

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Epoxidación de aceites vegetales no comestibles

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Joaquín Torregrosa Antón

DIRECTOR:

Enrique Costa Novella

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322345206

T1

66.0

TOR

EPOXIDACION DE ACEITES VEGETALES NO COMESTIBLES

MEMORIA

Que para optar al grado de
doctor en Ciencias Químicas

PRESENTA

JOAQUIN TORREGROSA ANTON

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro33928.....

Madrid, 1978

RECONOCIMIENTO

La presente investigación se realizó en el Laboratorio del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Prof. Dr. D. Enrique Costa Novella, del Profesor Agregado Dr. D. Pedro J. Martínez de la Cuesta, y la colaboración de la Dra. Dña. Eloisa Rus Martínez, de los que siempre recibí el estímulo, la ayuda y los consejos que hicieron posible mi labor, y a quienes expreso aquí mi más sincero agradecimiento.

Quiero agradecer también a todos mis compañeros de Departamento, por sus oportunas orientaciones y su desinteresada ayuda en cuantas ocasiones me fué necesaria.

Conste también mi gratitud a todo el Claustro de Profesores de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, al que debo mi formación científica y técnica.

Por último, debo expresar también mi reconocimiento al Ministerio de Educación y Ciencia por la beca que me otorgó durante el desarrollo de mi trabajo y la ayuda económica prestada para la adquisición del material necesario.

INDICE

| | pag. |
|---|------|
| 1. RESUMEN | 1 |
| 2. INTRODUCCION | 5 |
| 2.1. Generalidades | 5 |
| 2.2. Aceites vegetales epoxidados | 8 |
| 2.2.1. Fabricación | 8 |
| 2.2.2. Aplicaciones de los aceites vegetales epoxidados | 10 |
| 2.3. Hidroperóxidos | 13 |
| 2.3.1. Síntesis de hidroperóxidos | 13 |
| 2.3.2. Reacciones de los hidroperóxidos | 13 |
| 2.4. Objeto y alcance de la presente investigación. | 14 |
| 3. APARATO | 18 |
| 3.1. Reactor (R-1) | 18 |
| 3.1.1. Sistema de reacción | 20 |
| 3.1.2. Sistema de calefacción | 20 |
| 3.1.3. Sistema de flujo de oxígeno, su regulación y medida | 21 |
| 3.1.4. Sistema de agitación | 21 |
| 3.1.5. Sistema de refrigeración | 21 |
| 3.2. Reactores (R-2) y (R-3) | 22 |
| 4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO | 23 |
| 4.1. Productos utilizados | 23 |
| 4.1.1. Productos comerciales | 23 |
| 4.1.2. Productos sintetizados en nuestro laboratorio | 25 |

| | pag. |
|---|------|
| 4.2. Procedimiento operativo | 25 |
| 4.2.1. Epoxidación de aceites vegetales en fase líquida con oxígeno molecular | 25 |
| 4.2.2. Oxidación de isopropil-benceno en fase líquida | 26 |
| 4.2.3. Epoxidación de aceites vegetales en fase líquida con hidroperóxido de isopropil- -benceno | 26 |
| 5. RESULTADOS | 27 |
| 5.1. Experimentos previos | 28 |
| 5.1.1. Oxidación directa de aceite de cártamo refinado, con acetil-acetonato de molib deno como catalizador, variando la tem- peratura | 28 |
| 5.1.2. Oxidación directa de aceite de cártamo refinado a 80°C, variando la razón molar catalizador/aceite | 28 |
| 5.1.3. Epoxidación de aceite de cártamo refinado utilizando isopropil-benceno como disol- vente y variando el tipo de catalizador. | 28 |
| 5.2. Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular. Optimización del proceso | 29 |
| 5.2.1. Diseño experimental alrededor del punto inicial | 29 |
| 5.2.2. Desplazamiento de las condiciones operati vas en dirección al óptimo | 30 |
| 5.2.3. Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima | 30 |
| 5.3. Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular. Optimización del proceso | 31 |
| 5.3.1. Diseño experimental alrededor del punto inicial | 31 |
| 5.4. Epoxidación de los aceites de cártamo refinado y linaza mediante oxígeno molecular utilizando distintos disolventes | 32 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.5. | Epoxidación de aceite de cártamo refinado mediante hidroperóxido de isopropil-benceno | 32 |
| 5.5.1. | Influencia de las distintas variables. | |
| | Estudio cinético | 33 |
| 5.6. | Epoxidación de aceite de linaza mediante hidroperóxido de isopropil-benceno | 34 |
| 5.6.1. | Influencia de las distintas variables. | |
| | Estudio cinético | 34 |
| 6. | DISCUSION DE LOS RESULTADOS | 105 |
| 6.1. | Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular. Experimentos previos. Elección del punto inicial | 105 |
| 6.2. | Epoxidación de aceite de cártamo refinado y de aceite de linaza con oxígeno molecular. Optimización del proceso | 106 |
| 6.2.1. | Aceite de cártamo refinado | 108 |
| 6.2.2. | Aceite de linaza | 120 |
| 6.3. | Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular. Influencia de las distintas variables | 124 |
| 6.3.1. | Influencia de la temperatura | 124 |
| 6.3.2. | Influencia de la concentración de catalizador | 126 |
| 6.3.3. | Influencia de la razón molar aceite/disolvente | 130 |
| 6.4. | Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular. Influencia de las distintas variables. | 130 |
| 6.4.1. | Influencia de la temperatura | 130 |
| 6.4.2. | Influencia de la concentración de catalizador | 133 |
| 6.4.3. | Influencia de la razón molar aceite/disolvente | 138 |
| 6.5. | Influencia del tipo de disolvente en el intervalo óptimo del proceso de epoxidación con oxígeno molecular | 141 |
| 6.5.1. | Aceite de cártamo refinado | 141 |

| | pag. |
|--|---------|
| 6.5.2. Aceite de linaza | 143 |
| 6.6. Epoxidación de aceite de cártamo refinado y de aceite de linaza mediante hidroperóxido de iso propil-benceno. Influencia de las distintas va riables | 145 |
| 6.6.1. Aceite de cártamo refinado | 145 |
| 6.6.2. Aceite de linaza | 150 |
| 6.7. Mecanismo de reacción | 155 |
| 6.7.1. Velocidad de reacción | 156 |
| 6.7.2. Generalización para una relación n entre las concentraciones de aceite e hidro peróxido | 160 |
| 6.7.3. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético | 162 |
| 6.7.4. Consideraciones finales | 184 |
| 7. CONCLUSIONES | 187 |
| 8. RECOMENDACIONES | 190 |
| 9. APENDICE | 191 |
| 9.1. Aparatos, detalles y accesorios | 191 |
| 9.1.1. Calibrado de los diafragmas medidores. | 191 |
| 9.1.2. Manómetros | 194 |
| 9.1.3. Válvulas | 194 |
| 9.1.4. Aparato utilizado en el análisis del hidroperóxido | 196 |
| 9.1.5. Aparato utilizado en el análisis del epóxido | 198 |
| 9.2. Cálculo del peso molecular medio de los aceites | 199 |
| 9.2.1. Peso molecular medio del aceite de cártamo refinado | 199 |
| 9.2.1. Peso molecular medio del aceite de linaza | 199 |
| 9.3. Métodos de análisis y cálculo de un experimento | 200 |
| 9.3.1. Determinación del grupo epoxi. | 200 |
| 9.3.2. Determinación del hidroperóxido. | 202 |

| | |
|---|-----|
| 9.3.3. Cálculo de los distintos puntos de un experimento | 204 |
| 9.3.4. Análisis cromatográfico de los aceites . . | 206 |
| 9.4. Optimización | 207 |
| 9.4.1. Métodos del gradiente | 207 |
| 9.4.2. Dócima F de significación | 224 |
| 9.4.3. Errores típicos de los coeficientes de regresión | 226 |
| 9.5. Análisis de regresión no lineal | 228 |
| 10. BIBLIOGRAFIA | 230 |

1. RESUMEN

La investigación motivo de esta Tesis Doctoral forma parte del programa que se viene desarrollando en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, sobre la epoxidación de olefinas en fase líquida.

En esta memoria se informa de los resultados alcanzados al investigar la epoxidación de aceites vegetales no comestibles mediante oxígeno molecular con disolventes activos e inertes y mediante hidroperóxido de isopropil-benceno.

Los epóxidos, debido a su gran facilidad de reacción con sustancias químicas con hidrógeno activo, dan lugar a una amplia gama de productos con innumerables aplicaciones prácticas. Las principales aplicaciones de los aceites vegetales epoxidados se dan en el campo de los plastificantes, estabilizadores de plásticos y lacas de nitrocelulosa.

Entre los compuestos epoxidados producidos en los Estados Unidos, figuran con un porcentaje muy elevado, los plastificantes y estabilizadores de plásticos. En España el consumo de productos epoxi aumenta de año en año y en la actualidad existen algunos proyectos para la producción inmediata de plastificantes, como por ejemplo una planta en Tarragona con una capacidad aproximada de 8.800 Tm/año.

Frente a los procedimientos industriales de obtención de productos epoxidados, que implican el uso de agentes muy activos,

los hidroperóxidos o el oxígeno molecular como agentes epoxidantes, presentan las siguientes ventajas:

i) Epoxidación mediante hidroperóxidos

La síntesis de los hidroperóxidos, por oxidación del correspondiente hidrocarburo aril-alifático con oxígeno molecular, es sencilla, económica y sin riesgos.

Los rendimientos en epóxido alcanzados son superiores a los obtenidos por cualquier otro procedimiento.

ii) Epoxidación con oxígeno molecular

El proceso se lleva a cabo en una sola etapa con el consiguiente ahorro de costes y tiempo de operación.

Los rendimientos en epóxido alcanzados, aunque inferiores a los obtenidos al utilizar hidroperóxidos como agentes de epoxidación, son suficientemente altos para que el proceso resulte competitivo.

Por todo ello, se consideró de interés el estudio de la epoxidación de aceites vegetales no comestibles tanto con oxígeno molecular, como con hidroperóxido de isopropil-benceno, utilizando en ambos casos el acetyl-acetonato de molibdeno como catalizador.

El programa de investigación constó fundamentalmente de las siguientes etapas:

- Optimización de los procesos de epoxidación de aceites de cártamo refinado y linaza respectivamente mediante oxígeno molecular, catalizador de acetyl-acetonato de molibdeno e isopropil-benceno como disolvente.

- Estudios cinéticos de los procesos de epoxidación de los

no.

La experimentación se llevó a cabo en reactores tipo tanque agitados, valorándose en cada muestra el contenido en epóxido e hidroperóxido.

Los rendimientos máximos alcanzados en la epoxidación con oxígeno molecular de los aceites de cártamo refinado y linaza, fueron del 56% y 25% respectivamente para las siguientes condiciones óptimas de reacción:

- Temperatura: 90°C
- Razón molar catalizador/aceite: 0,001
- Razón molar aceite/disolvente: 0,1339

Los rendimientos máximos alcanzados en la epoxidación con hidroperóxido de isopropil-benceno, fueron del 100% en el caso del cártamo refinado y del 82% en el aceite de linaza, para los siguientes valores de las variables estudiadas:

- Temperatura: 80°C
- Concentración de catalizador: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.
- Concentración de aceite: 0,374 M., en el caso del aceite de cártamo refinado
0,381 M., en el caso del aceite de linaza

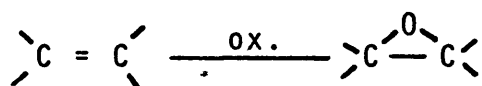
Basándose en los datos experimentales, se estableció el mecanismo de reacción global, consistente en una secuencia de cuatro etapas o reacciones elementales, a partir del cual se estableció una ecuación de velocidad, para la epoxidación de aceites vegetales no comestibles, con hidroperóxido de isopropil-benceno. Dicha ecuación, pudo integrarse obteniéndose una relación general que expresa el tiempo de reacción, en función de la concentración de epóxido alcanzada, para cualesquiera concentraciones iniciales de olefina, hidroperóxido y catalizador. Para el caso

e hidropéroxido, la ecuación general se reduce a otra de tres pa
rámetros, que evaluados a partir de los datos experimentales,
permitieron comprobar la precisión del mecanismo establecido.

2. INTRODUCCION

2.1. GENERALIDADES

La epoxidación puede definirse, como la conversión de un grupo olefínico, en un éter cíclico de tres miembros, por agentes con oxígeno activo.



Los productos de la epoxidación son los 1,2, epóxidos o compuestos derivados del oxirano.

Los epóxidos de los aceites vegetales son de gran valor comercial, debido a la reactividad, característica del grupo epoxi (1) y su utilización cada vez mayor en el campo de los -- plastificantes y estabilizadores de plásticos.

Los aceites vegetales, particularmente los no comestibles, son compuestos baratos y abundantes. Están constituidos por mezclas de ésteres de ácidos grasos con glicerina, oscilando el número de átomos de carbono de estos ácidos desde 9 a 22 y existiendo en dicha mezcla tanto compuestos saturados como insaturados. Entre los ácidos grasos más frecuentes, podemos citar el oléico, linoléico y linolénico, que se caracterizan por la presencia de dobles enlaces en sus moléculas.

Entre las aplicaciones más notables en las que se utilizan algunos de los aceites vegetales no comestibles, podemos citar la preparación de pinturas, barnices grasos, esmaltes, tin

ticas, hules, pinturas de aluminio, etc.

Por otra parte, los aceites vegetales y los ésteres grasos insaturados presentan la propiedad de tener presiones de vapor relativamente bajas y solubilidades en agua muy limitadas. Estas propiedades son muy interesantes para las sustancias que se utilizan como plastificantes. Sin embargo la incompatibilidad de estos compuestos con las resinas sintéticas en general y con las de cloruro de polivinilo en particular, han limitado su utilización en el campo de los plastificantes (2). La compatibilidad puede conseguirse por la introducción del grupo epoxi en la molécula de los compuestos insaturados que estamos considerando (3). De esta manera se obtienen unas sustancias plastificantes y estabilizadoras capaces de dar propiedades de permanencia, flexibilidad, resistencia y fluidez a las resinas sintéticas, de otro modo frágiles e inelásticas.

Por último, en trabajos relativamente recientes, se ha comprobado que la incorporación de estos compuestos epoxidados a las lacas de nitrocelulosa, contribuyen a eliminar deficiencias importantes en estos materiales (4),(5). Las lacas de nitrocelulosas modificadas con estas sustancias tienen una estabilidad química superior a las modificadas por los métodos corrientes.

La producción anual de epóxidos en Estados Unidos en los últimos años superó los sesenta millones de toneladas. Entre estos materiales figuraban plastificantes, estabilizadores (6), insecticidas epoxi (7), y ciertos intermedios epoxi que luego se convirtieron en productos medicinales (8) y cosméticos (9).

En España el consumo de estos productos aumenta progresivamente. Actualmente se proyectan diversas plantas para su producción, con capacidad entre 5.000 a 9.000 Tm/año. Como ejemplo podemos citar la proyectada en Tarragona para producción de plastificantes con capacidad para 8.800 Tm/año.

bo utilizando como agente de epoxidación, el agua oxigenada u otros productos, como los perácidos.

En escala industrial, el principal agente de epoxidación ha sido hasta ahora el peróxido de hidrógeno. Por ser un oxidante suave, ordinariamente ha de ser transformado en una forma más activa, para su uso eficaz, en reacciones orgánicas. Entre los sistemas empleados para la epoxidación de dobles enlaces podemos citar a los perácidos orgánicos (10), el peróxido de hidrógeno activado por un metal y el peróxido de hidrógeno alcalino. Los sistemas de perácidos implican el uso de peróxido de hidrógeno y pueden clasificarse como: a) ácido peracético preformado; b) ácido peracético formado "in situ" y c) ácido performico formado "in situ".

La primera epoxidación con perácidos orgánicos fué realizada en 1909 por Prileschajew (11), en el Instituto Politécnico de Varsovia, usando ácido perbenzoico para convertir ciertas olefinas en el epóxido correspondiente. Prileschajew utilizó ácido perbenzoico en disolventes inertes para la epoxidación. Con este reactivo preparó óxido de octileno, óxido de decileno, óxido de alcohol alílico, óxido de limoneno y óxido de pineno con buenos rendimientos.

También demostró Prileschajew que casi todas las olefinas podían ser epoxidadas con ácido perbenzoico, excepto los compuestos carbonílicos α - β insaturados y las olefinas conjugadas.

Durante los veinte años que separan el descubrimiento de Prileschajew y su utilización industrial, la reacción de epoxidación se usó en el laboratorio como un método de preparación de sustancias o como un medio analítico para la determinación de la insaturación etilénica aislada.

Probablemente, el trabajo que más contribuyó a enfocar la atención sobre las posibilidades comerciales de la reacción de

(12). Después de los trabajos de Swern, se ideó e instaló el primer proceso industrial para la producción de plastificantes-estabilizadores epoxi del aceite de soja (13).

La introducción de un agente de epoxidación de importancia industrial, no derivado del peróxido de hidrógeno, se estableció con la utilización de ácido peracético preparado por autooxidación de acetaldehído para fabricación de epóxidos (14).

El consumo anual de plastificantes es de unos 30 millones de kilogramos (15). Podemos decir que una gran parte de esta cantidad pueden ser productos de aceite de soja epoxidado.

2.2. ACEITES VEGETALES EPOXIDADOS

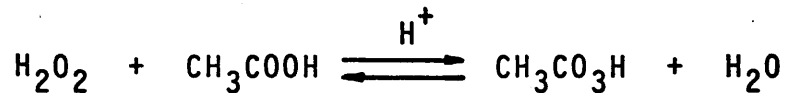
2.2.1. Fabricación

Como ya se ha indicado, el peróxido de hidrógeno ha sido el compuesto principalmente usado en operaciones industriales de epoxidación, normalmente transformado en una forma más activa: los perácidos orgánicos (10), el peróxido de hidrógeno alcalino (16) y el peróxido de hidrógeno activado por metales (17). Hasta la fecha, los procesos industriales para la producción de aceites vegetales epoxidados se han basado en métodos "in situ". A continuación se pasa revista a los procesos de fabricación más importantes.

i) Procesos con ácido peracético formado "in situ", utilizando el ácido sulfúrico como catalizador.

Siempre que es posible, se usa en la epoxidación, peróxido de hidrógeno, para la formación "in situ" de ácido peracético. Se carga peróxido de hidrógeno en el reactor que contiene la sustancia epoxidable, el catalizador y un mínimo de ácido acético glacial.

Entre el peróxido de hidrógeno y el ácido acético se desa



Sin embargo, la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido acético alcanza el equilibrio con gran lentitud y por ello se utilizan catalizadores, como ácidos fuertes, ácido sulfúrico en este caso, en cantidad de 1-2%.

Existen diversos procesos de este tipo, sustancialmente semejantes (18),(19), diferenciándose en el procedimiento que usan para evitar en lo posible la apertura del anillo epoxi por el ácido sulfúrico. Sin embargo esto no se consigue totalmente, sobre todo en el caso de ciertos epóxidos especialmente sensibles al ácido sulfúrico, originándose los subsiguientes productos indeseables.

ii) Proceso de la resina repetida.

Los primeros ensayos que condujeron al desarrollo del proceso de la resina repetida para la epoxidación de ésteres grasos fueron dirigidos por D'Addieco en 1953 (20). De los procesos actualmente disponibles para la epoxidación de ésteres grasos insaturados, el de la resina repetida, es probablemente el que elimina de forma más activa la insaturación y el que produce los mayores rendimientos en epóxido.

El proceso se denomina así, porque en la reacción del peróxido de hidrógeno con el ácido acético en epoxidaciones sucesivas, se utiliza reiteradamente como catalizador una cantidad relativamente grande de resina (ácido estireno-sulfónico).

Aunque la técnica da buenos resultados, el método presenta una dificultad: la degradación del catalizador. Los factores que contribuyen a esta degradación son: a) la presencia de metales pesados que inducen el ataque rápido del peróxido de hidrógeno a la resina; b) la lenta degradación del enlace transversal de la resina.

iii) Proceso de la resina mínima.

Cuando no se requieren productos epoxi con elevada concentración en oxígeno-oxirano, se suele utilizar este tipo de procesos en los que se utiliza una cantidad de catalizador mucho menor que en los procesos de resina repetida (21). Como la cantidad de catalizador es mucho menor, han de regularse muy bien las variables que influyen en la reacción, teniendo en cuenta la pérdida de superficie del catalizador. Esto se consigue parcialmente aumentando la temperatura de reacción y el tiempo. A pesar de ello, el proceso de la resina mínima es de 12-15% menos eficaz en producción de epóxido que el de la resina repetida, equivalente en este aspecto al proceso que utiliza como catalizador ácido sulfúrico.

2.2.2. Aplicaciones de los aceites vegetales epoxidados

Los aceites vegetales epoxidados deben su importancia a su elevada reactividad por la apertura del grupo epoxi. Vamos a referirnos a las aplicaciones más importantes de estos compuestos, es decir, a su utilización en el campo de los plastificantes, de los estabilizadores de plásticos, y de los revestimientos y polímeros en general.

i) Utilización en el campo de los plastificantes.

Los datos bibliográficos sobre el valor potencial de los aceites epoxidados como plastificantes vinílicos son numerosos. (22),(13). Gran parte de estos plastificantes lo constituyen los productos de aceite de soja epoxidado.

Los plastificantes son generalmente compuestos polares, que al incorporarse a resinas vinílicas modifican los enlaces secundarios que unen las cadenas del polímero suministrándoles una mayor libertad de movimiento que se traduce en una mayor elasticidad.

sificarse como disolventes no volátiles. La compatibilidad, fijez y poca solubilidad en los disolventes que aseguren su permanencia, son las propiedades a considerar en la elección de un plastificante.

La compatibilidad puede considerarse como una medida del poder de disolución. La introducción del grupo epoxi incrementa en gran medida la compatibilidad de los aceites vegetales con las resinas de cloruro de polivinilo.

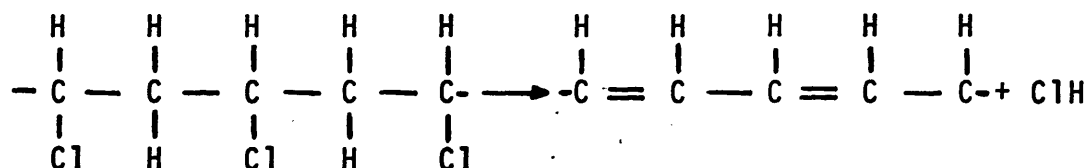
Los aceites epoxidados como plastificantes se usan cuando se requiere baja volatilidad y poca facilidad de extracción por disolventes.

En las aplicaciones como plastificantes los aceites epoxidados deben combinar valores pequeños del índice de yodo y elevado contenido de oxígeno epoxi, lo cual contribuye grandemente a la compatibilidad de estos materiales en fórmulas de resinas de distintos tipos.

ii) Utilización en el campo de los estabilizadores de plásticos.

La excelente acción estabilizadora de los aceites vegetales epoxidados se atribuye a la presencia del grupo epóxido.

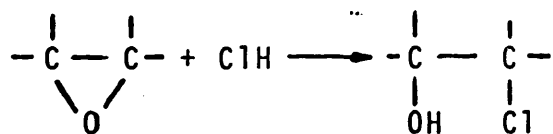
Modernas teorías sostienen que la degradación de la resina de cloruro de polivinilo bajo la acción del calor o la luz es debida a una serie de complejas reacciones que proceden inicialmente a través de una pérdida de cloruro de hidrógeno y que conducen a una estructura poliénica:



va acompañada por la aparición de color. Además estos dobles en laces del polímero degradado son potencialmente las zonas de posteriores ataques de oxidación que conducirán a grupos carbonílicos.

La degradación inicial parece ser debida a una separación fortuita de ácido clorhídrico del polímero; el ácido liberado actua como catalizador en la posterior y progresiva ruptura del polímero.

Los grupos epoxi de los aceites epoxidados eliminan el ácido clorhídrico, mediante la siguiente reacción:



La calidad de las materias primas usadas en la fabricación de estos productos epoxi pueden tener efecto considerable sobre el rendimiento en epóxido, así como sobre la facilidad de eliminación de la insaturación residual y el color.

Generalmente los plastificantes epoxi son también buenos estabilizadores para las resinas de cloruro de polivinilo.

iii) Utilización en el campo de los revestimientos y polímeros.

El porvenir de los aceites epoxidados en campos distintos del de los plastificantes vinílicos es prometedor. Concretamente pueden encontrar gran aplicación en la manufactura de revestimientos y polímeros en general.

Las lacas de nitrocelulosa modificadas con aceites epoxidados tienen una inalterabilidad química muy superior a las lacas alquídicas modificadas por los métodos corrientes y ligeramente superiores a los acabados alquídicos de cocción a baja temperatura. Se han obtenido revestimientos químicamente inatacables con

area-formaldehído y ácido monobutir-ortoestérico como cataliza-
dor.

Se desconoce el papel desempeñado por el aceite epoxidado en la producción de mejores revestimientos de lacas pero hay indicación clara de haberse producido algún tipo de reacción química (4).

2.3. HIDROPEROXIDOS

Los hidroperóxidos constituyen un tipo de peróxidos de fórmula empírica ROOH. Los peróxidos se caracterizan por la posesión del grupo $O_2^{\bar{}}$ y pueden considerarse derivados del agua oxigenada por sustitución de uno de sus dos átomos de hidrógeno por radicales orgánicos.

2.3.1. Síntesis de hidroperóxidos

Los hidroperóxidos pueden sintetizarse mediante diversos métodos, entre los cuales citaremos la alquilación del agua oxigenada, la oxidación de compuestos organo-metálicos (23),(24) y la autooxidación de hidrocarburos, entendiéndose por tal la reacción espontánea entre el oxígeno puro y los compuestos orgánicos. La autooxidación puede interpretarse como una cadena de reacciones en donde los productos intermedios son radicales libres (25).

2.3.2. Reacciones de los hidroperóxidos

Por su carácter oxidante, en medio básico, se utilizan para oxidar las cetonas a ésteres (26). La reacción a la que dan lugar con los reactivos de Grignard (27), ofrece una nueva vía para la obtención de alcoholes, fenoles y éteres.

Debido a su descomposición en radicales libres podemos incluirlos entre los iniciadores de reacciones de polimerización (28) y en último lugar citaremos las reacciones de epoxidación destacando las epoxidaciones de cetonas α - β insaturadas con hi-

olefinas de bajo peso molecular utilizando dichos hidroperóxidos como agentes epoxidantes. (30).

2.4. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

Dada la importancia de los aceites vegetales epoxidados, puesta de manifiesto en las páginas precedentes, se ha considerado de interés el estudio de la epoxidación en fase líquida de aceites vegetales no comestibles mediante oxígeno molecular y con hidroperóxidos de hidrocarburos aril-alifáticos.

Entre las ventajas que pueden presentar los hidroperóxidos de estos hidrocarburos como agentes de epoxidación, merecen destacarse; su procedimiento de obtención por oxidación con oxígeno molecular, simple, económico y sin riesgos, así como la importancia industrial de los alcoholes derivados de la reducción de los hidroperóxidos, subproductos de la epoxidación.

La epoxidación llevada a cabo mediante oxígeno molecular, utilizando disolventes activos, presenta las ventajas de formación "in situ" del hidroperóxido lo cual haría el proceso más económico y de menor riesgo ya que nunca se alcanzarían concentraciones de hidroperóxido elevadas, pues inmediatamente a la formación del mismo, reaccionaría para dar lugar al aceite epoxidado.

Puestos de manifiesto en anteriores trabajos de nuestros laboratorios (31) y en los experimentos previos realizados, los factores que influyen en la epoxidación de olefinas en fase líquida:

- naturaleza de la olefina
- naturaleza del hidroperóxido
- naturaleza del disolvente
- presencia de catalizadores (acetil-acetonato de molibdeno)
- presencia de estabilizadores

- volumen de reacción

se planteó un programa de experimentos sobre la epoxidación mediante oxígeno molecular para el estudio de la influencia de las variables más importantes. Concretamente, en este caso tales variables fueron:

- temperatura

- relación molar catalizador/aceite

- relación molar aceite/disolvente

A tal fin, se proyectó un programa de optimación con objeto de alcanzar los valores de las variables que condujeran al máximo rendimiento en epóxido. Una vez alcanzados tales valores, servirían de punto de partida para llevar a cabo la epoxidación mediante hidroperóxido. Posteriormente se intentaría llegar al establecimiento del mecanismo de reacción, y a ser posible a la ecuación de velocidad, es decir, se procuraría conseguir la máxima información, con miras al diseño de los posibles reactores para el desarrollo del proceso en gran escala. Figura 2.1.

El programa planteado y desarrollado fué el siguiente:

1. Epoxidación de aceite de cártamo refinado y de aceite de linaza, mediante oxígeno molecular utilizando como disolvente isopropil-benceno y catalizador de acetyl-acetonato de molibdeno.

a) Aplicación del método "Box-Wilson" de optimación.

b) Influencia de las distintas variables.

2. Epoxidación de aceite de cártamo refinado y de aceite de linaza con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizador de acetyl-acetonato de molibdeno.

a) Influencia de las distintas variables. Estudio Cinético

- Influencia de la temperatura.

Grupos de experimentos variando la temperatura, mantenien
do constantes las restantes variables.

- Influencia de la concentración de catalizador.

Grupos de experimentos variando la concentración de catal
izador, manteniendo constantes las restantes variables.

- Influencia de la concentración de aceite.

Grupos de experimentos variando la concentración de aceii
te, manteniendo constantes las restantes variables.

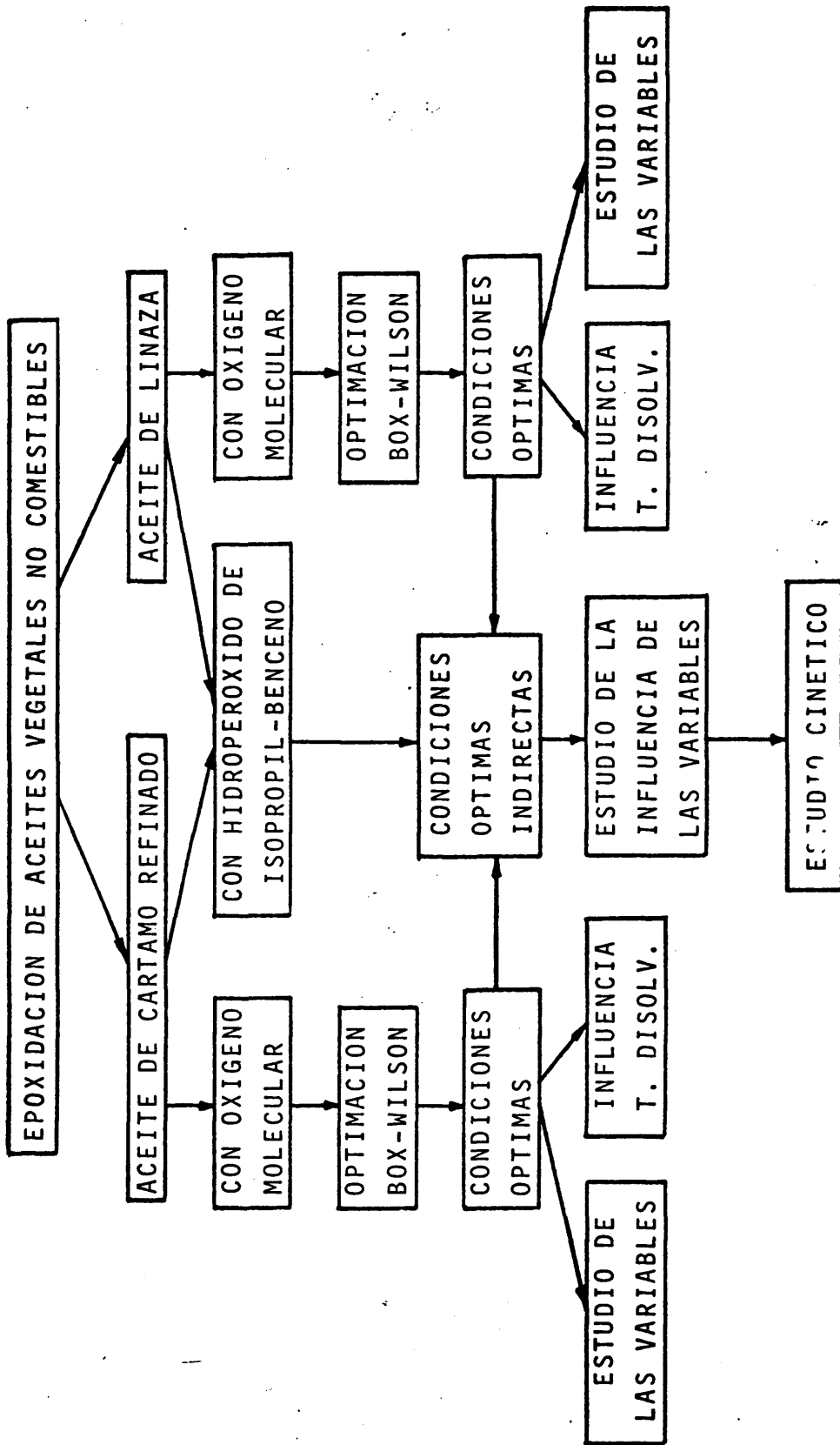


Figura 2.1

3. APARATO

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

Reactor (R-1). Utilizado en la oxidación del isopropil-benceno en fase líquida, para la obtención del correspondiente hidroperóxido.

Reactores (R-2) y (R-3). Empleados para la epoxidación con oxígeno molecular e hidroperóxido de isopropil-benceno, respectivamente, de los aceites vegetales no comestibles, a fin de conseguir los correspondientes epóxidos.

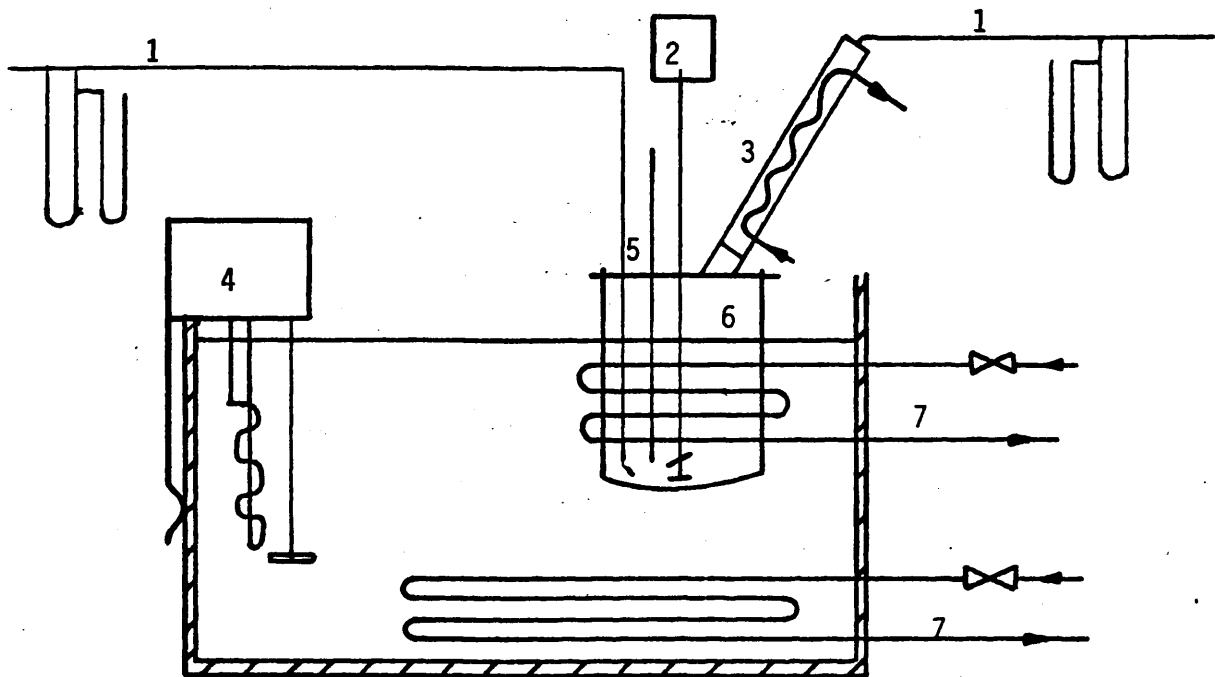
A continuación pasamos a la descripción de cada uno de ellos:

3.1. REACTOR (R-1)

Se encuentra esquematizado en la figura 3.1

Este reactor consta de cinco partes atendiendo a sus funciones:

- Sistema de reacción
- Sistema de calefacción
- Sistema de flujo de oxígeno, su regulación y medida
- Sistema de agitación
- Sistema de refrigeración



1. Sistema de flujo de oxígeno
2. Sistema de agitación
3. Refrigerante de reflujo
4. Termostato con resistencia eléctrica y agitación
5. Termómetro
6. Sistema de reacción
7. Sistema de refrigeración

Figura 3.1

Constituido por un recipiente de vidrio, cilíndrico de fondo esférico, de dos litros de capacidad, con cubierta esmerilada, de la que emergen cinco bocas también esmeriladas, con las características y funciones siguientes:

Boca nº1 - B 14/23, para la entrada de oxígeno mediante burbujeador.

Boca nº2 - B 14/23, para la colocación de un termómetro de vástago largo.

Boca nº3 - B 14/23, para la colocación de un cierre con goma silicona, para la toma de muestras mediante aguja hipodérmica de 17 cm. de longitud y jeringa de vidrio.

Boca nº4 - B 29/32, para la colocación de refrigerante de reflujo.

Boca nº5 - B 19/26, para el sistema de agitación.

3.1.2. Sistema de calefacción

Consiste en un baño termostático, constituido por un recipiente paralelepípedo de acero, aislado mediante cuerda de amianto, lleno de aceite de silicona (rhodorsil 47/V/100), como fluido de calefacción. La temperatura se estabiliza y mantiene por medio de un termostato, tipo "multotherm", que lleva incorporadas tres resistencias eléctricas para la calefacción, un termómetro de contacto eléctrico y relais electrónico controlador de la temperatura, así como una bomba rotatoria que produce la turbulencia necesaria para conseguir una calefacción uniforme.

Constituido por una bala de oxígeno, provista de un mano reductor que proporciona el caudal necesario para efectuar la oxidación. La regulación de los caudales de oxígeno se realiza mediante una válvula de aguja de paso muy fino, obtenido mediante accionamiento micrométrico del avance de la aguja.

La medida de los caudales, tanto de entrada como de salida, se consigue con un medidor de tipo diafragma que provoca una pérdida de carga en la corriente gaseosa, que medimos en un manómetro diferencial de agua, en conexión a otro manómetro de mercurio con una rama abierta a la atmósfera, cuyo objeto es tener el valor absoluto de la presión post-diafragma del oxígeno que se utiliza en el proceso.

La medida de la temperatura post-diafragma se consigue mediante un termómetro inserto en un dispositivo que para tal efecto, lleva el indicado medidor.

