952946E 01 0.49564258E 03

SUPPCT PLANE
 LOWER UPPER
 -0.74972122E 02 -0.35195389E 02
 -0.20646343E 01 0.13501011E 02

del complejo hidroperóxido-vanadio (K_2) es del mismo orden - de magnitud que la de formación del epóxido (K_3), la expresión [6-20] representativa del parámetro $B(2)$ se reduce a:

$$B(2) = \frac{K_2 + K_3}{4K_2K_3[M_0]C_0} \approx \frac{2K}{4K^2[M_0]C_0} = \frac{1}{2K[M_0]C_0} \quad [6-23]$$

siendo:

$$K = K_2 = K_3$$

Sustituyendo el valor de las constantes de velocidad en función de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, se obtiene:

$$B(2) = \frac{1}{2K_0 e^{-E/RT} [M_0] C_0} \quad [6-24]$$

y puesto que K_0 , $[M_0]$ y C_0 son independientes de la temperatura, dicho parámetro se puede expresar de la forma:

$$B(2) = M \cdot e^{E/RT} \quad [6-25]$$

siendo:

$$M = \frac{1}{2K_0 [M_0] C_0}$$

Tomando logaritmos en la expresión [6-25], resulta

$$\ln B(2) = \ln M + E/RT \quad [6-26]$$

es decir, que si se representan en papel semilogarítmico, los valores del parámetro $B(2)$ frente a la inversa de la temperatura

ra, para las demás condiciones constantes, han de resultar alineados según una recta de pendiente E/R.

En la figura 6.13 se efectúa dicha representación, para los valores de los parámetros B(2) que se resumen en la tabla 6.7. Como puede apreciarse dichos valores se alinean - según una recta, de cuya pendiente se obtiene un valor de $E = 6.358$ cal/molg.

Asimismo, haciendo igual suposición de ser K_2 y K_3 del mismo orden de magnitud en la expresión [6-19] representativa del parámetro B(1), resulta:

$$B(1) = \frac{C_0(K_2 - K_3) - 2\left(\frac{n}{n-1}\right)K_2'}{4K_2K_3[M_0]} \frac{1}{C_0^2} \approx - \frac{\left(\frac{n}{n-1}\right)K_2'}{2K^2[M_0]} \frac{1}{C_0^2} \quad [6-27]$$

Si las constantes directa e inversa de la reacción elemental de formación del complejo fueran aproximadamente iguales ($K_2 \approx K_2'$), la expresión [6-27] se transformaría en:

$$B(1) = - \frac{\frac{n}{n-1}}{2K[M_0]} \frac{1}{C_0^2} \quad [6-28]$$

Dado que en la presente investigación la concentración inicial de hidroperóxido utilizada ha sido siempre 1 M., el valor de n, ecuación [6-14], coincide con el de la concentración inicial de alcohol alílico, C_0 . Por lo tanto la expresión [6-28] se transforma en:

$$B(1) = - \frac{1}{2K[M_0](C_0 - 1)} \frac{1}{C_0} \quad [6-29]$$

De esta expresión [6-29] se deduce que:

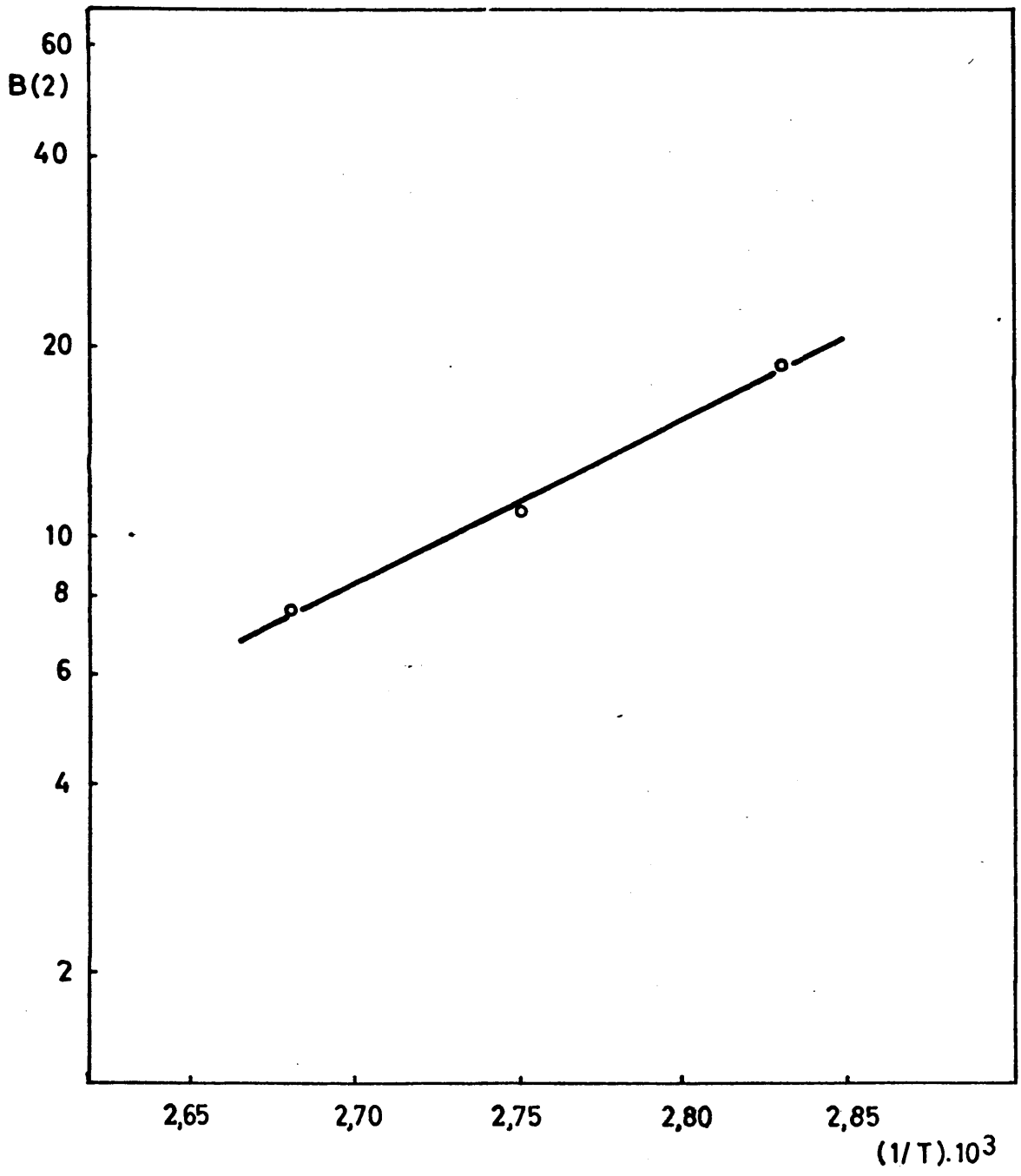


Figura 6.13

Variación del parámetro $B(2)$ con la inversa de la temperatura

- Para valores de $C_0 > 1$, el parámetro $B(1)$ debe de ser negativo.

- Para valores de $C_0 < 1$, dicho parámetro ha de ser positivo.

Como puede observarse en las tablas 6.7, 6.8 y 6.11 los valores experimentales obtenidos para el parámetro $B(1)$ - cumplen las dos condiciones anteriores.

De esta forma parece ser que, para la epoxidación del alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizador acetyl-acetonato de vanadio, las constantes de velocidad K_2 , K_2' y K_3 son del mismo orden de magnitud, no existiendo por lo tanto una etapa claramente controlante del proceso.

A fin de confirmar esta hipótesis, se hicieron las suposiciones de que K_2 pudiera ser despreciable frente a K_3 y viceversa, no existiendo en estos dos últimos casos concordancia entre los signos del parámetro $B(1)$ deducidos teóricamente y los obtenidos experimentalmente.

6.4.4. Consideraciones finales.

De acuerdo con lo expuesto en párrafos anteriores, la epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno, utilizando acetyl-acetonato de vanadio como catalizador, puede interpretarse mediante un mecanismo de reacción consistente en tres etapas consecutivas. La ecuación cinética obtenida a partir de este mecanismo es capaz de reproducir los datos experimentales con un error inferior al 10%, que coincide prácticamente con el 9% calculado al aplicar el método de Box-Wilson.

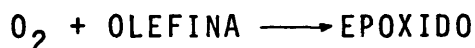
En la figura 6.14 se representan los valores de -

t'_{CALC} frente a los de t'_{EXP} , que se resumen en las tablas 6.4, 6.5, 6.6, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13 y 6.14, pudiéndose comprobar que salvo para algunos puntos correspondientes a tiempos muy cortos de reacción, en los que el error en el tiempo de toma de muestra ha de ser necesariamente algo mayor que en los restantes, las desviaciones están dentro del 10% anteriormente citado.

6.5 EPOXIDACION DE ALCOHOL ALILICO CON OXIGENO MOLECULAR

La epoxidación de compuestos insaturados con oxígeno molecular, en presencia de disolventes hidroperoxidables, se puede explicar como la combinación de dos reacciones en paralelo, de la forma:

1) Formación directa del epóxido por reacción entre el oxígeno y la olefina.



2) Formación del hidroperóxido del disolvente, el cual posteriormente reaccionaría con la olefina para dar lugar al epóxido.



y:



En los experimentos realizados con alcohol alílico, utilizando como disolvente isopropil-benceno, las concentraciones de hidroperóxido observadas en el medio de reacción fueron muy bajas, 0,03 M. como máximo, por lo que se puede pensar que la reacción 2) no se lleve a cabo, lo cual explicaría los bajos rendimientos obtenidos.

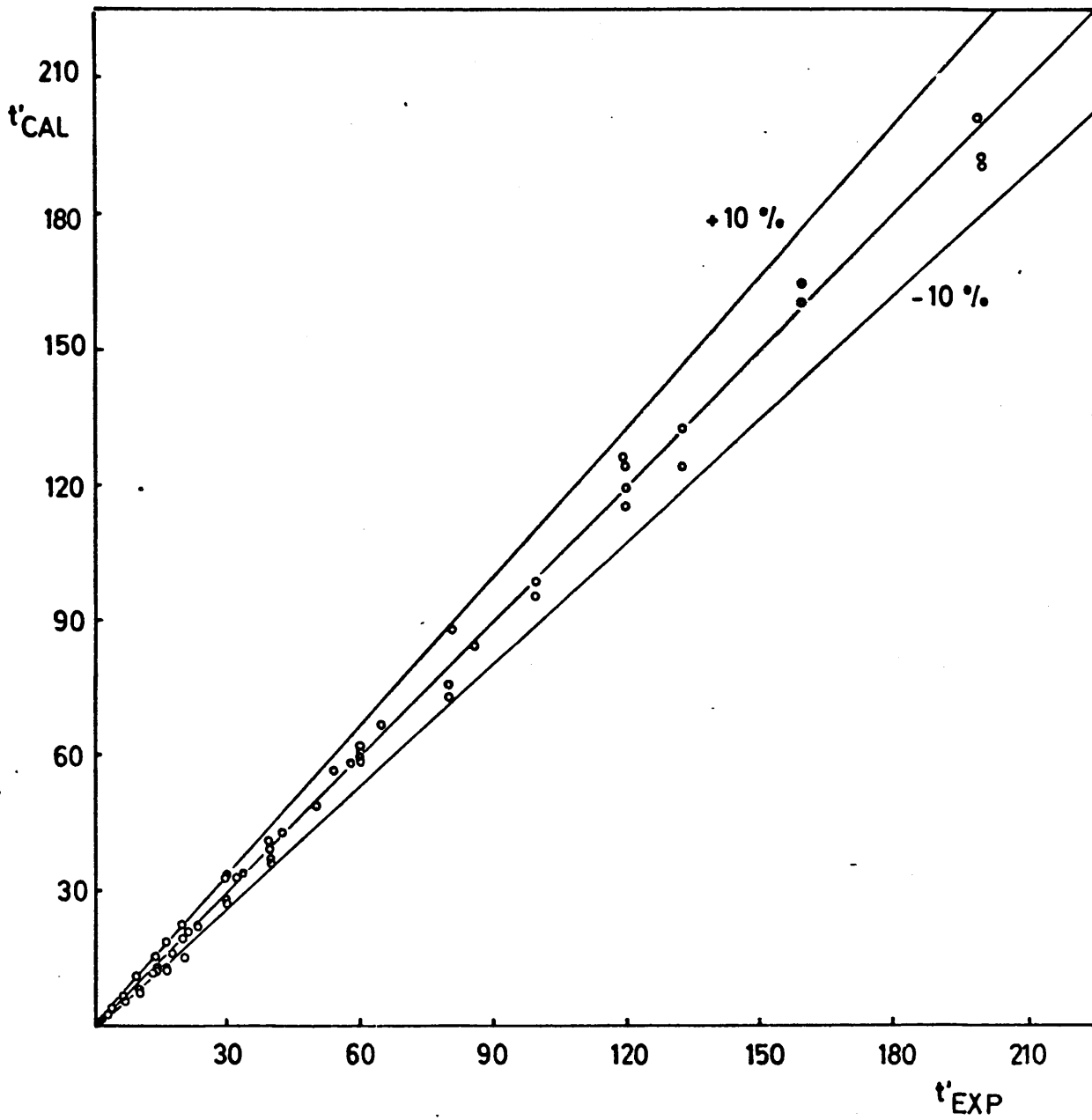


Figura 6.14

7. CONCLUSIONES

De la presente investigación, se deducen las siguientes conclusiones:

1) Los rendimientos obtenidos en la epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno son mucho mayores cuando se utiliza acetil-acetonato de vanadio como catalizador, que cuando se emplea acetil-acetonato de molibdeno.