3.1.4. Sistema de agitación

Está constituido por un motor monofásico de caracteristicas: 220 V., y 25 W., que acciona una varilla de vidrio terminada en doble hélice con el fin de conseguir una mezcla lo más perfecta y homogénea posible del sistema de reacción.

3.1.5. Sistema de refrigeración

Consiste en un refrigerante de reflujo, a través del cual circula agua a una temperatura entre 0-2°C, con el fin de condensar los posibles vapores en las reacciones. Así mismo se dispone de un serpentín de cobre arrollado al sistema de reacción, por el que se puede hacer circular agua fría cuando la temperatura del medio de reacción se eleva por encima de su valor previsto.

Son análogos al reactor (R-1) descrito, con capacidad de 700 ml. El reactor (R-3) carece del sistema de flujo de oxígeno (Apartado 3.1.3). En este reactor la boca n°1 se utiliza para insertar un tabique deflector, de vidrio, para conseguir una más perfecta y homogénea mezcla del medio de reacción.

Presentan un sistema de refrigeración formado por: refrigerante de reflujo, baño de mezcla frigorífica y bomba centrífuga.

El refrigerante es de tipo espiral, para conseguir la máxima superficie de contacto.

La mezcla frigorífica está constituida por agua y hielo, recirculando el agua y consiguiéndose de este modo que la temperatura del baño se mantenga inferior a los 2°C.

La bomba centrífuga utilizada, recircula el agua con un caudal de un litro por minuto, siendo la potencia de la misma de treinta vatios.

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4.1. PRODUCTOS UTILIZADOS

Se utilizaron los siguientes productos:

4.1.1. Productos comerciales

1) Oxígeno

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

2) Aceite de cártamo refinado

i) Características de identificación

| | |
|---------------------------------------|----------------|
| Densidad a 20°C | 0,922 - 0,928 |
| Índice de refracción a 20°C | 1,4770- 1,4772 |
| Índice de yodo (Hanus) | 140 - 150 |
| Índice de saponificación | 187 - 196 |

ii) Análisis cromatográfico

Cromatograma tipo:

| | | |
|-----------------|-----------------------|--------------|
| C ₁₂ | - Laurico | Trazas |
| C ₁₄ | - Mirístico | Trazas - 0,1 |
| C ₁₆ | - Palmítico | 0,9 - 4,5 |

| | | |
|--------------------------------|------------------------|--------------|
| C ₁₆ | - Palmítico | Trazas - 0,8 |
| C ₁₈ | - Esteárico | 2 - 3,5 |
| C ₁₈ ^I | - Oléico | 11 - 23 |
| C ₁₈ ^{II} | - Linoléico | 65 - 80 |
| C ₁₈ ^{III} | - Linolénico | 0,3 - 1,8 |
| C ₂₀ | - Araquídico | 0,1 - 0,8 |
| C ₂₂ | - Behénico | 0,1 - 0,6 |

3) Aceite de linaza

i) Características de identificación

| | |
|---------------------------------------|---------------|
| Densidad a 20°C | 0,927 - 0,934 |
| Índice de refracción a 20°C | 1,480 - 1,483 |
| Índice de yodo (Hanus) | 175 - 190 |
| Índice de saponificación | 187 - 196 |

ii) Análisis cromatográfico

Cromatograma tipo:

| | | |
|--------------------------------|--------------------------|--------------|
| C ₁₄ | - Mirístico | Trazas |
| C ₁₆ | - Palmítico | 5 - 7 |
| C ₁₆ ^I | - Palmitoléico | 0 - 0,3 |
| C ₁₈ | - Esteárico | 4 - 7 |
| C ₁₈ ^I | - Oléico | 17 - 22,5 |
| C ₁₈ ^{II} | - Linoléico | 13 - 18,5 |
| C ₁₈ ^{III} | - Linolénico | 48 - 59 |
| C ₂₀ | - Araquídico | 0,1 - 0,5 |
| C ₂₀ ^I | - Gadoléico | 0,1 - 0,6 |
| C ₂₂ | - Behénico | Trazas - 0,4 |

4) Isopropil-benceno (cumeno)

Purum, de riqueza mayor o igual a 99%

Intervalo de ebullición, 150-151°C

Bis, pentano-dionato (2,4)-molibdeno (VI)-óxido:

$C_{10}H_{14}MoO_6$. Para síntesis.

6) Estearato sódico

$C_{17}H_{35}COONa$. Para síntesis.

4.1.2. Productos sintetizados en nuestro laboratorio

1) Isopropil-benceno oxidado

El hidroperóxido de isopropil-benceno utilizado en los experimentos de epoxidación, se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.2.2. de este capítulo. La concentración máxima de hidroperóxido alcanzada fué de un 40%.

En todos los experimentos se utilizó el hidroperóxido de isopropil-benceno, sin aislarlo previamente, es decir como sustrato de reacción constituido practicamente por hidroperóxido e isopropil-benceno sin oxidar.

4.2. PROCEDIMIENTO OPERATIVO

4.2.1. Epoxidación de aceites vegetales en fase líquida con oxígeno molecular

Determinadas previamente las cantidades de aceite, disolvente y catalizador, 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, a caudal constante perfectamente regulable mediante una válvula de aguja de regulación precisa. Para evitar las pérdidas de calor, el sistema termostático está perfectamente calorifugado.

A intervalos de tiempos fijos, se extraen muestras, las cuales se enfrían inmediatamente con una mezcla de hielo y agua,

En cada muestra extraída del medio de reacción se analizó cuantitativamente el epóxido y el hidroperóxido formados, por los procedimientos descritos en el Apéndice.

4.2.2. Oxidación del isopropil-benceno en fase líquida

El isopropil-benceno 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 paleta, a caudal constante, perfectamente regulable mediante una válvula de aguja. El sistema termostático está aislado termicamente.

El sistema se mantuvo en reacción hasta conseguir alcanzar la concentración de hidroperóxido requerida para la epoxidación (31).

4.2.3. Epoxidación de aceites vegetales en fase líquida con hidroperóxido de isopropil-benceno

Determinadas previamente las cantidades de aceite, hidroperóxido, estearato 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 tiempos determinados se extraen muestras, las cuales se enfrían rápidamente 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 procedimientos que se detallan en el Apéndice.

5. RESULTADOS

Se ha estudiado la epoxidación de aceites vegetales no comestibles mediante dos procedimientos:

1. Utilizando como agente epoxidante el oxígeno molecular e isopropil-benceno como disolvente.
2. Mediante hidroperóxido de isopropil-benceno.

En primer término se llevó a cabo una experimentación previa, con el fin de conseguir los valores de las variables del punto de partida para el estudio de las reacciones de epoxidación.

Con miras a establecer las condiciones óptimas, que conduzcan a un máximo rendimiento, se utilizó la técnica de Box-Wilson, descrita en el Apéndice, para el caso de la epoxidación mediante oxígeno molecular. Las variables que se pretendían optimizar eran las siguientes:

- Temperatura
- Razón molar catalizador/aceite
- Razón molar aceite/disolvente

siendo los parámetros del sistema:

- Volumen de reacción: 500 ml.
- Caudal de oxígeno: 20 l/h.
- Velocidad de agitación: 1500 r.p.m.

En el caso de la epoxidación mediante hidroperóxidos de isopropil-benceno las variables estudiadas fueron:

- Temperatura
- Concentración de catalizador
- Concentración de aceite

5.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

Los experimentos previos realizados con el fin de conseguir un punto de partida, se pueden dividir en los tres grupos siguientes.

5.1.1. Oxidación directa de aceite de cártamo refinado, con acetil-acetonato de molibdeno como catalizador, variando la temperatura.

Se realizaron los experimentos AC-1, AC-2, AC-3 y AC-4 a 105°C, 90°C, 80°C y 70°C respectivamente, utilizando en todos ellos una razón molar catalizador/aceite igual a 0,0005. Los resultados obtenidos se resumen en las tablas 5.1 a 5.4.

5.1.2. Oxidación directa de aceite de cártamo refinado a 80°C, variando la razón molar catalizador/aceite.

Se llevaron a cabo los experimentos AC-3, AC-5 y AC-6, con razones molares catalizador/aceite 0,0005; 0,0 y 0,0025 respectivamente y manteniendo constante en todos ellos una temperatura de 80°C. Los resultados de dichos experimentos se resumen en las tablas 5.3, 5.5 y 5.6.

5.1.3. Epoxidación de aceite de cártamo refinado utilizando isopropil-benceno como disolvente y variando el tipo de catalizador.

Se realizaron dos experimentos, AC-7 y AC-8, con acetil-acetonato de molibdeno y de vanadio respectivamente, a 90°C de

zón molar aceite/disolvente igual a la unidad.

Los resultados obtenidos al realizar los experimentos citados se resumen en las tablas 5.7 y 5.8.

5.2. EPOXIDACION DE ACEITE DE CARTAMO REFINADO CON OXIGENO MOLECULAR. OPTIMACION DEL PROCESO.

5.2.1. Diseño experimental alrededor del punto inicial

i) Punto base del diseño 2^3 factorial y factores de escala

Se eligió como punto base, a resulta de la experimentación previa:

Temperatura: 90°C

Razón molar catalizador/aceite: 0,001

Razón molar aceite/disolvente: 1,0

Los factores de escala elegidos fueron:

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

$$S_2 = 0,0005 \text{ moles catalizador/moles aceite}$$

$$S_3 = 0,5 \text{ moles aceite/moles disolvente}$$

ii) Matriz de diseño

Se ha especificado en el apartado 9.4.1. del Apéndice.

iii) Matriz de las variables independientes

En la tabla 5.9 se ha expresado la planificación de los experimentos a realizar.

5.2.2. Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo

Los datos obtenidos correspondientes a los experimentos BC-13, BC-14 y BC-15 se resumen en las tablas 5.22, 5.23 y 5.24.

5.2.3. Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima

i) Punto base del diseño 2³ factorial y factores de escala

Temperatura: 90°C

Razón molar catalizador/aceite: 0,001

Razón molar aceite/disolvente: 0,1339

Los factores de escala fueron:

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

$$S_2 = 0,0005 \text{ moles catalizador/moles aceite}$$

$$S_3 = 0,05 \text{ moles aceite/moles disolvente}$$

ii) Matriz de diseño

Es la misma descrita en el apartado 9.4.1. del Apéndice.

iii) Matriz de las variables independientes

En la tabla 5.25 se expresa la planificación de los experimentos a realizar.

Los datos obtenidos, correspondientes a los experimentos BC-14 y BC-16 a BC-26 se resumen en las tablas 5.23 y 5.26 a 5.36

5.3.1. Diseño experimental alrededor del punto inicial

i) Punto base del diseño 2³ factorial y factores de escala

Como punto base, se eligió el máximo obtenido en el estudio realizado con aceite de cártamo refinado.

Temperatura: 90°C

Razón molar catalizador/aceite: 0,001

Razón molar aceite/disolvente: 0,1339

Los factores de escala elegidos fueron:

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

$$S_2 = 0,0005 \text{ moles catalizador/moles aceite}$$

$$S_3 = 0,1 \text{ moles aceite/moles disolvente}$$

ii) Matriz de diseño

Se ha descrito en el apartado 9.4.1. del Apéndice.

iii) Matriz de las variables independientes

En la tabla 5.37 se expresa la planificación de los experimentos a realizar.

Los datos obtenidos, correspondientes a los experimentos BL-1 a BL-12, se resumen en las tablas 5.38 a 5.49.

Una vez conocidos los intervalos óptimos de variación de las variables, en los procesos de epoxidación mediante oxígeno molecular de los aceites de cártamo y linaza, se realizaron una serie de experimentos variando el tipo de disolvente. Los disolventes utilizados a tal efecto fueron: benceno, etil-benceno, isopropil-benceno y α -pineno.

Las variables que se mantuvieron constantes en todos los experimentos fueron:

- Temperatura: 90°C
- Razón molar catalizador/aceite: 0,001
- Razón molar aceite/disolvente: 0,1339
- Caudal de oxígeno: 20 l/h
- Volumen de reacción: 500 ml
- Velocidad de agitación: 1500 r.p.m.

Los resultados obtenidos se resumen e indican en las tablas 5.27, 5.39, y 5.50 a 5.55.

5.5. EPOXIDACION DE ACEITE DE CARTAMO REFINADO MEDIANTE HIDROPEROXIDO DE ISOPROPIL-BENCENO

Una vez conocidos los intervalos óptimos de variación de las distintas variables para el proceso de epoxidación mediante oxígeno molecular, se tomaron estos como base para llevar a cabo una serie de reacciones de epoxidación mediante hidroperóxido de isopropil-benceno con objeto de establecer su mecanismo de reacción.

Las variables que en todos los experimentos se mantuvieron constantes fueron:

- Volumen de reacción: 500 ml.
- Concentración inicial de hidroperóxido: 1,0 M.

5.5.1. Influencia de las distintas variables. Estudio cinético

i) Influencia de la temperatura

Se realizaron los experimentos DC-1, DC-2 y DC-3, a 100°C, 90°C y 80°C respectivamente, para los que se mantuvieron constantes las siguientes variables:

- Concentración de aceite: 0,744 M.
- Concentración de catalizador: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

Los resultados obtenidos se resumen en las tablas 5.56, 5.57 y 5.58.

ii) Influencia de la concentración de catalizador

Se realizaron los experimentos DC-3, DC-4 y DC-5, con concentraciones de catalizador $7,44 \cdot 10^{-4}$ M., $5,04 \cdot 10^{-4}$ M. y $2,54 \cdot 10^{-4}$ M., manteniéndose constantes las siguientes variables:

- Temperatura: 80°C
- Concentración de aceite: 0,744 M.

En las tablas 5.58, 5.59 y 5.60 se indican los resultados obtenidos, correspondientes a los experimentos citados.

iii) Influencia de la concentración de aceite

Se realizaron los experimentos DC-3, DC-6 y DC-7, con concentraciones de aceite 0,744 M., 0,374 M. y 1,316 M., manteniéndose constantes las siguientes variables:

- Temperatura: 80°C

Los resultados obtenidos se indican en las tablas 5.61, 5.62 y 5.58.

5.6. EPOXIDACION DE ACEITE DE LINAZA MEDIANTE HIDROPEROXIDO DE ISOPROPIL-BENCENO

Determinados los intervalos óptimos de variación de las distintas variables en el proceso de epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular, se tomaron estos como base para realizar una serie de reacciones de epoxidación mediante hidropéroxido de isopropil-benceno con vistas a llevar a cabo el estudio cinético de dicha reacción.

Las variables que en todas las experiencias se mantuvieron constantes fueron:

- Volumen de reacción: 500 ml.
- Concentración inicial de hidropéroxido: 1.0 M.
- Concentración de estearato sódico: $2 \cdot 10^{-3}$ M.

5.6.1. Influencia de las distintas variables. Estudio cinético

i) Influencia de la temperatura

Se llevaron a cabo tres experimentos, DL-1, DL-2 y DL-3, a 100°C, 90°C y 80°C respectivamente, para los que se mantuvieron constantes las siguientes variables:

- Concentración de aceite: 0,748 M.
- Concentración de catalizador: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

En las tablas 5.63, 5.64 y 5.65 se resumen los resultados obtenidos, de los citados experimentos.

Se realizaron tres experimentos con concentraciones de catalizador $7,44 \cdot 10^{-4}$ M., $5,04 \cdot 10^{-4}$ M. y $2,54 \cdot 10^{-4}$ M. respectivamente, manteniéndose constantes las siguientes variables:

- Temperatura: 80°C
- Concentración de aceite: 0,748 M.

Los experimentos realizados fueron los DL-3, DL-4 y DL-5 cuyos resultados se indican en las tablas 5.65, 5.66 y 5.67.

iii) Influencia de la concentración de aceite

Se realizaron tres experimentos con concentraciones de aceite 0,748 M., 0,381 M. y 1,386 M. respectivamente, manteniéndose constantes las siguientes variables:

- Temperatura: 80°C
- Concentración de catalizador: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

En las tablas 5.65, 5.68 y 5.69 se resumen los resultados obtenidos, correspondientes a los experimentos DL-3, DL-6 y DL-7.

Experimento AC-1. Oxidación directa de aceite de cártamo refinado a 105°C, razón molar catalizador/aceite 0,0005.

Caudal de oxígeno: 20-30 l/h.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,009 | 0,005 | 0,27 |
| 2 | 1.1/2 | 0,135 | 0,046 | 4,10 |
| 3 | 3 | 0,700 | 0,175 | 21,26 |
| 4 | 4.1/2 | 0,910 | 0,362 | 27,60 |
| 5 | 5.1/2 | 0,945 | 0,414 | 28,70 |
| 6 | 6 | 0,955 | 0,414 | 29,00 |
| 7 | 9 | 0,981 | 0,414 | 29,80 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento AC-2. Oxidación directa de aceite de cártamo refinado a 90°C, razón molar catalizador/aceite 0,0005.

Caudal de oxígeno: 20-30 l/h.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,270 | 0,080 | 8,20 |
| 2 | 2 | 0,520 | 0,125 | 15,80 |
| 3 | 3 | 1,00 | 0,250 | 30,39 |
| 4 | 4 | 1,17 | 0,336 | 35,56 |
| 5 | 5 | 1,22 | 0,365 | 37,08 |
| 6 | 6 | 1,28 | 0,400 | 38,90 |
| 7 | 7 | 1,27 | 0,395 | 38,60 |
| 8 | 8 | 1,26 | 0,380 | 38,30 |
| 9 | 9 | 1,27 | 0,380 | 38,60 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento AC-3. Oxidación directa de aceite de cártamo refinado a 80°C, razón molar catalizador/aceite 0,0005

Caudal de oxígeno: 20-30 l/h.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 2 | 0,011 | - | 0,33 |
| 2 | 5.1/2 | 0,222 | 0,010 | 6,75 |
| 3 | 9 | 0,275 | 0,020 | 8,35 |
| 4 | 11 | 0,470 | 0,080 | 14,30 |
| 5 | 13 | 0,590 | 0,120 | 17,93 |
| 6 | 15.1/2 | 0,808 | 0,400 | 29,55 |
| 7 | 20 | 1,10 | 0,690 | 33.43 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento AC-4. Oxidación directa de aceite de cártamo refinado a 70°C, razón molar catalizador/aceite 0,0005.

Caudal de oxígeno: 20-30 l/h.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 13 | 0,013 | - | 0,40 |
| 2 | 16 | 0,059 | 0,009 | 1,80 |
| 3 | 20 | 0,112 | 0,090 | 3,40 |
| 4 | 22 | 0,522 | 0,410 | 15,86 |
| 5 | 26 | 0,860 | 0,920 | 26,14 |
| 6 | 30 | 1,012 | 0,921 | 30,75 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento AC-5. Oxidación directa de aceite de cártamo refinado a 80°C. Sin catalizador.

Caudal de oxígeno: 20-30 l/h.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración* de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 2 | 3 | 0,00 | 0,001 | 0,00 |
| 3 | 5 | 0,00 | 0,009 | 0,00 |
| 4 | 7 | 0,001 | 0,017 | 0,03 |
| 5 | 10 | 0,002 | 0,023 | 0,06 |
| 6 | 17 | 0,003 | 0,065 | 0,09 |
| 7 | 20 | 0,005 | 0,112 | 0,15 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

TABLA 5.6

Experimento AC-6. Oxidación directa de aceite de cártamo refinado a 80°C, razón molar catalizador/aceite 0,0025.

Caudal de oxígeno: 20-30 l/h.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 3 | 0,022 | 0,052 | 0,66 |
| 2 | 5 | 0,532 | 0,138 | 16,17 |
| 3 | 6 | 0,610 | 0,324 | 18,54 |
| 4 | 6.1/2 | 0,641 | 0,378 | 19,48 |
| 5 | 7.1/2 | 0,680 | 0,461 | 20,66 |
| 6 | 8.1/2 | 0,810 | 0,461 | 24,62 |
| 7 | 9.1/2 | 0,865 | 0,460 | 26,30 |
| 8 | 10.1/2 | 0,898 | 0,461 | 27,30 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento AC-7. Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular, utilizando isopropil-benceno como disolvente y acetil-acetonato de molibdeno como catalizador.

Temperatura: 90°C. Razón molar catalizador/aceite 0,0005

Razón molar aceite/disolvente 1,0. Caudal de oxígeno: 20 l/h.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,135 | 0,084 | 5,97 |
| 2 | 2 | 0,265 | 0,115 | 11,72 |
| 3 | 3 | 0,505 | 0,225 | 22,34 |
| 4 | 4 | 0,645 | 0,237 | 28,53 |
| 5 | 5 | 0,876 | 0,263 | 38,76 |
| 6 | 6 | 0,983 | 0,270 | 43,49 |
| 7 | 7 | 0,995 | 0,285 | 44,00 |
| 8 | 8 | 0,986 | 0,290 | 43,63 |
| 9 | 9 | 0,980 | 0,285 | 43,36 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

TABLA 5.8

Experimento AC-8. Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular, utilizando isopropil-benceno como disolvente y acetil-acetonato de vanadio como catalizador.

Temperatura: 90°C. Razón molar catalizador/aceite 0,0005

Razón molar aceite/disolvente 1,0. Caudal de oxígeno: 20 l/h.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,000 | 0,080 | 0,00 |
| 2 | 2 | 0,020 | 0,110 | 0,88 |
| 3 | 3 | 0,100 | 0,215 | 4,42 |
| 4 | 4 | 0,120 | 0,225 | 5,30 |
| 5 | 5 | 0,150 | 0,250 | 6,63 |
| 6 | 6 | 0,162 | 0,260 | 7,16 |
| 7 | 7 | 0,170 | 0,272 | 7,52 |
| 8 | 8 | 0,174 | 0,275 | 7,69 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

TABLA 5.9

| Experimento | Variables independientes | | |
|-------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| | Temperatura (°C) | Razón molar catalizador/aceite | Razón molar aceite/disolvente |
| BC-1 | 95 | 0,0015 | 1,5 |
| BC-2 | 95 | 0,0015 | 0,5 |
| BC-3 | 95 | 0,0005 | 1,5 |
| BC-4 | 95 | 0,0005 | 0,5 |
| BC-5 | 85 | 0,0015 | 1,5 |
| BC-6 | 85 | 0,0015 | 0,5 |
| BC-7 | 85 | 0,0005 | 1,5 |
| BC-8 | 85 | 0,0005 | 0,5 |
| BC-9 | 90 | 0,001 | 1,0 |
| BC-10 | 90 | 0,001 | 1,0 |
| BC-11 | 90 | 0,001 | 1,0 |
| BC-12 | 90 | 0,001 | 1,0 |

Experimento BC-1,(1,1,1): Epoxidación de aceite de cártamo refi-
nado con oxígeno molecular a 95°C, 2,52 M. de aceite, 1,68 M.
de isopropil-benceno y $3,76 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de mo-
libdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,273 | 0,047 | 10,83 |
| 2 | 1 | 0,583 | 0,080 | 23,13 |
| 3 | 1.1/2 | 0,748 | 0,064 | 29,68 |
| 4 | 2 | 0,791 | 0,062 | 31,38 |
| 5 | 2.1/2 | 0,824 | 0,062 | 32,70 |
| 6 | 3 | 0,884 | 0,060 | 35,10 |
| 7 | 4 | 0,887 | 0,060 | 35,23 |
| 8 | 6 | 0,906 | 0,062 | 35,97 |
| 9 | 8 | 0,868 | 0,063 | 34,46 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-2,(1,1,-1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 95°C, 1,714 M. de aceite, 3,43M. de isopropil-benceno y $2,56 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,192 | 0,036 | 11,25 |
| 2 | 1 | 0,386 | 0,081 | 22,50 |
| 3 | 1.1/2 | 0,543 | 0,100 | 31,70 |
| 4 | 2 | 0,642 | 0,121 | 37,50 |
| 5 | 2.1/2 | 0,735 | 0,130 | 42,90 |
| 6 | 3 | 0,773 | 0,130 | 45,12 |
| 7 | 4 | 0,805 | 0,130 | 47,00 |
| 8 | 6 | 0,750 | 0,130 | 43,71 |
| 9 | 8 | 0,660 | 0,114 | 38,47 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-3,(1,-1,1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 95°C, 2,52 M. de aceite, 1,68 M. de isopropil-benceno y $1,26 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,179 | 0,042 | 7,12 |
| 2 | 1 | 0,366 | 0,079 | 14,52 |
| 3 | 1.1/2 | 0,505 | 0,101 | 20,05 |
| 4 | 2 | 0,611 | 0,117 | 24,26 |
| 5 | 2.1/2 | 0,724 | 0,110 | 28,75 |
| 6 | 3 | 0,814 | 0,110 | 32,32 |
| 7 | 4 | 0,934 | 0,118 | 37,06 |
| 8 | 6 | 0,989 | 0,142 | 39,27 |
| 9 | 8 | 0,958 | 0,141 | 38,03 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-4,(1,-1,-1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 95°C, 1,714 M. de aceite, 3,43 M. de isopropil-benceno y $0,86 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,100 | 0,049 | 5,83 |
| 2 | 1 | 0,265 | 0,104 | 15,51 |
| 3 | 1.1/2 | 0,402 | 0,144 | 23,45 |
| 4 | 2 | 0,526 | 0,168 | 30,68 |
| 5 | 2.1/2 | 0,613 | 0,192 | 35,75 |
| 6 | 3 | 0,673 | 0,201 | 39,25 |
| 7 | 4 | 0,755 | 0,200 | 44,08 |
| 8 | 6 | 0,746 | 0,203 | 43,51 |
| 9 | 8 | 0,698 | 0,207 | 40,74 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-5,(-1,1,1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 85°C, 2,52 M. de aceite, 1,68 M. de isopropil-benceno y $3,76 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,195 | 0,037 | 7,73 |
| 2 | 1 | 0,332 | 0,060 | 13,17 |
| 3 | 1.1/2 | 0,523 | 0,064 | 20,70 |
| 4 | 2 | 0,577 | 0,073 | 22,89 |
| 5 | 2.1/2 | 0,665 | 0,073 | 26,38 |
| 6 | 3 | 0,729 | 0,074 | 28,92 |
| 7 | 4 | 0,831 | 0,080 | 32,97 |
| 8 | 6 | 0,942 | 0,090 | 37,38 |
| 9 | 8 | 0,996 | 0,088 | 39,55 |
| 10 | 10 | 0,933 | 0,085 | 37,05 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-6,(-1,1,-1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 85°C, 1,714 M. de aceite, 3,43 M. de isopropil-benceno y $2,56 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,126 | 0,070 | 7,02 |
| 2 | 1 | 0,255 | 0,083 | 14,87 |
| 3 | 1.1/2 | 0,371 | 0,104 | 21,64 |
| 4 | 2 | 0,475 | 0,136 | 27,70 |
| 5 | 2.1/2 | 0,538 | 0,142 | 31,38 |
| 6 | 3 | 0,605 | 0,160 | 35,28 |
| 7 | 4 | 0,689 | 0,157 | 40,18 |
| 8 | 6 | 0,772 | 0,157 | 45,08 |
| 9 | 8 | 0,771 | 0,157 | 45,00 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-7,(-1,-1,1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 85°C, 2,52 M. de aceite, 1,68 M. de isopropil-benceno y $1,26 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,119 | 0,036 | 4,75 |
| 2 | 1 | 0,245 | 0,075 | 9,72 |
| 3 | 1.1/2 | 0,385 | 0,094 | 15,27 |
| 4 | 2 | 0,508 | 0,135 | 20,15 |
| 5 | 2.1/2 | 0,607 | 0,153 | 24,08 |
| 6 | 3 | 0,674 | 0,178 | 26,74 |
| 7 | 4 | 0,795 | 0,218 | 31,54 |
| 8 | 6 | 0,875 | 0,218 | 34,75 |
| 9 | 8 | 0,900 | 0,218 | 35,50 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-8,(-1,-1,-1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 85°C, 1,714 M. de aceite, 3,43 M. de isopropil-benceno y $0,86 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetona to de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,057 | 0,031 | 3,30 |
| 2 | 1 | 0,141 | 0,079 | 8,22 |
| 3 | 1.1/2 | 0,270 | 0,123 | 15,74 |
| 4 | 2 | 0,360 | 0,143 | 21,52 |
| 5 | 2.1/2 | 0,460 | 0,160 | 26,83 |
| 6 | 3 | 0,523 | 0,194 | 30,51 |
| 7 | 4 | 0,608 | 0,212 | 35,46 |
| 8 | 6 | 0,715 | 0,232 | 41,70 |
| 9 | 8 | 0,667 | 0,212 | 39,50 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-9,(0,0,0): Epoxidación de aceite de cártamo refi-
nado con oxígeno molecular a 90°C, 2,254 M. de aceite, 2,254 M.
de isopropil-benceno y $2,24 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de mo-
libdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,187 | 0,041 | 8,30 |
| 2 | 1 | 0,349 | 0,077 | 15,40 |
| 3 | 1.1/2 | 0,625 | 0,094 | 27,70 |
| 4 | 2 | 0,631 | 0,107 | 27,90 |
| 5 | 2.1/2 | 0,689 | 0,114 | 30,50 |
| 6 | 3 | 0,766 | 0,126 | 33,90 |
| 7 | 4 | 0,860 | 0,160 | 38,10 |
| 8 | 6 | 0,942 | 0,217 | 41,70 |
| 9 | 8 | 0,912 | 0,180 | 40,30 |
| 10 | 10 | 0,867 | 0,130 | 38,40 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-10,(0,0,0): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 90°C, 2,254 M. de aceite, 2,254 M. de isopropil-benceno y $2,24 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,220 | 0,020 | 9,70 |
| 2 | 1 | 0,550 | 0,056 | 24,60 |
| 3 | 1.1/2 | 0,740 | 0,064 | 32,60 |
| 4 | 2 | 0,880 | 0,080 | 38,90 |
| 5 | 2.1/2 | 0,920 | 0,090 | 40,80 |
| 6 | 3.1/2 | 1,000 | 0,110 | 44,20 |
| 7 | 5.1/2 | 1,030 | 0,091 | 45,50 |
| 8 | 7.1/2 | 1,050 | 0,090 | 46,40 |
| 9 | 9 | 1,036 | 0,082 | 45,80 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-11,(0,0,0): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 90°C, 2,254 M. de aceite, 2,254 M. de isopropil-benceno y $2,24 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,112 | 0,025 | 4,90 |
| 2 | 1 | 0,389 | 0,055 | 17,20 |
| 3 | 1.1/2 | 0,589 | 0,064 | 26,10 |
| 4 | 2 | 0,724 | 0,096 | 32,03 |
| 5 | 2.1/2 | 0,814 | 0,096 | 36,11 |
| 6 | 3 | 0,885 | 0,097 | 39,20 |
| 7 | 5 | 0,984 | 0,110 | 43,54 |
| 8 | 7 | 0,980 | 0,120 | 43,37 |
| 9 | 9 | 0,952 | 0,115 | 42,14 |
| 10 | 10 | 0,920 | 0,113 | 40,73 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-12,(0,0,0): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 90°C, 2,254 M. de aceite, 2,254 M. de isopropil-bencenc y $2,24 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,112 | 0,025 | 4,90 |
| 2 | 1 | 0,389 | 0,055 | 17,20 |
| 3 | 1.1/2 | 0,589 | 0,064 | 26,10 |
| 4 | 2 | 0,724 | 0,096 | 32,03 |
| 5 | 2.1/2 | 0,814 | 0,096 | 36,11 |
| 6 | 3 | 0,885 | 0,097 | 39,20 |
| 7 | 5 | 0,984 | 0,110 | 43,54 |
| 8 | 7 | 0,980 | 0,120 | 43,37 |
| 9 | 9 | 0,952 | 0,116 | 42,14 |
| 10 | 10 | 0,920 | 0,113 | 40,73 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-13, $p=0,7$: Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 90°C , 1,514 M. de aceite, 3,862 M. de isopropil-benceno y $1,512 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,189 | 0,046 | 12,00 |
| 2 | 1 | 0,303 | 0,087 | 20,00 |
| 3 | 1.1/2 | 0,413 | 0,083 | 27,27 |
| 4 | 2 | 0,511 | 0,140 | 33,75 |
| 5 | 2.1/2 | 0,553 | 0,150 | 36,52 |
| 6 | 3 | 0,617 | 0,168 | 40,75 |
| 7 | 4 | 0,657 | 0,172 | 43,40 |
| 8 | 5 | 0,669 | 0,188 | 44,18 |
| 9 | 6 | 0,683 | 0,181 | 45,12 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-14, p=1 : Epoxidación de aceite de cártamo refi
nado con oxígeno molecular a 90°C, 0,742 M. de aceite, 5,54 M.
de isopropil-benceno y $0,742 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de mo
libdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,080 | 0,076 | 10,78 |
| 2 | 1 | 0,090 | 0,080 | 12,13 |
| 3 | 1.1/2 | 0,151 | 0,091 | 20,35 |
| 4 | 2 | 0,202 | 0,108 | 27,22 |
| 5 | 2.1/2 | 0,258 | 0,108 | 34,77 |
| 6 | 3 | 0,284 | 0,109 | 38,14 |
| 7 | 4 | 0,358 | 0,120 | 48,25 |
| 8 | 5 | 0,394 | 0,157 | 53,13 |
| 9 | 6 | 0,421 | 0,217 | 56,74 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-15; $p=1,1$: Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 90°C , 0,307 M. de aceite, 6,48 M. de isopropil-benceno y $0,306 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1/2 | 0,018 | 0,017 | 5,95 |
| 2 | 1 | 0,018 | 0,022 | 5,95 |
| 3 | 1.1/2 | 0,023 | 0,025 | 7,12 |
| 4 | 2 | 0,041 | 0,035 | 13,37 |
| 5 | 2.1/2 | 0,045 | 0,036 | 14,87 |
| 6 | 3 | 0,059 | 0,037 | 19,32 |
| 7 | 4 | 0,082 | 0,055 | 26,77 |
| 8 | 5 | 0,100 | 0,072 | 32,72 |
| 9 | 6 | 0,123 | 0,093 | 40,16 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

TABLA 5.25

| Experimento | Variables independientes | | |
|-------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| | Temperatura (°C) | Razón molar catalizador/aceite | Razón molar aceite/disolvente |
| BC-14 | 90 | 0,001 | 0,1339 |
| BC-16 | 90 | 0,001 | 0,1339 |
| BC-17 | 90 | 0,001 | 0,1339 |
| BC-18 | 90 | 0,001 | 0,1339 |
| BC-19 | 100 | 0,0015 | 0,1839 |
| BC-20 | 100 | 0,0015 | 0,0839 |
| BC-21 | 100 | 0,0005 | 0,1839 |
| BC-22 | 100 | 0,0005 | 0,0839 |
| BC-23 | 80 | 0,0015 | 0,1839 |
| BC-24 | 80 | 0,0015 | 0,0839 |
| BC-25 | 80 | 0,0005 | 0,1839 |
| BC-26 | 80 | 0,0005 | 0,0839 |

Experimento BC-16,(0,0,0): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 90°C, 0,742 M. de aceite, 5,54 M. de isopropil-benceno y $0,742 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,113 | 0,047 | 15,28 |
| 2 | 2 | 0,211 | 0,074 | 28,43 |
| 3 | 3 | 0,266 | 0,107 | 35,85 |
| 4 | 4 | 0,337 | 0,132 | 45,41 |
| 5 | 5 | 0,346 | 0,143 | 47,20 |
| 6 | 6 | 0,362 | 0,162 | 48,78 |
| 7 | 7 | 0,415 | 0,210 | 55,93 |
| 8 | 8 | 0,421 | 0,224 | 56,73 |
| 9 | 9 | 0,435 | 0,242 | 58,67 |
| 10 | 10 | 0,420 | 0,249 | 56,70 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-17,(0,0,0): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 90°C, 0,742 M. de aceite, 5,54 M. de isopropil-benceno y $0,742 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,039 | 0,025 | 5,25 |
| 2 | 2 | 0,126 | 0,065 | 17,00 |
| 3 | 3 | 0,208 | 0,094 | 28,00 |
| 4 | 4 | 0,265 | 0,130 | 37,20 |
| 5 | 5 | 0,328 | 0,162 | 44,20 |
| 6 | 6 | 0,341 | 0,189 | 46,00 |
| 7 | 7 | 0,374 | 0,264 | 50,40 |
| 8 | 8 | 0,386 | 0,250 | 52,02 |
| 9 | 9 | 0,389 | 0,242 | 52,44 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-18,(0,0,0): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 90°C, 0,742 M. de aceite, 5,54 M. de isopropil-benceno y $0,742 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,123 | 0,028 | 16,60 |
| 2 | 2 | 0,240 | 0,055 | 32,45 |
| 3 | 3 | 0,308 | 0,078 | 41,50 |
| 4 | 4 | 0,341 | 0,114 | 46,03 |
| 5 | 5 | 0,380 | 0,154 | 51,21 |
| 6 | 6 | 0,390 | 0,169 | 52,50 |
| 7 | 7 | 0,400 | 0,189 | 54,34 |
| 8 | 8 | 0,436 | 0,177 | 58,80 |
| 9 | 9 | 0,420 | 0,169 | 56,60 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-19,(1,1,1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 100°C, 0,94 M. de aceite, 5,11 M. de isopropil-benceno y $1,41 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,086 | 0,055 | 18,30 |
| 2 | 2 | 0,168 | 0,089 | 35,93 |
| 3 | 3 | 0,200 | 0,091 | 42,70 |
| 4 | 4 | 0,205 | 0,119 | 43,70 |
| 5 | 5 | 0,201 | 0,124 | 42,70 |
| 6 | 6 | 0,192 | 0,134 | 40,70 |
| 7 | 7 | 0,187 | 0,139 | 39,80 |
| 8 | 8 | 0,178 | 0,139 | 37,80 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-20,(1,1,-1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 100°C, 0,506 M. de aceite, 6,05 M. de isopropil-benceno y $0,76 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,030 | 0,035 | 6,00 |
| 2 | 2 | 0,082 | 0,062 | 16,13 |
| 3 | 3 | 0,175 | 0,099 | 34,50 |
| 4 | 4 | 0,195 | 0,122 | 38,40 |
| 5 | 5 | 0,207 | 0,165 | 40,80 |
| 6 | 6 | 0,222 | 0,200 | 43,70 |
| 7 | 7 | 0,242 | 0,200 | 47,70 |
| 8 | 8 | 0,242 | 0,215 | 47,70 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-21,(1,-1,1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 100°C, 0,94 M. de aceite, 5,11 M. de isopropil-benceno y $0,47 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,130 | 0,062 | 13,75 |
| 2 | 2 | 0,236 | 0,122 | 25,12 |
| 3 | 3 | 0,319 | 0,147 | 33,97 |
| 4 | 4 | 0,352 | 0,157 | 37,50 |
| 5 | 5 | 0,371 | 0,179 | 39,50 |
| 6 | 6 | 0,383 | 0,189 | 40,80 |
| 7 | 7 | 0,392 | 0,207 | 41,73 |
| 8 | 8 | 0,376 | 0,204 | 39,97 |
| 9 | 9 | 0,371 | 0,209 | 39,51 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-22,(1,-1,-1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 100°C, 0,506 M. de aceite, 6,05 M. de isopropil-benceno y $0,252 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,073 | 0,030 | 14,42 |
| 2 | 2 | 0,130 | 0,086 | 25,75 |
| 3 | 3 | 0,164 | 0,101 | 32,50 |
| 4 | 4 | 0,182 | 0,126 | 35,85 |
| 5 | 5 | 0,198 | 0,157 | 39,13 |
| 6 | 6 | 0,203 | 0,207 | 40,23 |
| 7 | 7 | 0,197 | 0,233 | 38,93 |
| 8 | 8 | 0,182 | 0,278 | 35,85 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-23,(-1,1,1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 80°C, 0,94 M. de aceite, 5,11 M. de isopropil-benceno y $1,41 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,043 | 0,040 | 4,55 |
| 2 | 2 | 0,128 | 0,071 | 13,66 |
| 3 | 3 | 0,203 | 0,101 | 21,62 |
| 4 | 4 | 0,299 | 0,111 | 31,87 |
| 5 | 5 | 0,310 | 0,136 | 33,01 |
| 6 | 6 | 0,321 | 0,142 | 34,15 |
| 7 | 7 | 0,364 | 0,152 | 38,70 |
| 8 | 8 | 0,406 | 0,162 | 43,25 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-24,(-1,1,-1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 80°C, 0,506 M. de aceite, 6,05 M. de isopropil-benceno y $0,252 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidropéroxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,035 | 0,015 | 6,91 |
| 2 | 2 | 0,068 | 0,040 | 13,43 |
| 3 | 3 | 0,091 | 0,056 | 17,98 |
| 4 | 4 | 0,110 | 0,083 | 21,67 |
| 5 | 5 | 0,128 | 0,101 | 25,29 |
| 6 | 6 | 0,140 | 0,131 | 27,60 |
| 7 | 7 | 0,152 | 0,140 | 30,04 |
| 8 | 8 | 0,160 | 0,143 | 31,52 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-25,(-1,-1,1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 80°C, 0,94 M. de aceite, 5,11 M. de isopropil-benceno y $0,47 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,058 | 0,032 | 6,25 |
| 2 | 2 | 0,117 | 0,063 | 12,44 |
| 3 | 3 | 0,172 | 0,098 | 18,30 |
| 4 | 4 | 0,223 | 0,103 | 23,75 |
| 5 | 5 | 0,271 | 0,121 | 28,83 |
| 6 | 6 | 0,289 | 0,132 | 30,75 |
| 7 | 7 | 0,294 | 0,145 | 31,27 |
| 8 | 8 | 0,305 | 0,156 | 32,45 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BC-26,(-1,-1,-1): Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular a 80°C, 0,506 M. de aceite, 6,05 M. de isopropil-benceno y $0,252 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,036 | 0,017 | 7,14 |
| 2 | 2 | 0,070 | 0,036 | 14,20 |
| 3 | 3 | 0,099 | 0,062 | 19,63 |
| 4 | 4 | 0,104 | 0,074 | 20,52 |
| 5 | 5 | 0,131 | 0,099 | 25,88 |
| 6 | 6 | 0,156 | 0,117 | 30,87 |
| 7 | 7 | 0,158 | 0,140 | 31,23 |
| 8 | 8 | 0,213 | 0,157 | 41,94 |
| 9 | 9 | 0,176 | 0,177 | 34,80 |
| | horas | mol/l. | mol/l | (%) |