2) Por aplicación del método de optimación de Box-Wilson a la epoxidación de alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizador acetil-acetonato de vanadio, se consiguió alcanzar una zona de máximo rendimiento. Asimismo se estudió la influencia de las distintas variables consideradas sobre la función objetivo elegida, que en este caso fué el rendimiento en epóxido.

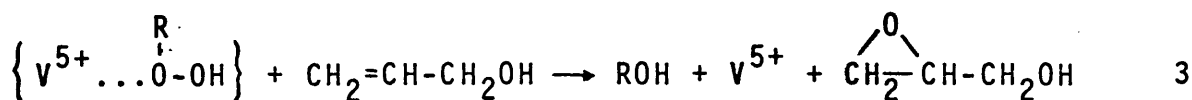
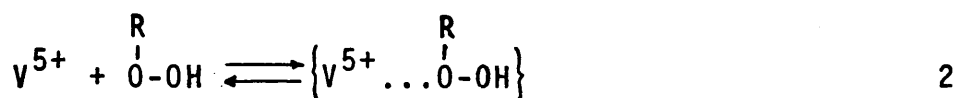
Los valores de las variables para esta región de máximo rendimiento fueron:

- Temperatura : 103,2°C
- Concentración de alcohol alílico : 0,7105 M.
- Concentración de catalizador : $1,98 \cdot 10^{-3}$ M.

El rendimiento medio alcanzado para estos valores de

las variables fué de un 96%.

3) La formación del glicidol por epoxidación del alcohol alílico con hidroperóxido de isopropil-benceno, utilizando acetil-acetonato de vanadio como catalizador, se ha conseguido interpretar mediante un mecanismo que implica las tres reacciones elementales siguientes:



4) Establecido el mecanismo de formación del epóxido, se ha deducido la correspondiente ecuación de velocidad:

$$r = \frac{K_2 K_3 [M_0] [ROOH] [AL]}{K_2' + K_2 [ROOH] + K_3 [AL]}$$

5) Integrada la ecuación de velocidad y generalizada para cualquier relación n entre las concentraciones iniciales de alcohol alílico e hidroperóxido, ha conducido a una ecuación general que permite el cálculo del tiempo de reacción necesario para alcanzar una cierta concentración de epóxido en función de la temperatura, de las selectividades respecto del alcohol e hidroperóxido respectivamente y de las concentraciones iniciales de catalizador, alcohol alílico e hidroperóxido. La expresión de dicha ecuación es de la forma:

$$t' = B(1) \ln \left[\frac{n \left(\frac{1}{n} - X' \right)}{(1 - X')} \right]^2 - B(2) \ln \left[n(1 - X') \left(\frac{1}{n} - X' \right) \right]^2$$

siendo:

$$t' = \frac{t}{SC_0} \quad : \quad x' = \frac{x}{SC_0}$$

y B(1) y B(2) los parámetros característicos de la ecuación, que han sido determinados mediante un programa de cálculo por regresión no lineal.

Dicha ecuación reproduce los datos experimentales - con un error medio inferior al 10%.

6) Los rendimientos en epóxido obtenidos en la oxidación directa del alcohol alílico, utilizando los catalizadores de molibdeno y vanadio, resultan prácticamente despreciables (inferiores al 5% en todos los casos), frente a los conseguidos utilizando hidroperóxido de isopropil-benceno.

8. RECOMENDACIONES

Como consecuencia de este trabajo de investigación - se recomienda:

1) El estudio de la epoxidación en fase líquida de - otros compuestos insaturados bifuncionales de interés industrial, especialmente el cloruro de alilo, cuyo epóxido, la - epíclorhidrina es producto base en la fabricación de resinas epoxi.

2) La utilización de catalizadores dobles de cobalto-molibdeno y cobalto-vanadio en la oxidación directa de este tipo de compuestos, para favorecer la formación del epóxido.

9. APENDICE

9.1. APARATOS: ACCESORIOS Y DETALLES

9.1.1. Calibrado de los diafragmas medidores.

En la figura 9.1 se presenta un esquema del montaje de los medidores de caudal utilizados.

La pérdida de presión originada por el estrechamiento se mide en un manómetro diferencial de agua (Δh_m), la presión post-diafragma en un manómetro de tubo abierto (Δh_g) y la temperatura de circulación del fluido, mediante un termómetro (t).

Por aplicación del teorema de Bernouilli entre las secciones anterior y posterior al diafragma, se llega a la siguiente ecuación:

$$Q = S_2 Y C \sqrt{\frac{2\alpha g \Delta h}{1-\beta^4}} \quad [9-1]$$

donde:

Q = caudal volumétrico (m^3/s)

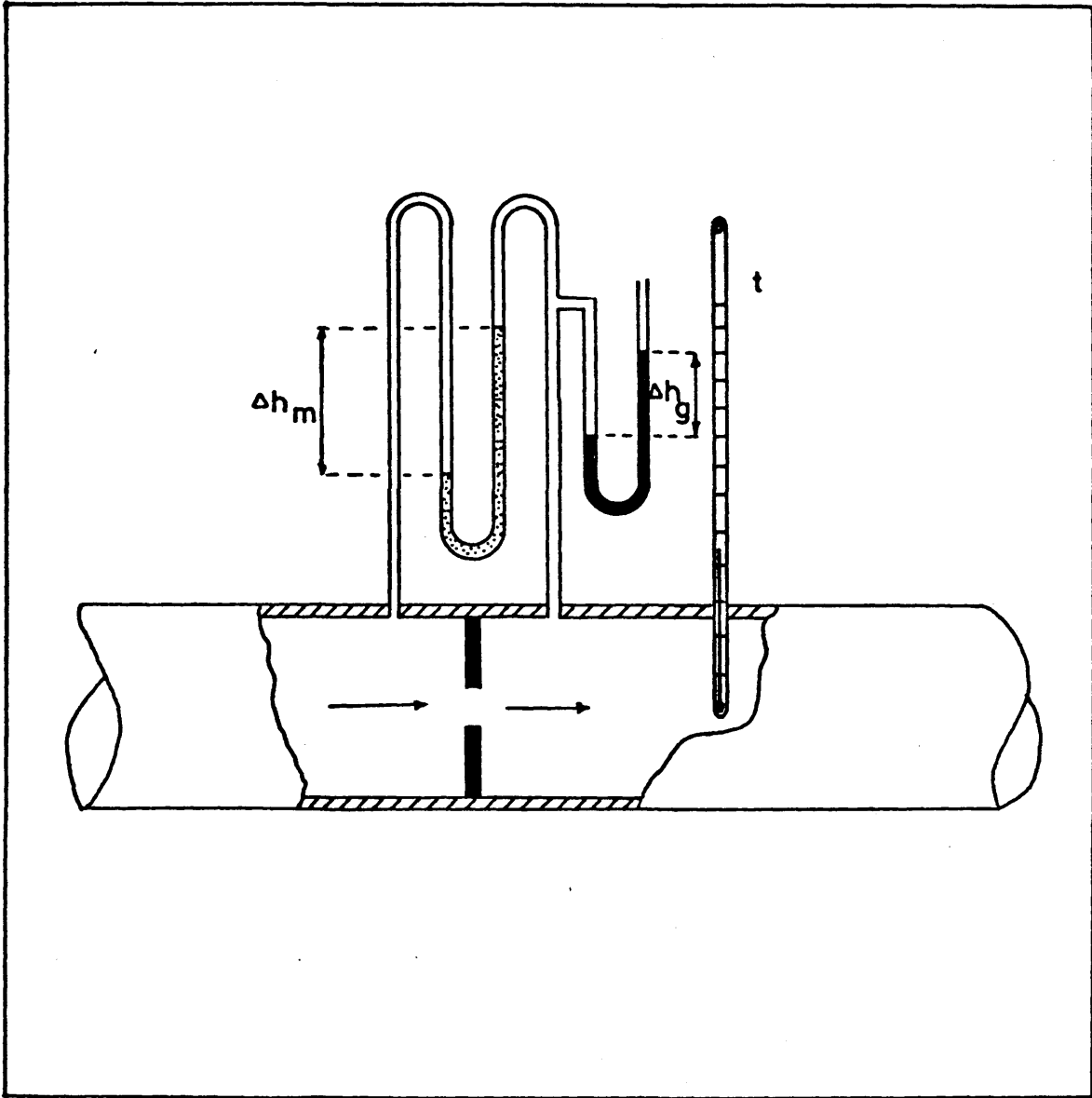


Figura 9.1

Diafragma medidor

S_2 = sección de paso del diafragma (m^2)

Y = factor de expansión del fluido.

C = coeficiente de descarga (caudal real/caudal teórico)

α = parámetro que relaciona las velocidades media y eficaz del fluido.

g = aceleración de la gravedad (m/s^2)

Δh = pérdida de carga experimentada por el fluido (m)

β = razón entre los diámetros del diafragma y de la conducción.

Al tratarse de los mismos diafragmas y operando siempre con números de Reynolds mayores de 30.000, se tendrá:

S_2 = constante

C = constante

Y = constante

α = 1

β = constante

g = 9,81 m/s^2

con lo cual la ecuación [9-1] queda reducida a:

$$Q = K_1 \sqrt{\Delta h} \quad [9-2]$$

que relaciona el caudal volumétrico que circula con la diferencia de alturas que alcanza el fluido en dos tubos verticales - situados antes y después del diafragma.

Puesto que:

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \Delta h_m (\rho_m - \rho_f)$$

y

$$\Delta h = \frac{\Delta P}{\rho_f}$$

se tendrá:

$$\Delta h = \Delta h_m \left(\frac{\rho_m}{\rho_f} - 1 \right) \quad [9-3]$$

donde:

ρ_m = densidad del fluido manométrico (Kg/m³)

ρ_f = densidad del fluido que circula (Kg/m³)

Δh_m = diferencia de alturas del fluido manométrico - en el manómetro diferencial (m).

Por tratarse de un gas, la densidad del fluido que circula es del orden de mil veces más pequeña que la del fluido manométrico, por lo que puede despreciarse el término (-1) frente a ρ_m/ρ_f . Además se puede considerar que la densidad del líquido manométrico es prácticamente constante, ya que se encuentra a temperatura ambiente, cuyas posibles variaciones - afectan a dicha densidad en muy pequeña magnitud. Por otro lado considerando que el gas se comporta de forma ideal, si se introduce su densidad, deducida de la ecuación de los gases - perfectos, y se tiene en cuenta que R es constante, se deduce:

$$Q = K_2 \sqrt{\frac{\Delta h_m}{PM/T}} \quad [9-4]$$

siendo P, la presión absoluta, T la temperatura (ambas medidas después del diafragma), y M el peso molecular del gas que cir-

cula.

Por lo tanto de la ecuación anterior:

$$Q \sqrt{\frac{PM}{T}} = K \sqrt{\Delta h_m} \quad [9-5]$$

o lo que es lo mismo,

$$\log \left[Q \sqrt{\frac{PM}{T}} \right] = \log K + 1/2 \log \Delta h_m \quad [9-6]$$

Se calibraron los diafragmas, midiendo los caudales de gas que los atravesaban, por el método de la burbuja, así como las temperaturas y presiones del gas después del diafragma y la diferencia de niveles del líquido manométrico en el manómetro diferencial, y efectuando la representación de $Q \sqrt{PM/T}$ frente a Δh_m , en papel doble logarítmico, resultan rectas, de acuerdo con la ecuación [9-6].