TABLA 5.37

| Experimento | Variables independientes | | |
|-------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| | Temperatura (°C) | Razón molar catalizador/aceite | Razón molar aceite/disolvente |
| BL-1 | 90 | 0,001 | 0,1339 |
| BL-2 | 90 | 0,001 | 0,1339 |
| BL-3 | 90 | 0,001 | 0,1339 |
| BL-4 | 90 | 0,001 | 0,1339 |
| BL-5 | 100 | 0,0015 | 0,2339 |
| BL-6 | 100 | 0,0015 | 0,0339 |
| BL-7 | 100 | 0,0005 | 0,2339 |
| BL-8 | 100 | 0,0005 | 0,0339 |
| BL-9 | 80 | 0,0015 | 0,2339 |
| BL-10 | 80 | 0,0015 | 0,0339 |
| BL-11 | 80 | 0,0005 | 0,2339 |
| BL-12 | 80 | 0,0005 | 0,0339 |

TABLA 5.38

Experimento BL-1,(0,0,0): Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular a 90°C, 0,744 M. de aceite, 5,56 M. de isopropil-benceno y $0,744 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,043 | 0,037 | 5,81 |
| 2 | 2 | 0,098 | 0,044 | 13,17 |
| 3 | 3 | 0,142 | 0,103 | 19,08 |
| 4 | 4 | 0,171 | 0,106 | 22,98 |
| 5 | 5 | 0,177 | 0,109 | 23,80 |
| 6 | 6 | 0,178 | 0,113 | 23,92 |
| 7 | 7 | 0,179 | 0,113 | 24,05 |
| 8 | 8 | 0,180 | 0,113 | 24,19 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BL-2,(0,0,0): Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular a 90°C, 0,744 M. de aceite, 5,56 M. de isopropil-benceno y $0,744 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibde no.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,046 | 0,039 | 6,18 |
| 2 | 2 | 0,101 | 0,064 | 13,57 |
| 3 | 3 | 0,146 | 0,118 | 19,62 |
| 4 | 4 | 0,172 | 0,123 | 23,25 |
| 5 | 5 | 0,185 | 0,143 | 24,86 |
| 6 | 6 | 0,193 | 0,144 | 25,94 |
| 7 | 7 | 0,201 | 0,147 | 26,88 |
| 8 | 8 | 0,201 | 0,147 | 26,88 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

TABLA 5.40

Experimento BL-3,(0,0,0): Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular a 90°C, 0,744 M. de aceite, 5,56 M. de isopropil-benceno y $0,744 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,046 | 0,029 | 6,18 |
| 2 | 2 | 0,081 | 0,049 | 10,88 |
| 3 | 3 | 0,118 | 0,078 | 15,86 |
| 4 | 4 | 0,140 | 0,103 | 18,81 |
| 5 | 5 | 0,158 | 0,108 | 21,23 |
| 6 | 6 | 0,168 | 0,138 | 22,58 |
| 7 | 7 | 0,172 | 0,138 | 23,11 |
| 8 | 8 | 0,178 | 0,142 | 23,92 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BL-4,(0,0,0): Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular a 90°C, 0,744 M. de aceite, 5,56 M. de isopropil-benceno y $0,744 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibde no.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,053 | 0,024 | 7,12 |
| 2 | 2 | 0,112 | 0,049 | 15,11 |
| 3 | 3 | 0,146 | 0,074 | 19,70 |
| 4 | 4 | 0,186 | 0,098 | 25,10 |
| 5 | 5 | 0,188 | 0,108 | 25,26 |
| 6 | 6 | 0,198 | 0,110 | 26,61 |
| 7 | 7 | 0,208 | 0,123 | 27,95 |
| 8 | 8 | 0,208 | 0,123 | 27,95 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BL-5,(1,1,1): Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular a 100°C, 1,112 M. de aceite, 4,77 M. de iso propil-benceno y $1,67 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,055 | 0,073 | 5,00 |
| 2 | 2 | 0,097 | 0,078 | 8,75 |
| 3 | 3 | 0,128 | 0,102 | 11,50 |
| 4 | 4 | 0,145 | 0,117 | 13,12 |
| 5 | 5 | 0,159 | 0,127 | 14,32 |
| 6 | 6 | 0,180 | 0,136 | 16,25 |
| 7 | 7 | 0,180 | 0,141 | 16,25 |
| 8 | 8 | 0,180 | 0,141 | 16,25 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

TABLA 5.43

Experimento BL-6,(1,1,-1): Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular a 100°C, 0,226 M. de aceite, 6,67 M. de isopropil-benceno y $0,34 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,016 | 0,039 | 7,10 |
| 2 | 2 | 0,030 | 0,078 | 13,12 |
| 3 | 3 | 0,037 | 0,118 | 16,62 |
| 4 | 4 | 0,041 | 0,138 | 18,12 |
| 5 | 5 | 0,043 | 0,157 | 19,00 |
| 6 | 6 | 0,044 | 0,202 | 19,11 |
| 7 | 7 | 0,044 | 0,231 | 19,11 |
| 8 | 8 | 0,044 | 0,251 | 19,11 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BL-7,(1,-1,1): Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular a 100°C, 1,112 M. de aceite, 4,77 M. de isopropil-benceno y $0,556 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,130 | 0,133 | 11,75 |
| 2 | 2 | 0,182 | 0,157 | 16,37 |
| 3 | 3 | 0,212 | 0,221 | 19,12 |
| 4 | 4 | 0,222 | 0,226 | 20,00 |
| 5 | 5 | 0,226 | 0,228 | 20,40 |
| 6 | 6 | 0,226 | 0,231 | 20,40 |
| 7 | 7 | 0,226 | 0,226 | 20,40 |
| 8 | 8 | 0,226 | 0,228 | 20,40 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BL-8,(1,-1,-1): Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular a 100°C, 0,226 M. de aceite, 6,67 M. de iso propil-benceno y $0,112 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respect al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 1 | 0,016 | 0,024 | 7,12 |
| 2 | 2 | 0,031 | 0,030 | 13,58 |
| 3 | 3 | 0,041 | 0,078 | 18,11 |
| 4 | 4 | 0,046 | 0,097 | 20,37 |
| 5 | 5 | 0,051 | 0,136 | 22,64 |
| 6 | 6 | 0,051 | 0,180 | 22,64 |
| 7 | 7 | 0,051 | 0,220 | 22,64 |
| 8 | 8 | 0,051 | 0,250 | 22,64 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BL-9,(-1,1,1): Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular a 80°C, 1,112 M. de aceite, 4,77 M. de isopropil-benceno y $1,67 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,070 | 0,034 | 6,25 |
| 2 | 2 | 0,128 | 0,084 | 11,56 |
| 3 | 3 | 0,184 | 0,128 | 16,55 |
| 4 | 4 | 0,218 | 0,138 | 19,63 |
| 5 | 5 | 0,229 | 0,138 | 20,58 |
| 6 | 6 | 0,229 | 0,148 | 20,58 |
| 7 | 7 | 0,229 | 0,148 | 20,58 |
| 8 | 8 | 0,229 | 0,148 | 20,58 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BL-10, (-1,1,-1): Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular a 80°C, 0,226 M. de aceite, 6,67 M. de isopropil-benceno y $0,34 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,016 | 0,005 | 7,12 |
| 2 | 2 | 0,031 | 0,010 | 14,00 |
| 3 | 3 | 0,047 | 0,010 | 20,75 |
| 4 | 4 | 0,062 | 0,010 | 27,50 |
| 5 | 5 | 0,071 | 0,010 | 31,59 |
| 6 | 6 | 0,073 | 0,010 | 32,52 |
| 7 | 7 | 0,075 | 0,010 | 33,45 |
| 8 | 8 | 0,076 | 0,010 | 33,63 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BL-11,(-1,-1,1): Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular a 80°C, 1,112 M. de aceite, 4,77 M. de isopropil-benceno y $0,556 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,050 | 0,015 | 4,50 |
| 2 | 2 | 0,112 | 0,025 | 10,12 |
| 3 | 3 | 0,153 | 0,030 | 13,75 |
| 4 | 4 | 0,225 | 0,040 | 20,30 |
| 5 | 5 | 0,248 | 0,060 | 22,37 |
| 6 | 6 | 0,259 | 0,065 | 23,32 |
| 7 | 7 | 0,269 | 0,070 | 24,26 |
| 8 | 8 | 0,269 | 0,070 | 24,26 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento BL-12,(-1,-1,-1): Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular a 80°C, 0,226 M. de aceite, 6,67 M. de isopropil-benceno y $0,112 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno.

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,020 | 0,005 | 9,00 |
| 2 | 2 | 0,041 | 0,019 | 18,11 |
| 3 | 3 | 0,066 | 0,024 | 29,50 |
| 4 | 4 | 0,076 | 0,039 | 33,75 |
| 5 | 5 | 0,080 | 0,060 | 36,00 |
| 6 | 6 | 0,082 | 0,060 | 36,21 |
| 7 | 7 | 0,082 | 0,060 | 36,21 |
| 8 | 8 | 0,082 | 0,063 | 36,21 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento CC-1. Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular, utilizando benceno como disolvente.

Temperatura: 90°C.

Razón molar catalizador/aceite: 0,001

Razón molar aceite/disolvente: 0,1339

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,030 | 0,005 | 2,90 |
| 2 | 2 | 0,040 | 0,010 | 3,87 |
| 3 | 3 | 0,064 | 0,015 | 6,17 |
| 4 | 4 | 0,090 | 0,025 | 8,70 |
| 5 | 5 | 0,121 | 0,035 | 11,70 |
| 6 | 6 | 0,139 | 0,045 | 13,44 |
| 7 | 7 | 0,185 | 0,050 | 17,89 |
| 8 | 8 | 0,232 | 0,055 | 22,44 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

TABLA 5.51

Experimento CC-2. Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular, utilizando etil-benceno como disolvente.

Temperatura: 90°C.

Razón molar catalizador/aceite: 0,001

Razón molar aceite/disolvente: 0,1339

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,100 | 0,030 | 12,07 |
| 2 | 2 | 0,150 | 0,040 | 18,30 |
| 3 | 3 | 0,208 | 0,060 | 25,12 |
| 4 | 4 | 0,249 | 0,065 | 30,07 |
| 5 | 5 | 0,267 | 0,068 | 32,24 |
| 6 | 6 | 0,275 | 0,070 | 33,21 |
| 7 | 7 | 0,290 | 0,070 | 35,02 |
| 8 | 8 | 0,292 | 0,070 | 35,26 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento CC-3. Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular, utilizando α -pineno como disolvente.

Temperatura: 90°C.

Razón molar catalizador/aceite: 0,001

Razón molar aceite/disolvente: 0,1339

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,140 | 0,090 | 20,46 |
| 2 | 2 | 0,245 | 0,120 | 35,81 |
| 3 | 3 | 0,235 | 0,144 | 34,35 |
| 4 | 4 | 0,100 | 0,104 | 16,62 |
| 5 | 5 | 0,065 | 0,219 | 9,50 |
| 6 | 6 | 0,000 | 0,279 | 0,00 |
| 7 | 7 | 0,000 | 0,279 | 0,00 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento CL-1. Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular, utilizando benceno como disolvente.

Temperatura: 90°C.

Razón molar catalizador/aceite: 0,001

Razón molar aceite/disolvente: 0,1339

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidropéroxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,002 | 0,005 | 1,18 |
| 2 | 2 | 0,005 | 0,008 | 3,71 |
| 3 | 3 | 0,008 | 0,010 | 4,45 |
| 4 | 4 | 0,009 | 0,013 | 5,83 |
| 5 | 5 | 0,017 | 0,020 | 7,60 |
| 6 | 6 | 0,020 | 0,025 | 9,35 |
| 7 | 7 | 0,100 | 0,030 | 10,29 |
| 8 | 8 | 0,123 | 0,035 | 12,60 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento CL-2. Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular, utilizando etil-benceno como disolvente.

Temperatura: 90°C.

Razón molar catalizador/aceite: 0,001

Razón molar aceite/disolvente: 0,1339

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,042 | 0,012 | 5,12 |
| 2 | 2 | 0,070 | 0,023 | 10,13 |
| 3 | 3 | 0,100 | 0,042 | 14,03 |
| 4 | 4 | 0,112 | 0,050 | 16,25 |
| 5 | 5 | 0,126 | 0,055 | 18,25 |
| 6 | 6 | 0,135 | 0,060 | 19,62 |
| 7 | 7 | 0,140 | 0,065 | 20,25 |
| 8 | 8 | 0,143 | 0,070 | 20,75 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento CL-3. Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular, utilizando α -pineno como disolvente.

Temperatura: 90°C.

Razón molar catalizador/aceite: 0,001

Razón molar aceite/disolvente: 0,1339

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidropéroxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,063 | 0,100 | 9,15 |
| 2 | 2 | 0,155 | 0,130 | 22,63 |
| 3 | 3 | 0,142 | 0,150 | 20,72 |
| 4 | 4 | 0,077 | 0,200 | 11,32 |
| 5 | 5 | 0,037 | 0,240 | 5,48 |
| 6 | 6 | 0,011 | 0,260 | 1,72 |
| 7 | 7 | 0,000 | 0,270 | 0,00 |
| 8 | 8 | 0,000 | 0,275 | 0,00 |
| | horas | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento DC-1. Epoxidación de aceite de cártamo refinado con hidropéroxido de isopropil-benceno a 100°C.

Concentración de aceite: 0,744 M.

Concentración de acetyl-acetonato de molibdeno: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

Selectividad media de la reacción: 87,4%

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidropéroxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0,000 | 0,980 | 0,00 |
| 1 | 5 | 0,490 | 0,480 | 65,86 |
| 2 | 10 | 0,510 | 0,400 | 68,54 |
| 3 | 15 | 0,522 | 0,380 | 70,16 |
| 4 | 20 | 0,531 | 0,350 | 71,37 |
| 5 | 30 | 0,550 | 0,330 | 73,92 |
| 6 | 45 | 0,576 | 0,320 | 77,42 |
| 7 | 60 | 0,597 | 0,300 | 80,24 |
| 8 | 90 | 0,620 | 0,270 | 83,33 |
| 9 | 120 | 0,635 | 0,260 | 85,35 |
| 10 | 180 | 0,645 | 0,250 | 86,69 |
| | Minutos | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento DC-2. Epoxidación de aceite de cártamo refinado con hidropéroxido de isopropil-benceno a 90°C.

Concentración de aceite: 0,744 M.

Concentración de acetil-acetonato de volibdeno: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

Selectividad media de la reacción: 93%

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidropéroxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0,00 | 2,010 | 0,00 |
| 1 | 5 | 0,440 | 0,575 | 59,14 |
| 2 | 10 | 0,450 | 0,520 | 60,48 |
| 3 | 15 | 0,460 | 0,505 | 61,82 |
| 4 | 20 | 0,470 | 0,482 | 63,17 |
| 5 | 30 | 0,486 | 0,465 | 65,32 |
| 6 | 45 | 0,505 | 0,440 | 67,67 |
| 7 | 60 | 0,522 | 0,435 | 70,15 |
| 8 | 90 | 0,550 | 0,425 | 73,92 |
| 9 | 120 | 0,570 | 0,420 | 76,61 |
| 10 | 180 | 0,590 | 0,415 | 78,30 |
| | Minutos | mol/l. | mol/l. | (%) |

TABLA 5.58

Experimento DC-3. Epoxidación de aceite de cártamo refinado con hidroperóxido de isopropil-benceno a 80°C.

Concentración de aceite: 0,744 M.

Concentración de acetyl-acetonato de molibdeno: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

Selectividad media de la reacción: 100%

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0,000 | 1,000 | 0,00 |
| 1 | 5 | 0,385 | 0,650 | 51,74 |
| 2 | 10 | 0,395 | 0,610 | 53,09 |
| 3 | 15 | 0,405 | 0,600 | 54,43 |
| 4 | 20 | 0,412 | 0,590 | 55,37 |
| 5 | 30 | 0,427 | 0,560 | 57,39 |
| 6 | 45 | 0,447 | 0,532 | 60,06 |
| 7 | 60 | 0,462 | 0,520 | 62,09 |
| 8 | 90 | 0,492 | 0,510 | 66,13 |
| 9 | 120 | 0,515 | 0,500 | 69,22 |
| 10 | 180 | 0,535 | 0,450 | 71,90 |
| | Minutos | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento DC-4. Epoxidación de aceite de cártamo refinado con hidroperóxido de isopropil-benceno a 30°C.

Concentración de aceite: 0,744 M.

Concentración de acetyl-acetonato de molibdeno: $2,54 \cdot 10^{-4}$ M.

Selectividad media de la reacción: 94%

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0,000 | 1,020 | 0,00 |
| 1 | 5 | 0,293 | 0,710 | 39,38 |
| 2 | 10 | 0,296 | 0,693 | 41,13 |
| 3 | 20 | 0,325 | 0,660 | 43,60 |
| 4 | 30 | 0,340 | 0,650 | 45,60 |
| 5 | 45 | 0,355 | 0,640 | 47,71 |
| 6 | 60 | 0,369 | 0,630 | 49,05 |
| 7 | 90 | 0,387 | 0,610 | 52,01 |
| 8 | 120 | 0,407 | 0,580 | 54,70 |
| 9 | 150 | 0,425 | 0,567 | 57,12 |
| 10 | 180 | 0,430 | 0,560 | 57,79 |
| | Minutos | mol/l. | mol/l. | (%) |

TABLA 5.60

Experimento DC-5. Epoxidación de aceite de cártamo refinado con hidroperóxido de isopropil-benceno a 80°C.

Concentración de aceite: 0,744 M.

Concentración de acetyl-acetonato de molibdeno: $5,03 \cdot 10^{-4}$ M.

Selectividad media de la reacción: 95%

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0,000 | 1,020 | 0,00 |
| 1 | 5 | 0,332 | 0,700 | 44,62 |
| 2 | 10 | 0,345 | 0,660 | 46,37 |
| 3 | 20 | 0,364 | 0,637 | 48,92 |
| 4 | 30 | 0,380 | 0,615 | 51,07 |
| 5 | 45 | 0,400 | 0,595 | 53,76 |
| 6 | 60 | 0,413 | 0,580 | 55,51 |
| 7 | 90 | 0,436 | 0,560 | 58,60 |
| 8 | 120 | 0,455 | 0,530 | 61,15 |
| 9 | 150 | 0,470 | 0,527 | 63,17 |
| 10 | 180 | 0,480 | 0,515 | 64,51 |
| | Minutos | mol/l. | mol/l. | (%) |

TABLA 5.61

Experimento DC-6. Epoxidación de aceite de cártamo refinado con hidroperóxido de isopropil-benceno a 80°C.

Concentración de aceite: 0,374 M.

Concentración de acetyl-acetonato de molibdeno: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

Selectividad media de la reacción: 87,5%

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0,000 | 1,000 | 0,00 |
| 1 | 5 | 0,250 | 0,753 | 66,84 |
| 2 | 10 | 0,280 | 0,703 | 74,86 |
| 3 | 20 | 0,305 | 0,654 | 81,55 |
| 4 | 30 | 0,315 | 0,630 | 84,22 |
| 5 | 45 | 0,330 | 0,612 | 88,23 |
| 6 | 60 | 0,340 | 0,605 | 90,90 |
| 7 | 90 | 0,355 | 0,603 | 94,92 |
| 8 | 120 | 0,365 | 0,602 | 97,59 |
| 9 | 150 | 0,375 | 0,600 | 100,26 |
| 10 | 180 | 0,385 | 0,600 | 102,94 |
| | Minutos | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento DC-7. Epoxidación de aceite de cártamo refinado con hidroperóxido de isopropil-benceno a 80°C.

Concentración de aceite: 1,316 M.

Concentración de acetil-acetonato de molibdeno: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

Selectividad media de la reacción: 92%

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0,000 | 1,020 | 0,00 |
| 1 | 5 | 0,466 | 0,510 | 35,41 |
| 2 | 10 | 0,480 | 0,490 | 36,47 |
| 3 | 20 | 0,497 | 0,476 | 37,76 |
| 4 | 30 | 0,510 | 0,465 | 38,75 |
| 5 | 45 | 0,530 | 0,450 | 40,27 |
| 6 | 60 | 0,545 | 0,420 | 41,41 |
| 7 | 90 | 0,575 | 0,410 | 43,69 |
| 8 | 120 | 0,600 | 0,400 | 45,59 |
| 9 | 150 | 0,615 | 0,395 | 46,73 |
| 10 | 180 | 0,620 | 0,390 | 47,11 |
| | Minutos | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento DL-1. Epoxidación de aceite de linaza con hidroperóxido de isopropil-benceno a 100°C.

Concentración de aceite: 0,748 M.

Concentración de acetyl-acetonato de molibdeno: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

Selectividad media de la reacción: 93,5%

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0,000 | 1,030 | 0,00 |
| 1 | 5 | 0,300 | 0,710 | 40,10 |
| 2 | 10 | 0,320 | 0,690 | 42,78 |
| 3 | 20 | 0,350 | 0,650 | 46,79 |
| 4 | 30 | 0,370 | 0,630 | 49,46 |
| 5 | 45 | 0,400 | 0,610 | 53,47 |
| 6 | 60 | 0,423 | 0,580 | 56,55 |
| 7 | 90 | 0,455 | 0,550 | 60,82 |
| 8 | 120 | 0,477 | 0,520 | 63,77 |
| 9 | 150 | 0,513 | 0,510 | 68,58 |
| 10 | 180 | 0,530 | 0,500 | 70,85 |
| | Minutos | mol/l. | mol/l. | (%) |

TABLA 5.64

Experimento DL-2. Epoxidación de aceite de linaza con hidroperóxido de isopropil-benceno a 90°C.

Concentración de aceite: 0,748 M.

Concentración de acetyl-acetonato de molibdeno: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

Selectividad media de la reacción: 94,5%

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0,000 | 1,020 | 0,00 |
| 1 | 5 | 0,290 | 0,730 | 38,77 |
| 2 | 10 | 0,307 | 0,700 | 41,04 |
| 3 | 20 | 0,335 | 0,675 | 44,78 |
| 4 | 30 | 0,355 | 0,650 | 47,45 |
| 5 | 45 | 0,386 | 0,615 | 51,60 |
| 6 | 60 | 0,410 | 0,584 | 54,81 |
| 7 | 90 | 0,444 | 0,550 | 59,35 |
| 8 | 120 | 0,470 | 0,500 | 62,83 |
| 9 | 150 | 0,490 | 0,475 | 65,50 |
| 10 | 180 | 0,500 | 0,465 | 66,84 |
| | Minutos | mol/l. | mol/l. | (%) |

TABLA 5.65

Experimento DL-3. Epoxidación de aceite de linaza con hidroperóxido de isopropil-benceno a 80°C.

Concentración de aceite: 0,748 M.

Concentración de acetyl-acetonato de molibdeno: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

Selectividad media de la reacción: 91%

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidrop <u>er</u> óxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|---|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0,000 | 1,010 | 0,00 |
| 1 | 5 | 0,217 | 0,770 | 29,01 |
| 2 | 10 | 0,233 | 0,750 | 31,15 |
| 3 | 20 | 0,261 | 0,720 | 34,89 |
| 4 | 30 | 0,280 | 0,700 | 37,43 |
| 5 | 45 | 0,305 | 0,670 | 40,77 |
| 6 | 60 | 0,325 | 0,650 | 43,45 |
| 7 | 90 | 0,350 | 0,615 | 46,79 |
| 8 | 120 | 0,375 | 0,570 | 50,13 |
| 9 | 150 | 0,390 | 0,555 | 52,14 |
| 10 | 180 | 0,405 | 0,544 | 54,14 |
| | Minutos | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento DL-4. Epoxidación de aceite de linaza con hidroperóxido de isopropil-benceno a 80°C.

Concentración de aceite: 0,748 M.

Concentración de acetyl-acetonato de molibdeno: $2,54 \cdot 10^{-4}$ M.

Selectividad media de la reacción: 87,5%

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0,000 | 1,020 | 0,00 |
| 1 | 5 | 0,132 | 0,880 | 17,64 |
| 2 | 10 | 0,152 | 0,850 | 20,32 |
| 3 | 20 | 0,180 | 0,810 | 24,06 |
| 4 | 30 | 0,201 | 0,790 | 26,87 |
| 5 | 45 | 0,225 | 0,760 | 30,08 |
| 6 | 60 | 0,251 | 0,730 | 33,55 |
| 7 | 90 | 0,280 | 0,700 | 37,43 |
| 8 | 120 | 0,305 | 0,665 | 40,77 |
| 9 | 150 | 0,325 | 0,640 | 43,45 |
| 10 | 180 | 0,335 | 0,625 | 44,78 |
| | Minutos | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento DL-5. Epoxidación de aceite de linaza con hidroperóxido de isopropil-benceno a 80°C.

Concentración de aceite: 0,748 M.

Concentración de acetyl-acetonato de molibdeno: $5,04 \cdot 10^{-4}$ M.

Selectividad media de la reacción: 89%

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0,000 | 1,010 | 0,00 |
| 1 | 5 | 0,180 | 0,825 | 24,06 |
| 2 | 10 | 0,195 | 0,800 | 26,06 |
| 3 | 20 | 0,217 | 0,770 | 29,01 |
| 4 | 30 | 0,238 | 0,750 | 31,81 |
| 5 | 45 | 0,263 | 0,720 | 35,16 |
| 6 | 60 | 0,285 | 0,690 | 38,10 |
| 7 | 90 | 0,315 | 0,660 | 42,11 |
| 8 | 120 | 0,340 | 0,630 | 45,45 |
| 9 | 150 | 0,360 | 0,610 | 48,12 |
| 10 | 180 | 0,375 | 0,595 | 50,13 |
| | Minutos | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento DL-6. Epoxidación de aceite de linaza con hidroperóxido de isopropil-benceno a 80°C.

Concentración de aceite: 0,381 M.

Concentración de acetyl-acetonato de molibdeno: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

Selectividad media de la reacción: 64%

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0,000 | 1,000 | 0,00 |
| 1 | 5 | 0,100 | 0,850 | 26,24 |
| 2 | 10 | 0,125 | 0,800 | 32,80 |
| 3 | 20 | 0,150 | 0,760 | 39,37 |
| 4 | 30 | 0,172 | 0,730 | 45,14 |
| 5 | 45 | 0,197 | 0,690 | 51,70 |
| 6 | 60 | 0,220 | 0,650 | 57,74 |
| 7 | 90 | 0,255 | 0,600 | 66,93 |
| 8 | 120 | 0,280 | 0,560 | 73,50 |
| 9 | 150 | 0,305 | 0,525 | 80,00 |
| 10 | 180 | 0,315 | 0,507 | 82,67 |
| | Minutos | mol/l. | mol/l. | (%) |

Experimento DL-7. Epoxidación de aceite de linaza con hidroper_oxido de isopropil-benceno a 80°C.

Concentración de aceite: 1,336 M.

Concentración de acetyl-acetonato de molibdeno: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

Selectividad media de la reacción: 92,5%

| Número de muestra | Tiempo de reacción | Concentración de epóxido | Concentración de hidroperóxido | Rendimiento respecto al aceite |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0,000 | 1,020 | 0,00 |
| 1 | 5 | 0,255 | 0,750 | 19,08 |
| 2 | 10 | 0,275 | 0,730 | 20,58 |
| 3 | 20 | 0,305 | 0,690 | 22,83 |
| 4 | 30 | 0,325 | 0,670 | 24,32 |
| 5 | 45 | 0,351 | 0,640 | 26,27 |
| 6 | 60 | 0,370 | 0,620 | 27,69 |
| 7 | 90 | 0,410 | 0,570 | 30,68 |
| 8 | 120 | 0,435 | 0,540 | 32,56 |
| 9 | 150 | 0,455 | 0,520 | 34,05 |
| 10 | 180 | 0,465 | 0,510 | 34,80 |
| | Minutos | mol/l. | mol/l. | (%) |

6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

6.1. EPOXIDACION DE ACEITE DE CARTAMO REFINADO CON OXIGENO MOLECULAR. EXPERIMENTOS PREVIOS. ELECCION DEL PUNTO INICIAL.

Del estudio y comparación de los resultados obtenidos en los experimentos AC-1, AC-2, AC-3 y AC-4 (tablas 5.1 a 5.4) realizados a distintas temperaturas y manteniendo constante el resto de las variables, se observa que para un mismo tiempo de reacción, el máximo rendimiento en epóxido corresponde a la temperatura de 90°C.

Al comparar los resultados correspondientes a los experimentos AC-3, AC-5 y AC-6 (tablas 5.3, 5.5 y 5.6), realizados con razones molares catalizador/aceite 0,0005; 0,0 y 0,0025 respectivamente, se observa que para un mismo tiempo de reacción, el aumento de dicha razón parece favorecer la formación del epóxido.

En el experimento AC-7, a diferencia de los anteriores, se añadió al medio de reacción isopropil-benceno como disolvente, cuyo efecto positivo se puso de manifiesto en dos aspectos: a) un aumento en el rendimiento en epóxido alcanzado y b) una disminución en la viscosidad del medio de reacción, facilitando apreciablemente el curso de los experimentos. Este doble efecto aconsejó el estudio de la influencia de dicha variable.

Al comparar los resultados obtenidos en los experimentos AC-7 y AC-8 (tablas 5.7 y 5.8), se comprobó la ventaja de la utilización del catalizador de acetyl-acetonato de molibdeno,

to en epóxido alcanzado.

Por todo ello, se eligió como punto de partida para realizar el estudio del proceso de epoxidación con oxígeno molecular el correspondiente a los siguientes valores de las variables:

Temperatura: 90°C

Razón molar catalizador/aceite: 0,001

Razón molar aceite/disolvente: 1,0

utilizando como catalizador el acetil-acetonato de molibdeno y como disolvente el isopropil-benceno.

6.2. EPOXIDACION DE ACEITE DE CARTAMO REFINADO Y DE ACEITE DE LINAZA CON OXIGENO MOLECULAR. OPTIMACION DEL PROCESO.

De todos los métodos de optimación existentes se decidió aplicar el método de optimación "Box-Wilson", partiendo de un punto inicial, fijado mediante experimentación previa, con objeto de localizar el óptimo global del sistema con un mínimo número de experimentos, así como encontrar la influencia de las variables controlables del proceso, sobre la respuesta del mismo.

Para seguir las reacciones de epoxidación mediante oxígeno molecular se definió el rendimiento de la reacción del modo siguiente:

$$\text{Rendimiento de la reacción: } R(\%) = \frac{\text{moles de epóxido formado}}{\text{moles aceite iniciales}} \times 100$$

La función objetivo elegida, fué el rendimiento alcanzado en la reacción al cabo de un tiempo determinado de horas, y se ha calculado a partir de los resultados experimentales que se presentan en el capítulo 5.

Las variables que intervienen en la epoxidación de aceites vegetales no comestibles con oxígeno molecular, isopropil-benceno como disolvente y catalizador de molibdeno, puestas de manifiesto en la experimentación previa y anteriores trabajos de este Departamento (31) resultan ser:

- Temperatura
- Concentración de catalizador
- Concentración de aceite
- Concentración de disolvente
- Volumen de reacción
- Velocidad de agitación

De ellas se han tomado las cuatro más significativas para su optimización, manteniendo constante las restantes. Las variables investigadas han sido:

Temperatura

Razón molar catalizador/aceite

Razón molar aceite/disolvente

Los valores asignados a las variables mantenidas fijas a lo largo de todos los experimentos fueron los siguientes:

Volumen de reacción: 500 ml.

Velocidad de agitación: 1500 r.p.m.

Caudal de oxígeno: 20 l/h.

A continuación se desarrolla, para cada uno de los aceites las etapas del proceso de optimización.

a) *Diseño experimental alrededor del punto inicial*

i) Punto base del diseño 2^3 factorial

Las coordenadas elegidas, para el punto base, fueron las deducidas de la experimentación previa:

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

$$\text{Razón molar catalizador/aceite: } \bar{\xi}_2 = 0,001$$

$$\text{Razón molar aceite/disolvente: } \bar{\xi}_3 = 1,0$$

ii) Factores de escala

Vienen definidos por la ecuación [9.11] del apartado 9.4.1 del Apéndice y son los siguientes:

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

$$S_2 = 0,0005$$

$$S_3 = 0,5$$

iii) Matriz de diseño

Para el caso de un diseño 2^3 factorial, la matriz de diseño es de la forma indicada en el apartado 9.4.1. del Apéndice.

iv) Matriz de las variables independientes

La expresión que liga las variables independientes, con las coordenadas del punto base elegido viene dada por la ecuación [9.14] del apartado 9.4.1. del Apéndice y en nuestro caso tendremos:

$$\xi_1 = \bar{\xi}_1 + S_1 \cdot X_1$$

$$\xi_2 = \bar{\xi}_2 + S_2 \cdot X_2$$

$$\xi_3 = \bar{\xi}_3 + S_3 \cdot X_3$$

Donde X_1 , X_2 y X_3 son las coordenadas de cada punto correspondiente a la matriz de diseño.

En la tabla 5.9 se dan los valores para todos los puntos correspondientes a la matriz de las variables independientes, es decir de todos los experimentos a realizar.

Las tablas 5.10 a 5.21, resumen los resultados obtenidos, correspondientes a los experimentos BC-1 a BC-12.

En la figura 6.1 se representa junto a cada punto del diseño experimental, el rendimiento alcanzado.

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

Los datos obtenidos se ajustaron a una ecuación de primer orden según se especifica en el apartado 9.4.1. del Apéndice, y representa la superficie de respuesta que resultó ser:

$$Y = 41,51 + 0,096 \cdot X_1 + 0,016 \cdot X_2 - 2,981 \cdot X_3$$

El estudio de la significación del ajuste de la superficie fué realizado mediante el análisis de la varianza, tal como se indica en el apartado 9.4.1. del Apéndice y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.1.

De la comparación de los valores obtenidos para la d́cima "F" experimental y para la d́cima "F" tabulada, se deducen las siguientes conclusiones:

- La ecuación es globalmente significativa a un nivel de probabilidad del 95%.

- Los coeficientes b_1 y b_2 asociados a las variables temperatura y razón molar catalizador/aceite, no son estadísticamente significativos. Por tanto para el intervalo de variación estudiado, estas variables no tienen influencia sobre la respuesta del sistema.
- El coeficiente b_3 asociado a la variable razón molar aceite/disolvente es estadísticamente representativo al nivel del 95%. Por lo tanto la influencia de esta variable sobre la respuesta, es decir sobre el rendimiento en epóxido es real.

Para confirmar la última conclusión sobre la significación o no de los coeficientes, se ha realizado su cálculo a partir de los errores típicos, tal como se indica en el apartado 9.4.3. Los resultados obtenidos fueron:

Error típico del coeficiente b_1 : E.T.(b_1) = 0,6862

Error típico del coeficiente b_2 : E.T.(b_2) = 0,6862

Error típico del coeficiente b_3 : E.T.(b_3) = 0,6862

Parámetro de significación del coeficiente b_1 : $t_1 = 0,1399$

Parámetro de significación del coeficiente b_2 : $t_2 = 0,0233$

Parámetro de significación del coeficiente b_3 : $t_3 = -4,3442$

Por consiguiente los coeficientes b_1 y b_2 resultan ser no significativos y el b_3 significativo al 95%, puesto que los valores de los parámetros t_1 y t_2 están dentro del intervalo de prohibición $\pm 3,18$ y el valor del parámetro t_3 fuera de dicho intervalo, para esta significación (32).