Los resultados experimentales de los distintos calibrados se muestran en la figura 9.2.

9.1.2. Manómetros.

Las medidas de presión se realizaron mediante tubos manométricos de vidrio. Como líquido manométrico se utilizó, mercurio en los de rama abierta (presiones post-diafragma) y agua coloreada con tinta roja en los diferenciales.

9.1.3. Válvulas.

Las válvulas de regulación de caudal son de diseño es

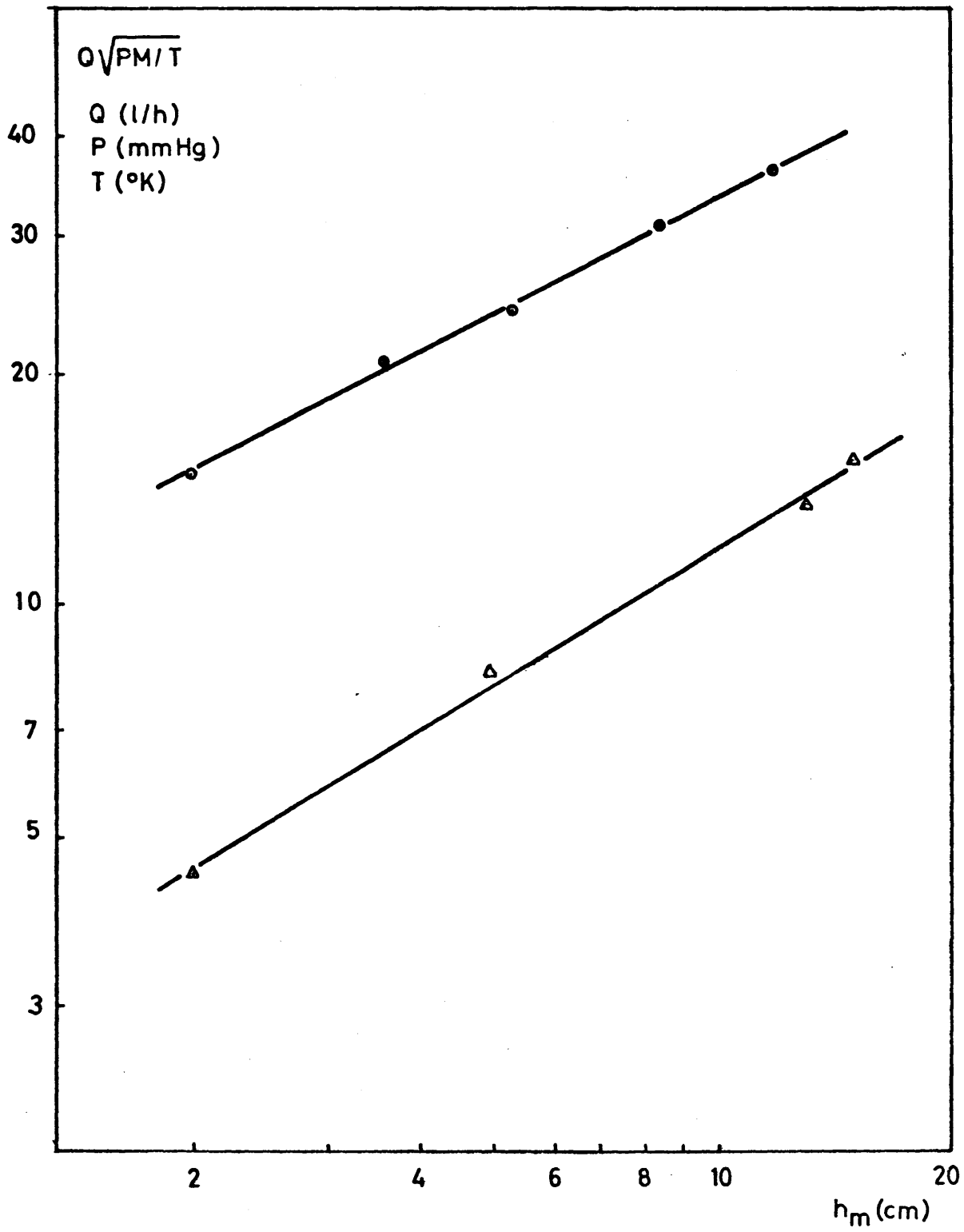


Figura 9.2

Calibrado de los diafragmas medidores

pecial de nuestro laboratorio. Su eje esta formado por dos -
roscas, de tal forma que, al girar el eje su avance es la di-
ferencia de pasos de rosca 7/10 y 8/10, es decir 1/10 de mm.
De esta forma la regulación de los caudales se puede hacer -
con gran precisión.

9.1.4. Aparato utilizado en el análisis de hidroperóxido.

El aparato consta en esencia de un matraz de reác-
ción con agitación magnética exterior y con tres bocas esme-
riladas, cada una de las cuales tiene las siguientes funcio-
nes:

1) Boca central, para la colocación de un refrige-
rante de reflujo con cabeza colectora de gases.

2) Boca lateral izquierda, para la entrada de gas
inerte por medio de un burbujeador.

3) Boca lateral derecha, para la colocación de la
bureta de valoración.

El sistema de flujo de gas inerte está constituido
por:

1) Botella de anhídrido carbónico, con manorreduc-
tor, que proporciona el caudal necesario para barrer el aire
del matraz de análisis, proporcionando la atmósfera inerte -
necesaria en la valoración.

2) Sistema de regulación y medida del flujo de anhí-
drido carbónico, la regulación se consigue con una válvula -
de aguja, y la medida del caudal mediante el oportuno diafrag-
ma.

3) Boquilla burbujeadora de gas inerte, esmerilada,

para su acoplamiento al matraz de reacción.

El aparato se encuentra esquematizado en la figura - 9.3.

9.1.5. Aparato utilizado en el análisis de epóxido.

El aparato utilizado es un combititrador, en esencia consta de las siguientes partes atendiendo a sus funciones:

- Dosificador automático E-415
- pH-metro E-512
- Controlador automático E-473

a) Dosificador automático E-415.

Consta de:

1) Un recipiente que contiene el reactivo de valoración, llevando acoplado en la boca de llenado, un tubo con cloruro cálcico granulado para absorber la humedad, preservando así al reactivo de posibles alteraciones en su composición química, debidas a reacciones de hidratación.

2) Una bureta de adición automática, de 20 ml. de capacidad, conectada a un contador digital de las cantidades añadidas.

3) Un agitador electromagnético, con regulación de la velocidad de giro, al objeto de conseguir una mezcla lo más perfecta posible de la disolución durante la valoración.

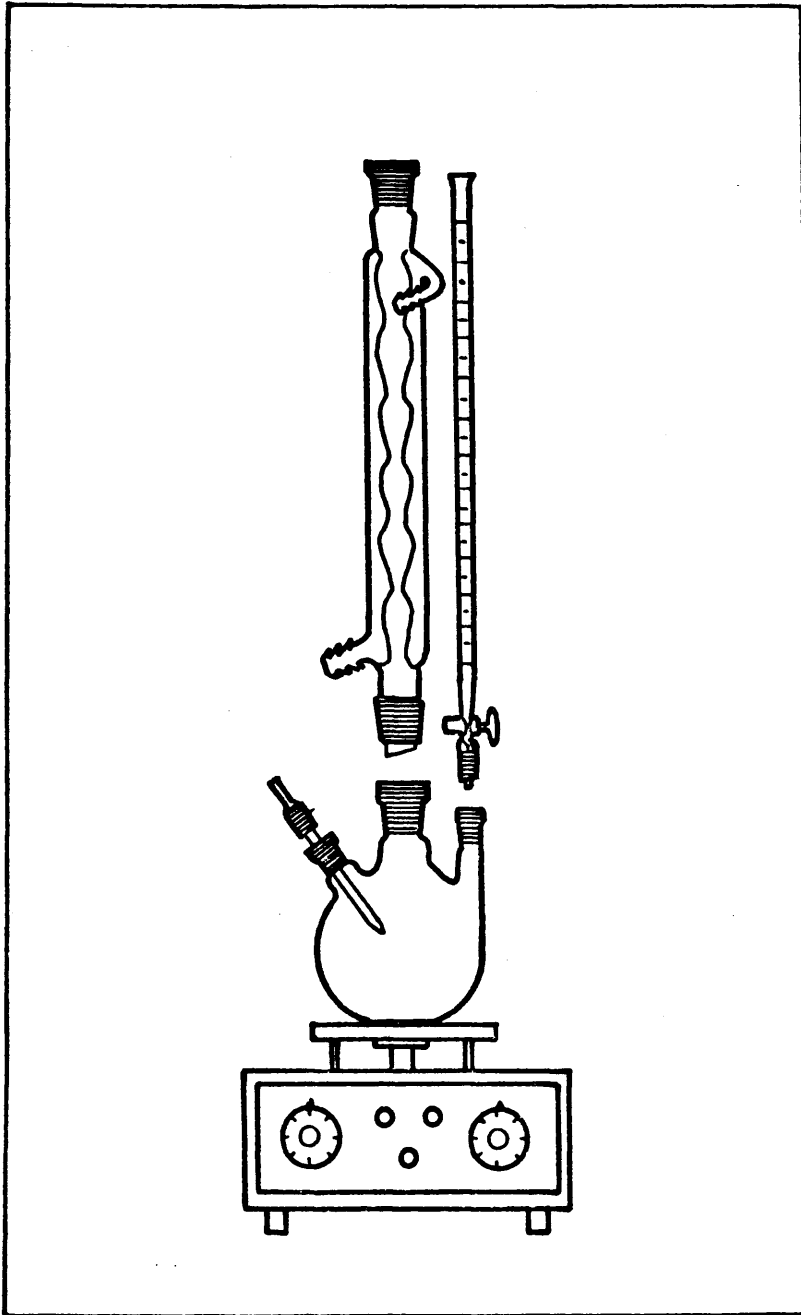


Figura 9.3

Aparato utilizado para el análisis del hidrógeno-peróxido.

b) pH-metro_E-512.

Consta de:

1) Electrodo de valoración ácido-base, tipo calomelanos, cuya disolución electrolítica es de cloruro potásico saturado.

2) Escala móvil que indica el pH de la solución en cada momento.

c) Controlador automático_E-473.

Consta de:

1) Una escala variable para la regulación de la velocidad de adición del reactivo valorante.

2) Mandos correspondientes a la puesta en marcha, - adición de reactivo, ajuste de cero y parada.

Todo el conjunto está acoplado a un registrador gráfico que representa la curva de valoración según transcurre la misma.

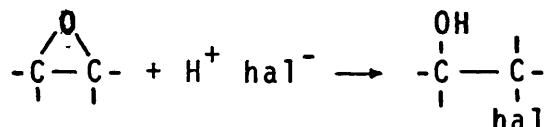
9.2. METODOS DE ANALISIS Y CALCULO DE UN EXPERIMENTO.

9.2.1. Determinación del grupo epóxi.

En trabajos anteriores de nuestro Departamento (47) - se detallan con minuciosidad los diversos procedimientos existentes para la determinación del grupo epóxi.

Puesto que no existe ningún método universal para la determinación del grupo epóxi, cada epóxido constituirá un problema particular y deberán tenerse en cuenta sus propiedades químicas para elegir el método de análisis más apropiado.

Los métodos que se basan en la apertura del anillo epóxi por halógeno-ácidos, ampliamente utilizados en la bibliografía (55, 56), suponen el empleo de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, cloruro de piridina u otros reactivos similares, en disolventes diversos, siendo los más utilizados aquellos que involucran la conversión cuantitativa a la halohidrina.



Aunque menos frecuentes, se utilizan también otros métodos analíticos de diversa índole, como son el reagrupamiento a compuestos carbonílicos (57) y la apertura del anillo con aminas secundarias (58), con agentes nucleófilos que contienen azufre (59, 60) y con los haluros iónicos; la hidratación y subsecuente oxidación de peryodato (61), la oxidación con dicromato potásico (62), la esterificación o eterificación (63), la espectroscopía infrarroja, etc.

Método empleado.

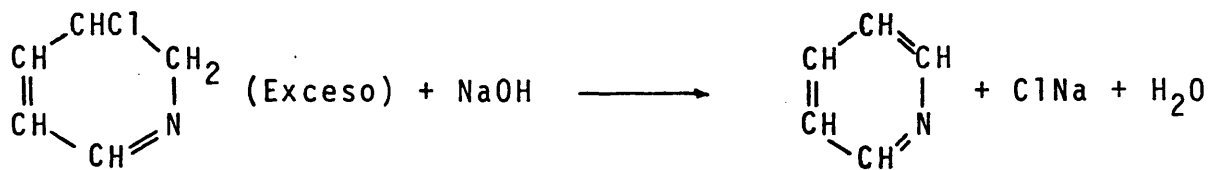
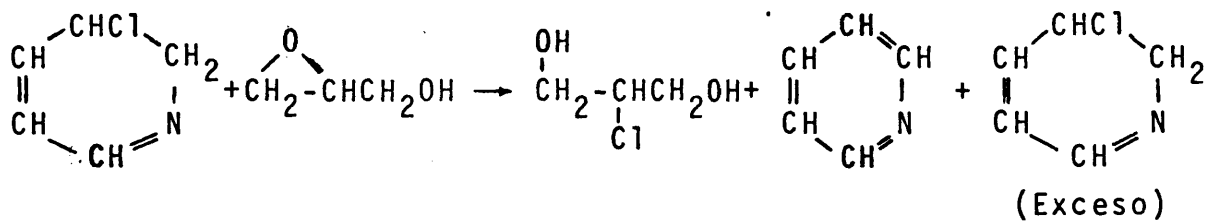
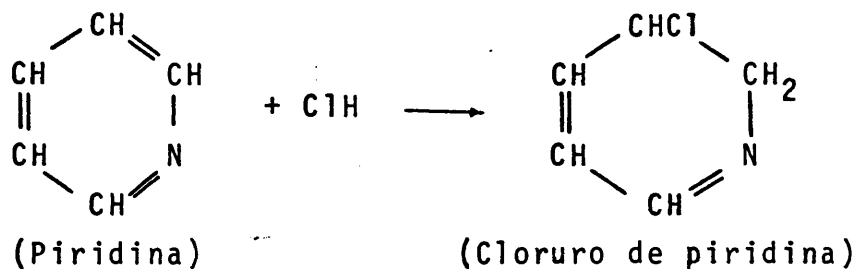
El glicidol (epóxido del alcohol alílico), se determinó cuantitativamente por el método del cloruro de piridina. Este método consiste en hacer reaccionar el cloruro de piridina con el correspondiente epóxido.

Se preparó la disolución 0,2 N. de cloruro de piridina, mezclando 984 ml. de piridina y 16 ml. de ácido clorhídrico.

co concentrado. Esta disolución se estandarizó frente a una solución 0,1 N. de hidróxido sódico.

A continuación, se mezclaron en un matraz de 50 ml. de capacidad, 10 ml. de la disolución de cloruro de piridina, previamente preparada y 1 ml. del producto de reacción que contenía el epóxido, calentándose a reflujo durante 20 minutos. Pasado este tiempo, se enfrió a la temperatura ambiente y el cloruro de piridina no consumido se valoró con la solución de sosa 0,1 N., empleando el aparato descrito en el apartado 9.1.4

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Si representamos por:

V_{NaOH}° = número de mililitros de NaOH 0,1 N. de factor f , consumidos en la valoración de los 10 ml. de cloruro de piridina 0,2 N.

V_{NaOH} = número de mililitros de NaOH 0,1 N. de factor f, consumidos en la valoración del cloruro de piridina no consumido, tras reacción de los 10 ml. de cloruro de piridina con el correspondiente epóxido.

Se tiene que:

Número de miliequivalentes gramo de cloruro de piridina iniciales = $(V_{\text{NaOH}}^{\circ})(0,1)f$

Número de miliequivalentes gramo de cloruro de piridina no consumidos = $(V_{\text{NaOH}})(0,1)f$

Por lo tanto:

Número de miliequivalentes de epóxido en la muestra = $(V_{\text{NaOH}}^{\circ} - V_{\text{NaOH}})(0,1)f$

y puesto que el volumen de muestra a valorar es 1 ml., podemos escribir:

$$(1)N = (0,1)f(V_{\text{NaOH}}^{\circ} - V_{\text{NaOH}})$$

y por lo tanto:

$$N \text{ (normalidad del epóxido)} = (0,1)f(V_{\text{NaOH}}^{\circ} - V_{\text{NaOH}}) \quad [9-7]$$

Por intervenir un solo protón en la ruptura del anillo epóxi, se verifica que el peso equivalente para el epóxido será igual a su peso molecular y, por consiguiente, la normalidad igual a la molaridad, pudiéndose escribir:

$$N \text{ (molaridad de epóxido)} = (0,1)f(V_{\text{NaOH}}^{\circ} - V_{\text{NaOH}}) \quad [9-8]$$

expresión que nos da la molaridad del epóxido formado.

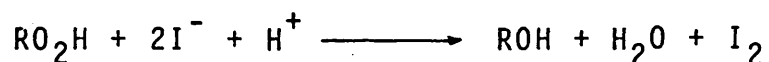
9.2.2. Determinación del hidroperóxido.

De los diversos métodos de análisis de hidroperóxidos, entre los que se encuentran la polarografía (64), la espectrofotometría infrarroja (65) y el análisis yodométrico - (66), fué este último el empleado para la determinación cuantitativa del hidroperóxido de isopropil-benceno.

El procedimiento implica la reacción del hidroperóxido con un disolvente que contiene el ión yoduro, y la valoración del yodo liberado con disolución normalizada de tiosulfato sódico.

En un erlenmeyer, de 250 ml. de capacidad, se introducen 40 ml. de alcohol isopropílico seco, 2 ml. de ácido acético glacial y la muestra a analizar. Se calienta a reflujo y se añaden 5 ml. de disolución saturada de yoduro sódico en alcohol isopropílico. Se refluyen durante 5 minutos y se añaden 10 ml. de agua destilada. A continuación se deja enfriar y a temperatura ambiente, el yodo liberado se valora con disolución de tiosulfato sódico 0,1 N.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Por lo tanto se verifica:

Equivalentes de tiosulfato = equivalentes de I_2 producidos = equivalentes de hidroperóxido gastados.

Si designamos por $V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ el volumen de tiosulfato sódico 0,1 N. consumido por cada mililitro de muestra de reacción y N la normalidad del hidroperóxido en la muestra, tene

mos:

$$(V_{S_2O_3^{2-}})(0,1) = (1)(N) \quad \therefore \quad N = (0,1)V_{S_2O_3^{2-}} \quad [9-9]$$

y puesto que en la ruptura del enlace O_2^{2-} del hidropéroxido, se consumen dos electrones, se tiene:

$$M \text{ (molaridad del hidropéroxido)} = \frac{N}{2} = \frac{V_{S_2O_3^{2-}}}{20} \quad [9-10]$$

expresión que nos dá la molaridad del hidropéroxido en función del volumen de tiosulfato gastado por mililitro de muestra de reacción.

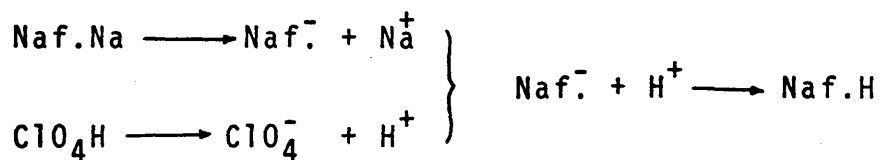
9.2.3. Análisis del naftenato sódico.

Está basado en la valoración volumétrica de las sales de ácidos carboxílicos débiles (67), las cuales reaccionan con los ácidos fuertes por desplazamiento. Se utiliza ácido - perclórico 0,1 N., procediéndose de la forma siguiente:

El ácido perclórico 0,1 N. se prepara mezclando 8,5 ml. de ácido perclórico del 72% con 300 ml. de ácido acético - glacial y 20 ml. de anhídrido acético. La normalidad de la disolución se determina frente a ftalato ácido de potasio, para lo cual se pesan unos 0,5 gramos del mismo, se añaden 60 ml. - de ácido acético glacial y se calienta a reflujo durante unos minutos para conseguir la disolución. Se deja enfriar, se le - añaden dos gotas de indicador violeta de metilo, y se vierte - gota a gota la disolución de ácido perclórico hasta la primera desaparición del color violeta.

El análisis del naftenato sódico, se lleva a cabo va lorando un volumen conocido de la disolución que contiene este compuesto, con el ácido perclórico 0,1 N. previamente prepara- do, empleándose como indicador violeta de metilo.

El proceso que tiene lugar es el siguiente:



Si se representa por V_{per} el número de mililitros - de ClO_4H 0,1 N. de factor f , gastados en la valoración de 10 mililitros de disolución de naftenato sódico, se podrá expresar:

$$10 \text{ N} = V_{\text{per}}(0,1)f$$

de donde:

$$\text{N (normalidad del naftenato sódico)} = V_{\text{per}} f (10^{-2}) \quad [9-11]$$

expresión que nos dá la normalidad del naftenato sódico disuelto en el medio de reacción.

9.2.4. Cálculo de los puntos de un experimento.

Como se dijo en el apartado 4.2.1. de Materiales y Procedimiento, en cada una de las muestras extraídas del reactor se analizaron cuantitativamente el epóxido formado y el hidroperóxido residual.

A modo de ejemplo, se efectúa a continuación el cálculo del punto correspondiente a 180 minutos de reacción del experimento (-1; -1; 1) del primer diseño factorial del método de Box-Wilson. Los resultados de dicho experimento se presentan en la tabla 5.20 de resultados.

a) *Cálculo de la molaridad del epóxido formado.*

Los resultados obtenidos por análisis fueron:

$$V_{\text{NaOH}}^{\circ} = 23,92 \text{ ml.}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 18,60 \text{ ml.}$$

$$\text{Factor de la sosa: } f = 0,88$$

Por aplicación de la ecuación [9-8] resulta de forma inmediata la molaridad del epóxido:

$$M_{\text{EPOXIDO}} = (0,1)(0,88)(23,92 - 18,60) = 0,468$$

b) *Cálculo de la molaridad de hidroperóxido*

El resultado obtenido por análisis fué:

$$V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 9,65 \text{ ml.}$$

Por aplicación de la ecuación [9-10] se obtiene la molaridad del hidroperóxido:

$$M_{\text{HIDROPEROXIDO}} = \frac{9,65}{20} = 0,482$$

c) *Cálculo del rendimiento en epóxido*

Definido el rendimiento como:

$$\frac{\text{moles de epóxido formados}}{\text{moles de epóxido teóricos}} \times 100$$

y conocida la molaridad del epóxido por el apartado a) y la molaridad inicial del alcohol que en este caso fué 0,5, se obtiene directamente:

$$\text{Rendimiento} = \frac{0,468}{0,5} \times 100 = 93,60\%$$

d) Cálculo de la selectividad respecto del hidroperóxido

Definida la selectividad respecto del hidroperóxido como:

$$\frac{\text{moles de epóxido formados}}{\text{moles de hidroperóxido desaparecidos}} \times 100$$

y conocidas las molaridades de epóxido e hidroperóxido por los apartados a) y b) y la molaridad inicial de hidroperóxido que en este caso fué 1,038, se obtiene directamente:

$$\text{Selectividad} = \frac{0,468}{1,038 - 0,482} \times 100 = 84,17\%$$

9.3. OPTIMACION

En todo proceso industrial existe un cierto número - de variables controlables (temperatura, presión, concentración de los reaccionantes, caudales, etc.) y un cierto número de variables dependientes de estas (conversión, rendimiento, selectividad, calidad y coste de los productos, etc.), conocidas como respuestas. En la investigación de procesos es necesario conocer la influencia que las variables controlables ejercen sobre estas respuestas y en muchos casos saber en que condicio- nes adquieren estas sus valores óptimos.

En la práctica cualquier problema de operación, dise- ño o análisis de un proceso industrial, puede reducirse a la - optimación de una función de varias variables, es decir, al hallazgo de la serie de condiciones requeridas para alcanzar el mejor resultado a partir de una situación dada. Las técnicas de optimación empleadas en el estudio de procesos se agrupan bajo la denominación común de "investigación operativa".

9.3.1. Procedimiento general para la optimación.

El fin general que se persigue con la optimación - es elegir un cierto número de variables independientes, sujetas a determinadas restricciones, que conduzcan a la deseada respuesta óptima, para el problema particular de que se trate. El procedimiento general se puede llevar a cabo de la siguiente forma:

1) Definir un objetivo adecuado para el problema - que se estudia. Analizando las restricciones exteriores al problema.

2) Encuadrar el problema en un sistema adecuado. - Analizando su estructura y relación entre sus distintos elementos.