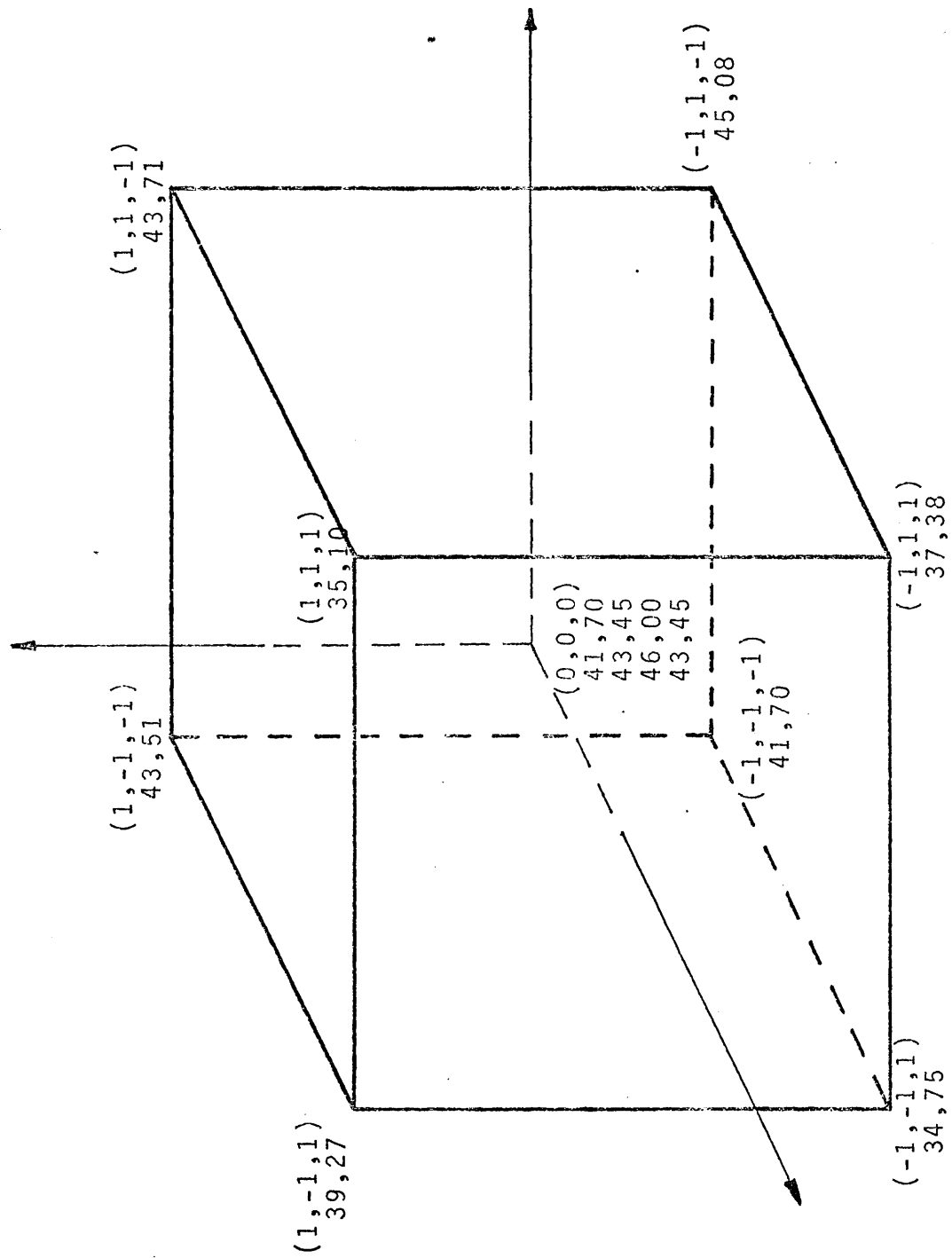


Figura 6.1

Diseño inicial 2³ factorial

TABLA 6.1

Análisis de la varianza del diseño inicial 2^3 factorial

| Causa de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Media cuadrática | F _{exp.} | F _{tab.} | Sig. a: |
|-------------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|---------|
| Total | 115,51 | 11 | 10,50 | - | - | - |
| b ₁ | 0,074 | 1 | 0,074 | 0,019 | 10,1 | - |
| b ₂ | 0,002 | 1 | 0,002 | 0,0005 | 10,1 | - |
| b ₃ | 71,104 | 1 | 71,104 | 18,87 | 10,1 | 95% |
| Regresión | 71,18 | 3 | 23,72 | - | - | - |
| Respecto a la regresión | 44,33 | 8 | 5,54 | - | - | - |
| Error | 11,30 | 3 | 3,76 | - | - | - |
| Desajuste | 33,03 | 5 | 6,60 | 1,75 | 9,01 | 95% |

c) Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.

De acuerdo con lo expresado en el apartado 9.4.1. del Apéndice, las ecuaciones representativas de la línea de máxima pendiente son:

$$\mu.X_1 = 0$$

$$\mu.X_2 = 0$$

$$\mu.X_3 = -2,9813$$

donde μ viene dada por la expresión:

$$\mu = \frac{1,7212}{p}$$

Se realizaron experimentos a lo largo de la línea de máxima pendiente, con el fin de encontrar un nuevo punto base que nos permitiera un nuevo diseño factorial. En las tablas 5.22 a 5.24 se resumen los resultados de los experimentos BC-13, BC-14 y BC-15.

En la tabla 6.2 se resumen los resultados obtenidos y en la figura 6.2 se ha representado la superficie de respuesta y la línea de máxima pendiente.

Puede observarse, que el rendimiento en epóxido crece a medida que asciende por la línea de máxima pendiente hasta el valor de 53,43% a partir del cual disminuye, lo que indica que la superficie de respuesta calculada deja de tener validez.

d) *Diseño experimental en la región aceptada como óptima*

i) Punto base del diseño 2^3 factorial

El nuevo punto base queda fijado con el de máximo rendimiento obtenido en los experimentos realizados a lo largo de la línea de máxima pendiente. Sus coordenadas son:

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

Razón molar catalizador/aceite: $\bar{\xi}_2 = 0,001$

Razón molar aceite/disolvente: $\bar{\xi}_3 = 0,1339$

TABLA 6.2

Experimentación en la línea de ascenso

| Exp. | p | μ | Niveles standard | | | Variables independientes | | | Rendimiento respecto al aceite (%) |
|-------|-----|--------|------------------|-------|---------|--------------------------|---------|---------|------------------------------------|
| | | | X_1 | X_2 | X_3 | ξ_1 | ξ_2 | ξ_3 | |
| BC-13 | 0,7 | 2,4588 | 0 | 0 | -1,212 | 90°C | 0,001 | 0,6062 | 44,18 |
| BC-14 | 1 | 1,7212 | 0 | 0 | -1,7321 | 90°C | 0,001 | 0,1339 | 53,13 |
| BC-15 | 1,1 | 1,5647 | 0 | 0 | -1,9053 | 90°C | 0,001 | 0,0473 | 32,72 |

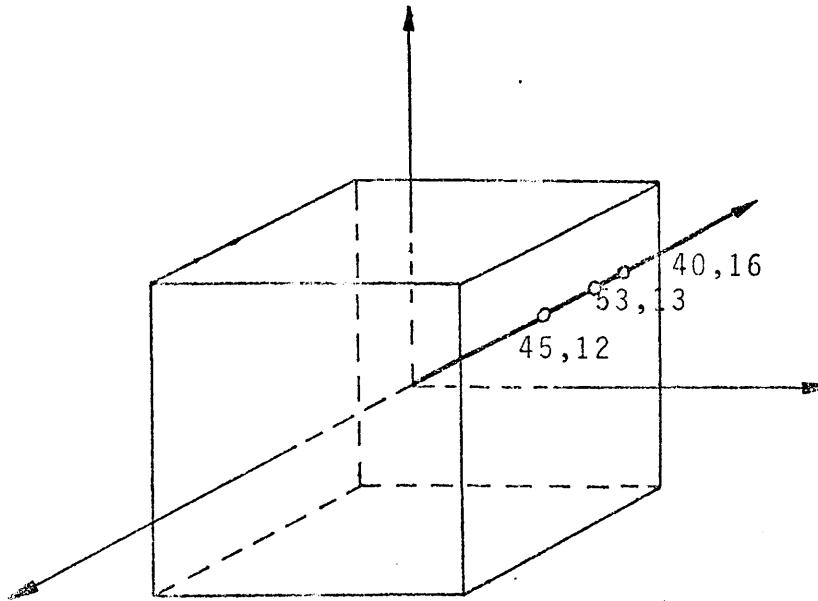


Figura 6.2

Desplazamiento hacia el óptimo

Línea de ascenso

Los valores que se dieron a estos factores de escala se dan en el apartado 5.1.3. de Resultados.

iii) Matriz de diseño

Toma la forma ya indicada en el apartado 9.4.1. del Apéndice.

iv) Matriz de las variables independientes

Los valores para todos los puntos correspondientes a la matriz de las variables independientes, es decir de todos los experimentos a realizar, se dan en la tabla 5.25 de Resultados.

En las tablas 5.23 y 5.26 a 5.36 se resumen e indican los resultados obtenidos que corresponden a los experimentos BC-14 y BC-16 a BC-26.

Los resultados obtenidos se seleccionaron, teniendo en cuenta el rendimiento en epóxido alcanzado correspondiente a ocho horas de reacción, puesto que para este tiempo se alcanza la máxima concentración de epóxido. En la figura 6.3 se representan los puntos del diseño experimental, indicando el rendimiento alcanzado en cada uno de ellos.

e) *Interpretación de la superficie de respuesta en esta subreacción óptima*

Los datos obtenidos se ajustaron a una ecuación de primer orden según se especifica en el apartado 9.4.1. del Apéndice, que representa la superficie de respuesta, que resultó ser:

$$Y = 50,37 + 1,524.X_1 + 1,254.X_2 - 0,438.X_3$$

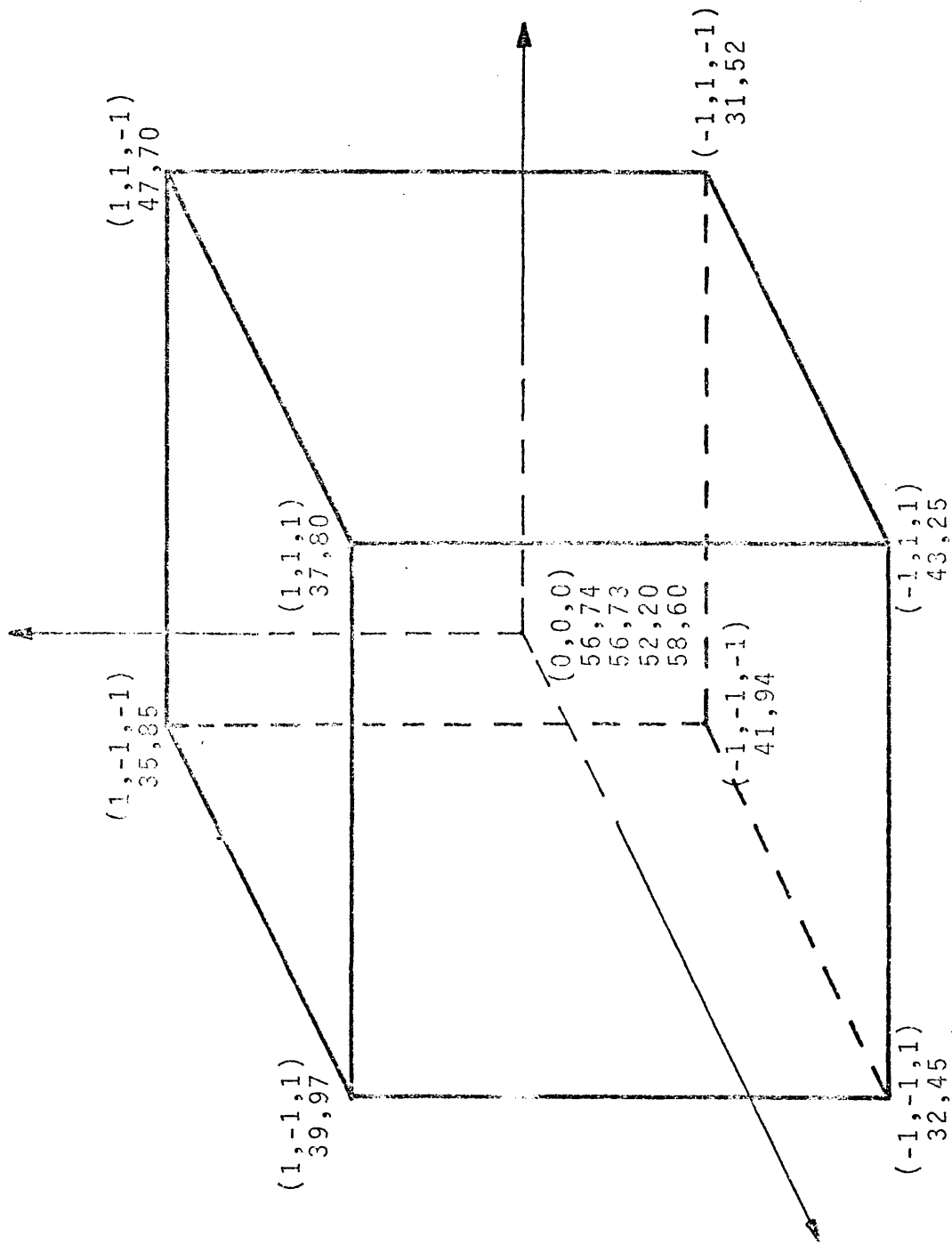


Figura 6.3

Diseño 2^3 factorial en la subregión óptima

Se procedió de nuevo a un análisis de la varianza, para el estudio del grado de significación de esta superficie, cuyos resultados se indican en la tabla 6.3.

De la comparación de los valores obtenidos para la d^ocima "F" experimental y para la d^ocima "F" tabulada se deducen las siguientes conclusiones:

- La ecuación es globalmente significativa a un nivel de probabilidad del 99%.
- Los coeficientes b_1 , b_2 y b_3 asociados a las respectivas variables no son estadísticamente significativos. Por lo tanto, para el intervalo de variación estudiado, estas variables no tienen influencia sobre la respuesta del sistema.

Para confirmar la última conclusión sobre la significación de los coeficientes se ha realizado su cálculo a partir de los errores típicos. Los resultados obtenidos fueron:

Error típico del coeficiente b_1 : E.T.(b_1) = 0,9631

Error típico del coeficiente b_2 : E.T.(b_2) = 0,9631

Error típico del coeficiente b_3 : E.T.(b_3) = 0,9631

Parámetro de significación del coeficiente b_1 : $t_1 = 1,5824$

Parámetro de significación del coeficiente b_2 : $t_2 = 1,3020$

Parámetro de significación del coeficiente b_3 : $t_3 = -0,4548$

Por consiguiente, todos los coeficientes resultan ser no significativos, ya que los valores de los parámetros t_1 , t_2 y t_3 están dentro del intervalo prohibitivo $\pm 5,84$ (32), viniendo dada la superficie de respuesta por la ecuación:

$$Y = 50,37 \pm 5,60\%$$

ma en el espacio de las variables elegidas, para el cual el rendimiento es máximo, y por no existir dirección de máxima pendiente, el estudio experimental no puede proseguirse.

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 | $F_{exp.}$ | $F_{tab.}$ | Sig. a: |
|-------------------------|-------------------|--------------------|------------------|------------|------------|---------|
| Total | 1024,10 | 11 | 93,10 | - | - | - |
| b_1 | 18,577 | 1 | 18,577 | 2,50 | 34,1 | - |
| b_2 | 12,577 | 1 | 12,577 | 1,69 | 34,1 | - |
| b_3 | 1,537 | 1 | 1,537 | 0,21 | 34,1 | - |
| Regresión | 32,70 | 3 | 10,9 | - | - | - |
| Respecto a la regresión | 991,40 | 8 | 123,925 | - | - | - |
| Error | 22,26 | 3 | 7,42 | - | - | - |
| Desajuste | 969,14 | 5 | 193,83 | 26,12 | 28,7 | 99% |

a) *Diseño experimental alrededor del punto inicial*

i) Punto base del diseño 2^3 factorial

Las coordenadas elegidas para este punto base, fueron las correspondientes al óptimo alcanzado en el proceso de epoxidación de aceite de cártamo refinado mediante oxígeno molecular. Dichas coordenadas son:

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

$$\text{Razón molar catalizador/aceite: } \bar{\xi}_2 = 0,001$$

$$\text{Razón molar aceite/disolvente: } \bar{\xi}_3 = 0,1339$$

ii) Factores de escala

Vienen definidos por la ecuación [9.4.1] del apartado 9.4.1 del Apéndice y son los siguientes:

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

$$S_2 = 0,0005$$

$$S_3 = 0,1$$

iii) Matriz de diseño

Para el caso de un diseño 2^3 factorial, que nos ocupa, la matriz de diseño tiene la forma indicada en el apartado 9.4.1. del Apéndice.

iv) Matriz de las variables independientes

La expresión que liga las variables independientes, así

como su significado, ya se indicó en el apartado 6.1.1., de este capítulo.

En la tabla 5.37 se dan los valores para todos los puntos correspondientes a la matriz de las variables independientes, es decir de todos los experimentos a realizar.

Los resultados obtenidos correspondientes a los experimentos BL-1 a BL-12, se resumen en las tablas 5.38 a 5.49.

En la figura 6.4 se representan junto a cada punto del diseño experimental, el rendimiento alcanzado.

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

Los datos obtenidos se ajustaron a una ecuación de primer orden según se especifica en el apartado 9.4.1. del Apéndice, que representa la superficie de respuesta, resultando ser:

$$Y = 25,49 - 4,51.X_1 - 1,76.X_2 - 3,74.X_3$$

El estudio de la significación del ajuste de la superficie, fué realizado mediante el análisis de la varianza, tal como se indica en el apartado 9.4.1. del Apéndice y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.4.

De la comparación de los valores obtenidos para la d6cima "F" experimental y para la d6cima "F" tabulada, se deducen las siguientes conclusiones:

- La ecuaci6n es globalmente significativa a un nivel de probabilidad del 95%
- Los coeficientes b_1 , b_2 y b_3 asociados a las variables respectivas no son estadisticamente significativos. Por lo tanto, para el intervalo estudiado, estas variables no tienen influencia sobre la respuesta del sistema.

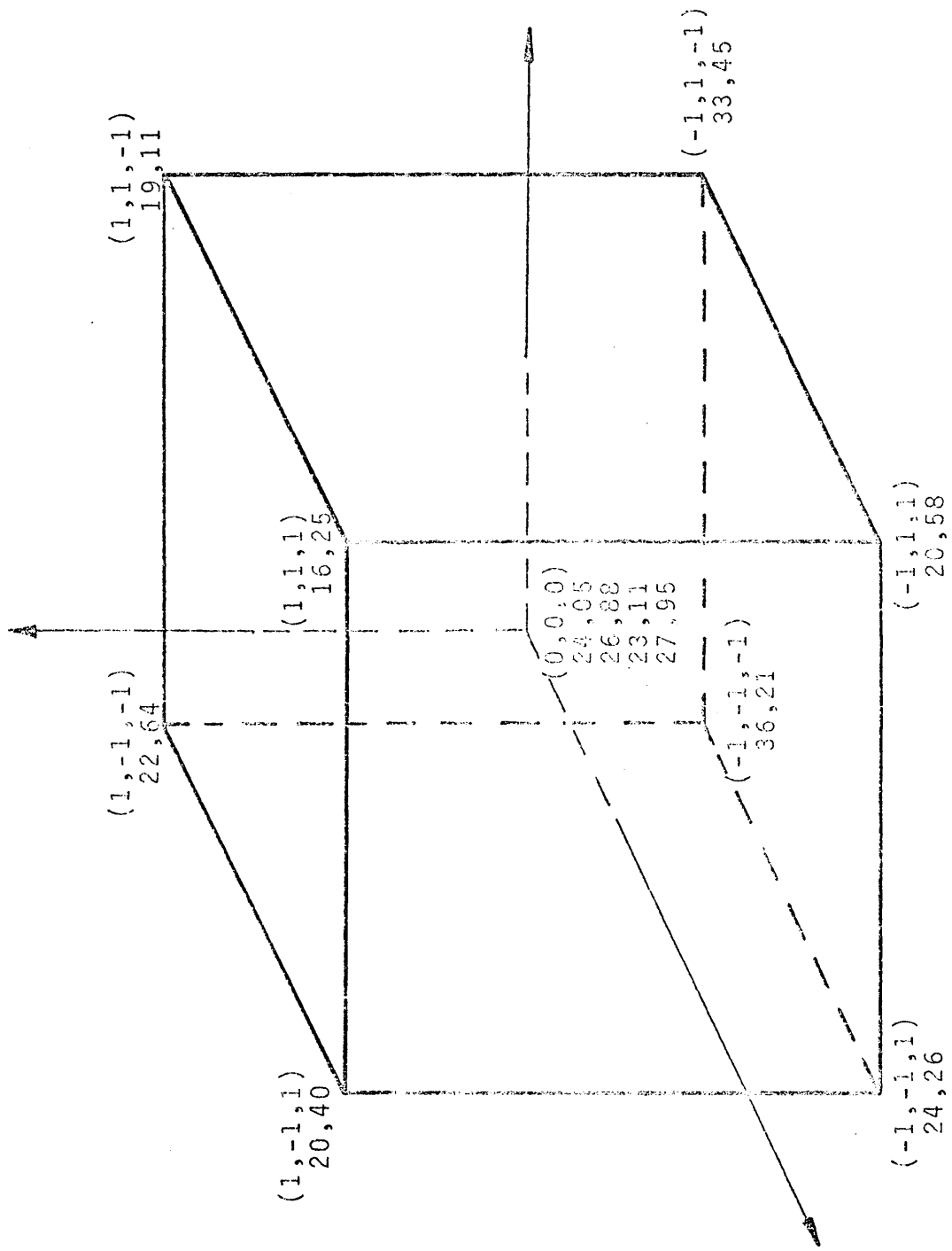


Figura 6.4

Diseño inicial 2³ factorial

TABLA 6.4

Análisis de la varianza del diseño inicial 2^3 factorial

| Causa de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Media cuadrática | $F_{exp.}$ | $F_{tab.}$ | Sig. a: |
|-------------------------|-------------------|--------------------|------------------|------------|------------|---------|
| Total | 369,48 | 11 | 33,60 | - | - | - |
| b_1 | 162,90 | 1 | 162,90 | 31,08 | 34,1 | - |
| b_2 | 24,92 | 1 | 24,92 | 4,75 | 34,1 | - |
| b_3 | 111,90 | 1 | 111,90 | 21,35 | 34,1 | - |
| Regresión | 299,72 | 3 | 99,91 | - | - | - |
| Respecto a la regresión | 69,95 | 8 | 8,74 | - | - | - |
| Error | 15,72 | 3 | 5,24 | - | - | - |
| Desajuste | 54,22 | 5 | 10,84 | 2,07 | 9,01 | 95% |

de los coeficientes se ha realizado su cálculo a partir de los errores típicos. Los resultados obtenidos fueron:

Error típico del coeficiente b_1 : E.T.(b_1) = 0,8093

Error típico del coeficiente b_2 : E.T.(b_2) = 0,8093

Error típico del coeficiente b_3 : E.T.(b_3) = 0,8093

Parámetro de significación del coeficiente b_1 : $t_1 = -5,5727$

Parámetro de significación del coeficiente b_2 : $t_2 = -2,1747$

Parámetro de significación del coeficiente b_3 : $t_3 = -4,6212$

Por consiguiente todos los coeficientes resultan ser no significativos, puesto que los valores de los parámetros t_1 , t_2 y t_3 están dentro del intervalo prohibitivo $\pm 5,84$ (32), viniendo dada la superficie de respuesta por la ecuación:

$$Y = 25,49 \pm 4,67\%$$

Como puede observarse se ha llegado a una subregión óptima en el espacio de las variables elegidas, para el cual el rendimiento es máximo, y por no existir dirección de máxima pendiente, el estudio experimental no puede proseguirse.

6.3. EPOXIDACION DE ACEITE DE CARTAMO REFINADO CON OXIGENO MOLECULAR. INFLUENCIA DE LAS DISTINTAS VARIABLES.

6.3.1. Influencia de la temperatura

En la figura 6.5 se representan los datos experimentales correspondientes a los experimentos BC-3 y BC-7 (tablas 5.12 y 5.16), realizados a 95°C y 85°C respectivamente, manteniéndose constante en ambos casos la concentración inicial de catalizador igual a $1,26 \cdot 10^{-3}$ M., la concentración del isopropil-benceno igual a 1,68 M. y la concentración de aceite igual a 2,52 M.

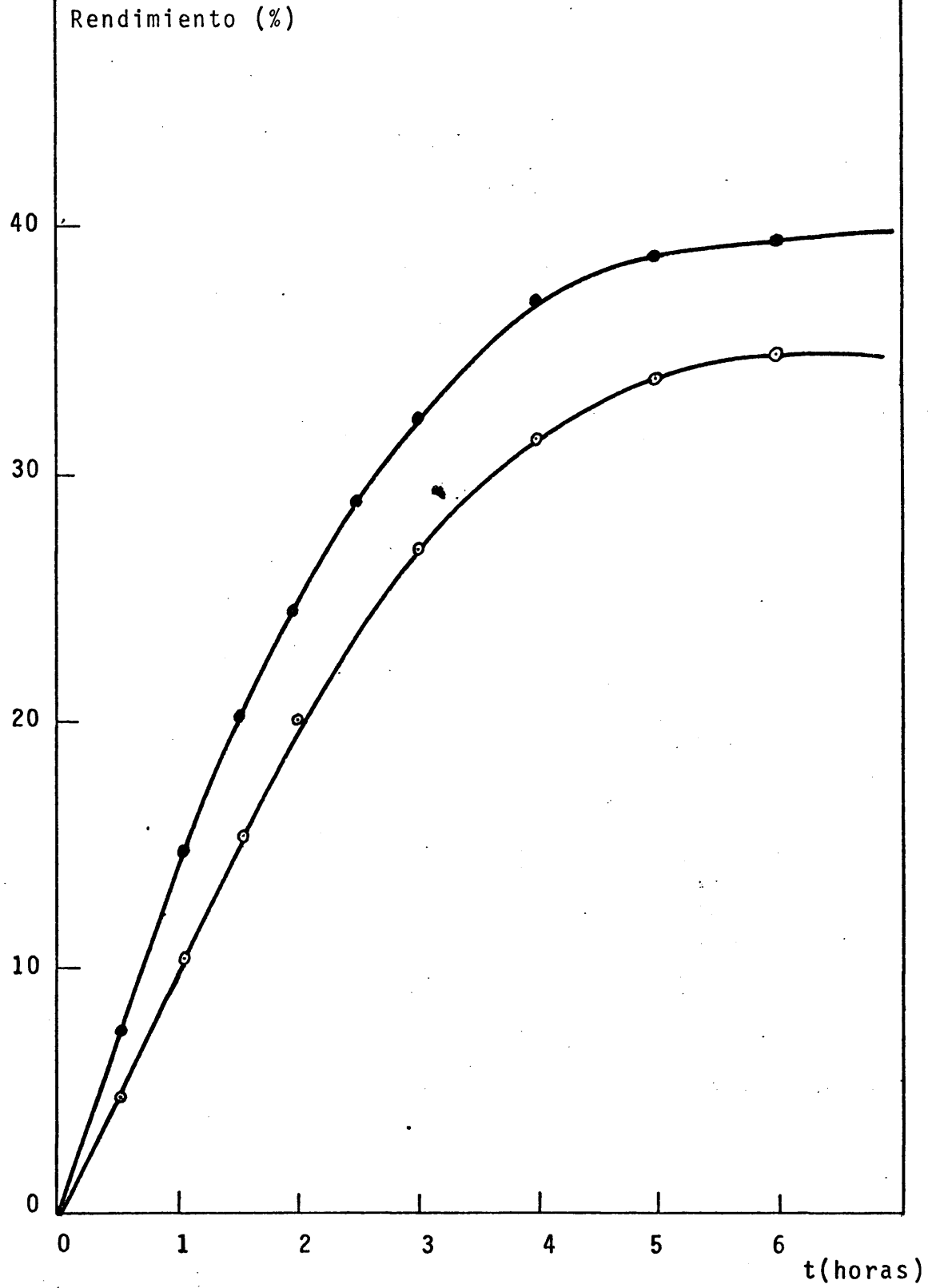


Figura 6.5

Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular

○ 85°C

● 95°C

Analogamente en la figura 6.6 se representan los datos experimentales resumidos en las tablas 5.31 y 5.35, correspondientes a los experimentos BC-21 y BC-25, realizados a 100°C y 80°C respectivamente para una concentración inicial de catalizador de $0,47 \cdot 10^{-3}$ M., una concentración inicial de isopropil-benceno 5,11 M. y una concentración inicial de aceite 0,94 M.

Como puede apreciarse en ambas figuras, las curvas de formación de epóxido son de forma similar en los cuatro experimentos: cóncavas hacia el eje de abscisas y sin período de inducción presentando todas un tramo practicamente recto, seguido de otro curvo cuya pendiente disminuye gradualmente a medida que la velocidad de reacción desciende con el tiempo.

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

6.3.2. Influencia de la concentración de catalizador

En la figura 6.7 se representan los datos experimentales correspondientes a los experimentos BC-2 y BC-4 (tablas 5.11 y 5.13), realizados con concentraciones de catalizador $2,56 \cdot 10^{-3}$ M. y $0,86 \cdot 10^{-3}$ M. respectivamente, temperatura de 95°C, concentración de aceite igual a 1,714 M. y una concentración de isopropil-benceno de 3,43 M.

Analogamente en la figura 6.8 se representan los datos experimentales correspondientes a los experimentos BC-19 y BC-21, realizados con concentraciones de catalizador $1,41 \cdot 10^{-3}$ M. y $0,47 \cdot 10^{-3}$ M., temperatura de 100°C, concentración de aceite de 0,94 M. y una concentración de isopropil-benceno 5,11 M. Dichos experimentos se encuentran resumidos en las tablas 5.29 y 5.31.

Como puede apreciarse en ambas figuras, las curvas de formación de epóxido presentan la misma tendencia en los cuatro experimentos: sin periodo de inducción, con un tramo inicial prac

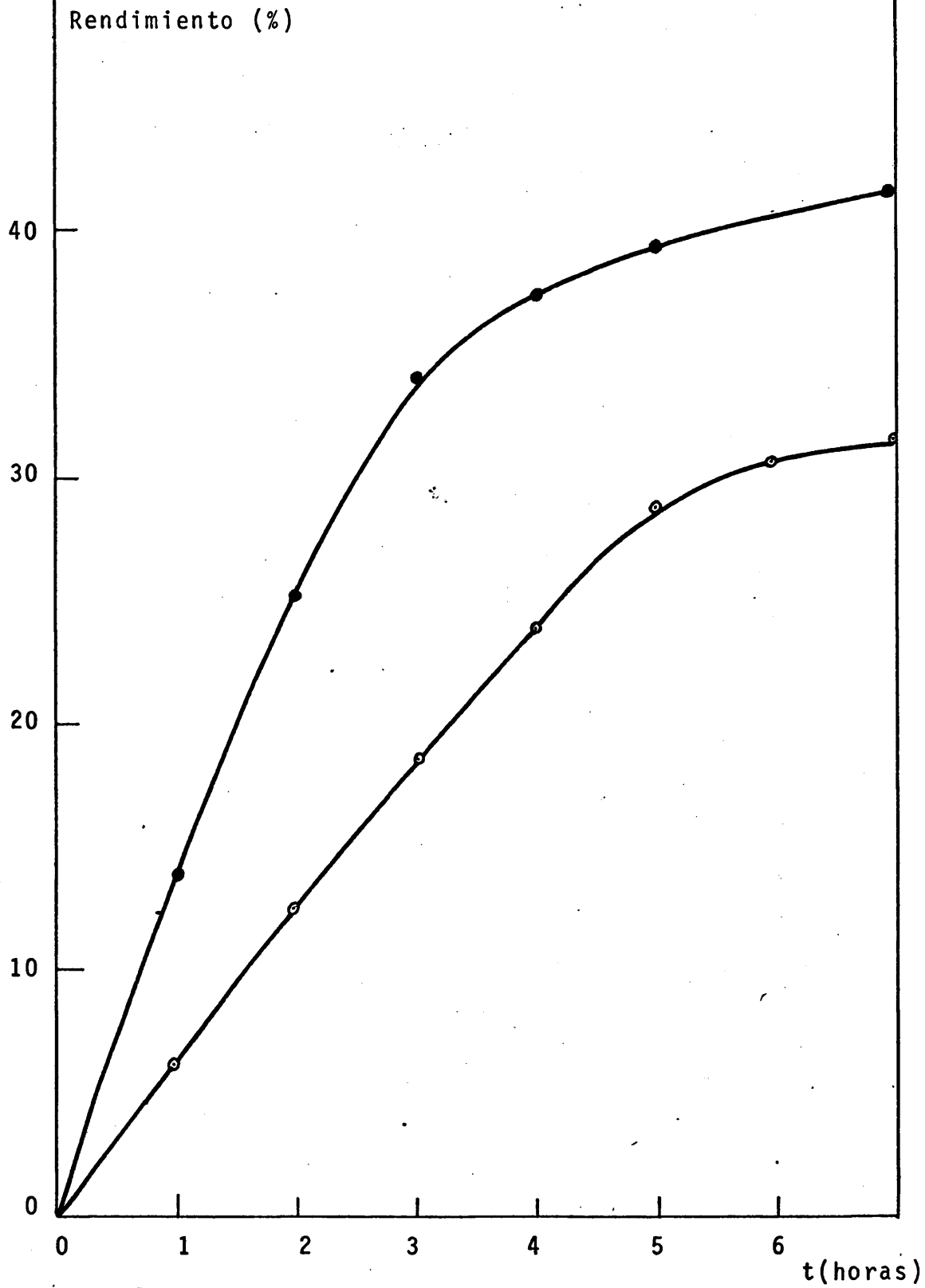


Figura 6.6

Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular

○ 80°C

● 100°C

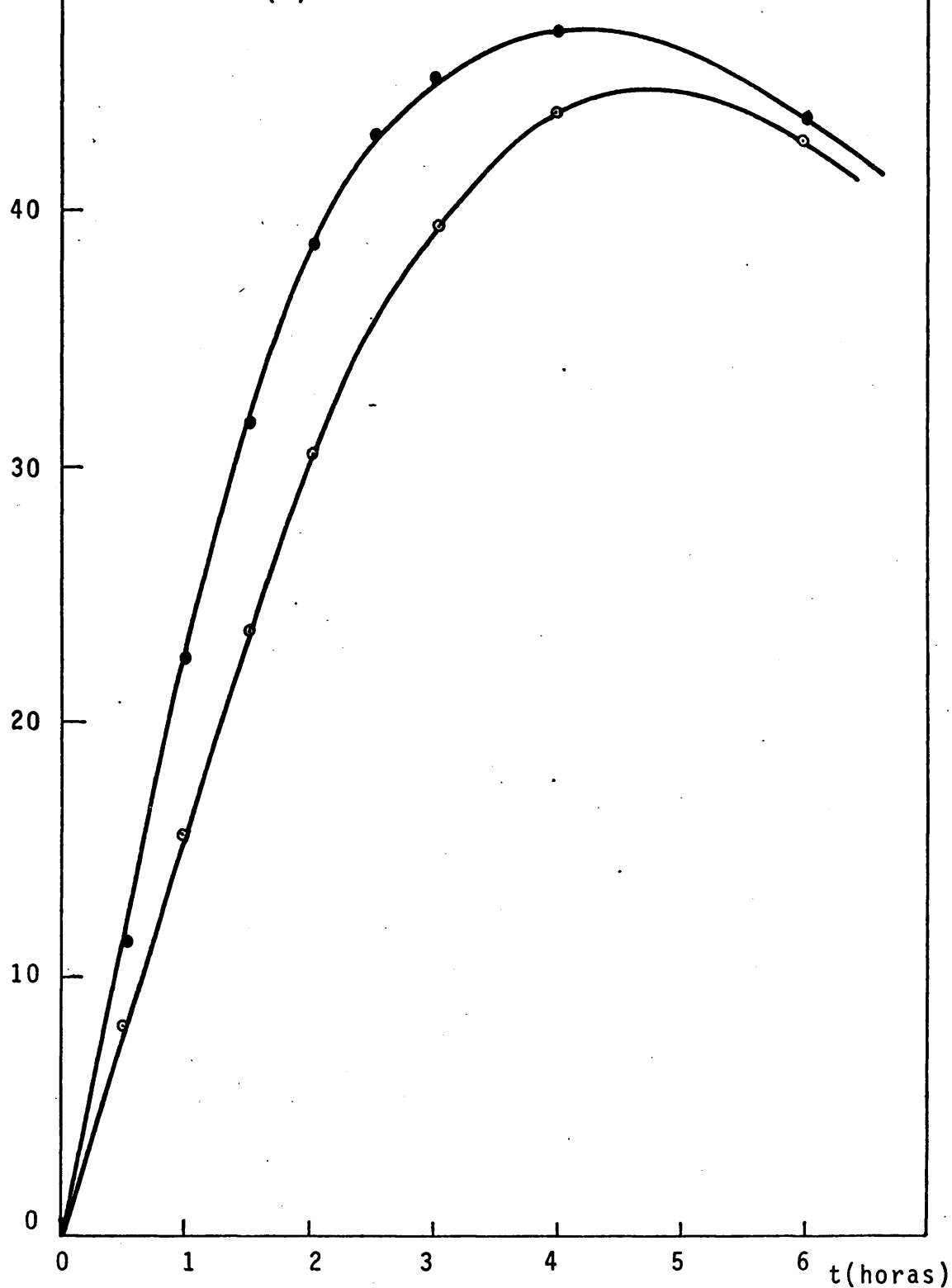


Figura 6.7

Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular

○ Concentración de acetil-acetonato de molibdeno $0,86 \cdot 10^{-3}$ M.

● Concentración de acetil-acetonato de molibdeno $2,56 \cdot 10^{-3}$ M.