3) Elaborar un modelo para el sistema, que nos permita definir el objetivo en función de las variables controlables.

4) Analizar y establecer con claridad las restricciones internas a que pueden estar sometidas las variables - del sistema.

5) Llevar a cabo la experimentación o simulación, expresando el objetivo en función de las variables del sistema, mediante el modelo elegido.

6) Analizar el problema y reducirlo a sus características esenciales.

7) Comprobar que el modelo representa realmente al sistema en estudio.

8) Mediante la técnica de optimación adecuada, determinar la solución óptima para el problema y discutir la naturaleza

leza de las condiciones del óptimo.

9) Utilizando la información así obtenida, repetir este procedimiento hasta encontrar un resultado satisfactorio.

Dado que el tratamiento detallado de cada uno de estos puntos y la descripción de las distintas técnicas de optimización existentes daría una extensión excesiva al trabajo que se presenta, y puesto que en anteriores trabajos realizados - en este Departamento (48, 68) y en la bibliografía (69, 70), se encuentran estudios detallados sobre la optimización, nos limitaremos a la descripción del método de optimización Box-Wilson que ha sido utilizado en la presente investigación.

9.3.2. Método de optimización Box-Wilson:

Este método incluido dentro de los denominados de "máxima pendiente", consiste en un movimiento hacia el óptimo siguiendo la línea de máxima pendiente y responde a la necesidad de obtener toda la información posible con la máxima fiabilidad y mínimo número de experimentos, avanzando hacia el óptimo por el camino más directo. Es por ello, que constituye actualmente el método de trabajo de mayor interés en la "investigación operativa".

El método implica la realización sucesiva de las siguientes etapas:

- a) Diseño experimental alrededor del punto inicial.
- b) Ajuste de una superficie de respuesta a la subrección estudiada.
- c) Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.

d) Diseño experimental en la subregión aceptada como óptimo.

Las tres primeras etapas, cuyo carácter es iterativo, constituyen realmente el procedimiento de optimización de movimiento por la línea de máxima pendiente. Pasaremos a continuación a describir cada uno de estos puntos.

a) *Diseño experimental alrededor del punto inicial*

El conjunto de los N experimentos en el espacio k-dimensional, cuyo objetivo es la determinación de una superficie de respuesta, recibe el nombre de diseño experimental.

En un determinado proceso, siempre existirán k variables controlables (concentraciones, temperatura, presión, etc.) y una respuesta η (rendimiento, selectividad, etc.) que se pretende optimar.

En general esta respuesta, está relacionada con las variables controlables $\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_k$, según una relación desconocida:

$$\eta = \phi (\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_k) \quad [9-12]$$

que define a la superficie de respuesta. En realidad siempre hay un error experimental en la determinación de η , y por lo tanto lo que se obtiene como consecuencia de cada observación no es η , sino la respuesta experimental $y = \eta \pm \epsilon$, siendo ϵ el error experimental.

Para determinar la relación dada por la ecuación [9-12] se deben realizar N experimentos, de forma que el experimento n-simo consiste en observar la respuesta y_n para unas condiciones determinadas de las k variables controlables $\zeta_{1n}, \zeta_{2n}, \dots, \zeta_{kn}$.

De esta forma el conjunto de los N experimentos permitirá la determinación de una superficie de respuesta. Este conjunto de experimentos viene dado por:

<u>N° de experimento</u>	<u>Valor de las variables</u>
1	$\zeta_{11}, \zeta_{21}, \zeta_{31}, \dots, \zeta_{k1}$
2	$\zeta_{12}, \zeta_{22}, \zeta_{32}, \dots, \zeta_{k2}$
.....
n	$\zeta_{1n}, \zeta_{2n}, \zeta_{3n}, \dots, \zeta_{kn}$
.....
N	$\zeta_{1N}, \zeta_{2N}, \zeta_{3N}, \dots, \zeta_{kN}$

En el caso de que sean tres las variables controlables, la ecuación [9-12] quedaría reducida a:

$$\eta = \phi (\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3) \quad [9-13]$$

y el conjunto de experimentos se simplifica a:

<u>N° de experimento</u>	<u>Valor de las variables</u>
1	$\zeta_{11}, \zeta_{21}, \zeta_{31}$
2	$\zeta_{12}, \zeta_{22}, \zeta_{32}$
.....
n	$\zeta_{1n}, \zeta_{2n}, \zeta_{3n}$
.....
N	$\zeta_{1N}, \zeta_{2N}, \zeta_{3N}$

Lo que se pretende con la optimación es encontrar - el nivel de las variables ζ_{in} , donde i varía desde 1 a k, y n desde 1 a N, que proporciona el mejor valor de la respuesta η . Para ello es necesaria la definición de una serie de niveles

standard X_{in} , de la siguiente forma:

$$X_{in} = \frac{\zeta_{in} - \bar{\zeta}_{in}}{S_i} \quad [9-14]$$

donde $\bar{\zeta}_{in}$ representa el valor medio de las variables ζ_{in} , y S_i viene dado por la siguiente expresión:

$$S_i = \left[\sum_{n=1}^N \frac{(\zeta_{in} - \bar{\zeta}_{in})^2}{N} \right]^{1/2} \quad [9-15]$$

Estos valores standard deben cumplir las siguientes condiciones:

$$\sum_{n=1}^N X_{in} = 0 \quad [9-16]$$

$$\sum_{n=1}^N X_{in}^2 = N$$

Teniendo en cuenta la ecuación [9-14], el valor de la variable ζ_{in} vendrá dado por:

$$\zeta_{in} = \bar{\zeta}_{in} + S_i X_{in} \quad [9-17]$$

Utilizando estos niveles standard, pueden prepararse matrices de diseño apropiadas, $D(N \times k)$, de la forma:

$$D = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{21} & X_{31} & \cdots & X_{k1} \\ X_{12} & X_{22} & X_{32} & \cdots & X_{k2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ X_{1n} & X_{2n} & X_{3n} & \cdots & X_{kn} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ X_{1N} & X_{2N} & X_{3N} & \cdots & X_{kN} \end{bmatrix}$$

para cada tipo de función propuesta ϕ , de modo que el investigador pueda seleccionar una de ellas y elegir los factores de escala S_i y los valores medios de las variables controlables \bar{z}_{in} , de manera que pueda cubrir la región del espacio k-dimensional por la que se halle interesado.

Puede aceptarse que en esta región explorada, la función ϕ puede ser representada por una relación polinomial de grado d, de tal modo que la respuesta en el punto n-simo sea:

$$\begin{aligned} \eta_n = & \beta_0 X_{0n} + \beta_1 X_{1n} + \beta_2 X_{2n} + \dots + \beta_k X_{kn} + \\ & + \beta_{11} X_{1n}^2 + \beta_{22} X_{2n}^2 + \dots + \beta_{kk} X_{kn}^2 + \\ & + \beta_{12} X_{1n} X_{2n} + \dots + \beta_{k-1,k} X_{k-1,n} X_{kn} + \dots \\ & + \beta_{111} X_{1n}^3 + \dots \end{aligned} \quad [9-18]$$

Para esta relación polinomial, será posible obtener los valores estimados por mínimos cuadrados, b_0, b_1, b_2, \dots etc. de los coeficientes, $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots$ etc. ajustando la ecuación [9-18] a los N valores observados, y_1, y_2, \dots, y_N de la respuesta η .

Un diseño que incluya k variables o factores y permita determinar todas las constantes hasta el orden d, se denomina k-dimensional de orden d. Como en un polinomio de k variables y orden d existen $\binom{k+d}{d}$ coeficientes, tal diseño debe contener un número N de experimentos igual o mayor a $\binom{k+d}{d}$, es decir:

$$N \geq \binom{k+d}{d} \quad [9-19]$$

Las condiciones para un diseño experimental de interés práctico pueden resumirse de la siguiente forma:

- El diseño debe permitir una aproximación polino-

mial de grado d que se pueda estimar con suficiente exactitud dentro de la región en estudio.

- Debe permitir la realización de pruebas de significación sobre el polinomio.

- No debe contener un número excesivo de puntos experimentales.

- Debe poder subdividirse en bloques.

- Debe contener un núcleo sobre el cual pueda construirse un diseño de orden $d+1$, si el polinomio de orden d resulta inadecuado.

Aunque todas estas condiciones resultan importantes, algunas pueden ser vulneradas sin pérdida de importancia para el diseño.

En cuanto a la optimización, el orden del diseño queda restringido a los órdenes 1 y 2, para que su realización se pueda llevar a la práctica.

El problema de elegir el diseño más adecuado para determinar el polinomio de orden d , puede interpretarse desde dos puntos de vista. Uno de ellos es tal que implica que los coeficientes β se determinen separadamente con la misma varianza, lo cual se satisface eligiendo la matriz de diseño D de tal forma que la matriz producto $D \cdot D^T$ sea diagonal $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$, siendo D^T la matriz transpuesta de D . Cuando se cumple esta condición se dice que el diseño es ortogonal. No obstante, la ortogonalidad solo es cierta en una orientación particular, puesto que si el diseño sufre una rotación según un ángulo θ , deja en la mayoría de los casos de ser ortogonal. La imposición de una orientación particular respecto a los ejes de las variables no es generalmente concordante con la orientación de los ejes de

una superficie de segundo orden por lo que la ortogonalidad - conduce a una pérdida de eficacia en el diseño. De esta forma aparece el concepto de diseño rotatorio, esto es, diseño cuya información se estima con varianza constante en todos los puntos equidistantes del origen del diseño, de tal modo que los contornos de varianza en el espacio son circunferencias, esferas o hiperesferas centradas en el origen del diseño (73).

Dentro del método de optimación Box-Wilson es normal la utilización de diseños denominados 2^k factoriales, es decir aquellos que disponen solamente de dos niveles para las variables y por tanto requieren la realización de 2^k experimentos para la determinación de la superficie de respuesta. - Estos diseños pueden ser tanto ortogonales como rotatorios y permiten el ajuste de los puntos experimentales a un polinomio de orden uno. Así por ejemplo en nuestro caso donde $k=3$, el diseño será 2^3 factorial y la matriz de diseño toma la forma:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$$

en la que cada fila representa las coordenadas de los vértices de un cubo centrado en origen de coordenadas, en un espacio tridimensional.

Si el ajuste al polinomio de orden uno no fuera satisfactorio, es conveniente utilizar un nuevo diseño denominado 2^k factorial compuesto, que consiste básicamente en un diseño 2^k factorial al que se adicionan puntos situados simétricamente,

bien alrededor del punto central del diseño o bien en torno a uno de sus vértices. En el primer caso, tenemos un diseño 2^k factorial central compuesto y en el segundo un diseño 2^k factorial no central compuesto, cuyas matrices respectivas de diseño para el caso de $k=3$, resultan ser:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \\ \alpha & 0 & 0 \\ -\alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \\ 0 & 0 & -\alpha \end{bmatrix}$$

Matriz de diseño central compuesto.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \\ \alpha & 1 & 1 \\ 1 & \alpha & 1 \\ 1 & 1 & \alpha \end{bmatrix}$$

Matriz de diseño no central compuesto

b) *Ajuste de una superficie de respuesta a la subregión estudiada*

En un diseño ortogonal de orden uno, los datos experimentales se ajustan a una ecuación de la forma:

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_kX_k \quad [9-20]$$

en la que los coeficientes b_0, b_1, \dots, b_k , se determinan por -

nes [9-25], queda sustituido por tres sistemas de ecuaciones de la forma siguiente:

$$\begin{aligned} pC_{11} + qC_{12} + rC_{13} &= 1, 0, 0 \\ pC_{12} + qC_{22} + rC_{23} &= 0, 1, 0 \\ pC_{13} + qC_{23} + rC_{33} &= 0, 0, 1 \end{aligned} \quad [9-26]$$

en donde cada sistema corresponde a una columna determinada - de cifras del segundo miembro.

Llamando p_1 , q_1 y r_1 a las soluciones del primer sistema, que simbolizamos por:

$$\begin{aligned} p_1 &= C^{11} \\ q_1 &= C^{21} \\ r_1 &= C^{31} \end{aligned} \quad [9-27]$$

y calculando análogamente las soluciones del segundo y tercer sistemas, tendríamos respectivamente:

$$\begin{aligned} p_2 &= C^{12} \\ q_2 &= C^{22} \\ r_2 &= C^{32} \end{aligned} \quad [9-28]$$

y

$$\begin{aligned} p_3 &= C^{13} \\ q_3 &= C^{23} \\ r_3 &= C^{33} \end{aligned} \quad [9-29]$$

Dichas soluciones se disponen en la forma matricial siguiente:

$$\begin{bmatrix} c^{11} & c^{12} & c^{13} \\ c^{21} & c^{22} & c^{23} \\ c^{31} & c^{32} & c^{33} \end{bmatrix}$$

constituyendo en su conjunto la matriz inversa del sistema de ecuaciones original [9-25]. Los elementos C_{ij} del sistema original son los homólogos correspondientes a los c^{ij} de la matriz inversa. Por consiguiente las soluciones del sistema de ecuaciones inicial [9-25] vienen dadas por las expresiones siguientes:

$$\begin{aligned} b_1 &= c^{11}c_{y1} + c^{12}c_{y2} + c^{13}c_{y3} \\ b_2 &= c^{21}c_{y1} + c^{22}c_{y2} + c^{23}c_{y3} \\ b_3 &= c^{31}c_{y1} + c^{32}c_{y2} + c^{33}c_{y3} \end{aligned} \quad [9-30]$$

Una vez determinados estos coeficientes, la ecuación de la superficie de respuesta será la siguiente:

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 \quad [9-31]$$

El coeficiente b_0 , aún no determinado, se obtiene a partir de la ecuación [9-31] promediada:

$$\bar{y} = b_0 + b_1\bar{X}_1 + b_2\bar{X}_2 + b_3\bar{X}_3 \quad [9-32]$$

de donde obtenemos su valor:

$$b_0 = \bar{y} - (b_1\bar{X}_1 + b_2\bar{X}_2 + b_3\bar{X}_3) \quad [9-33]$$

Obtenida la superficie de respuesta correspondiente al modelo propuesto (polinomio de primer grado), se hace necesario el estudio de la significación de dicho modelo. Si este estudio resultase negativo, el polinomio de grado uno - elegido no sería significativo a un nivel de probabilidad dado, siendo necesaria entonces la utilización de un diseño - factorial compuesto.

Para realizar este estudio, se hace uso del análisis de la varianza (49), que consiste en separar y estimar - las causas de variación de uno o varios resultados estimados.

Para el caso de diseños ortogonales de orden uno, el análisis de la varianza se resume en la tabla 9.1

Si el polinomio elegido para representar la superficie de respuesta es significativo, la media cuadrática residual ha de ser una estimación de la media cuadrática del - error. Para su comprobación se realiza una dócima de signifi - cación (49). Generalmente se emplea la denominada dócima F, ya que se trata de comparar dos varianzas.

Si denominamos por σ^2 a la varianza, o media cuadrática, en la práctica se pueden presentar dos casos:

- La varianza del error se conoce a causa de un alto número de experimentos realizados con anterioridad, en cuyo caso se realiza la dócima F entre la media cuadrática residual con $N-(p+1)$ grados de libertad y la varianza con infi - nitos grados de libertad. Solamente si la varianza residual es menor significativamente a un nivel dado de probabilidad que la varianza del error, puede aceptarse como válida que - la varianza residual es una estimación correcta de la varian - za del error y por tanto las desviaciones del modelo propues - to respecto a la verdadera superficie de respuesta solo son debidas a errores experimentales. En caso contrario el mode - lo no se ajusta a la verdadera superficie de respuesta.

- La varianza del error se desconoce y se estima - en el propio diseño.

La estimación interna en el diseño se realiza por replicación de puntos del mismo, en condiciones tales que no implique la pérdida de la ortogonalidad. En general se realizan n_L repeticiones de m puntos, y se tendrá que la suma de los cuadrados del error viene dada por la expresión:

$$E = \sum_{j=1}^m \sum_{L=1}^{n_L} (y_{jL} - \bar{y}_L)^2 \quad [9-34]$$

evaluándose con $m(n_L - 1)$ grados de libertad.

Esta suma de cuadrados debida al error debe desglosarse de la suma de cuadrados residual, obteniéndose así una nueva suma de cuadrados denominada de desajuste: $D=R-E$, que - permite evaluar la media cuadrática del desajuste con $N-(p+1) - m(n_L - 1)$ grados de libertad (Tabla 9.1).

En estas circunstancias se formula la hipótesis de que la media cuadrática del desajuste sea una estimación correcta de la varianza del error. Esta hipótesis se comprueba mediante la dócima F , entre ambas medias cuadráticas.

En ambos casos, si se comprueba que el modelo polinomial de primer grado es correcto, deben realizarse pruebas para determinar la significación de cada uno de los coeficientes estimados. Esto puede resolverse a su vez de dos formas:

- Mediante la dócima F sobre la hipótesis de que las medias cuadráticas de los coeficientes, sean únicamente estimaciones de la varianza del error. Si las medias cuadráticas de los coeficientes son mayores significativamente a un nivel de probabilidad dado, que la del error, la hipótesis es falsa y - los coeficientes no son manifestaciones de error.

TABLA 9.1

Análisis de varianza. Diseños ortogonales de orden uno.

Causa de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática o varianza
Total	C_{yy}	N-1	-
Debida a b_i $i=1, \dots, p$	$C_{yi} b_i$	p, totales	-
Debida a la regresión	$b_1 C_{y1} + b_2 C_{y2} + \dots + b_p C_{yp}$	p	-
Respecto a la regresión: Residual	$R = C_{yy} - b_1 C_{y1} - b_2 C_{y2} - \dots - b_p C_{yp}$	N-(p+1)	$\frac{R}{N-(p+1)}$
Error	$E = \sum_{j=1}^m \sum_{L=1}^{n_L} (y_{jL} - \bar{y}_L)^2$	m(n _L -1)	$\frac{E}{m(n_L-1)}$
Desajuste	D = R - E	N-(p+1)-m(n _L -1)	$\frac{D}{N-(p+1)-m(n_L-1)}$

- Mediante el cálculo de los errores típicos de los coeficientes de regresión estimados, y a partir de ellos calculando los límites dentro de los cuales se encuentran los coeficientes verdaderos, es decir, los límites de confianza de los mismos.

Mediante las d^ocimas F realizadas, se dispone de información suficiente para tomar decisiones correctas. En efecto, si la ecuación es globalmente no significativa, el modelo polinómico de primer orden no es adecuado y por tanto debe procederse a ensayar un modelo de orden dos. Si la ecuación es globalmente significativa, pero algún coeficiente no lo es, puede ser debido a alguna de las siguientes causas:

- El nivel medio escogido para la variable está cercano a un máximo condicional.

- El factor de escala adoptado para la variable es desproporcionadamente pequeño.

- El sistema es independiente del nivel de la variable en la subregión estudiada.

Para averiguar si la no significación de algún coeficiente es debida a algún factor de escala pequeño o a la independencia del nivel de la variable, se vuelve a repetir el diseño con otro factor de escala mayor y si alguno de los coeficientes vuelve a ser no significativo, el sistema será independiente del nivel de la variable, siguiéndose normalmente el camino hacia el óptimo. Por último, si la ecuación y los coeficientes no son significativos deberán usarse diseños ortogonales y rotativos de orden dos.

c) *Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo*

Aceptando que dentro de la región estudiada, las deri

vadas de la función respuesta son continuas, se pretende pasar del punto inicial 0 en el espacio k-dimensional, al punto P, distante de 0 una magnitud r, en el cual la ganancia de respuesta es máxima.

Sea $\phi(0)$ la respuesta en 0 y $\phi(P) = \phi(X_1, \dots, X_k)$ la respuesta en P. Puesto que OP es igual a r, se tiene la ecuación:

$$r^2 = \sum_{i=1}^k X_i^2 \quad [9-35]$$

que corresponde a la ecuación de una hipérbola en el espacio k-dimensional, siendo P un punto de la misma.

Puesto que se requiere que $\phi(P) - \phi(0)$ sea máxima, cumpliéndose la condición anterior, se construye la función:

$$\Psi = \phi(P) - \phi(0) - \frac{1}{2} \mu \sum_{i=1}^k X_i^2 \quad [9-36]$$

usando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange para la localización de máximos condicionados. El máximo requiere que todas las derivadas parciales, $\delta\Psi/\delta X_i$ sean cero y por tanto se halla en el punto para el que se satisfacen las k ecuaciones:

$$\mu X_i = \phi_i(P) \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, k \quad [9-37]$$

en donde la notación $\phi_i(P)$ significa la derivada parcial de ϕ respecto a la variable X_i en el punto P.

A partir de las ecuaciones [9-35] y [9-36], se obtiene:

$$\mu = \frac{\left[\sum_{i=1}^k [\phi_i(P)]^2 \right]^{1/2}}{r} \quad [9-38]$$

Esta ecuación establece que el punto P situado a una distancia r de O, tendrá un aumento máximo de respuesta y por consiguiente, según la ecuación [9-37] sus coordenadas son proporcionales a las primeras derivadas en P, siempre que al menos una de ellas sea distinta de cero.

De esta forma, el sistema representado por las ecuaciones [9-37], determina la línea de mayor pendiente que pasa por el punto O. El punto P es entonces la intersección de esta línea con la hiperesfera de radio r, según la longitud de avance deseada, tal como se representa en la figura 9.4

En nuestro caso en que $k=3$ y la superficie de respuesta viene expresada por la ecuación [9-31], las ecuaciones paramétricas de la línea de máxima pendiente serán:

$$\begin{aligned}\mu X_1 &= b_1 \\ \mu X_2 &= b_2 \\ \mu X_3 &= b_3\end{aligned}\tag{9-39}$$

y puesto que r, radio del diseño es $\sqrt{k} = \sqrt{3}$, si se desea pasar desde el origen a un punto situado a una distancia del origen $p\sqrt{k}$ (siendo $p \geq 1$), el valor de μ será según la ecuación [9-38]:

$$\mu = \pm \frac{[b_1^2 + b_2^2 + b_3^2]^{1/2}}{r\sqrt{3}}\tag{9-40}$$

Las ecuaciones [9-39] y [9-40] permiten hallar las coordenadas del punto P. El signo de μ determina el sentido del vector \vec{OP} y las ecuaciones [9-39] fijan su dirección.

Aumentando p sucesivamente se fijan nuevos valores de μ y se hallan las coordenadas de puntos más alejados con respuestas progresivamente mejores.

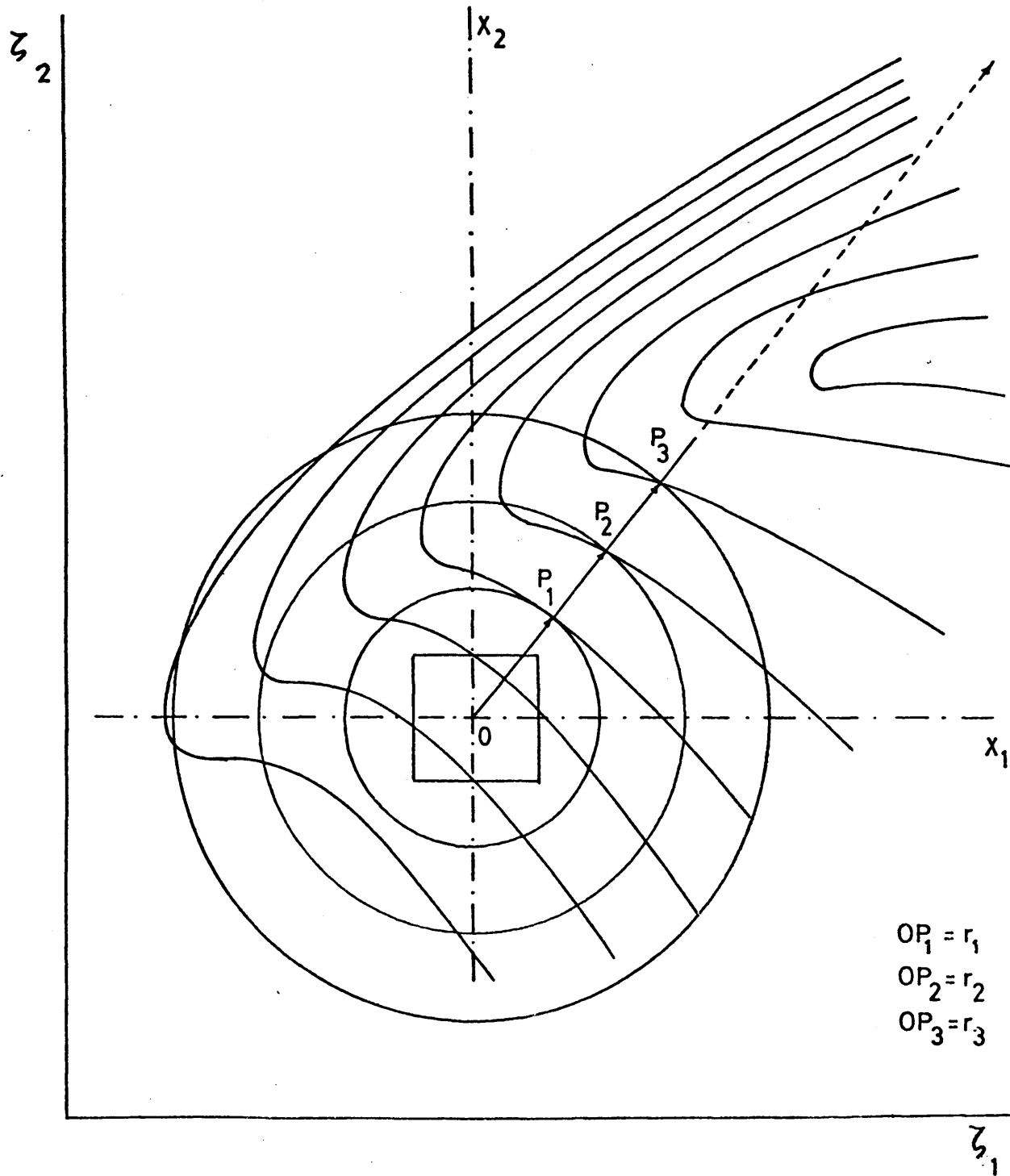


Figura 9.4

Método de Box-Wilson. Desplazamiento hacia el óptimo

Dado que la ecuación polinomial ajustada es válida solamente en un entorno próximo a 0, la aplicación del método supone el realizar extrapolaciones sucesivas de tal modo que a una distancia $P_j\sqrt{k}$, la ecuación [9-39] deja de ser válida, según la figura 9.5. En este momento es preciso realizar un nuevo diseño experimental alrededor del punto de mejor respuesta.