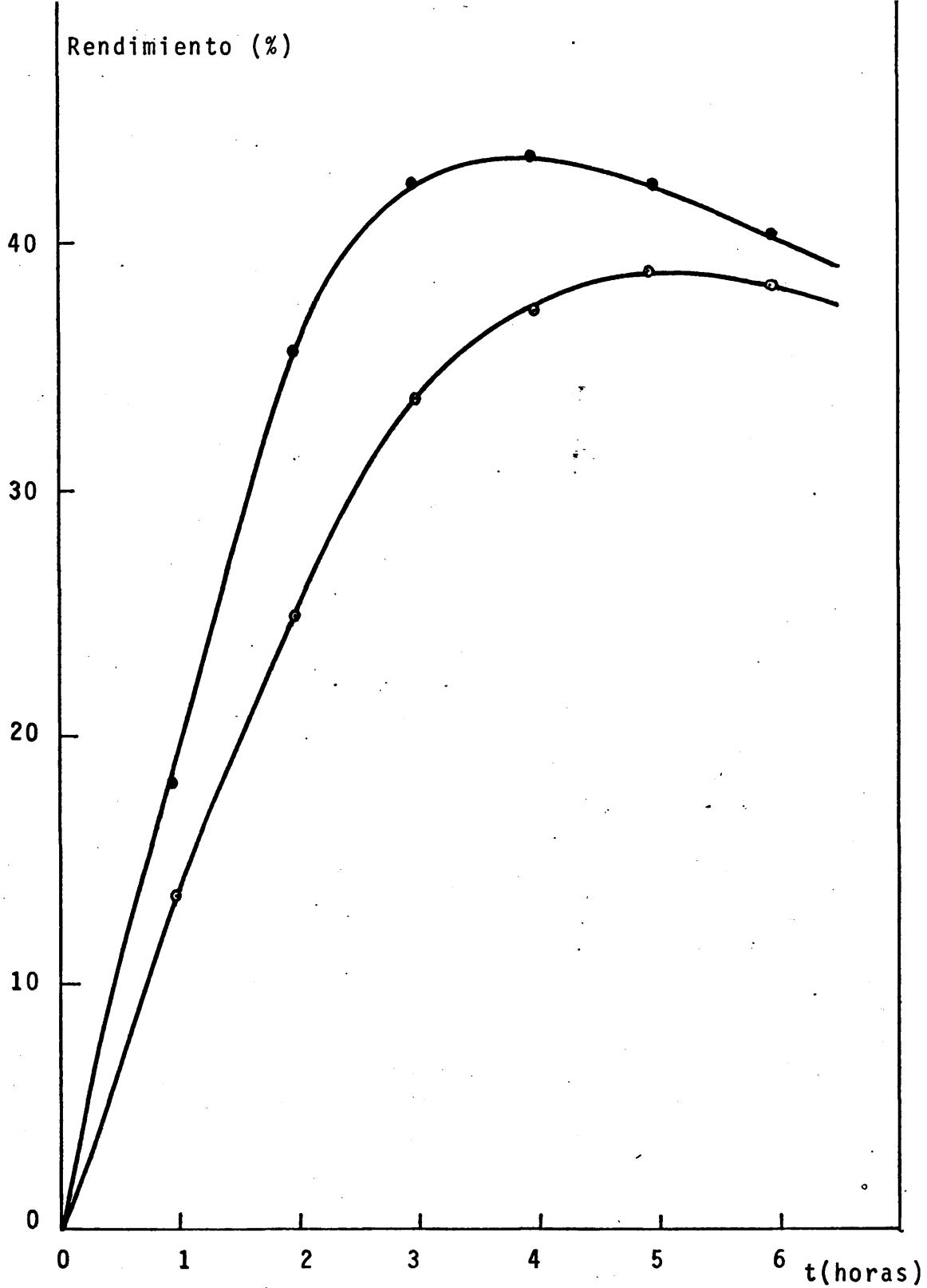


Figura 6.8

Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular

○ Concentración de acetyl-acetonato de molibdeno $0,47 \cdot 10^{-3}$ M.

● Concentración de acetyl-acetonato de molibdeno $1,41 \cdot 10^{-3}$ M.

el eje de abscisas, que va disminuyendo a medida que la velocidad de reacción desciende con el tiempo.

De ambas figuras se obtiene como conclusión el efecto favorable que sobre la velocidad de formación del epóxido provoca el aumento de la concentración de catalizador.

6.3.3. Influencia de la razón molar aceite/disolvente

En la figura 6.9 se representan los datos experimentales resumidos en las tablas 5.14 y 5.15 correspondientes a los experimentos BC-5 y BC-6, realizados con razones molares aceite/disolvente 1,5 y 0,5 respectivamente, temperatura de 85°C y razón molar catalizador/aceite 0,001.

Analogamente en la figura 6.10 se han representado los datos experimentales correspondientes a los experimentos BC-21 y BC-22 (tablas 5.31 y 5.32), realizados con razones molares aceite/disolvente 0,1839 y 0,0839, manteniéndose en ambos casos la temperatura igual a 100°C y la razón molar catalizador/aceite igual a 0,0005.

De ambas figuras se deduce que, a partir de las primeras horas de reacción, se produce un efecto favorable sobre la velocidad de formación de epóxido al disminuir la razón molar aceite/disolvente.

6.4. EPOXIDACION DE ACEITE DE LINAZA CON OXIGENO MOLECULAR. INFLUENCIA DE LAS DISTINTAS VARIABLES.

6.4.1. Influencia de la temperatura

En la figura 6.11 se representan los datos experimentales correspondientes a los experimentos BL-5 y BL-9 (tablas 5.42 y 5.46), realizados a 100°C y 80°C respectivamente, manteniéndose constante en ambos casos la concentración inicial de catalizador igual a $1,67 \cdot 10^{-3}$ M., la concentración de isopropil-benceno

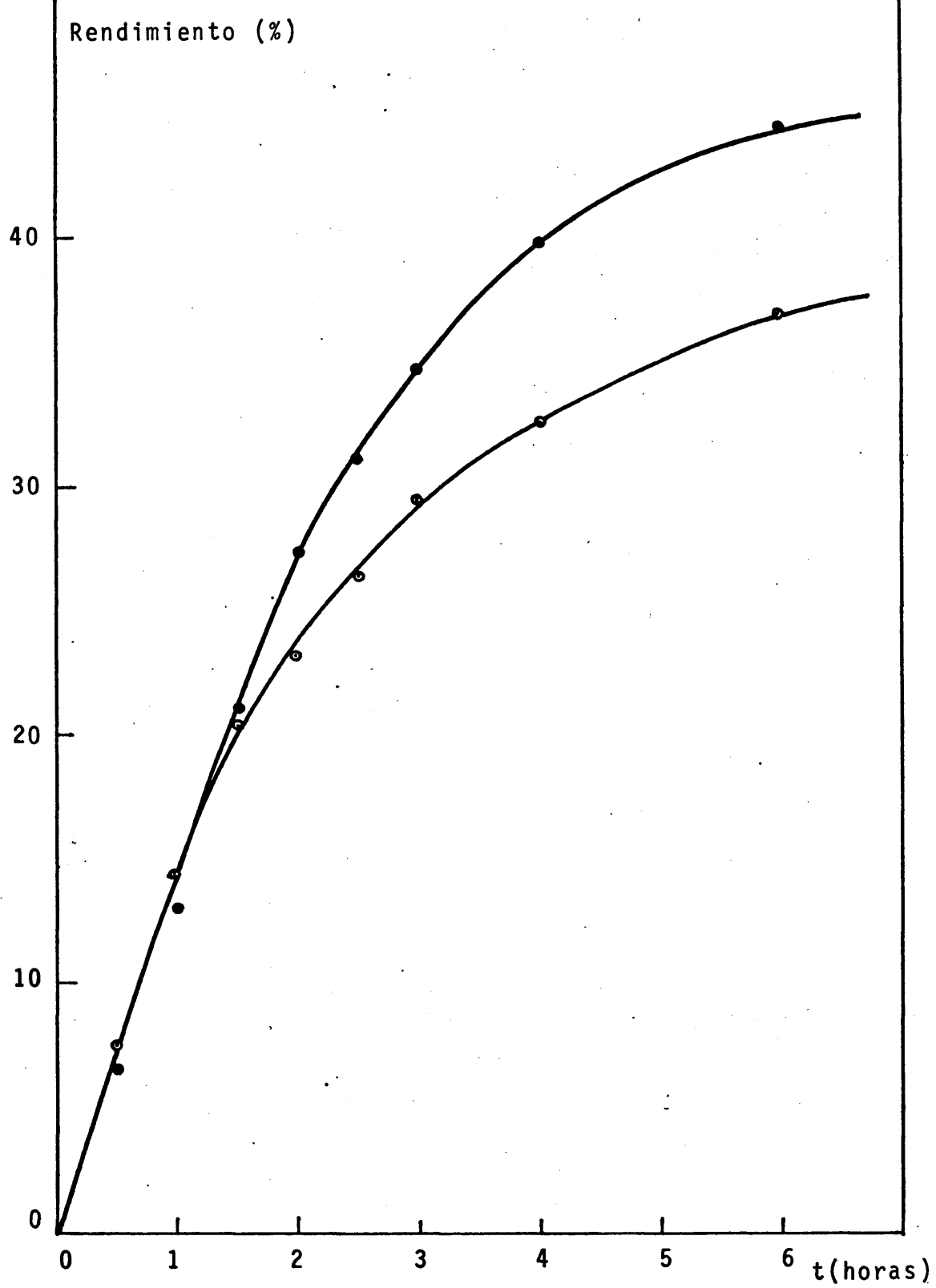


Figura 6.9

Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular

○ Razón molar aceite/disolvente 1,5

● Razón molar aceite/disolvente 0,5

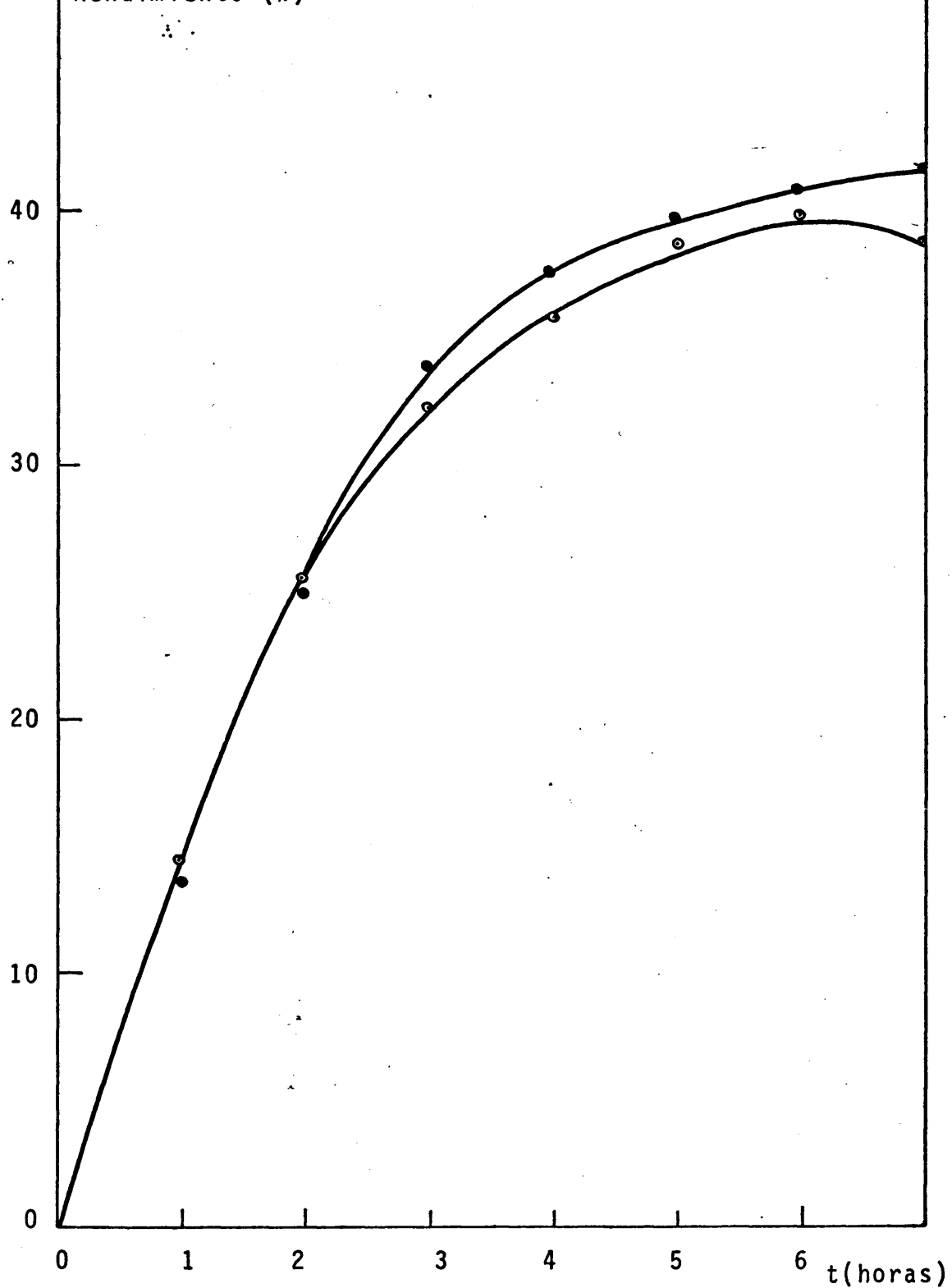


Figura 6.10

Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular

● Razón molar aceite/disolvente 0,0839

○ Razón molar aceite/disolvente 0,1839

Analogamente en la figura 6.12 se representan los datos experimentales resumidos en las tablas 5.45 y 5.49 que corresponden a los experimentos BL-8 y BL-12, realizados a 100°C y 80°C respectivamente, para una concentración inicial de catalizador $0,112 \cdot 10^{-3}$ M., una concentración inicial de isopropil-benceno 6,67 M. y una concentración inicial de aceite 0,226 M.

Como puede apreciarse en ambas figuras, las curvas de formación de epóxido son de forma similar en los cuatro experimentos: cóncavas hacia el eje de abscisas y sin período de inducción, presentando todas un tramo inicial practicamente recto, seguido de otro curvo cuya pendiente disminuye gradualmente a medida que la velocidad de reacción desciende con el tiempo.

De ambas figuras se obtiene como conclusión que el aumento de la temperatura provoca una disminución en la velocidad de formación de epóxido, en el intervalo estudiado.

6.4.2. Influencia de la concentración de catalizador

En la figura 6.13 se han representado los datos experimentales resumidos en las tablas 5.42 y 5.44 correspondientes a los experimentos BL-5 y BL-7, realizados con concentraciones de catalizador $1,67 \cdot 10^{-3}$ M. y $0,556 \cdot 10^{-3}$ M. respectivamente, temperatura de 100°C, concentración inicial de aceite igual a 1,112 M. y concentración inicial de isopropil-benceno de 4,77 M.

De igual modo en la figura 6.14 se representan los datos experimentales correspondientes a los experimentos BL-10 y BL-12 (tablas 5.47 y 5.49), realizados con concentraciones iniciales de catalizador $0,34 \cdot 10^{-3}$ M. y $0,112 \cdot 10^{-3}$ M. respectivamente, manteniéndose constante en ambos casos la temperatura a 80°C, la concentración inicial de aceite igual a 0,226 M. y la concentración inicial de isopropil-benceno 6,67 M.

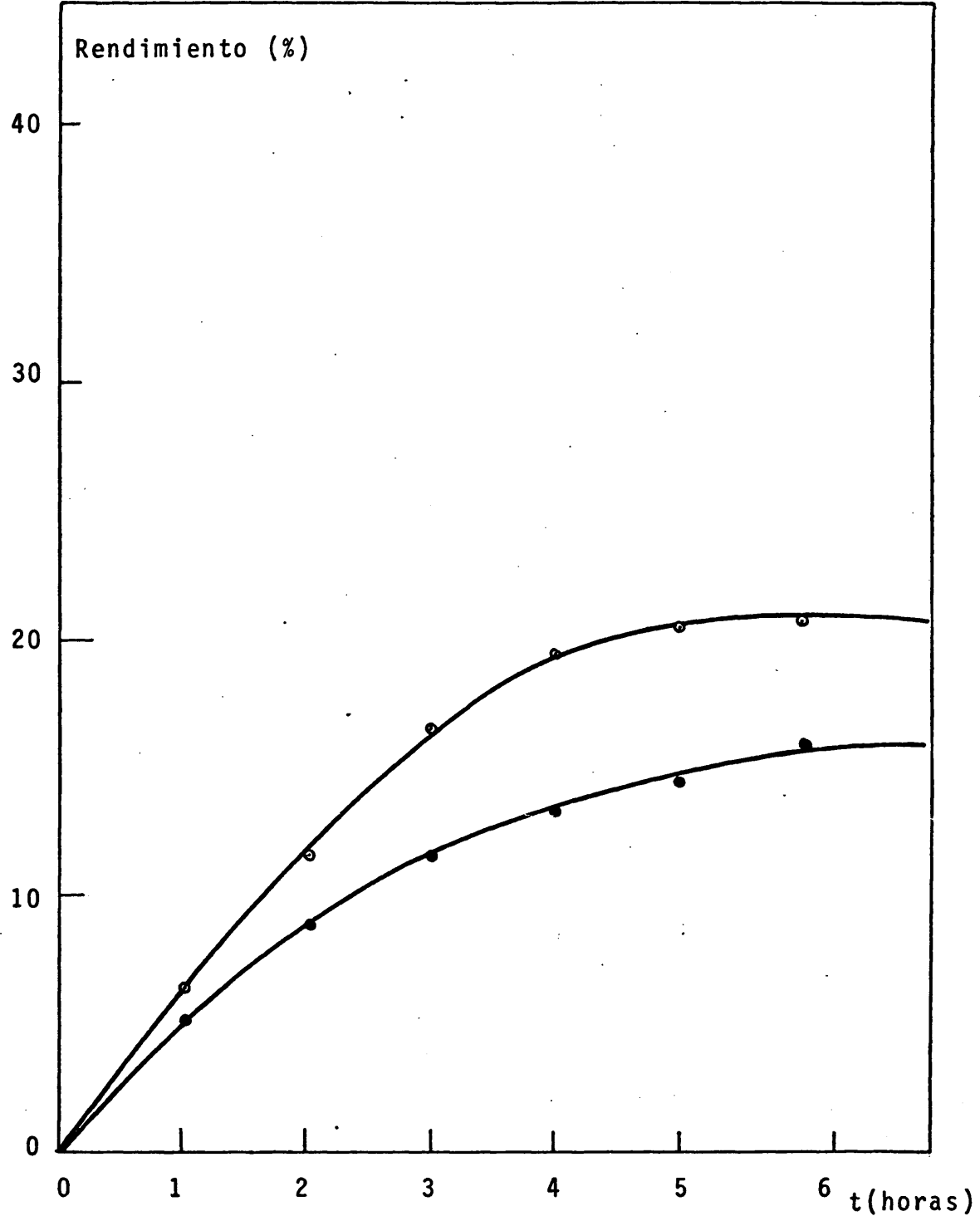


Figura 6.11

Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular, variando la temperatura.

● 100°C

○ 80°C

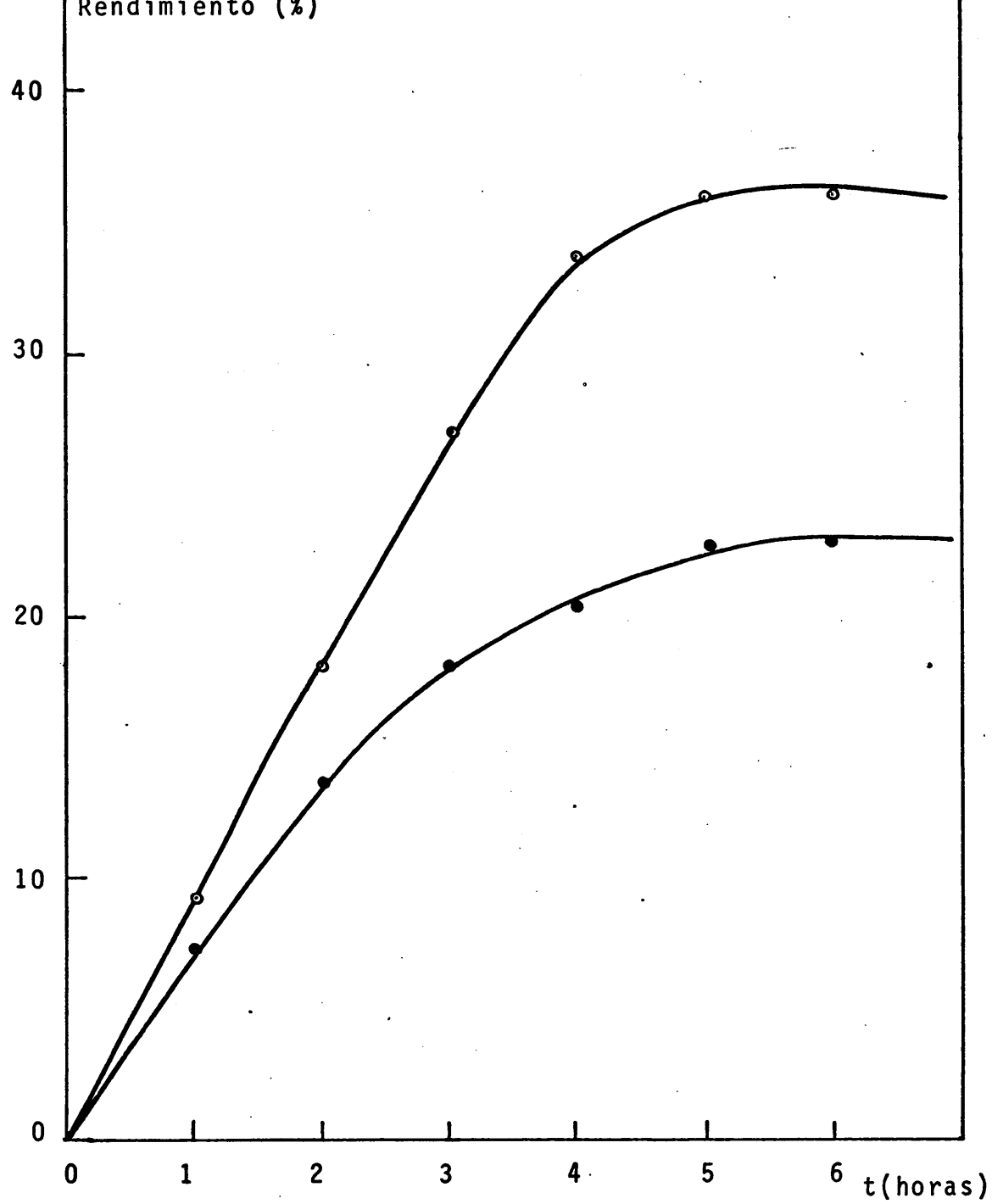


Figura 6.12

Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular, variando la temperatura.

● 100°C

○ 80°C

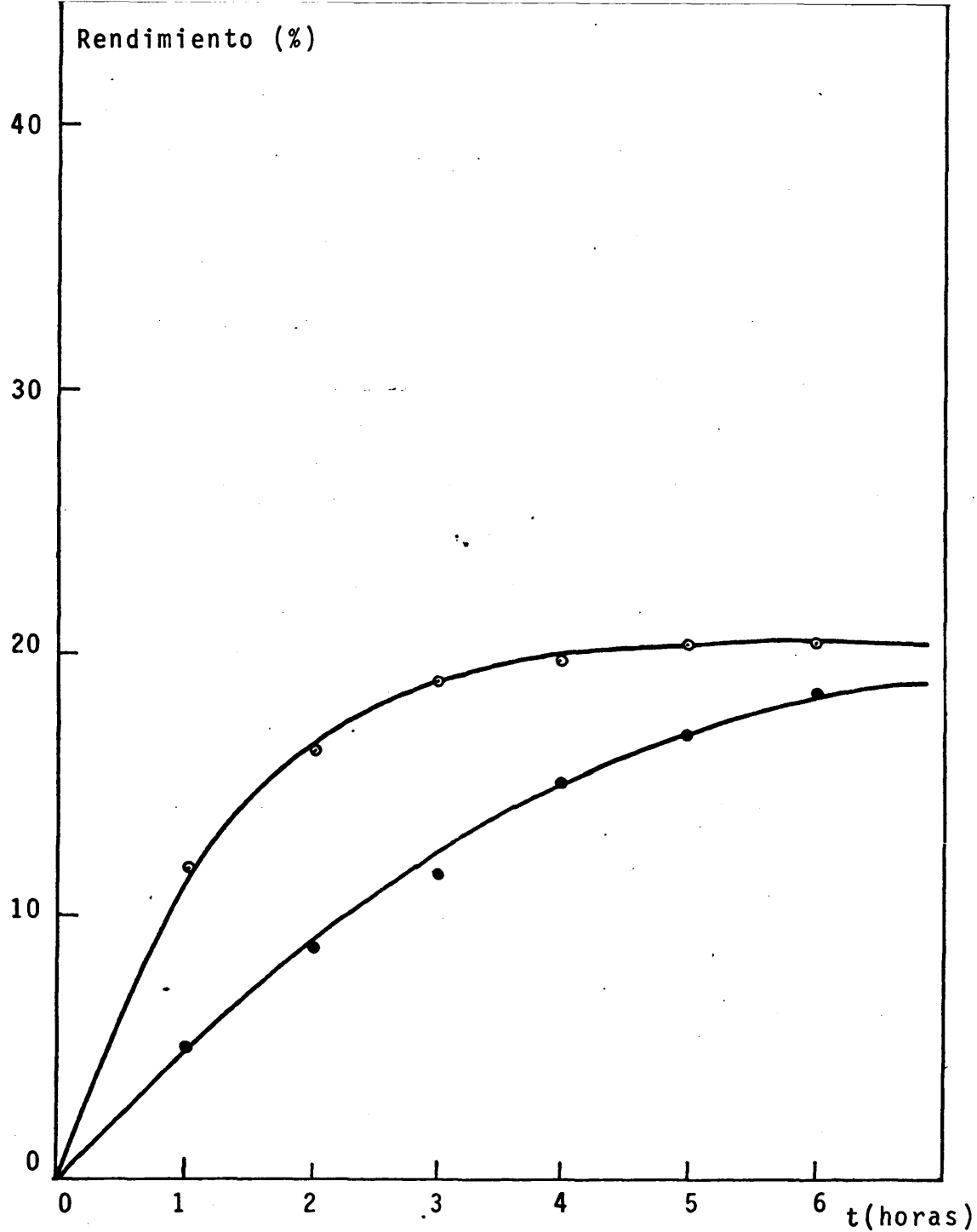


Figura 6.13

Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular, a 100°C y variando la concentración de catalizador.

● Concentración de acetil-acetonato de molibdeno $1,67 \cdot 10^{-3}$ M.

○ Concentración de acetil-acetonato de molibdeno $0,556 \cdot 10^{-3}$ M.

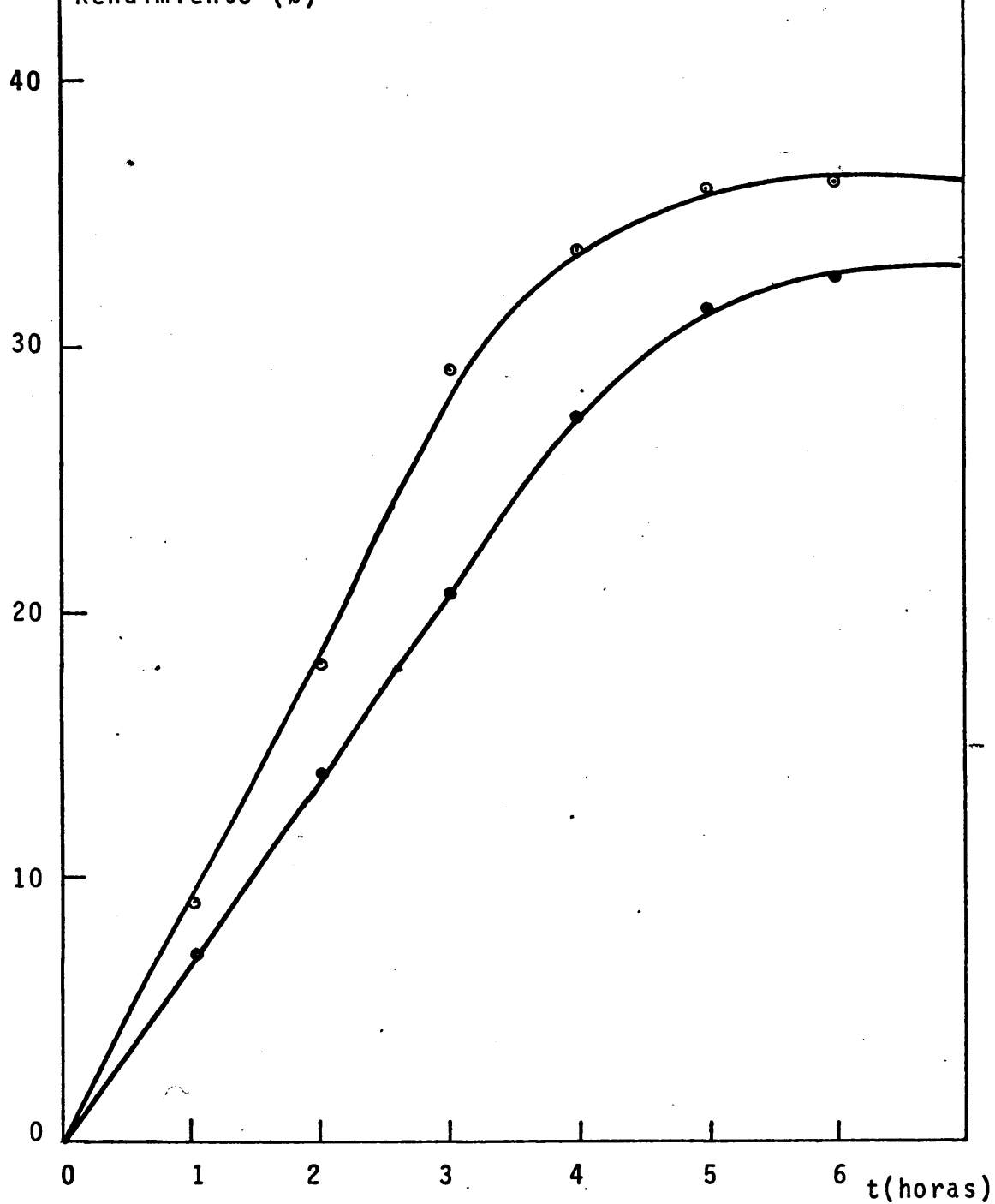


Figura 6.14

Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular, a 80°C, variando la concentración de catalizador.

● Concentración de acetil-acetonato de molibdeno $0,34 \cdot 10^{-3}$ M.

○ Concentración de acetil-acetonato de molibdeno $0,112 \cdot 10^{-3}$ M.

Como puede observarse en ambas figuras, las curvas presentan una tendencia similar en los cuatro experimentos: cóncavas hacia el eje de abscisas, disminuyendo dicha concavidad a medida que la velocidad de formación de epóxido desciende con el tiempo.

De la comparación de dichas curvas se obtiene como conclusión el efecto favorable que sobre la velocidad de formación de epóxido provoca una disminución de la concentración de catalizador.

6.4.3. Influencia de la razón molar aceite/disolvente

En la figura 6.15 se han representado los datos experimentales resumidos en las tablas 5.43 y 5.42 que corresponden a los experimentos BL-6 y BL-5, realizados con valores de razones molares aceite/disolvente iguales a 0,0339 y 0,2339 respectivamente, a temperatura de 100°C y razón molar catalizador/aceite igual a 0,0015

Analogamente en la figura 6.16 se han representado los datos experimentales correspondientes a los experimentos BL-9 y BL-10 (tablas 5.46 y 5.47), realizados con razones molares aceite/disolvente iguales a 0,2339 y 0,0339 respectivamente, manteniéndose constante en ambos casos la temperatura a 80°C y la razón molar catalizador/aceite igual a 0,0015.

En ambas figuras puede apreciarse que las curvas de formación de epóxido son de forma similar y de su comparación se obtiene como conclusión el aumento que se provoca en la velocidad de formación de epóxido al disminuir la razón molar aceite/disolvente.

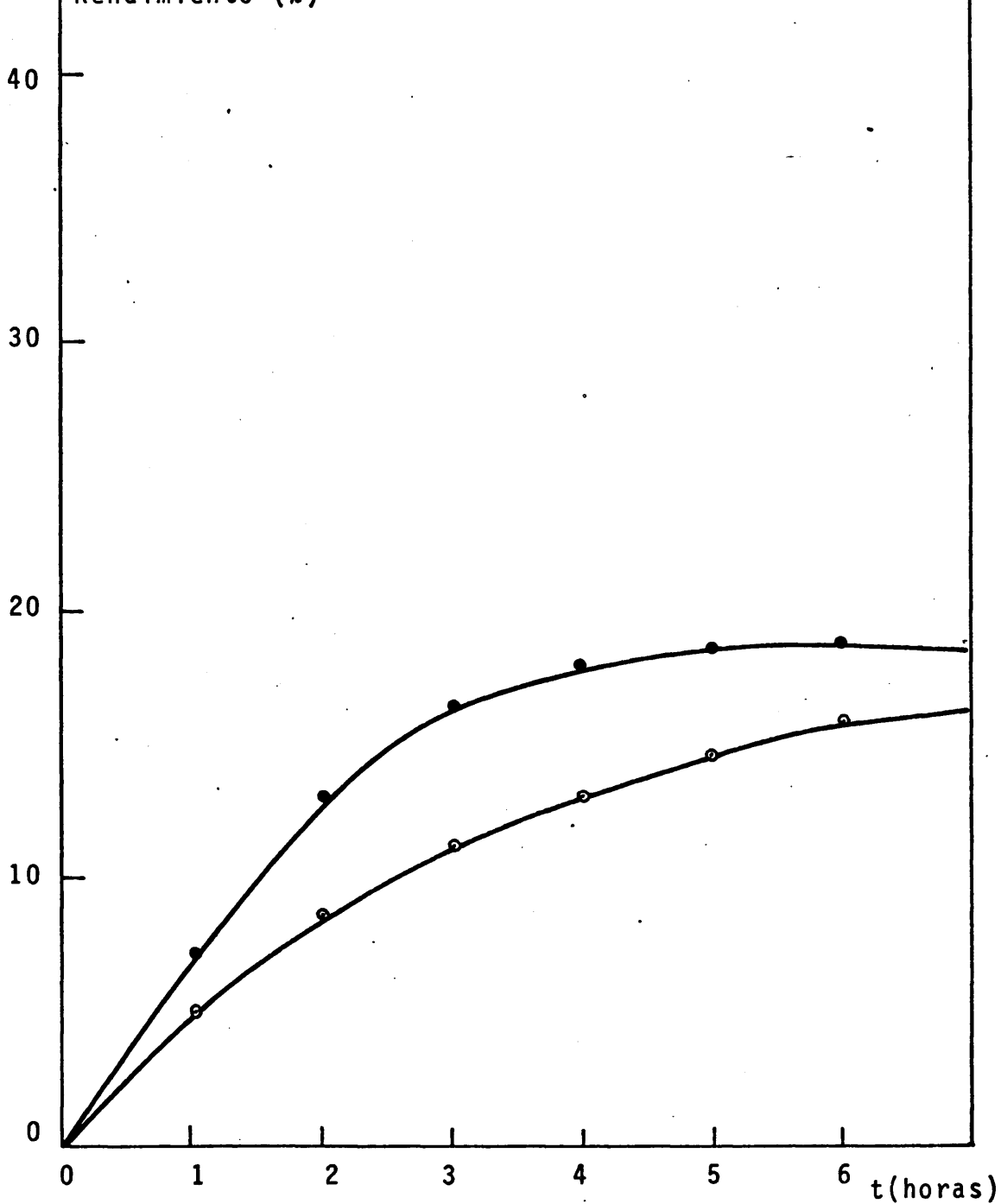


Figura 6.15

Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular, a 100°C, variando la relación aceite/disolvente

● Razón molar aceite/disolvente 0,0339

○ Razón molar aceite/disolvente 0,2339

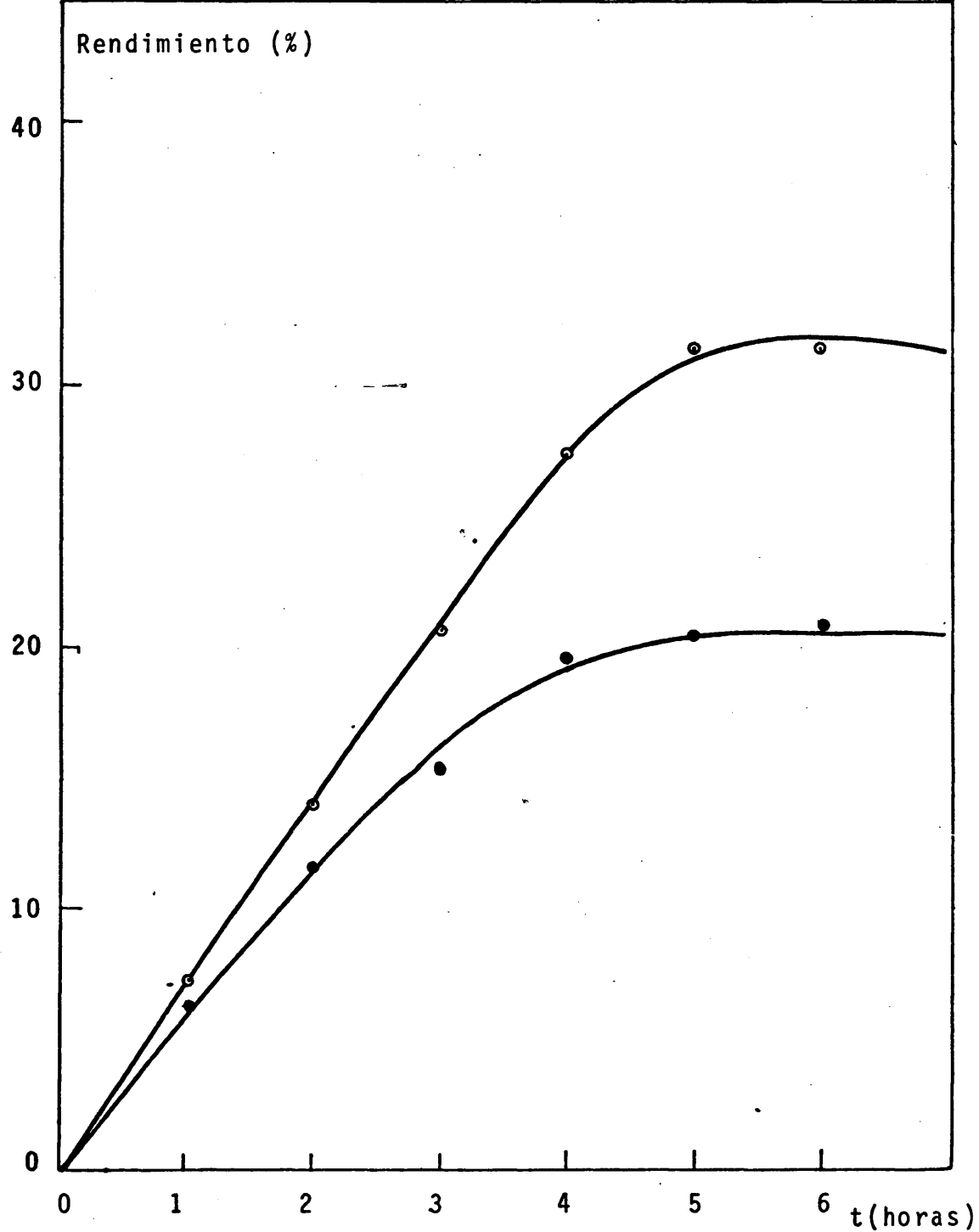


Figura 6.16

Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular, a 80°C, variando la relación aceite/disolvente

● Razón molar aceite/disolvente 0,2339

○ Razón molar aceite/disolvente 0,0339

6.5. INFLUENCIA DEL TIPO DE DISOLVENTE EN EL INTERVALO OPTIMO DEL PROCESO DE EPOXIDACION CON OXIGENO MOLECULAR.

6.5.1. Aceite de cártamo refinado

En la figura 6.17 se han representado los datos experimentales correspondientes a los experimentos BC-17, CC-1, CC-2 y CC-3, resumidos en las tablas 5.27 y 5.50 a 5.52.