d) *Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima.*

La aplicación sucesiva del método, según los apartados anteriores, conduce a una región "cuasi-estacionaria" en la cual las respuestas son todas muy similares y al no existir dirección de máxima pendiente, el estudio experimental no puede proseguirse.

9.3.3. Dócima F de significación.

Es corriente en el análisis estadístico, efectuar dótimas de significación, que sirven de ayuda en la interpretación de los datos experimentales.

En términos generales, la hipótesis nula significa que un parámetro no difiere de un valor particular determinado (contraste de la verdad de una hipótesis). El procedimiento a seguir en una dócima de significación consiste en calcular la probabilidad de hallar una desviación tan grande como la observada en el supuesto de que la hipótesis nula sea correcta (49). Si esta probabilidad es suficientemente pequeña, se debe de rechazar la hipótesis nula.

La dócima F se emplea para comparar dos varianzas. Supóngase que se desean comparar los valores de dos varianzas σ_1^2 y σ_2^2 a partir de las estimaciones s_1^2 y s_2^2 , basadas en ϕ_1 y ϕ_2 grados de libertad. Si la alternativa a la hipótesis nula es $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$, calculamos el cociente: $F = s_1^2/s_2^2$ y buscamos en la

tabla de distribución F (tabla D, pag. 391, Davies) los valores críticos de F tabulados, con $\phi_N = \phi_1$ y $\phi_0 = \phi_2$, esto representa una d \acute{o} cima unilateral. En cambio, si la alternativa a la hip \acute{o} tesis nula es simplemente que $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$, la d \acute{o} cima es bilateral, y entonces calculamos la raz \acute{o} n de la mayor estimaci \acute{o} n a la menor, dobl \acute{a} ndose las probabilidades de la tabla F de distribuci \acute{o} n, para obtener los valores cr \acute{i} ticos de este cociente.

Para determinar si una varianza es diferente o mayor que un valor supuesto σ^2 , se calcula el cociente s^2/σ^2 - siendo s^2 una estimaci \acute{o} n basada en ϕ grados de libertad; se acude a la tabla de distribuci \acute{o} n de F con $\phi_N = \phi_1$ y $\phi_D = x$ - (siendo x cualquier cantidad variable), doblando las probabilidades correspondientes en el caso de d \acute{o} cima bilateral.

9.3.4. Errores t \acute{i} picos de los coeficientes de regresi \acute{o} n.

La desviaci \acute{o} n t \acute{i} pica mide la magnitud de la diferencia que puede existir entre una observaci \acute{o} n \acute{u} nica y su valor verdadero. La media de un n \acute{u} mero de observaciones es, por lo general un estimador m \acute{a} s fiable del valor verdadero que una sola observaci \acute{o} n, lo que supone que la desviaci \acute{o} n t \acute{i} pica de la media sea menor que la de las observaciones individuales. Si tomamos cierto n \acute{u} mero de muestras, cada una de las cuales contiene N observaciones, las medias se distribuiran alrededor de la media verdadera con cierta desviaci \acute{o} n t \acute{i} pica que es menor que la de los datos originales.

La desviaci \acute{o} n t \acute{i} pica de la media (o de cualquier otro estad \acute{i} stico) se designa generalmente por error t \acute{i} pico.

Los errores t \acute{i} picos de los coeficientes de regresi \acute{o} n se obtienen a partir de la matriz inversa del sistema de ecuaciones [9-30], que se puede representar por:

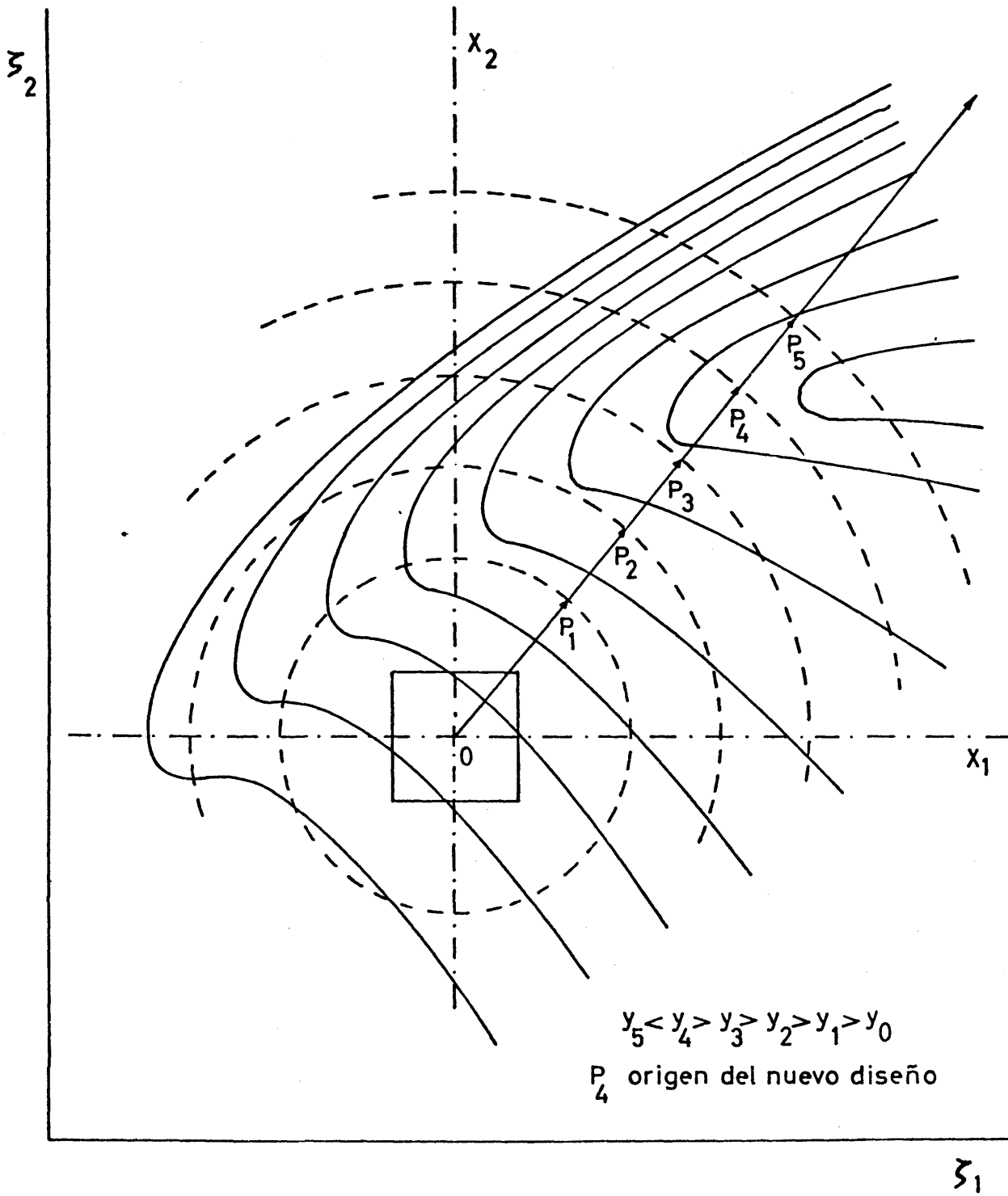


Figura 9.5

Método de Box-Wilson
 Ineficacia de la recta de máxima pendiente

$$\begin{bmatrix} c^{11} & c^{12} & \dots & c^{1k} \\ c^{21} & c^{22} & \dots & c^{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c^{k1} & c^{k2} & \dots & c^{kk} \end{bmatrix}$$

matriz simétrica, por serlo también la matriz original por lo que se cumplirá:

$$c^{12} = c^{21}$$

$$c^{13} = c^{31}$$

.....

Si representamos por s^2 la estimación de la varianza del error, según Davies (49) los errores típicos pueden expresarse por la ecuación:

$$E.T. (b_i) = s \sqrt{c^{ii}} \quad [9-41]$$

y en el caso de que se cumpla la condición de ortogonalidad - se tendrá:

$$c^{ii} = \frac{1}{c_{ii}} \quad [9-42]$$

por lo que la ecuación [9-41] se transforma en:

$$E.T. (b_i) = s \frac{1}{\sqrt{c_{ii}}} \quad [9-43]$$

Puesto que además de ser ortogonales, los diseños utilizados gozan de la propiedad de que $\bar{X}_i = 0$

$$E.T. (b_i) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}} \quad i = 1, \dots, k \quad [9-44]$$

los límites de confianza de los coeficientes serán:

$$b_i \pm t_\alpha \frac{s}{\sqrt{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}} \quad i = 1, \dots, k \quad [9-45]$$

en donde t_{α} es el valor de la t de Student tabulada (49) para el nivel de probabilidad adecuado y para los grados de libertad de la estimación de s^2 .

9.4. GENERALIZACION DE LA ECUACION CINETICA PARA UNA RELACION n ENTRE LAS CONCENTRACIONES DE ALCOHOL E HIDROPEROXIDO.

Si en el primer sumando del segundo término de la ecuación [6-13] se realizan las sustituciones $C_1 = nC_2 = C_0$ y $S_1 = S_2 = S$, resulta:

$$\frac{1}{S_1 C_1 - S_2 C_2} \frac{K_2 S_1^2 C_1 + K_2 S_2^2 C_2 - (K_2 C_2 + K_3 C_1) S_1 S_2 - 2K_2' S_1 S_2}{2K_2 K_3 [M_0]}$$

$$\ln \frac{S_1 C_1 (X - S_2 C_2)}{S_2 C_2 (X - S_1 C_1)} = \frac{1}{SC_0 - \frac{SC_0}{n}} \cdot \frac{K_2 S^2 C_0 + K_3 S^2 \frac{C_0}{n}}{SK_2 K_3 [M_0]}$$

$$- \frac{(K_2 \frac{C_0}{n} + K_3 C_0) S^2 - 2K_2' S^2}{2K_2 K_3 [M_0]} \cdot \ln \frac{SC_0 (X - \frac{SC_0}{n})}{\frac{SC_0}{n} (X - SC_0)}$$

$$= \left(\frac{n}{n-1} \right) \frac{1}{SC_0} \cdot \frac{\left(\frac{n-1}{n} \right) S^2 C_0 (K_2 - K_3) - 2K_2' S^2}{2K_2 K_3 [M_0]} \cdot \ln \frac{n(X - \frac{SC_0}{n})}{(X - SC_0)}$$

$$= \frac{S(K_2 - K_3) - 2\left(\frac{n}{n-1} \right) K_2' \frac{S}{C_0}}{2K_2 K_3 [M_0]} \cdot \ln \frac{n(X - \frac{1}{n} SC_0)}{(X - SC_0)} \quad [9-46]$$

Operando análogamente con el segundo sumando, se obtiene:

$$- \frac{S_1 K_2 + S_2 K_3}{2K_2 K_3 [M_0]} \cdot \ln \frac{X^2 - (S_1 C_1 + S_2 C_2) X + S_1 S_2 C_1 C_2}{S_1 S_2 C_1 C_2} =$$

$$\begin{aligned}
&= - \frac{S(K_2 + K_3)}{2K_2K_3[M_0]} \cdot \ln \frac{x^2 - \frac{n+1}{n}SC_0x + \frac{S^2C_0^2}{n}}{\frac{S^2C_0^2}{n}} = \\
&= - \frac{S(K_2 + K_3)}{2K_2K_3[M_0]} \cdot \ln \frac{(SC_0 - x)^2 \frac{n-1}{n} \frac{S^2C_0^2}{n} - SC_0x \frac{1-n}{n}}{\frac{S^2C_0^2}{n}} = \\
&= - \frac{S(K_2 + K_3)}{2K_2K_3[M_0]} \cdot \ln \frac{(SC_0 - x) \left(\frac{1}{n} SC_0 - x \right)}{\frac{S^2C_0^2}{n}} \quad [9-47]
\end{aligned}$$

Sustituyendo las expresiones [9-46] y [9-47] en la ecuación [6-11], se tiene:

$$\begin{aligned}
t &= \frac{S(K_2 - K_3) - 2\left(\frac{n}{n-1}\right)K_2\frac{S}{C_0}}{2K_2K_3[M_0]} \cdot \ln \frac{n(x - \frac{1}{n}SC_0)}{(x - SC_0)} - \\
&\quad - \frac{S(K_2 + K_3)}{2K_2K_3[M_0]} \cdot \ln \frac{(SC_0 - x) \left(\frac{1}{n}SC_0 - x\right)}{\frac{S^2C_0^2}{n}} \\
t &= \frac{S(K_2 - K_3) - 2\left(\frac{n}{n-1}\right)K_2\frac{S}{C_0}}{2K_2K_3[M_0]} \cdot \ln \frac{n\left(\frac{x}{SC_0} - \frac{1}{n}\right)}{\left(\frac{x}{SC_0} - 1\right)} - \\
&\quad - \frac{S(K_2 + K_3)}{2K_2K_3[M_0]} \cdot \ln \frac{\left(1 - \frac{x}{SC_0}\right) \left(\frac{1}{n} - \frac{x}{SC_0}\right)}{\frac{1}{n}} \quad [9-48]
\end{aligned}$$

9.5. ANALISIS DE REGRESION NO LINEAL.

El programa de cálculo utilizado para la determinación de los parámetros B(1) y B(2) de la función representati

va del modelo propuesto, está fundamentado en el programa de D. V. Marguardt (74) de estimación de parámetros por el método de mínimos cuadrados no lineales, con el siguiente fundamento:

Dada una función modelo:

$$\hat{Y}_i = f(X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{im}, b_1, b_2, \dots, b_k)$$

para predecir los valores \hat{Y}_i que toma una variable dependiente Y , en función de los correspondientes a m variables independientes X_{ij} ($j = 1, \dots, m$) y k parámetros b_k , y dadas n observaciones (valores experimentales):

$$(Y_i, X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{im}) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

el programa de cálculo determina los valores de los b_k parámetros, de forma que para estos valores de b_k se verifique - que sea mínima la función ϕ definida de la siguiente forma:

$$\phi = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

Dado el conjunto de datos y leídos los mismos por el ordenador, para que este opere, el programa dispone de - tres subrutinas denominadas FCODE, PCODE y SUBZ con las misiones siguientes:

- FCODE permite la evaluación de la función \hat{Y}_i para cada combinación específica de X_{im} , b_k .

- PCODE evalúa las derivadas parciales $\delta\hat{Y}_i/\delta b_k$.

- SUBZ calcula las constantes necesarias para introducir las subrutinas anteriores, inmediatamente después que haya sido leído el conjunto de datos.

Para su proceso operativo el programa dispone de -

distintos criterios de convergencia.

Una vez elaborados los resultados, estos se presentan acompañados de los valores correspondientes que toman las funciones ϕ y ϕ_{CRIT} . La función ϕ_{CRIT} considera el valor mínimo de ϕ y la distribución estadística de Student, debiéndose cumplir la condición $\phi < \phi_{\text{CRIT}}$ para que la función propuesta - pueda ser considerada como modelo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Du Pont Bull., CP-105, "Glycidyl Methacrylate".
- (2) LEBEDEV, N. N. y SHVETS, V. F., U.S.S.R. Pat., 322.973 (1974).
- (3) KOELBEL, H. y MANECKE, G., Ger. Offen., 1.947.001 (1971); Chem. Abst. 76, 46851 a (1972).
- (4) KOELBEL, H. y MANECKE, G., Ger. Offen., 1.966.182 (1971); Chem. Abst. 76, 86616 j (1972).
- (5) NIKOLAEV, V. N. y KORSHUNOVA, V.I., Plast. Massy. (1973).
- (6) MIZUCH, K. G. y VLASOVA, N. N., U.S.S.R., Pat. 405.939 - (1973); Chem. Abst. 81, 123411 q (1974).
- (7) PRILESCHAJEW, N. Ber., 42, 4.811 (1909).
- (8) SWERN, D., Chem. Revs., 45, 1 (1949).
- (9) ITAKURA, J., Bull. Chem. Soc. J., 42, 1604 (1969).
- (10) WEITZ, E. y SCHEFLAR, A., Ber., 54, 2327 (1929).
- (11) SHELL, U.S. Pat., 2.870.171 (1957).
- (12) Du Pont, U.S. Pat., 3.156.709 (1962).
- (13) Degussa, Deut. Patentanmeldung P., 24.089.483 (1974).
- (14) KUBO, M. y NAKAZAWA, Y., Ger. Offen., 2.363.621 (1974).
- (15) SWERN, D., FINDLEY, T. W. y SCANLAN, J. T., J. Am. Chem. Soc., 66, 1925 (1944).
- (16) CHAKRAVORTY, P. N. y LEVIN, R. H., J. Am. Chem. Soc., 64, 2317 (1942).

- (17) EMMONS, W.D. y PAGANO, A.S., J. Am. Chem. Soc., 77, 89 (1955)
- (18) Halcon International Inc., U.S. Pat., 3.625.981 (1972)
- (19) Shell, U.S. Pat., 2.248.635 (1939)
- (20) INGHAM, J.D. y NICHOLS, P.L., J. Am. Chem. Soc., 76 - 4477 (1954)
- (21) RIDER, T.H. y HILL, A.J., J. Am. Chem. Soc., 52, 1521 (1930)
- (22) Ott. Chem. Co., U.S. Pat., 3.247.227 (1962).
- (23) Henkel Cie. Gmbh., DAS 1.226.554 (1964).
- (24) Devoe & Reynolds., U.S. Pat., 2.538.072. (1947)
- (25) Shell, U.S. Pat., 3.041.356 (1958)
- (26) WILLIAMS, P.H. y col., J. Am. Chem. Soc., 82, 4883 - (1960)
- (27) Industrial Rayon Co., U.S. Pat., 2.570.201 (1950).
- (28) Jefferson Chem. Co., U.S. Pat., 2.856.413 (1956)
- (29) DE GEGERFELT, Bull. Soc. Chim., Paris 23, 160 (1875)
- (30) WOLFGANG, M. y col., Chem. Zeitung., 99, 19 (1975).
- (31) ROBINS, J., Ger. Offen. 2.432.414 (1975) ; Chem. Abst., 82, 171995 a (1975)
- (32) GOLUBEV, A.V. y col. U.S.S.R. Pat., 389.115 (1974); Chem. Abst. 81, 106257 b (1974)
- (33) SHIOZAKI, H. y TANAKA, Y., Japan Pat., 72.24.199 (1972); Chem. Abst. 78, 17573 x (1973).
- (34) TAKAHASHI, M. y col. Japan Pat., 74.97.052 (1974); Chem. Abst. 82, 157142 p (1975)
- (35) VANLERBERGHE, G. y col., Ger.Offen., 2.123.615 (1971).
- (36) EBISAWA, K. y HASHITANI, K. Japan Pat., 74.33.331 (1974); Chem. Abst. 82, 100278 h (1975).
- (37) ALLEN, M.G. y BEEBE, G.W., Ger. Offen., 2.012.012 (1970).

- (38) CHIBA, N.; ISHIHARA, M. y TERADA, S., Ger. Offen. - 2.357.408 (1974).
- (39) NISHIHARA, A. Y NAKAMURA, S., Japan Pat. 72.29.303 (1972) Chem. Abst. 78, 71387 c (1973).
- (40) MARTINEZ, P.J., "Oxidación en fase líquida de hidrocarburos aril-alifáticos" Tesis Doctoral. Universidad de Madrid (1971).
- (41) WALLING, C. y BUCKLER, S.A., J. Am. Chem. Soc., 77, 6032 (1955).
- (42) HOCH, H. y KROPF, H.F., Chem. Ber. 92, 2716 (1959).
- (43) SHENG, M.N. y ZAJACEK, J.G., J. Org. Chem., 35, 1839 - (1970).
- (44) Anónimo, Hydrocarbon Processing, 46, 141 (1967).
- (45) HASSALL, C., Organic Reactions, Vol 9, cap. 3, J. Wiley N.Y. (1957).
- (46) LAWESON, S. y YANG, N., J. Am. Chem. Soc., 81, 4230 - (1959).
- (47) RUS, E., "Epoxidación de olefinas"; Tesis Doctoral. - Universidad Complutense, Madrid 1973
- (48) CALLEJA, G. "Epoxidación de olefinas de bajo peso molecular"; Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid 1976.
- (49) DAVIES, O.L., "Métodos Estadísticos" Aguilar Ed. (1966)
- (50) RICHARDSON, W.H., J. Am. Chem. Soc., 87, 1096 (1965)
- (51) SHENG, M.N. y ZAJACEK, J.G., Advan. Chem. Ser., 76, 418 (1968)
- (52) TRIFINO, F.; FORZATTI, P.; PREITE, S. y PASQUION, I., - Chem. Uses Molybdenum, Proc. Conf. 1st, 1973 (Pub. 1975)
- (53) HOWE, G.R. y HIATT, R.R., J. Org. Chem., 36, 2493 (1971)
- (54) GOULD, E.S.; HIATT, R.R. y IRWIN, K.C., J. Am. Chem. Soc. 90, 4573 (1968)
- (55) STEMMARK, G.A., Anal. Chem., 29, 1367 (1957)

- (56) SAMOILOX, S.M. y col., Izvest, Akad. Nayk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk., 201 (1962)
- (57) DURBETAKI, A.J., Anal. Chem., 29, 1666 (1957)
- (58) HILTON, F., Trans. Inst. Rubber Ind., 17, 319 (1942)
- (59) SULLY, B.D., Analyst, 85, 895 (1960)
- (60) GUDZINOWICZ, B.J. Anal. Chem., 32, 1520 (1960)
- (61) EASTHAM, A.M. y LATREMONILLE, G.A., Can. J. Res., 28, - 264 (1950)
- (62) PETROVSKII, V.A. y ALISHINA, G.P., Chem. Abst., 49, 14557 h (1955)
- (63) URBANSKI, J. y KAINK, G., Microchim. Acta, 60 (1965)
- (64) KIETA, E., y col., Anal. Chem., 32, 1060 (1960)
- (65) SWERN, D. y col., J. Am. Chem. Soc., 77, 5537 (1955)
- (66) DARE, M., Anal. Chem., 31, 1987 (1959)
- (67) BERMEJO, E., "Tratado de Química Analítica Cuantitativa", (1958) pag. 706.
- (68) MONGE, J.J., "Epoxidación de esteres grasos insaturados"; Tesis Doctoral. Universidad Complutense, Madrid 1976
- (69) FISHER, R.A., "The Design of Experiments". Oliver and Boyd, Edimburgo, 8^a ed. (1966)
- (70) BEVERIDGE, G.S.G. y SCHECHTER, R.S., "Optimization: Theory and Practice", McGraw-Hill Co., N.Y. (1970)
- (71) PLACKETT, R.L. y BURMAN, J.P., Biometrika, 33, 305-325 - (1946)
- (72) BOX, G.E. y HUNTER, J.S., Ann. Math, Statist., 28, 195-241 (1957)
- (73) BOX, G.E., Biometrika, 39, 109-117 (1952)
- (74) MARGUARDT, D.V., Engineering Dept., E.I. Du Pont de Nemours