En dicha figura se ha representado en ordenadas el rendimiento en epóxido frente al tiempo en abcisas.

Del estudio y comparación de estas curvas podemos deducir las siguientes conclusiones:

- Los productos de descomposición del hidropéroxido del α -pineno, a la temperatura de reacción, parecen favorecer la apertura del anillo epoxi a partir de un cierto tiempo de reacción.
- La mayor tendencia a hidroperoxidarse del carbono terciario hace que se alcancen los mejores rendimientos en epóxido cuando se utiliza el isopropil-benceno como disolvente.
- La presencia de un disolvente inerte, como es el benceno, no favoreció la reacción de epoxidación tanto como la de un disolvente activo (etil-benceno o isopropil-benceno), alcanzándose inferiores rendimientos en epóxido.

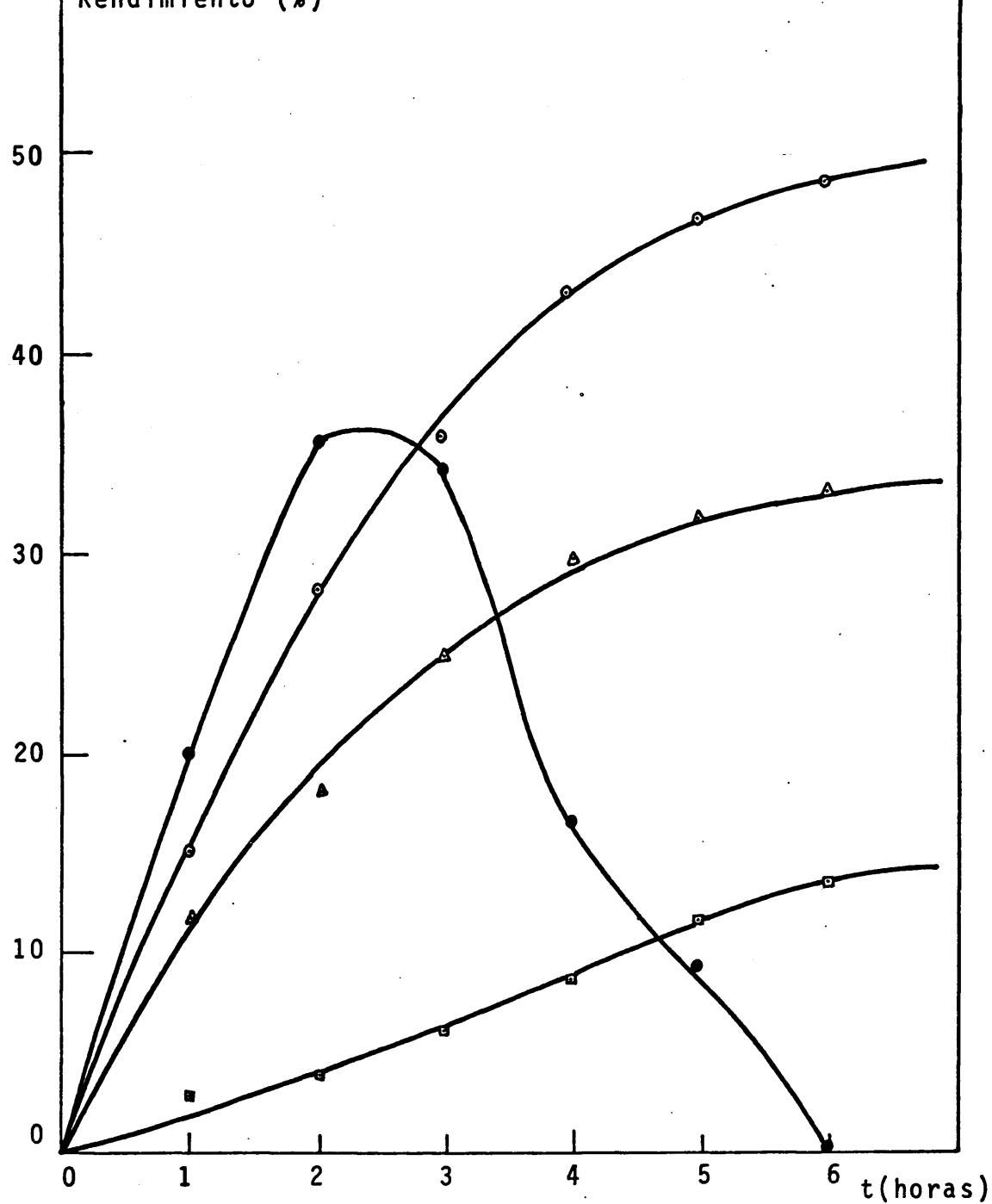


Figura 6.17

Epoxidación de aceite de cártamo refinado con oxígeno molecular, variando el tipo de disolvente.

- Isopropil-benceno
- △ Etil-benceno
- Benceno
- α -pineno

6.5.2. Aceite de Jinaza

Los datos experimentales correspondientes a los experimentos BL-2, CL-1, CL-2 y CL-3, resumidos en las tablas 5.39, 5.53, 5.54 y 5.55, se han representado conjuntamente en la figura 6.18.

De la comparación de las curvas de dicha figura podemos obtener las siguientes conclusiones:

- A partir de un cierto tiempo de reacción, los productos de descomposición del hidroperóxido del α -pineno, a la temperatura de reacción, parecen favorecer la apertura del anillo epoxi.
- Cuando se utiliza isopropil-benceno como disolvente, se alcanzan los mejores rendimientos en epóxido, debido a la mayor tendencia a hidroperoxidarse que presenta el carbono terciario.
- La presencia de un disolvente inerte, como es el benceno, no favoreció la formación de epóxido tanto como la de un disolvente activo (etil-benceno o isopropil-benceno), alcanzándose inferiores rendimientos.

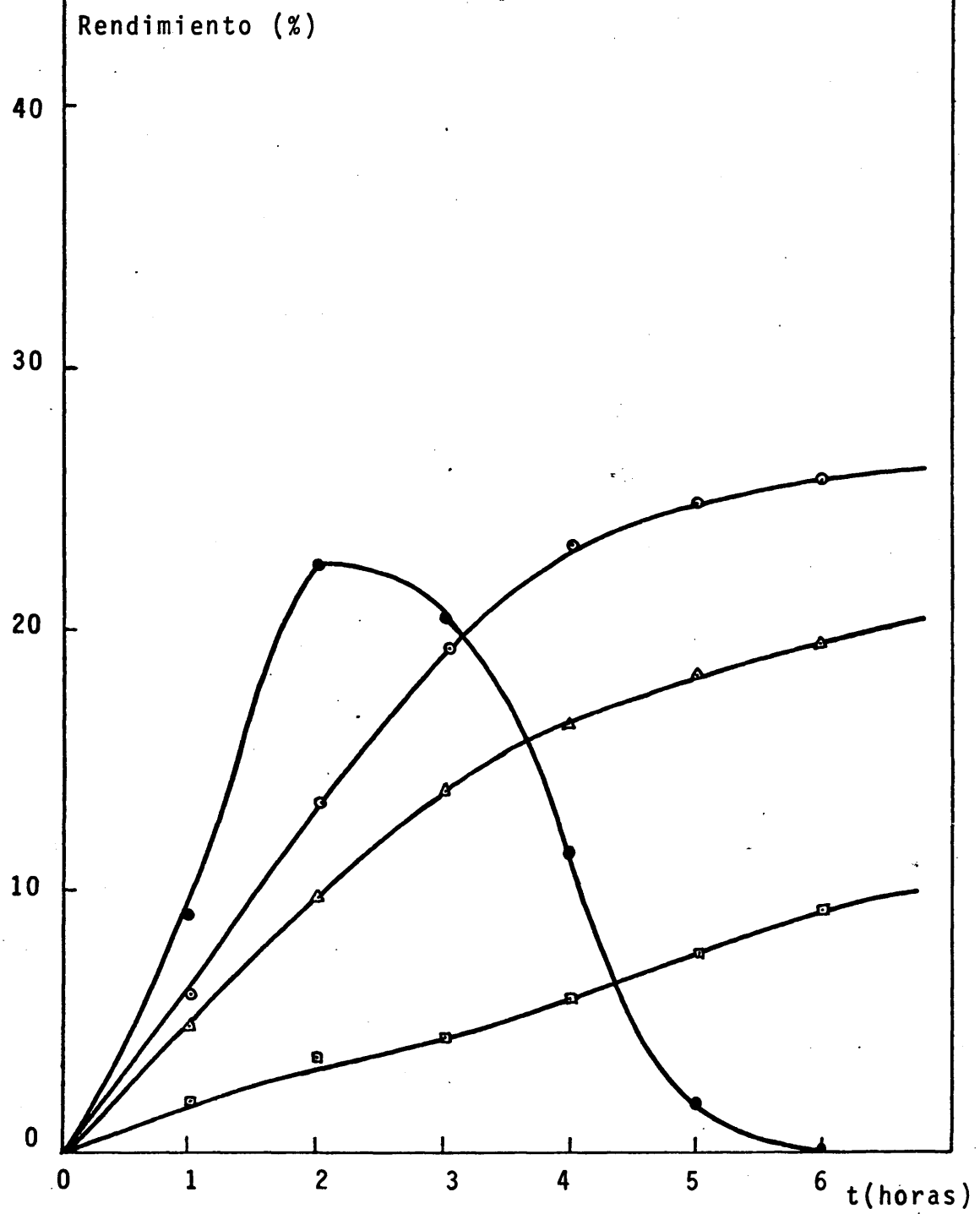


Figura 6.18

Epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular, variando el tipo de disolvente.

- Isopropil-benceno
- △ Etil-benceno
- Benceno
- α -pineno

6.6.1. Aceite de cártamo refinado

i) Influencia de la temperatura

Los datos experimentales indicados en las tablas 5.56, 5.57 y 5.58, correspondientes a los experimentos DC-1, DC-2 y DC-3, realizados a 100°C, 90°C y 80°C respectivamente, siendo la concentración de aceite 0,744 M. y $7,44 \cdot 10^{-4}$ M. la concentración inicial de catalizador, se han representado conjuntamente en la figura 6.19.

En dicha figura se puede observar que la forma de las tres curvas es totalmente similar, con un tramo inicial recto es decir sin periodo de inducción, seguido de otro curvo con una concavidad hacia el eje de tiempos, con disminución gradual de formación de epóxido.

Se deduce la siguiente conclusión:

- El efecto de la temperatura se pone de manifiesto provocando un aumento de la velocidad de formación del epóxido al aumentar dicha temperatura.

Se alcanzaron los siguientes rendimientos: 86,69%, 79,30% y 71,90% para las temperaturas de 100°C, 90°C y 80°C respectivamente, siendo la concentración de catalizador $7,44 \cdot 10^{-4}$ M. y la concentración inicial de aceite 0,744 M.

ii) Influencia de la concentración de catalizador

En la figura 6.20 se encuentran representados conjuntamente los datos experimentales correspondientes a los experimentos DC-3, DC-4 y DC-5 (tablas 5.58, 5.59 y 5.60), realizados con

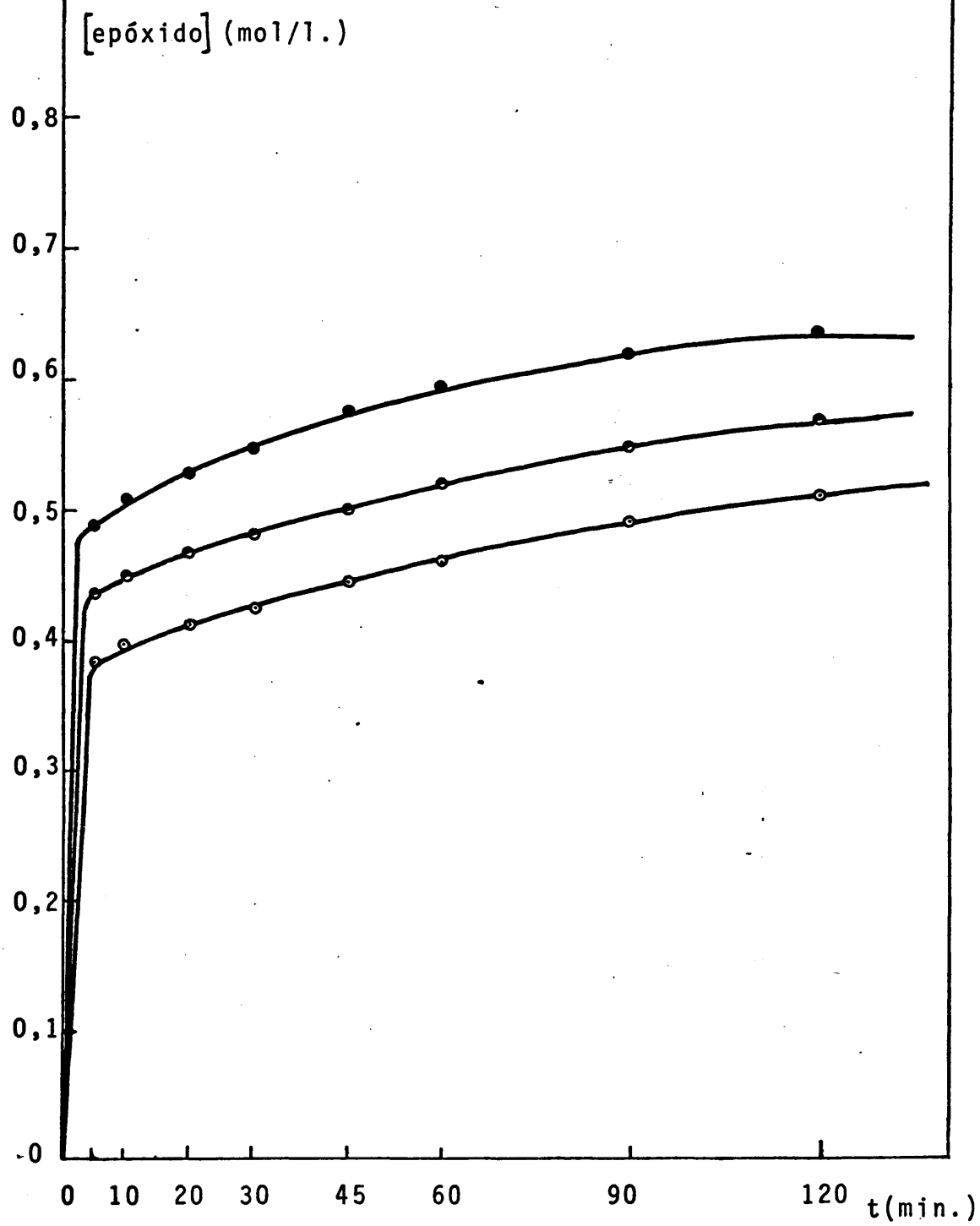


Figura 6.19

Epoxidación de aceite de cártamo refinado con hidroperóxido de isopropil-benceno, variando la temperatura.

- 100°C
- ◐ 90°C
- 80°C

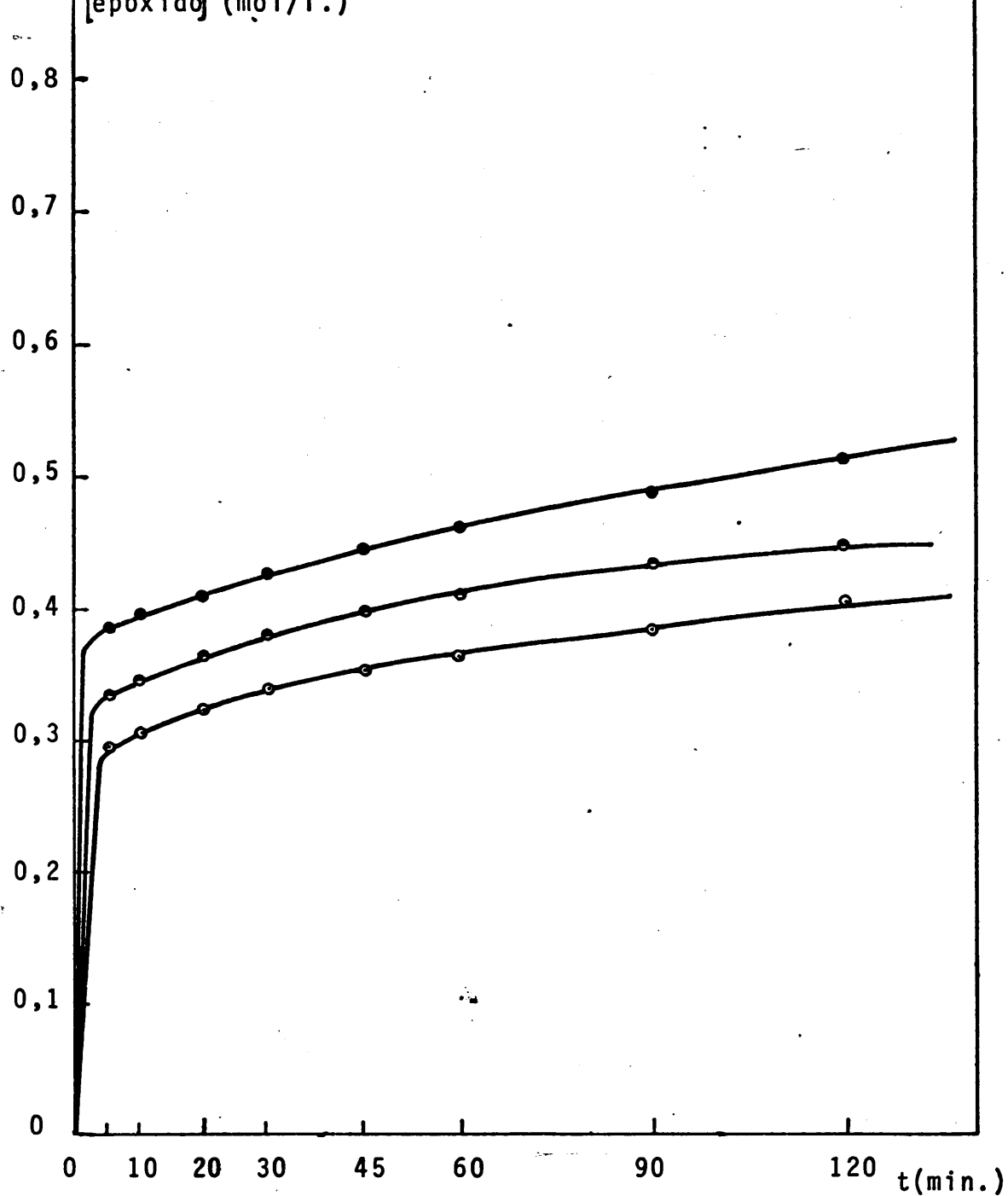


Figura 6.20

Epoxidación de aceite de cártamo refinado con hidropéroxido de isopropil-benceno, a 80°C, variando la concentración de catalizador.

- 7,44.10⁻⁴ M. de acetil-acetonato de molibdeno
- 5,04.10⁻⁴ M. de acetil-acetonato de molibdeno
- 2,54.10⁻⁴ M. de acetil-acetonato de molibdeno

concentraciones de catalizador $7,44 \cdot 10^{-4}$ M., $2,54 \cdot 10^{-4}$ M. y $5,04 \cdot 10^{-4}$ M. respectivamente, a temperatura de 80°C y concentración inicial de aceite 0,744 M.

La forma de las curvas se puede observar que es similar, presentando un tramo inicial recto, sin periodo de inducción, y otro curvo con su concavidad hacia el eje de tiempos, disminuyendo gradualmente la velocidad de formación del epóxido.

Se deduce la conclusión evidente:

- El aumento de la concentración de catalizador supone un aumento en la velocidad de formación de epóxido.

Se alcanzaron los siguientes rendimientos: 71,90%, 64,51% y 57,79% para las concentraciones de catalizador $7,44 \cdot 10^{-4}$ M., $5,04 \cdot 10^{-4}$ M. y $2,54 \cdot 10^{-4}$ M. respectivamente.

iii) Influencia de la concentración de aceite

Los resultados experimentales que se resumen en las tablas 5.58, 5.61 y 5.62 correspondientes a los experimentos DC-3, DC-6 y DC-7, realizados con concentraciones iniciales de aceite 0,744 M., 0,374 M. y 1,316 M. respectivamente, temperatura de 80°C y concentración inicial de catalizador $7,44 \cdot 10^{-4}$ M., se han representado conjuntamente en la figura 6.21.

Puede observarse, en dicha figura, que las curvas presentan una forma similar todas ellas: cóncavas hacia el eje de abscisas, con un tramo inicial recto.

Se deducen las siguientes conclusiones:

- El aumento de la concentración de aceite provoca un crecimiento en la velocidad de formación de epóxido, siendo inverso el efecto que provoca sobre el rendimiento en epóxido que se alcanza.

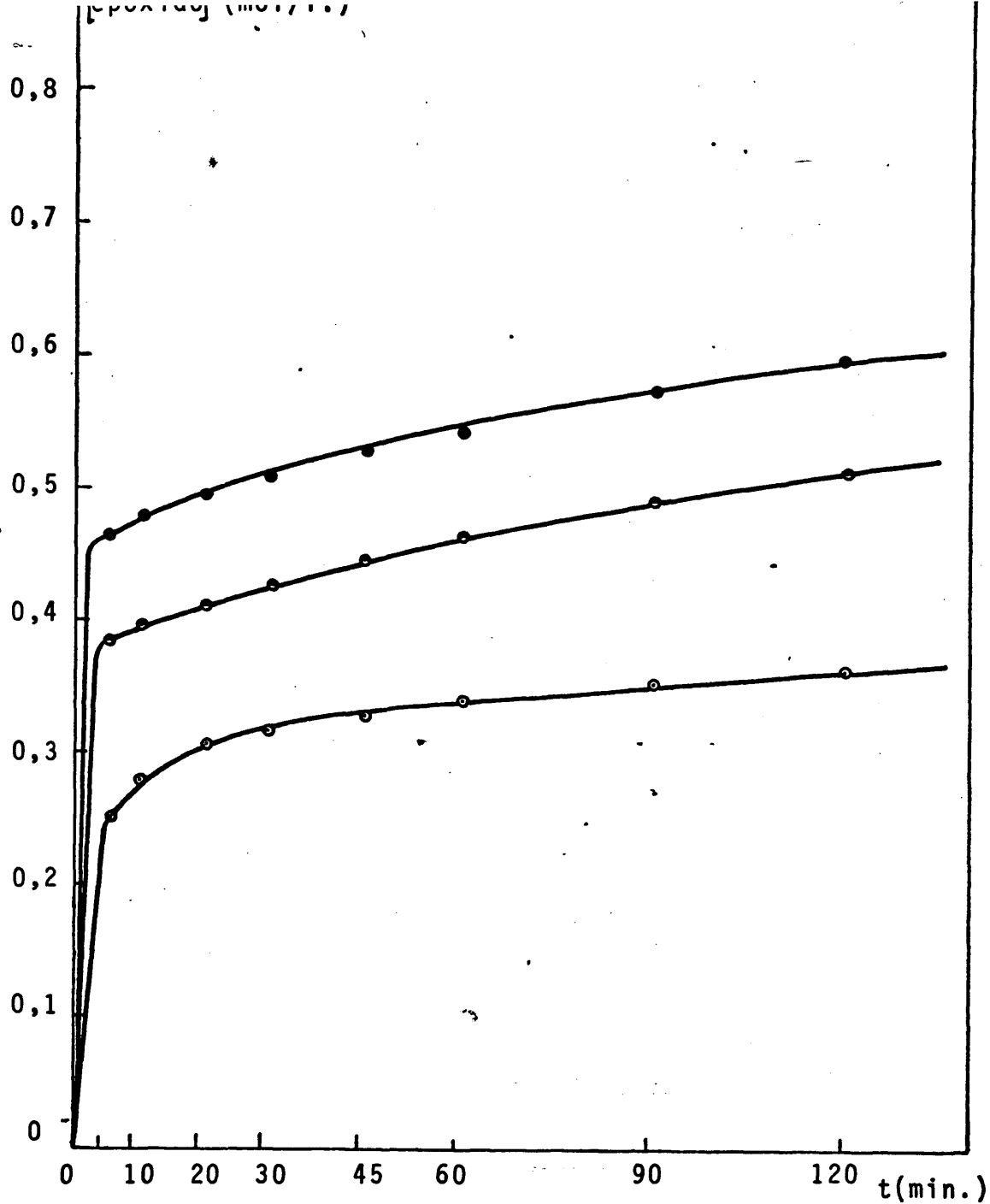


Figura 6.21

Epoxidación de aceite de cártamo refinado con hidroperóxido de isopropil-benceno, a 80°C, variando la concentración de aceite

- Concentración de aceite 1,316 M.
- Concentración de aceite 0,744 M.
- Concentración de aceite 0,374 M.

Se alcanzaron los siguientes rendimientos: 47,11%, 71,90% y 100% correspondientes a concentraciones de aceite 1,316 M., 0,744 M. y 0,374 M. respectivamente.

6.6.2. Aceite de linaza

i) Influencia de la temperatura

En la figura 6.22 se han representado conjuntamente los datos experimentales correspondientes a los experimentos DL-1, DL-2 y DL-3 (tablas 5.63, 5.64 y 5.65), realizados a 100°C, 90°C y 80°C, con concentración inicial de catalizador $7,44 \cdot 10^{-4}$ M. y concentración inicial de aceite 0,748 M.

Se puede observar que las curvas presentan una forma totalmente similar a las tres temperaturas, sin periodo de inducción, con un tramo inicial recto seguido de otro curvo correspondiente a la disminución gradual de formación de epóxido.

Se deduce la conclusión evidente:

- Al aumentar la temperatura se provoca un aumento en la velocidad de formación de epóxido.

Se alcanzaron los siguientes rendimientos: 70,85%, 66,84% y 54,14% para las temperaturas de 100°C, 90°C y 80°C respectivamente.

ii) Influencia de la concentración de catalizador

En la figura 6.23 se representan los datos experimentales correspondientes a los experimentos DL-3, DL-4 y DL-5 (tablas 5.65, 5.66 y 5.67), realizados con concentraciones iniciales de catalizador $7,44 \cdot 10^{-4}$ M., $2,54 \cdot 10^{-4}$ M. y $5,04 \cdot 10^{-4}$ M. respectivamente, a 80°C de temperatura y una concentración inicial de aceite 0,748 M.

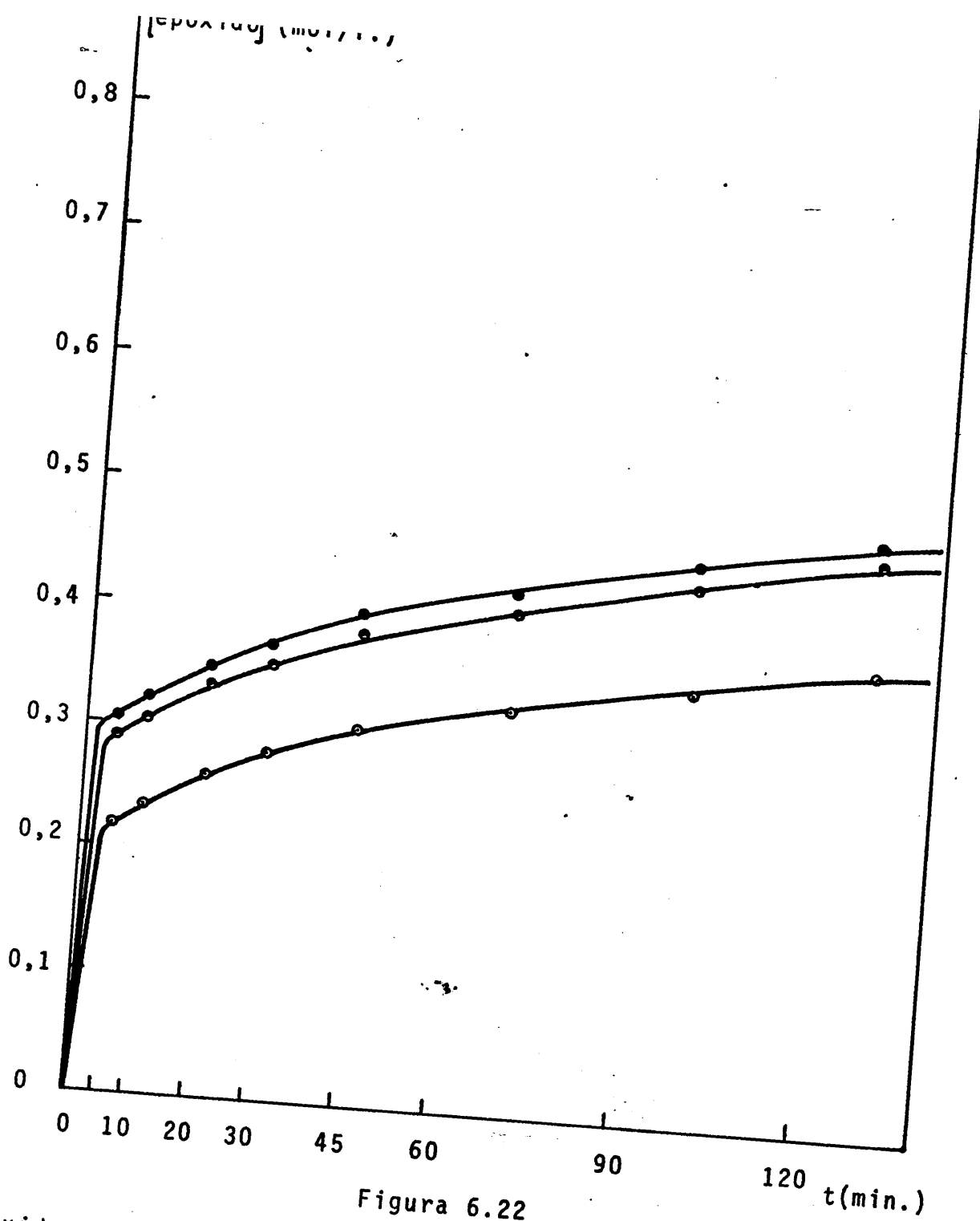


Figura 6.22

Epoxidación de aceite de linaza con hidroperóxido de isopropil-benceno, variando la temperatura.

- 100°C
- 90°C
- 80°C

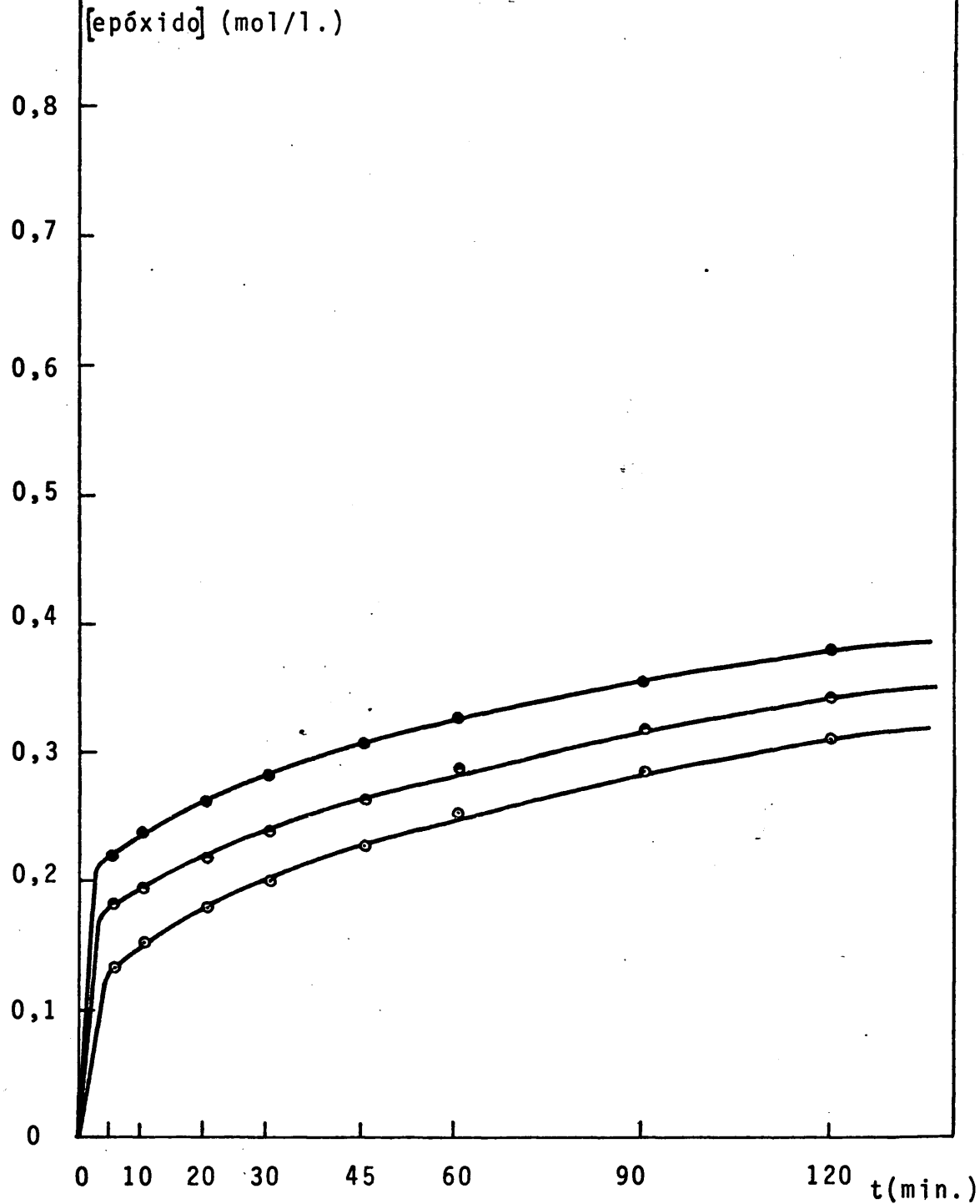


Figura 6.23

Epoxidación de aceite de linaza con hidroperóxido de isopropil-benceno, a 80°C y variando la concentración de catalizador.

- $7,44 \cdot 10^{-4}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno
- $5,04 \cdot 10^{-4}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno
- $2,54 \cdot 10^{-4}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

guiente conclusión:

- El aumento de la concentración de catalizador produce un aumento en la velocidad de formación de epóxido.

Se alcanzaron rendimientos de 54,14%, 50,13% y 44,78% para las concentraciones de catalizador $7,44 \cdot 10^{-4}$ M., $5,04 \cdot 10^{-4}$ M. y $2,54 \cdot 10^{-4}$ M. respectivamente.

iii) Influencia de la concentración de aceite

Los datos experimentales resumidos en las tablas 5.65, 5.68 y 5.69 correspondientes a los experimentos DL-3, DL-6 y DL-7, realizados con concentraciones iniciales de aceite 0,748 M., 0,318 M. y 1,336 M. respectivamente, a 80°C de temperatura y una concentración inicial de catalizador igual a $7,44 \cdot 10^{-4}$ M., se han representado en la figura 6.24.

Puede observarse que todas las curvas presentan una forma similar: cóncavas hacia el eje de abscisas, sin período de inducción, con un tramo inicial recto seguido de otro curvo cuya pendiente disminuye a medida que decrece la velocidad de formación de epóxido.

Se deduce, de su estudio, la siguiente conclusión:

- Un aumento de la concentración de aceite provoca un crecimiento en la velocidad de formación de epóxido y una disminución sobre el rendimiento en epóxido alcanzado.

Se alcanzaron los siguientes rendimientos: 82,67%, 54,14% y 34,80% para las concentraciones de aceite 0,318 M., 0,748 M. y 1,336 M. respectivamente.

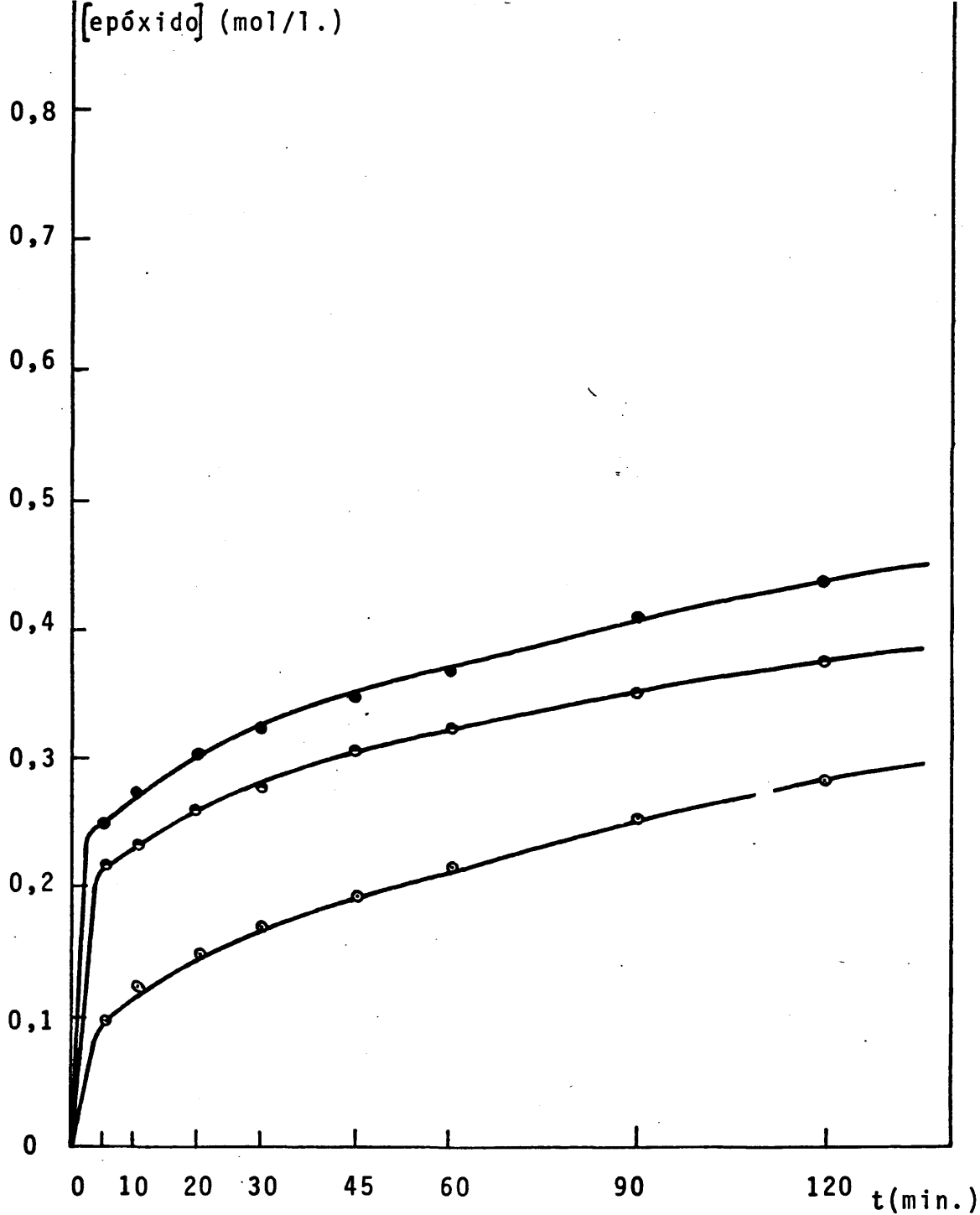


Figura 6.24

Epoxidación de aceite de linaza con hidroperóxido de isopropil-benceno, a 80°C y variando la concentración de aceite.

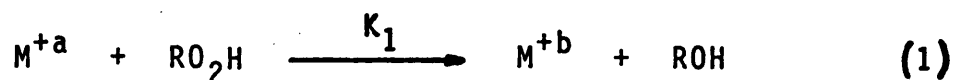
- Concentración de aceite 1,336 M.
- Concentración de aceite 0,748 M.
- Concentración de aceite 0,381 M.

Los datos que sobre esta clase de reacciones se encuentran en la bibliografía (33),(34), apuntan a su desarrollo por etapas con formación de uno o varios complejos intermedios.

Algunos autores, como Sheng y Zajacek (35), proponen un mecanismo en el que el complejo intermedio entre el hidroperóxido y el metal, inicialmente formado, reacciona reversiblemente con la olefina para formar un nuevo complejo ternario, más estable que el anterior, antes de epoxidar al doble enlace. En esta misma línea se encuentran otros autores como Gumerova y Col.(36). En trabajos anteriores realizados en nuestro laboratorio hemos aplicado con éxito este modelo (37).

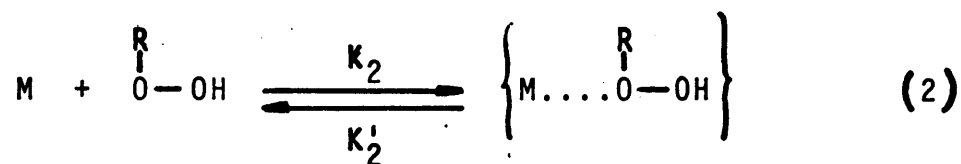
Así pues, se establecieron las siguientes etapas en el proceso de epoxidación de los aceites vegetales no comestibles con hidroperóxido de isopropil-benceno, catalizado por acetil-acetato de molibdeno.

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



representando por M^{+a} y M^{+b} los iones metálicos en sus dos estados de oxidación máxima (aunque en lo sucesivo, se escribirá de forma simplificada M en vez de M^{+b}), por RO_2H el hidroperóxido y por ROH el alcohol derivado del mismo.

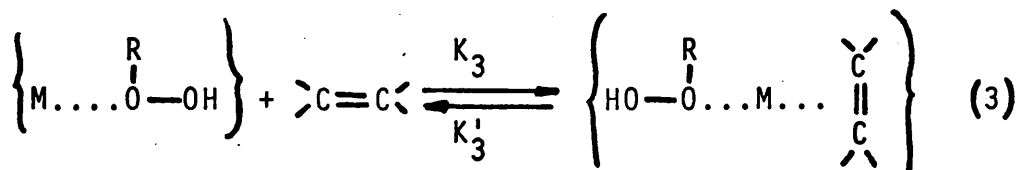
2ª etapa: Formación del complejo intermedio.



reacción en la que $\left\{ M \dots \begin{array}{c} R \\ | \\ O-OH \end{array} \right\}$ representa el complejo interme

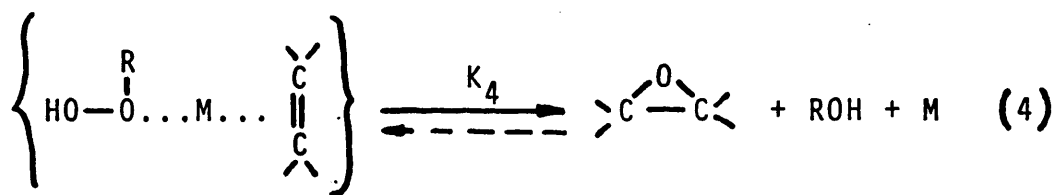
car.

3^a etapa: Formación de un nuevo complejo ternario, al reaccionar el complejo A con la olefina.



donde $\left\{ \text{HO} - \overset{\text{R}}{\text{O}} \dots \text{M} \dots \begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \right\}$ representa el complejo ternario, que para simplificar lo representaremos por B.

4^a etapa: Descomposición del complejo intermedio B para formar el epóxido.



De estas cuatro reacciones, la primera es muy rápida, prácticamente instantánea, asegurando que el ión metálico se encontrará siempre en su estado de oxidación superior, en presencia del hidroperóxido. Las reacciones segunda y tercera, como todas las formadoras de complejos intermedios, deben ser reversibles con constantes específicas de velocidad K_2 , K'_2 , K_3 y K'_3 respectivamente, pues parte de los iones metálicos pequeños y de elevada carga serán solicitados por otras nubes electrónicas.

La cuarta reacción, con heterólisis controlante, resultará prácticamente irreversible, pudiendo representar su constante específica de velocidad por K_4 .

6.7.1. Velocidad de reacción

Teniendo en cuenta el esquema de reacciones anterior, (1), (2), (3) y (4), la velocidad de formación del complejo A, representada por r_A , vendrá dada por la expresión:

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = \left\{ k_2 [M] [RO_2H] - k_2' [A] \right\} - \left\{ k_3 [AC][A] - k_3' [B] \right\} \quad [6.1]$$

siendo $[AC]$ la concentración de aceite.

La velocidad de formación del complejo B, representada por r_B , vendrá dada por la expresión:

$$r_B = \frac{d[B]}{dt} = \left\{ k_3 [A][AC] - k_3' [B] \right\} - k_4 [B] \quad [6.2]$$

La velocidad de formación del epóxido, representada por $r = r_A$, vendrá dada por la expresión:

$$r = r_A = k_4 [B] \quad [6.3]$$

Si se quiere llegar a una expresión de la velocidad global de formación del epóxido, resulta lógico establecer la condición de "cuasi-estacionareidad" para los complejos A y B, es decir, admitir que sus concentraciones se mantienen constantes a lo largo del tiempo:

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 \quad , \quad \frac{d[B]}{dt} = 0 \quad [6.4]$$

con lo cual se puede escribir:

$$k_2 [M] [RO_2H] - \left\{ k_2' + k_3 [AC] \right\} [A] + k_3' [B] = 0 \quad [6.5]$$

$$k_3 [A] [AC] - \left\{ k_3' + k_4 \right\} [B] = 0 \quad [6.6]$$

Por otra parte, para el catalizador debe verificarse siempre que:

$$[Mo] = [M] + [A] + [B] \therefore [A] = [Mo] - [M] - [B] \quad [6.7]$$

donde $[Mo]$ y $[M]$ son, respectivamente, las concentraciones inicial y en cada momento del catalizador.

Si se sustituye en las ecuaciones [6.5] y [6.6], el valor de la concentración de A dado por la ecuación [6.7] y se despeja [M] nos resultarán dos expresiones para dicha concentración de [M], que al igualarlas y operando obtendremos la siguiente expresión de [B]:

$$[B] = \frac{-K_2 K_3 [M_0] [AC] [RO_2H]}{K_2 \left\{ (K_3' + K_4) + K_3 [AC] \right\} [RO_2H] + (2K_3' + K_4 + 2K_2' + 2K_3 [AC]) K_3 [AC] + (K_3' + K_4) K_2'} \quad [6.8]$$

Finalmente, sustituyendo la expresión de la concentración de B, 6.8, en la ecuación 6.3, se obtiene:

$$r = \frac{d[\text{epóxido}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = \quad [6.9]$$

$$= \frac{-K_2 K_3 K_4 [M_0] [AC] [RO_2H]}{K_2' (K_3' + K_4) + (2K_3' + K_4 + 2K_2') K_3 [AC] + K_2 (K_3' + K_4) [RO_2H] + K_2 K_3 [AC] [RO_2H] + 2K_3'^2 [AC]^2}$$

expresión final de la velocidad de formación del epóxido x en función de la concentración inicial del catalizador y de las concentraciones de aceite e hidroperóxido en cada momento.

Si se definen las selectividades de formación del epóxido respecto a los dos reaccionantes, aceite e hidroperóxido, del siguiente modo:

$$S_1 = \frac{\text{Epóxido formado}}{\text{Aceite consumido}} \quad \text{y} \quad S_2 = \frac{\text{Epóxido formado}}{\text{Hidroperóxido consumido}}$$

y se representan por C_1 y C_2 las concentraciones iniciales de aceite e hidroperóxido respectivamente, se tendrá:

$$S_1 = \frac{X}{C_1 - [AC]} \quad [AC] = C_1 - \frac{X}{S_1} \quad [6.10]$$

$$S_2 = \frac{X}{C_2 - [RO_2H]} \quad [RO_2H] = C_2 - \frac{X}{S_2} \quad [6.11]$$

do de la ecuación de velocidad [6.9] por sus expresiones [6.10] y [6.11]:

$$r = \frac{dX}{dt} = \frac{-a + bX - cX^2}{d - gX + hX^2} \quad [6.12]$$

en donde:

$$a = K_2 K_3 K_4 [Mo] C_1 C_2$$

$$b = K_2 K_3 K_4 [Mo] \left(\frac{C_1}{S_1} + \frac{C_2}{S_2} \right)$$

$$c = K_2 K_3 K_4 [Mo] \frac{1}{S_1 S_2}$$

[6.13]

$$d = K_2'(K_3'+K_4') + (2K_3'+K_4'+2K_2')K_3C_1 + K_2'(K_3'+K_4')C_2 + K_2K_3C_1C_2 + 2K_3^2C_1^2$$

$$g = (2K_3'+K_4'+2K_2')\frac{K_3}{S_1} + (K_3'+K_4')\frac{K_2}{S_2} + K_2K_3\left(\frac{C_1}{S_1} + \frac{C_2}{S_2}\right) + 2K_3^2 \cdot 2\frac{C_1}{S_1}$$

$$h = \frac{K_2K_3}{S_1S_2} + \frac{2K_3^2}{S_1^2}$$

La ecuación [6.12] es una ecuación diferencial ordinaria lineal de primer orden, para la que se cumple la condición límite:

$$t = 0, \quad X = 0$$

[6.14]

que permitirá calcular la constante de integración.

Integrando la ecuación [6.12] (37), se llega a la expresión:

$$t = -A(1) \cdot X - A(2) \cdot \ln \frac{X^2 - (S_1C_1 + S_2C_2) \cdot X + S_1C_1S_2C_2}{S_1C_1S_2C_2} +$$

$$+ A(3) \cdot \ln \frac{(X - S_2 C_2) S_1 C_1}{(X - S_1 C_1) S_2 C_2} \quad [6.15]$$

en donde el significado de los parámetros A(1), A(2) y A(3), es el siguiente:

$$A(1) = \frac{K_2 S_1 + 2K_3 S_2}{K_2 K_4 S_1 [\text{Mo}]}$$

$$A(2) = \frac{(C_1 S_1 + C_2 S_2) (2K_4^2 S_2 / S_1) - \left\{ (2K_3' + K_4 + 2K_2') K_3 S_2 + K_2 S_1 (K_3' + K_4) + 4K_3^2 C_1 S_2 \right\}}{2K_2 K_3 K_4 [\text{Mo}]}$$

$$A(3) = \frac{(S_1 C_1 + S_2 C_2)^2 (2K_4^2 S_2 / S_1) - S_2^2 C_2 (2K_3' + K_4 + 2K_2') K_3}{2K_2 K_3 K_4 [\text{Mo}] (S_1 C_1 - S_2 C_2)} +$$

$$+ \frac{(K_3' + K_4) (S_1 S_2 K_2 C_2 + 2S_1 S_2 K_2' - S_1^2 C_1 K_2) - 8S_2^2 C_1 C_2 K_3^2}{2K_2 K_3 K_4 [\text{Mo}] (S_1 C_1 - S_2 C_2)} \quad [6.16]$$

La ecuación [6.15], junto con las expresiones [6.16] de los correspondientes parámetros, permite el cálculo del tiempo t necesario para alcanzar una cierta concentración de epóxido X , a una temperatura dada, de la que dependerán K_2 , K_2' , K_3 , K_3' , K_4 , S_1 y S_2 , cuando se parte de concentraciones iniciales de aceite C_1 , de hidroperóxido C_2 y catalizador $[\text{Mo}]$, determinadas.

6.7.2. Generalización para una relación n entre las concentraciones de aceite e hidroperóxido

Supondremos la siguiente relación entre las concentraciones de partida de aceite e hidroperóxido, $C_1 = nC_2 = C_0$. Teniendo en cuenta las pequeñas concentraciones de catalizador utilizadas, se puede aceptar muy aproximadamente que también se verifica que ambas selectividades coinciden prácticamente, $S_1 = S_2 = S$.

Aplicando las relaciones anteriores a la ecuación de velocidad [6.15] y si se representan las siguientes variables y parámetros:

$$t' = \frac{t}{SCo} \quad ; \quad x' = \frac{x}{SCo} \quad [6.17]$$

$$B(1) = \frac{K_2 + 2K_3}{K_2 K_4 [Mo]} \quad [6.18]$$

$$B(2) = \frac{SCo \left(1 + \frac{1}{n}\right) 2K_4^2 - 4K_3^2 - S(2K_3' + K_4 + 2K_2') K_3 + K_2(K_3' + K_4)}{2K_2 K_3 K_4 [Mo]} \quad [6.19]$$

$$B(3) = \frac{SCo \left(\frac{n^2 + 1}{n} + 2\right) 2K_4^2 - S(2K_3' + K_4 + 2K_2') K_3}{2K_2 K_3 K_4 [Mo] (n - 1)} + \frac{S(K_3' + K_4) \left(K_2 + \frac{2n}{Co} K_2' - nK_2\right) - 8SCoK_3^2}{2K_2 K_3 K_4 [Mo] (n - 1)} \quad [6.20]$$

queda finalmente la ecuación de velocidad en forma normalizada:

$$t' = B(1) \cdot x' + B(2) \cdot \ln(n x' - 1)(x' - 1) - B(3) \cdot \ln \frac{n x' - 1}{x' - 1} \quad [6.21]$$

Dado el significado de las constantes implicadas en el parámetro B(1), ecuación [6.18], para cada temperatura, éste puede expresarse de la forma:

$$B(1) = \frac{K_2 + 2K_3}{K_2 K_4} \cdot \frac{1}{[Mo]} = K \cdot \frac{1}{[Mo]} \quad [6.22]$$

La ecuación [6.22] representativa del parámetro B(1), servirá también para comprobar el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético, ya que al representar los valores del parámetro B(1), frente a las concentraciones de catalizador Mo, en papel doble logarítmico, deberán ajustarse a una recta de pendiente negativa unidad.

6.7.3. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético

a) *Aceite de cártamo refinado*

i) Catalizador: acetil-acetonato de molibdeno. Concentraciones: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M., $5,04 \cdot 10^{-4}$ M. y $2,54 \cdot 10^{-4}$ M.

Los datos experimentales correspondientes a los experimentos DC-3, DC-4 y DC-5, realizados con las concentraciones de catalizador indicadas, a 80°C de temperatura y una concentración inicial de aceite 0,744 M., se resumen en las tablas 5.58, 5.59 y 5.60. Las tablas 6.5, 6.6 y 6.7 producidas por el ordenador, implican los siguientes valores:

- Columnas 1^a y 4^a: encabezadas respectivamente por las variables t' y X' , 6.17, agrupan las parejas de valores experimentales de estas variables que se introducen como datos en un programa de cálculo (Apéndice 9.5), para poder determinar por análisis de regresión no lineal, los valores de los parámetros de reacción B(1), B(2) y B(3) de la ecuación [6.21].

- Columna 2^a: encabezada por $t'_{(calc)}$ agrupa los valores de la variable t' , calculados por el ordenador, mediante la ecuación [6.21] y los parámetros B(1), B(2) y B(3), previamente determinados, para cada uno de los valores de X' de la 4^a columna.

- Columna 3^a: encabezada por la diferencia $(t' - t'_{(calc)})$ agrupa las diferencias entre los valores de la variable t' observada y calculada.

TABLA 6.5

N = 12 K = 3 T = 0.200E 01 M = 1 E = 0.500E-04 TAU = C.10CE-C2
 FF = 0.400E 01 P = 0.200E 01

(17) PARAMETERS 0.66255347E 03 0.44980179E 02 0.12022354E C4

| t' ORS | t' calc.PFED | t'-t' calc.DIFF | X' |
|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.67199592E 01 | 0.34360352E 01 | 0.32779542E 01 | 0.51739997E CC |
| 0.13447000E 02 | 0.10824951E 02 | 0.26110404E 01 | 0.53085594E CC |
| 0.20159989E 02 | 0.19865967E 02 | 0.12940216E 01 | 0.54429556E CC |
| 0.26879990E 02 | 0.24953857E 02 | 0.19261322E 01 | 0.55365557E CC |
| 0.40319592E 02 | 0.39330859E 02 | 0.93713269E 00 | 0.57385598E CC |
| 0.60479556E 02 | 0.61753906E 02 | -0.12739105E 01 | 0.60075598E CC |
| 0.80639599E 02 | 0.81146632E 02 | -0.50363225E 00 | 0.62085598E CC |
| 0.12095955E 03 | 0.12340894E 03 | -0.74499441E 01 | 0.66125594E CC |
| 0.16128699E 03 | 0.17366333E 03 | -0.12373337E 02 | 0.65215595E CC |
| 0.20160599E 03 | 0.20833472E 03 | -0.67247314E 01 | 0.71225554E CC |
| 0.24192599E 03 | 0.22114087E 03 | 0.20739124E 02 | 0.71510000E CC |

ESTIMATED PARTIALS USED

| PHI | S E | LAMBDA |
|----------------|----------------|-----------|
| 0.71176660E 03 | 0.88929844E 01 | 0.100E 01 |

PTP INVERSE

| | | | |
|---|----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0.12898942E 02 | 0.22108221E 01 | 0.10689093E 02 |
| 2 | 0.22108212E 01 | 0.33367691E 01 | -0.11863086E 02 |
| 3 | 0.10689085E 02 | -0.11863083E 02 | 0.72924316E 02 |

PARAMETER CORRELATION MATRIX

| | | | |
|---|--------|---------|---------|
| 1 | 1.0000 | 0.3370 | C.34E5 |
| 2 | 0.3370 | 1.0000 | -0.76C5 |
| 3 | 0.3485 | -0.7605 | 1.00C0 |

| B | STD | ERRCR | CNE - PARAMETER | UPPER | LOWER | SUFFCFT FLANE | UPPER | LOWER |
|---|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 1 | 0.31939240E 02 | 0.59367480E 03 | 0.72643188E 03 | 0.77319409E 03 | 0.55151260E C2 | 0.77319409E 03 | 0.55151260E C2 | 0.77319409E 03 |
| 2 | 0.16244644E 02 | 0.12450891E 02 | 0.77469467E 02 | -0.11252508E C2 | 0.11252508E C2 | -0.11252508E C2 | 0.11252508E C2 | 0.10125327E 03 |
| 3 | 0.75942291E 02 | 0.10505100E 04 | 0.13542793E 04 | 0.16607758E C4 | 0.53532300E C3 | 0.16607758E C4 | 0.53532300E C3 | 0.14654666E 04 |

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.166C7893E C4

| PARA | LOWER B | LOWER PHI | UPPER B | UPPER PHI |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 0.64742871E 03 | 0.16357190E 04 | 0.67740649E 03 | 0.16607788E C4 |
| 2 | 0.39177902E 02 | 0.16339360E 04 | 0.50864197E 02 | 0.16607758E C4 |
| 3 | 0.11768191E 04 | 0.16908701E 04 | 0.12283313E 04 | 0.16607839E C4 |

TABLA 6.6

N = 9 K = 3 P = 0 M = 1
 FF = 0.400E 01 T = 0.200E 01 E = 0.500E-04 YAU = 0.10CE-C2

(12) PARAMETERS 0.91009277E 03 0.19121265E 03 0.11104839E C4

| t' | OBS | t' cal.PRED | t'-t' cal. DIFF | X' |
|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.70699597E 01 | 0.29733276E 01 | 0.40935721E 01 | 0.46565598E CC | 0.46565598E CC |
| 0.14150000E 02 | 0.12644348E 02 | 0.15053515E 01 | 0.48605555E CC | 0.48605555E CC |
| 0.21219584E 02 | 0.20907111E 02 | 0.31927490E 00 | 0.50219555E CC | 0.50219555E CC |
| 0.28289993E 02 | 0.29009186E 02 | -0.7191250E 00 | 0.51485557E CC | 0.51485557E CC |
| 0.42435587E 02 | 0.45216995E 02 | -0.2777031E 01 | 0.53755558E CC | 0.53755558E CC |
| 0.63669598E 02 | 0.63033252E 02 | -0.51332538E 01 | 0.56589597E CC | 0.56589597E CC |
| 0.84889999E 02 | 0.8647773E 02 | -0.1577740E 01 | 0.58425558E CC | 0.58425558E CC |
| 0.12732999E 03 | 0.12266895E 03 | 0.46610413E 01 | 0.61675555E CC | 0.61675555E CC |

PHI 0.73254456E 02 S F 0.36114273E 01 LAMBDA 0.100E 02 ESTIMATED PARTIALS USED

PTP INVERSE

| | | | |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0.17288548E 03 | 0.13184204E 03 | -0.30922607E 03 |
| 2 | 0.13184206E 03 | 0.16262181E 03 | -0.55312256E 03 |
| 3 | -0.30922607E 03 | -0.55312256E 03 | 0.21768939E 04 |

PARAMETER CORRELATION MATRIX

| | | | |
|---|---------|---------|---------|
| 1 | 1.0000 | 0.7363 | -0.5041 |
| 2 | 0.7863 | 1.0000 | -0.9256 |
| 3 | -0.5041 | -0.9296 | 1.0000 |

| B | STD ERROR | CNE - PARAMETER | LCWER | SUPPORT PLANE | UPPER |
|---|----------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------|
| 1 | 0.47485184E 02 | LOWER 0.81512231E 03 | 0.10950630E 04 | LCWER 0.74555512E C3 | 0.10745862E 04 |
| 2 | 0.46054092E 02 | UPPER 0.9910442E 02 | 0.28332080E 03 | 0.31676590E C2 | 0.35074854E 03 |
| 3 | 0.16849928E 03 | LOWER 0.77349539E 03 | 0.14474824E 04 | 0.52678540E C3 | 0.16941824E 04 |

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.23476337E 03

| PARAMETER | LOWER B | LOWER PHI | UPPER B | UPPER PHI |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 0.90185400E 03 | 0.23506816E 03 | 0.91833423E 03 | 0.23476572E 03 |
| 2 | 0.18779066E 03 | 0.23368274E 03 | 0.19453287E 03 | 0.23476276E C3 |
| 3 | 0.10938562E 04 | 0.23361543E 03 | 0.11271008E 04 | 0.2347674CE C3 |

TABLA 6.7

N = 12 K = 3 P = 0 T = 0.200E 01 M = 1
 FF = 0.400E 01 E = 0.500E-04 TAU = C.10CE-02

(9) PARAMETERS 0.17747632E 04 0.56324097E 03 0.1309365CE C4

| t' | OBS | t'cal. PRED | t'-t'cal DIFF | X' |
|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.71499596E 01 | -0.55961761E 01 | 0.1446176E 02 | 0.41885595E CC | 0.41885595E CC |
| 0.14299599E 02 | 0.71591034E 01 | 0.71438758E 01 | 0.43750000E CC | 0.43750000E CC |
| 0.21449557E 02 | 0.22313660E 02 | -0.13635627E 01 | 0.45745558E CC | 0.45745558E CC |
| 0.23599991E 02 | 0.28965727E 02 | -0.36973572E 00 | 0.46465558E CC | 0.46465558E CC |
| 0.42599594E 02 | 0.49009033E 02 | -0.61070393E 01 | 0.46465558E CC | 0.46465558E CC |
| 0.64339595E 02 | 0.71833252E 02 | -0.74925556E 01 | 0.50749995E CC | 0.50749995E CC |
| 0.85779699E 02 | 0.88760846E 02 | -0.25863465E 01 | 0.52175998E CC | 0.52175998E CC |
| 0.12867999E 03 | 0.13131982E 03 | -0.26398315E 01 | 0.55255956E CC | 0.55255956E CC |
| 0.17156559E 03 | 0.17658120E 03 | -0.54112091E 01 | 0.58189994E CC | 0.58189994E CC |
| 0.21446699E 03 | 0.22457300E 03 | -0.10103012E 02 | 0.60755557E CC | 0.60755557E CC |
| 0.25735986E 03 | 0.23914355E 03 | 0.18215309E 02 | 0.61475958E CC | 0.61475958E CC |

ESTIMATED PARTIALS USED

| PHI | S E | LAMBDA |
|----------------|----------------|-----------|
| 0.78799805E 03 | 0.93571005E 01 | 0.100E 00 |

PTP INVERSE

| | | | |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0.19875281E 03 | 0.12852277E 03 | -0.24635450E 03 |
| 2 | 0.12851125E 03 | 0.95169052E 02 | -0.22045006E 03 |
| 3 | -0.24680614E 03 | -0.22042659E 03 | 0.6159229E 03 |

PARAMETER CORRELATION MATRIX

| | | | |
|---|---------|---------|---------|
| 1 | 1.0000 | 0.9345 | -C.7063 |
| 2 | 0.9344 | 1.0000 | -C.9115 |
| 3 | -0.7062 | -0.9114 | 1.0000 |

| B | STD ERROR | CNE - PARAMETER | | SUPPCRT PLANE | |
|---|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | LOWER | UPPER | LCWER | UPPER |
| 1 | 0.13191614E 03 | 0.15109309E 04 | 0.20335955E 04 | 0.13177525E C4 | 0.22317339E 04 |
| 2 | 0.91282837E 02 | 0.39067529E 03 | 0.74530664E 03 | 0.24702808E 03 | 0.87945366E 03 |
| 3 | 0.23197159E 03 | 0.84542188E 03 | 0.17733081E 04 | 0.50579199E 03 | 0.21125380E 04 |

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.18386616E C4

| PARA | LOWER B | LOWER PHI | UPPER B | UPPER PHI |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 0.17558538E 04 | 0.18508857E 04 | 0.17937065E 04 | 0.18286467E C4 |
| 2 | 0.55535930E 03 | 0.18153381E 04 | 0.57110815E 03 | 0.18286663E C4 |
| 3 | 0.12707732E 04 | 0.18147554E 04 | 0.13476027E 04 | 0.18286666E C4 |

rísticos del programa de regresión ϕ , ϕ_{crit} . y λ , que sirven como criterio para juzgar sobre la validez del modelo.

En la tabla 6.8 se resumen los valores de los parámetros B(1), B(2) y B(3) correspondientes a los experimentos citados.

TABLA 6.8

Epoxidación de aceite de cártamo refinado con hidroperóxido de isopropil-benceno a 80°C, variando la concentración de catalizador. $n = 0,744$

| Exp. | Concentración de catalizador mol/l. | B(1) | B(2) | B(3) |
|------|-------------------------------------|---------|--------|---------|
| DC-3 | $7,44 \cdot 10^{-4}$ | 662,55 | 44,98 | 1202,39 |
| DC-5 | $5,04 \cdot 10^{-4}$ | 910,09 | 191,21 | 1110,48 |
| DC-4 | $2,54 \cdot 10^{-4}$ | 1774,76 | 563,24 | 1309,36 |

En la figura 6.25, se representan los valores de B(1) en ordenadas frente a las correspondientes concentraciones iniciales de catalizador en abcisas, en papel doble logarítmico. De acuerdo con lo predicho en la ecuación [6.22], los puntos se alinean sobre una recta de pendiente negativa, aproximadamente igual a la unidad.

ii) Temperatura: 100°C, 90°C y 80°C. Concentración de aceite: 0,744 M. Concentración de catalizador: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M

Los datos experimentales de los experimentos DC-1, DC-2 y DC-3 se resumen en las tablas 5.56, 5.57 y 5.58. Las tablas 6.5, 6.9 y 6.10, elaboradas por el ordenador, nos dan los valores en las que el significado de las columnas y de las variables del

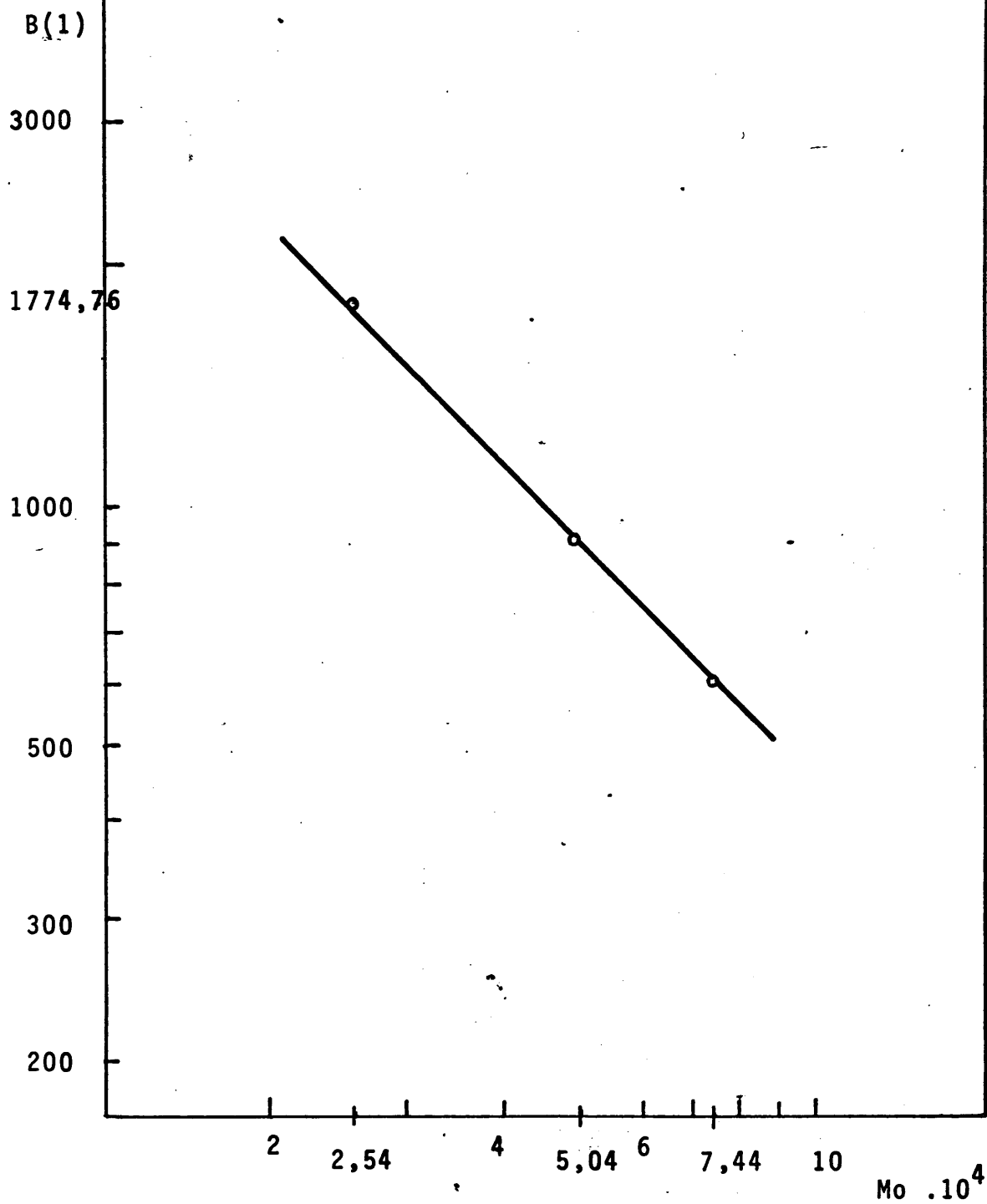


Figura 6.25

Epoxidación de aceite de cártamo refinado con hidroperóxido de isopropil-benceno, a 80°C, variando la concentración del catalizador(acetil-acetonato de molibdeno). $n = 0,744$

TABLA 6.9

N = 10 K = 3 P = 0 M = 1 TAU = C.10CE-C2
 FF = 0.400E 01 T = 0.200E 01 E = 0.503E-04

(27) PARAMETERS 0.39030737E 03 0.16219899E 03 -0.10246245E C3

| t' CRS | t' cal. | PRED | t'-t' cal. | DIFF | X' |
|----------------|----------------|----------------|-----------------|------|----------------|
| 0.0 | 0.0 | | | | 0.C |
| 0.76799594E 01 | 0.70330078E 01 | 0.70330078E 01 | 0.59699154E 00 | 0.0 | 0.75305959E CC |
| 0.15377000E 02 | 0.17150482E 02 | 0.17150482E 02 | -0.17804823E 01 | 0.0 | 0.78275995E CC |
| 0.23049588E 02 | 0.24159573E 02 | 0.24159573E 02 | -0.11099854E 01 | 0.0 | 0.80225958E CC |
| 0.30739590E 02 | 0.29924438E 02 | 0.29924438E 02 | 0.8155170E 00 | 0.0 | 0.81605954E CC |
| 0.46109585E 02 | 0.43912467E 02 | 0.43912467E 02 | 0.21963179E 01 | 0.0 | 0.84525956E CC |
| 0.69159588E 02 | 0.63296127E 02 | 0.63296127E 02 | 0.8635103E 00 | 0.0 | 0.88525998E CC |
| 0.9221986E 02 | 0.94767120E 02 | 0.94767120E 02 | -0.25471344E 01 | 0.0 | 0.91755958E CC |
| 0.13832995E 03 | 0.13726605E 03 | 0.13726605E 03 | 0.10639343E 01 | 0.0 | 0.95289999E CC |
| 0.18443999E 03 | 0.18463382E 03 | 0.18463382E 03 | -0.19333240E 00 | 0.0 | 0.97595959E CC |

PHI S E LAMBDA ESTIMATED PARTIALS USED
 0.18652054E 02 0.16323538E 01 0.100E 01

PTP INVERSE

| | | | |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0.41994797E 02 | 0.18781812E 02 | -0.23959482E 02 |
| 2 | 0.18981812E 02 | 0.88317890E 01 | -0.11459588E 02 |
| 3 | -0.23969498E 02 | -0.11459588E 02 | 0.15298250E 02 |

PARAMETER CORRELATION MATRIX

| | | | |
|---|---------|---------|---------|
| 1 | 1.0000 | 0.9856 | -0.9457 |
| 2 | 0.9856 | 1.0000 | -0.9859 |
| 3 | -0.9457 | -0.9859 | 1.0000 |

| H | STD | ONE - PARAMETER | UPPER | LOWER | SUFFERT FLANE |
|---|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|
| 1 | 0.10578205E 02 | 0.36915098E 03 | 0.41145362E 03 | 0.35266332E C3 | UPPER 0.42695117E 03 |
| 2 | 0.48510809E 01 | 0.1524503E 03 | 0.17199114E 03 | 0.14535436E C3 | UPPER 0.17900362E 03 |
| 3 | 0.63846216E 01 | -0.11523273E 03 | -0.89694229E 02 | -0.12458046E C3 | UPPER -0.80346512E 02 |

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.50626984E 02

| PARA | LOWER B | LOWER PHI | UPPER B | UPPER PHI |
|------|-----------------|----------------|-----------------|--------------------------|
| 1 | 0.38811768E 03 | 0.51012436E 02 | 0.39230244E 03 | UPPER PHI 0.50626984E 02 |
| 2 | 0.16163403E 03 | 0.50177383E 02 | 0.16273309E 03 | UPPER PHI 0.50626984E 02 |
| 3 | -0.10392766E 03 | 0.50222778E 02 | -0.10103354E 03 | UPPER PHI 0.50626984E 02 |

TABLA 6.10

N = 9 K = 3 T = 0.200E 01 M = 1 E = 0.500E-04 TAU = 0.100E-02
 FF = 0.400E 01 P = 0 P = 0

(13) PARAMETERS 0.52631445E C3 0.14840465E 03 0.26279053E 03

| t' OBS | t' cal. PRED | t' - t' cal. DIFF | X' |
|----------------|----------------|-------------------|----------------|
| 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.72199993E 01 | 0.74196777E 01 | -0.19967342E 00 | 0.62575554E CC |
| 0.1445300E 02 | 0.14128036E 02 | 0.32195331E 00 | 0.65025997E CC |
| 0.21669998E 02 | 0.21440506E 02 | 0.22949219E 00 | 0.66465557E CC |
| 0.28899994E 02 | 0.29519394E 02 | -0.61940002E 00 | 0.67515555E CC |
| 0.43349991E 02 | 0.44045883E 02 | -0.69589233E 00 | 0.70225995E CC |
| 0.6502999E 02 | 0.64336624E 02 | 0.69337463E 00 | 0.72565557E CC |
| 0.86699997E 02 | 0.85951565E 02 | 0.74803162E 00 | 0.7543000E CC |
| 0.13004999E 03 | 0.13056544E 03 | -0.51545715E 00 | 0.75479558E CC |

PHI S F LAMBDA ESTIMATEC PARTIALS LSEC
 0.23701353E 01 0.62850815E 00 0.100E 01

PTP INVERSE

| | | | |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0.13201888E 03 | 0.68850433E 02 | -0.10543173E 03 |
| 2 | 0.68852597E 02 | 0.40976080E 02 | -0.75033966E 02 |
| 3 | -0.10544264E 03 | -0.75037613E 02 | 0.17089548E 03 |

PARAMETER CORRELATION MATRIX

| | | | |
|---|---------|---------|---------|
| 1 | 1.0000 | 0.9407 | -0.7019 |
| 2 | 0.9407 | 1.0000 | -0.9011 |
| 3 | -0.7020 | -0.9011 | 1.0000 |

| B | STD ERROR | ONE - PARAMETER LCWER | UPPER | SUCCESS FLANE LCWER | UPPER |
|---|----------------|-----------------------|-----------------|---------------------|----------------|
| 1 | 0.72215252E 01 | 0.51187134E 03 | 0.54075732E 03 | 0.50129834E C2 | 0.55133032E 02 |
| 2 | 0.40035563E 01 | 0.14039752E 03 | 0.15641176E 03 | 0.12453552E C3 | 0.16227336E 03 |
| 3 | 0.82162581E 01 | 0.24635794E 03 | 0.27922290E 03. | 0.22422645E C3 | 0.29125244E 03 |

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.71104059E 01

| PARA | LOWER B | LOWER PHI | UPPER B | UPPER PHI |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 0.52521777E 03 | 0.71601334E 01 | 0.52741260E 03 | 0.71105276E C1 |
| 2 | 0.14801727E 03 | 0.70698948E 01 | 0.14879178E 03 | 0.71123543E C1 |
| 3 | 0.26123486E 03 | 0.70740185E 01 | 0.26434375E 03 | 0.71105452E 01 |

programa, ϕ , $\phi_{crit.}$ y λ , es el mismo que el comentado anteriormente.

En la tabla 6.11, se resumen los valores de los parámetros B(1), B(2) y B(3) correspondientes a la serie de experimentos citados.

TABLA 6.11

Epoxidación de aceite de cártamo refinado con hidroperóxido de isopropil-benceno, variando la temperatura. $n = 0,744$

| Exp. | T (°C) | B(1) | B(2) | B(3) |
|------|--------|--------|--------|---------|
| DC-1 | 100 | 390,30 | 162,19 | -102,46 |
| DC-2 | 90 | 526,31 | 148,40 | 262,79 |
| DC-3 | 80 | 662,55 | 44,98 | 1202,39 |

iii) Concentración de aceite: 0,744 M., 0,374 M. y 1,316 M.

Los datos experimentales correspondientes a los experimentos DC-3, DC-6 y DC-7 (tablas 5.58, 5.61 y 5.62), realizados a concentraciones de aceite 0,744 M., 0,374 M. y 1,316 M. respectivamente, a temperatura de 80°C y una concentración inicial de catalizador $7,44 \cdot 10^{-4}$ M., dieron lugar, una vez introducidos en el ordenador a los indicados en las tablas 6.5, 6.12 y 6.13.

En la tabla 6.14, se resumen los valores de los parámetros B(1), B(2) y B(3) correspondientes a los experimentos DC-3, DC-6 y DC-7.

TABLA 6.12

N = 9 K = 3 P = 0 M = 1 TAU = 0.10CE-02
 FF = 0.400E 01 T = 0.200E 01 E = 0.500E-04

(27) PARAMETERS 0.18835652E 04 0.21813163E 04 -0.21898662E 04

| | t' | ORF | t'cal. PRED | t'-t'cal DIFF | X' |
|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.15270C00E 02 | 0.19177979E 02 | -0.3917779UE 01 | 0.19177979E 02 | 0.76359999E CC | 0.76359999E CC |
| 0.30539993E 02 | 0.57192871E 02 | -0.26652873E 02 | 0.57192871E 02 | 0.85159999E CC | 0.85159999E CC |
| 0.45809998E 02 | 0.76110840E 02 | -0.30303842E 02 | 0.76110840E 02 | 0.89485956E CC | 0.89485956E CC |
| 0.61076587E 02 | 0.94335539E 02 | -0.33255951E 02 | 0.94335539E 02 | 0.53149996E 00 | 0.53149996E 00 |
| 0.91629990E 02 | 0.10201953E 03 | -0.17309542E 02 | 0.10201953E 03 | 0.96205957E CC | 0.96205957E CC |
| 0.13743699E 03 | 0.12770703E 03 | 0.97329559E 01 | 0.12770703E 03 | 0.10078993E C1 | 0.10078993E C1 |
| 0.18325999E 03 | 0.16473828E 03 | 0.18521713E 02 | 0.16473828E 03 | 0.10382997E 01 | 0.10382997E 01 |
| 0.27488989E 03 | 0.20953516E 03 | 0.65354736E 02 | 0.20953516E 03 | 0.106842991E C1 | 0.106842991E C1 |

ESTIMATED PARTIALS USED

| PHI | S E | LAMBDA |
|----------------|----------------|-----------|
| 0.77611641E 04 | 0.35965637E 02 | 0.100E J1 |

PTP INVERSE

| | | | |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0.19170822E 02 | 0.18054581E 02 | -0.17461792E 02 |
| 2 | 0.18053986E 02 | 0.18507538E 02 | -0.18481903E 02 |
| 3 | -0.17460583E 02 | -0.18481674E 02 | 0.18683792E 02 |

PARAMETER CORRELATION MATRIX

| | | | |
|---|---------|---------|---------|
| 1 | 1.0000 | 0.9585 | -0.9226 |
| 2 | 0.9585 | 1.0000 | -0.9939 |
| 3 | -0.9226 | -0.9939 | 1.0000 |

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

| B | STD ERROR | ONE - PARAMETER LOWER | UPPER | SUPPCRT PLANE LOWER | UPPER |
|---|----------------|-----------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| 1 | 0.15747371E 03 | 0.15686179E 04 | 0.21935125E 04 | 0.13380603E C4 | 0.24290701E 04 |
| 2 | 0.15472557E 03 | 0.18717654E 04 | 0.24305672E 04 | 0.16452312E C4 | 0.27172014E 04 |
| 3 | 0.15546057E 03 | -0.25038074E 04 | -0.18787651E 04 | -0.27284172E C4 | -0.16513552E 04 |

PHI CRITICAL = 0.23283492E 05

| PAKA | LOWER B | LOWER PHI | UPPER B | UPPER PHI |
|------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 1 | 0.18370520E 04 | 0.23356105E 05 | 0.19301548E 04 | 0.23284582E 05 |
| 2 | 0.21681158E 04 | 0.23259337E 05 | 0.21943149E 04 | 0.23282949E C5 |
| 3 | -0.22073389E 04 | 0.23043699E 05 | -0.21724597E 04 | 0.23284418E C5 |

TABLA 6.13

N = 10 K = 3 P = 0 M = 1
 FF = 0.400E 01 T = 0.200E 01 E = 0.500E-04 TAU = 0.100E-02

(12) PARAMETERS 0.44024805E 03 -0.92196152E 02 -0.12779232E 04

| t' OBS | t' cal. PRED | t'-t' cal. DIFF | X' |
|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.41499596E 01 | 0.32272549E 01 | 0.92270470E 00 | 0.38695936E 00 |
| 0.83099995E 01 | 0.66652832E 01 | 0.16447163E 01 | 0.35255595E 00 |
| 0.12459599E 02 | 0.14281250E 02 | -0.18212509E 01 | 0.40685599E 00 |
| 0.16609985E 02 | 0.17908691E 02 | -0.12937061E 01 | 0.41270000E 00 |
| 0.24919598E 02 | 0.25195557E 02 | -0.2755847E 00 | 0.42245994E 00 |
| 0.37369595E 02 | 0.37864014E 02 | -0.49401355E 00 | 0.44005595E 00 |
| 0.43829987E 02 | 0.48705811E 02 | -0.11241760E 01 | 0.45255594E 00 |
| 0.74750000E 02 | 0.74153536E 02 | 0.59105445E 00 | 0.47745996E 00 |
| 0.99669998E 02 | 0.10006860E 02 | -0.39360535E 00 | 0.45825556E 00 |

ESTIMATED PARTIALS USED

| PHI | S E | LAMBDA |
|-----------------|----------------|-----------|
| 0.110652065E 02 | 0.12335815E 01 | 0.103E 00 |

PTP INVERSF

| | | | |
|---|-----------------|----------------|-----------------|
| 1 | 0.10540881E 03 | 0.29414886E 02 | -0.16354446E 02 |
| 2 | 0.29414886E 02 | 0.12035447E 02 | 0.14130097E 02 |
| 3 | -0.16354446E 02 | 0.14130095E 02 | 0.95237930E 02 |

PARAMETER CORRELATION MATRIX

| | | | |
|---|---------|--------|---------|
| 1 | 1.0000 | 0.8258 | -0.1632 |
| 2 | 0.8258 | 1.0000 | 0.4174 |
| 3 | -0.1632 | 0.4174 | 1.0000 |

| B | STD | ERRCR | ONE - PARAMETER | | SUFFCRIT PLANE | | |
|---|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | | LOWER | UPPER | LOWER | UPPER | |
| 1 | 0.12665032E 02 | 0.4191797E 03 | 0.4657738E 03 | 0.39637500E 03 | 0.48412095E 03 | 0.39637500E 03 | 0.48412095E 03 |
| 2 | 0.42795582E 01 | -0.10075526E 03 | -0.83637024E 02 | -0.10702057E 03 | -0.77371323E 02 | -0.10702057E 03 | -0.77371323E 02 |
| 3 | 0.12038512E 02 | -0.13020002E 04 | -0.12533462E 04 | -0.12533462E 04 | -0.13196257E 04 | -0.12533462E 04 | -0.13196257E 04 |

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.28912735E 02

| PARA | LOWER B | LOWER PHI | UPPER B | UPPER PHI |
|------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 1 | 0.43696387E 03 | 0.29026993E 02 | 0.44353906E 03 | 0.28513330E 02 |
| 2 | -0.93192795E 02 | 0.23774334E 02 | -0.91201324E 02 | 0.28512445E 02 |
| 3 | -0.12829377E 04 | 0.29009018E 02 | -0.12728938E 04 | 0.28514673E 02 |

Epoxidación de aceite de cártamo refinado con hidroperóxido de isopropil-benceno a 80°C, variando la concentración inicial de aceite.

| Exp. | Concentración de aceite (mol/l.) | B(1) | B(2) | B(3) |
|------|----------------------------------|---------|---------|----------|
| DC-6 | 0,374 | 1883,56 | 2181,20 | -2189,80 |
| DC-3 | 0,744 | 662,55 | 44,98 | 1202,39 |
| DC-7 | 1,316 | 440,24 | -92,18 | -1277,92 |

b) *Aceite de linaza*

i) Catalizador: acetil-acetonato de molibdeno. Concentraciones: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M., $5,04 \cdot 10^{-4}$ M. y $2,54 \cdot 10^{-4}$ M.

Los datos experimentales correspondientes a los experimentos DL-3, DL-4 y DL-5 (tablas 5.65, 5.66 y 5.67), realizados con las concentraciones de catalizador indicadas, temperatura de 80°C y una concentración inicial de aceite igual a 0,748 M., dieron lugar a las tablas 6.15, 6.16 y 6.17, producidas por el ordenador, que nos dan los valores de las variables de la ecuación [6.21] y de los parámetros del programa de cálculo, cuyo significado ya se indicó anteriormente.

En la tabla 6.18, se resumen los valores de los parámetros B(1), B(2) y B(3) que corresponden a los experimentos ya citados anteriormente.

| t' GRS | t' cal PRED | t' cal PRED | X' |
|---------------|----------------|-----------------|----------------|
| 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.7359997E 01 | 0.69244330E 01 | 0.4255667E 00 | 0.2194997E CC |
| 0.1471999E 02 | 0.14273773E 02 | 0.44622512E 00 | 0.34309995E 00 |
| 0.2208999E 02 | 0.21014651E 02 | 0.27534495E 00 | 0.26369997E CC |
| 0.2944999E 02 | 0.30549774E 02 | -0.10907772E 01 | 0.38439995E CC |
| 0.4417999E 02 | 0.44342285E 02 | -0.16223248E 00 | 0.4122999E CC |
| 0.6626999E 02 | 0.66591309E 02 | -0.32131958E 00 | 0.4451997E 00 |

PHI S E LAMBDA ESTIMATED PARTIALS USED
 0.17951336E 01 0.66991299E 00 0.100E-01

PTP INVERSE
 1 0.45345459E 03 0.16857849E 02 0.11265211E 04
 2 0.16957849E 02 0.12880125E 01 0.3928894E 02
 3 0.11266209E 04 0.39928894E 02 0.28131811E 04

PARAMETER CORRELATION MATRIX
 1 1.0000 0.6975 0.9975
 2 0.6975 1.0700 0.6633
 3 0.9975 0.6633 1.0000

| B | STD ERROR | ONE - PARAMETER | UPPER | SUPPORT PLANE | UPPER |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|----------------------|
| 1 | 0.142265448E 02 | 0.61802002E 03 | 0.67503179E 03 | LOWER 0.59713403E 03 | UPPER 0.69596777E 03 |
| 2 | 0.76028877E 00 | -0.31653564E 01 | -0.12473150E 00 | LOWER -0.42789965E C1 | UPPER 0.98843861E 00 |
| 3 | 0.35531158E 02 | 0.18479453E 04 | 0.19903701E 04 | LOWER 0.17959241E C4 | UPPER 0.20420913E 04 |

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.71805344E 01

| PARA | LOWER S | LOWER PHI | UPPER B | UPPER PHI |
|------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 1 | 0.64393506E 03 | 0.90407038E 01 | 0.649333350E 03 | 0.71807442E C1 |
| 2 | -0.30368137E 01 | 0.89495720E 01 | -0.62197399E 00 | 0.71806746E C1 |
| 3 | 0.19129216E 04 | 0.52555923E 01 | 0.19245970E 04 | 0.71816406E C1 |

TABLA 6.16

N = 12 K = 3 P = 0 M = 1 E = 0.500E-04 TAU = 0.100E-02
 FF = 0.400E 01 T = 0.200E 01

(9) PARAMETERS 0.17278147E C4 0.75355103E 03 0.97801245E 03

| | t' OBS | t'cal | PRED | t'-t'cal | DIFF | X' |
|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.76199999E 01 | 0.47388611E 01 | 0.28311388E 01 | 0.28311388E 01 | 0.18935914E 01 | 0.20119999E 00 | 0.20119999E 00 |
| 0.13240000E 02 | 0.13340408E 02 | 0.18935914E 01 | 0.18935914E 01 | 0.20073242E 01 | 0.23165994E 00 | 0.23165994E 00 |
| 0.22859985E 02 | 0.20852661E 02 | 0.20073242E 01 | 0.20073242E 01 | 0.74777222E 00 | 0.25399996E 00 | 0.25399996E 00 |
| 0.30479596E 02 | 0.29732224E 02 | 0.74777222E 00 | 0.74777222E 00 | 0.53175880E-01 | 0.27440000E 00 | 0.27440000E 00 |
| 0.45729996E 02 | 0.45676819E 02 | 0.53175880E-01 | 0.53175880E-01 | 0.46563293E 00 | 0.30635994E 00 | 0.30635994E 00 |
| 0.68599996E 02 | 0.68124313E 02 | 0.46563293E 00 | 0.46563293E 00 | -0.69307037E 01 | 0.34285598E 00 | 0.34285598E 00 |
| 0.91459991E 02 | 0.93290695E 02 | -0.69307037E 01 | -0.69307037E 01 | -0.27135560E 01 | 0.36259995E 00 | 0.36259995E 00 |
| 0.13718999E 03 | 0.13990054E 03 | -0.27135560E 01 | -0.27135560E 01 | -0.65113779E 00 | 0.42675995E 00 | 0.42675995E 00 |
| 0.18292000E 03 | 0.18357111E 03 | -0.65113779E 00 | -0.65113779E 00 | 0.41573674E 01 | 0.46489996E 00 | 0.46489996E 00 |
| 0.22865999E 03 | 0.22450212E 03 | 0.41573674E 01 | 0.41573674E 01 | 0.28071594E 00 | 0.45535995E 00 | 0.45535995E 00 |
| 0.24739000E 03 | 0.24710928E 03 | 0.28071594E 00 | 0.28071594E 00 | | 0.51055997E 00 | 0.51055997E 00 |

ESTIMATED PARTIALS USED

| PHI | S | E | LAMBDA |
|----------------|----------------|-----------|--------|
| 0.89513794E 02 | 0.31360588E 01 | 0.100E 01 | |

PTP INVERSE

| | | | |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0.60555420E 03 | 0.47399292E 03 | -0.10199375E 04 |
| 2 | 0.47401050E 03 | 0.40162915E 03 | -0.9599976E 03 |
| 3 | -0.10200305E 04 | -0.96004272E 03 | 0.25757727E 04 |

PARAMETER CORRELATION MATRIX

| | | | |
|---|---------|---------|---------|
| 1 | 1.0000 | 0.9611 | -0.8167 |
| 2 | 0.9612 | 1.0000 | -0.9439 |
| 3 | -0.8167 | -0.9439 | 1.0000 |

| B | STD ERROR | ONE - PARAMETER | UPPER | LOWER | SUPPORT PLANE | UPPER |
|---|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 0.77172180E 02 | 0.157302E 04 | 0.18821589E 04 | 0.14604824E C4 | 0.19951470E 04 | 0.19951470E 04 |
| 2 | 0.62848740E 02 | 0.62785352E 03 | 0.87924829E 03 | 0.52583643E 03 | 0.97126538E 03 | 0.97126538E 03 |
| 3 | 0.15916148E 03 | 0.65968970E 03 | 0.12963352E 04 | 0.42666089E 03 | 0.15293649E 04 | 0.15293649E 04 |

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.20653215E 03

| PARA | LOWER B | LOWER PHI | UPPER B | UPPER PHI |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 0.17189490E 04 | 0.20539005E 03 | 0.17365711E 04 | 0.20652655E C3 |
| 2 | 0.74950562E 03 | 0.20706639E 03 | 0.75759692E 03 | 0.20651244E C3 |
| 3 | 0.95598462E 03 | 0.20724252E 03 | 0.10007605E 04 | 0.20653378E C3 |

TABLA 6.17

N = 11 K = 3 P = 0 M = 1
 FF = 0.400E 01 T = 0.200E 01 E = 0.500E-04 TAU = 0.100E-02

(6) PARAMETERS 0.85531152E C3 0.40281281E 02 0.24318158E 04 X'

| t' | Obs | Cal. PRED | t' - Cal. PRED | t' - t' - DIFF | O.C |
|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.27129996E CC |
| 0.75299997E 01 | 0.70159088E 01 | 0.70159088E 01 | -0.38590903E 00 | 0.38590903E 00 | 0.29389995E CC |
| 0.15070000E 02 | 0.15204910E 02 | 0.15204910E 02 | -0.1341058E 00 | 0.1341058E 00 | 0.31189556E CC |
| 0.22609995E 02 | 0.22011581E 02 | 0.22011581E 02 | 0.59340393E 00 | 0.59340393E 00 | 0.32699996E CC |
| 0.30139999E 02 | 0.28455368E 02 | 0.28455368E 02 | 0.16345313E 01 | 0.16345313E 01 | 0.35865998E CC |
| 0.45209991E 02 | 0.44343750E 02 | 0.44343750E 02 | 0.86524145E 00 | 0.86524145E 00 | 0.35639997E CC |
| 0.67819992E 02 | 0.67879395E 02 | 0.67879395E 02 | -0.59402466E-01 | 0.59402466E-01 | 0.42549998E CC |
| 0.90429993E 02 | 0.93306641E 02 | 0.93306641E 02 | -0.28765479E 01 | 0.28765479E 01 | 0.47465557E CC |
| 0.13564000E 03 | 0.13650293E 03 | 0.13650293E 03 | -0.86293030E 00 | 0.86293030E 00 | 0.51239997E CC |
| 0.18099999E 03 | 0.18143994E 03 | 0.18143994E 03 | -0.57995505E 00 | 0.57995505E 00 | 0.54249996E CC |
| 0.22609999E 03 | 0.22427295E 03 | 0.22427295E 03 | 0.18270416E 01 | 0.18270416E 01 | |

ESTIMATEC PARTIALS USED

LAMBDA 0.100E 00

S E 0.14496231E 01

PTP INVERSE

| | | | |
|---|----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0.42541306E 02 | 0.23475552E 01 | 0.89793945E 02 |
| 2 | 0.23475962E 01 | 0.51829681E 01 | -0.20007935E 02 |
| 3 | 0.89793991E 02 | -0.20007950E 02 | 0.31644019E 03 |

PARAMETER CORRELATION MATRIX

| | | | |
|---|--------|---------|---------|
| 1 | 1.0000 | 0.1581 | 0.7739 |
| 2 | 0.1581 | 1.0000 | -0.4940 |
| 3 | 0.7739 | -0.4940 | 1.0000 |

CNE - PARAMETER

| B | LOWER | UPPER |
|---|----------------|----------------|
| 1 | 0.94549770E 01 | 0.87422144E 03 |
| 2 | 0.33002310E 01 | 0.46831729E 02 |
| 3 | 0.25787003E 02 | 0.24333938E 04 |

SUPPORT PLANE

| LOWER | UPPER |
|----------------|----------------|
| 0.82255835E C2 | 0.88306445E 03 |
| 0.26848938E 02 | 0.51713609E 02 |
| 0.23424510E C4 | 0.25211484E 04 |

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.42028152E C2

PARA

| LOWER B | LOWER PHI | UPPER S | UPPER PHI |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 0.85136499E 03 | 0.42550995E 02 | 0.85930518E 03 | 0.42025724E 02 |
| 0.38502884E 02 | 0.41714874E 02 | 0.4203534E 02 | 0.42025526E C2 |
| 0.24223252E 04 | 0.41665070E 02 | 0.24412473E 04 | 0.42030609E C2 |

TABLA 6.18

Epoxidación de aceite de linaza con hidroperóxido de isopropil-benceno a 80°C, variando la concentración de catalizador.

$n = 0,748$

| Exp. | Concentración de catalizador mol/l. | B(1) | B(2) | B(3) |
|------|-------------------------------------|---------|--------|---------|
| DL-3 | $7,44 \cdot 10^{-4}$ | 646,55 | -1,64 | 1919,00 |
| DL-5 | $5,04 \cdot 10^{-4}$ | 855,31 | 40,28 | 2431,81 |
| DL-4 | $2,54 \cdot 10^{-4}$ | 1727,81 | 753,55 | 978,01 |

En la figura 6.26, se representan los valores de B(1), en ordenadas frente a las correspondientes concentraciones iniciales de catalizador en abscisas, en papel doble logarítmico. De acuerdo con lo predicho en la ecuación [6.22], los puntos se alinean sobre una recta de pendiente negativa, aproximadamente igual a la unidad.

ii) Temperatura: 100°C, 90°C y 80°C.

Los datos experimentales correspondientes a los experimentos DL-1, DL-2 y DL-3, realizados a 100°C, 90°C y 80°C de temperatura, respectivamente, y con concentración inicial de catalizador $7,44 \cdot 10^{-4}$ M. y una concentración inicial de aceite 0,748 M., se encuentran resumidos en las tablas 5.63, 5.64 y 5.65 respectivamente. Una vez introducidos en el ordenador, por medio del programa de cálculo, dieron lugar a los indicados en las tablas 6.15, 6.19 y 6.20.

En la tabla 6.21, se resumen los valores de los parámetros B(1), B(2) y B(3) correspondientes a esta serie de experimentos.

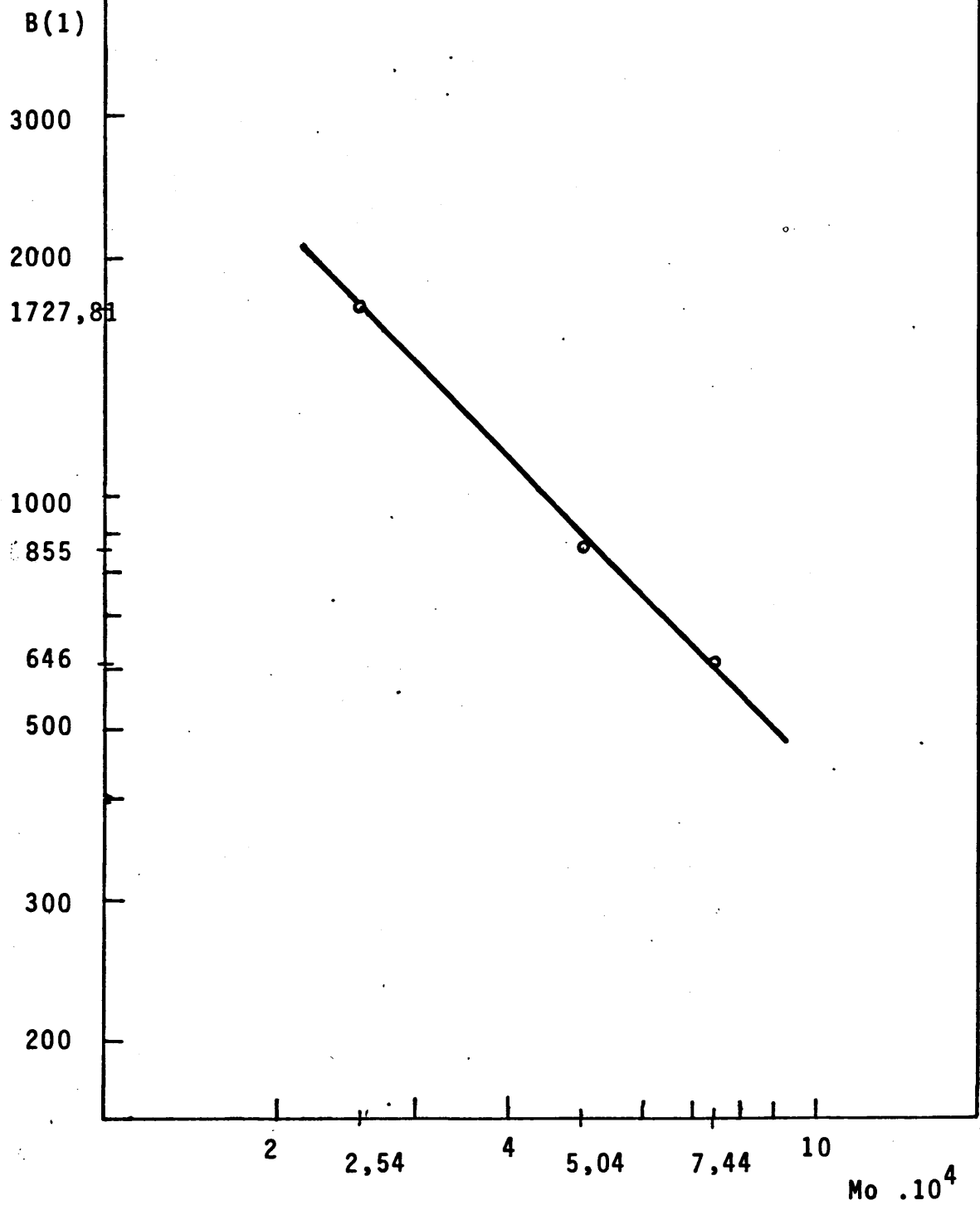


Figura 6.26

Epoxidación de aceite de linaza con hidroperóxido de isopropil-benceno, a 80°C, variando la concentración del catalizador(acetil-acetato de molibdeno). $n = 0,748$

TABLA 6.19

GAMMA EPSILON TEST

N = 9 K = 3 T = 0 P = 0.200E 01 M = 1 TAU = 0.10CE-02
 FF = 0.400E 01 E = 0.502E-04

(7) PARAMETERS 0.17459029E 03 -0.15626784E 03 0.13252062E 04

| t' OBS | t' cal PRED | t'-t' cal. DIFF | X' |
|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.71499596E 01 | 0.68153334E 01 | 0.3334622E 00 | 0.42889994E CC |
| 0.14299999E 02 | 0.1464294E 02 | -0.16429520E 00 | 0.45745998E CC |
| 0.21449997E 02 | 0.21276199E 02 | 0.17379761E 00 | 0.47689996E CC |
| 0.23589996E 02 | 0.29178467E 02 | -0.58347346E 00 | 0.50039995E CC |
| 0.42889999E 02 | 0.41555908E 02 | 0.1334912E 01 | 0.52899998E CC |
| 0.64339996E 02 | 0.64967676E 02 | -0.52767944E 00 | 0.57189995E CC |
| 0.85789993E 02 | 0.87473077E 02 | -0.1633837E 01 | 0.64759995E CC |
| 0.12867999E 03 | 0.12765332E 03 | 0.10265724E 01 | 0.65050000E CC |

PHI S E LAMBDA ESTIMATED PARTIALS USED
 0.64632463E 01 0.10378857E 01 0.100E 01

PTP INVERSE
 1 0.52426489E 03 0.33415625E 03 -0.55271826E 03
 2 0.33415649E 03 0.22271616E 03 -0.39827490E 03
 3 -0.55271826E 03 -0.39827466E 03 0.80175366E 03

PARAMETER CORRELATION MATRIX
 1 1.0000 0.9779 -0.8525
 2 0.9779 1.0000 -0.9425
 3 -0.8525 -0.9425 1.0000

| B | STD ERROR | CNE - PARAMETER | LOWER | UPPER | SUPPCRI PLANE | LOWER | UPPER |
|---|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0.23764282E 02 | 0.12706172E 03 | 0.12706172E 03 | 0.22211885E 03 | 0.52268402E C2 | 0.25691211E 03 | 0.25691211E 03 |
| 2 | 0.15489071E 02 | -0.18724597E 03 | -0.18724597E 03 | -0.1252370E 03 | -0.20922355E 03 | -0.10261212E 03 | -0.10261212E 03 |
| 3 | 0.29388000E 02 | 0.12664302E 04 | 0.12664302E 04 | 0.13839822E 04 | 0.12234031E C4 | 0.14270093E 04 | 0.14270093E 04 |

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.19389725E 02

| PARAM | LOWER B | LOWER PHI | UPPER B | UPPER PHI |
|-------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 1 | 0.17217574E 03 | 0.20123550E 02 | 0.17701675E 03 | 0.19387527E C2 |
| 2 | -0.15723860E 03 | 0.13617905E 02 | -0.15530110E 03 | 0.15288428E C2 |
| 3 | 0.13204487E 04 | 0.13751801E 02 | 0.13299236E 04 | 0.15390533E C2 |

GAMMA EPSILON TEST

TABLA 6.20

N = 7 K = 3 T = 0.200E 01 M = 1 E = 0.500E-04 TAU = 0.100E-C2
 FF = 0.400E 01

(9) PARAMETERS 0.60325439E 03 0.15970851E 03 0.69462752E 03

| t' | ORS | t'caI.PRED | t'-t'caI.DIFF | X' |
|----------------|-----|----------------|-----------------|----------------|
| 0.0 | | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.70699597E 01 | | 0.75734558E 01 | -0.50345312E 00 | 0.41C2C000E CC |
| 0.14139599E 02 | | 0.14551041E 02 | -0.41104126E 00 | 0.42415999E CC |
| 0.21209991E 02 | | 0.20679516E 02 | 0.53007507E 00 | 0.45259994E CC |
| 0.28279599E 02 | | 0.28655350E 02 | -0.37325095E 00 | 0.47375994E CC |
| 0.42429993E 02 | | 0.40979782E 02 | 0.14502106E 01 | 0.502C5999E CC |
| 0.63639999E 02 | | 0.64396633E 02 | -0.75368335E 00 | 0.54589599E CC |

PHI 0.35199699E 01 S E 0.93807912E 00 LAMBDA 0.100E 01 ESTIMATEC PARTIALS LUSED

PTP INVERSE
 1 0.20934187E 04 0.20336514E 04 -0.60098594E 04
 2 0.20335796E 04 0.20830706E 04 -0.64045719E 04
 3 -0.60094844E 04 -0.64045117E 04 0.20241234E 05

PARAMETER CORRELATION MATRIX
 1 1.0000 0.9739 -0.9232
 2 0.9738 1.0000 -0.9363
 3 -0.9232 -0.9363 1.0000

| H | STD ERRCR | CNE - PARAMETER | | SUPFCRT PLANE | |
|---|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| | | LOWER | UPPER | LOWER | UPPER |
| 1 | 0.42920761E 02 | 0.51741284E 03 | 0.68909570E 03 | 0.45457251E 03 | 0.75193628E 03 |
| 2 | 0.42814560E 02 | 0.74079391E 02 | 0.24533763E 03 | 0.11394531E 02 | 0.30802246E 03 |
| 3 | 0.13346210E 03 | 0.42770386E 03 | 0.96155200E 03 | 0.232230176E 03 | 0.11569541E 04 |

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.14079880E 02

| PARA | LOWER B | LOWER PHI | UPPER B | UPPER PHI |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 0.60043872E 03 | 0.14157283E 02 | 0.60007129E 03 | 0.14C80047E C2 |
| 2 | 0.15880331E 03 | 0.14019883E 02 | 0.16093355E 03 | 0.14C79973E 02 |
| 3 | 0.68821606E 03 | 0.14027749E 02 | 0.70103833E 03 | 0.14C75465E C2 |

TABLA 6.21

Epoxidación de aceite de linaza con hidroperóxido de isopropil-
-benceno, variando la temperatura. $n = 0,748$

| Exp. | T (°C) | B(1) | B(2) | B(3) |
|------|--------|--------|---------|---------|
| DL-1 | 100 | 174,59 | -156,26 | 1325,20 |
| DL-2 | 90 | 603,25 | 159,70 | 694,62 |
| DL-3 | 80 | 646,55 | -1,64 | 1919,00 |

iii) Concentración de aceite: 0,381 M., 0,748 M. y 1,336 M.

Los datos experimentales correspondientes a los experimentos DL-3, DL-6 y DL-7, realizados a concentraciones iniciales de aceite 0,748 M., 0,381 M. y 1,336 M. respectivamente, a 80°C de temperatura y una concentración inicial de catalizador igual a $7,44 \cdot 10^{-4}$ M., resumidos en las tablas 5.65, 5.68 y 5.69, dieron lugar una vez introducidos en el ordenador a los indicados en las tablas 6.15, 6.22 y 6.23.

En la tabla 6.24, se resumen los valores de los parámetros B(1), B(2) y B(3) correspondientes a los experimentos DL-3, DL-6 y DL-7.

TABLA 6.22

N = 12 K = 3 T = 0 P = 0.200E 01 M = 1 E = 0.500E-04 TAU = 0.100E-C2
 FF = 0.400E 01

(14) PARAMETERS 0.18186641E 04 0.22618176E 04 -0.2273137CE 04

| t' ORS | t'cal.PRED | t'-t'cal.DIFF | X' |
|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.20489990E 02 | 0.18605225E 02 | 0.18847656E 01 | 0.40579999E 00 |
| 0.40979996E 02 | 0.44910389E 02 | -0.3930329E 01 | 0.51229955E CC |
| 0.61469586E 02 | 0.65493408E 02 | -0.40234222E 01 | 0.57369995E CC |
| 0.81959991E 02 | 0.81357178E 02 | 0.60281372E 00 | 0.61465996E CC |
| 0.12295000E 03 | 0.12251440E 03 | 0.4359265E 00 | 0.70489997E CC |
| 0.19442000E 03 | 0.18003633E 03 | 0.43816631E 01 | 0.80729997E CC |
| 0.24589999E 03 | 0.24255641E 03 | 0.3335376E 01 | 0.50155994E CC |
| 0.36884585E 03 | 0.36709375E 03 | 0.17561035E 01 | 0.10450993E C1 |
| 0.49179980E 03 | 0.49822754E 03 | -0.64277344E 01 | 0.11474991E 01 |
| 0.61475000E 03 | 0.64391553E 03 | -0.2916527E 02 | 0.12500000E C1 |
| 0.73769995E 03 | 0.70838330E 03 | 0.29315650E 02 | 0.12509994E C1 |

PHI S E LAMBDA ESTIMATEC PARTIALS USED
 0.18205503E 04 0.14222635E 02 0.100E 00

PTP INVERSE

| | | | |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0.20085327E 02 | 0.19803189E 02 | -0.19359238E 02 |
| 2 | 0.19809189E 02 | 0.19960495E 02 | -0.19761917E 02 |
| 3 | -0.19359238E 02 | -0.19761917E 02 | 0.19775284E 02 |

PARAMETER CORRELATION MATRIX

| | | | |
|---|---------|---------|---------|
| 1 | 1.0000 | 0.9893 | -0.9714 |
| 2 | 0.9893 | 1.0000 | -0.9947 |
| 3 | -0.9714 | -0.9947 | 1.0000 |

| B | STD ERROR | ONE - PARAMETER | | SUPFCRT PLANE | |
|---|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | LOWER | UPPER | LOWER | UPPER |
| 1 | 0.63741089E 02 | 0.16911819E 04 | 0.19461462E 04 | 0.15578584E C4 | 0.20394693E 04 |
| 2 | 0.63542709E 02 | 0.21347322E 04 | 0.23899028E 04 | 0.20416992E 04 | 0.24819360E 04 |
| 3 | 0.63247223E 02 | -0.23996313E 04 | -0.21466423E 04 | -0.24522317E C4 | -0.20540420E 04 |

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.42479492E 04

| PARA | LOWER B | LOWER PHI | UPPER B | UPPER PHI |
|------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 1 | 0.18019858E 04 | 0.42569961E 04 | 0.18353875E 04 | 0.42478555E C4 |
| 2 | 0.22544753E 04 | 0.42391953E 04 | 0.22691562E 04 | 0.42483047E C4 |
| 3 | -0.22852061E 04 | 0.42382344E 04 | -0.22610771E 04 | 0.42475063E C4 |

TABLA 6.23

N = 7 K = 3 T = 0.200E 01 M = 1 E = 0.500E-04 TAU = 0.100E-02
 FF = 0.400E 01

(6) PARAMETERS 0.61610742E 03 -0.13616612E 03 -0.22490317E 04

| t' OBS | t' cal. PRED | t' - t' cal. DIFF | X' |
|----------------|----------------|-------------------|----------------|
| 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.4040000E 01 | 0.30035553E 01 | 0.10364447E 01 | 0.20609559E CC |
| 0.80799999E 01 | 0.79146423E 01 | 0.16535759E 00 | 0.22229599E CC |
| 0.12120000E 02 | 0.12210052E 02 | -0.90352605E-01 | 0.22439557E CC |
| 0.16169598E 02 | 0.17079268E 02 | -0.90792737E 00 | 0.24649556E CC |
| 0.24250000E 02 | 0.24566895E 02 | -0.31689453E 00 | 0.26269556E CC |
| 0.36379990E 02 | 0.36072998E 02 | 0.30699158E 00 | 0.28269599E CC |

PHI 0.21323013E 01 S E 0.73012006E 00 LAMBDA 0.100E 01
 ESTIMATED PARTIALS USED

PTP INVERSE

| | | | |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0.4685991E 04 | 0.56889502E 03 | -0.43625078E 04 |
| 2 | 0.96889453E 03 | 0.29412695E 03 | -0.37328198E 03 |
| 3 | -0.43625078E 04 | -0.37328271E 03 | 0.70540742E 04 |

PARAMETER CORRELATION MATRIX

| | | | |
|---|---------|---------|---------|
| 1 | 1.0000 | 0.8253 | -0.7588 |
| 2 | 0.8253 | 1.0000 | -0.2591 |
| 3 | -0.7588 | -0.2591 | 1.0000 |

| B | STD ERROR | LOWER | UPPER | ONE - PARAMETER | UPPER | SUPPCRT PLANE | UPPER |
|---|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0.49979874E 02 | 0.51614746E 03 | 0.71635714E 03 | 0.71635714E 03 | 0.44297192E C3 | 0.78924268E 03 | 0.78924268E 03 |
| 2 | 0.12521654E 02 | -0.16120943E 03 | -0.11112282E 03 | -0.11112282E 03 | -0.17954240E C3 | -0.92789841E 02 | -0.92789841E 02 |
| 3 | 0.61321716E 02 | -0.23716750E 04 | -0.21263882E 04 | -0.21263882E 04 | -0.24614563E 04 | -0.20366069E 04 | -0.20366069E 04 |

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.85292053E 01

| PARA | LOWER B | LOWER PHI | UPPER B | UPPER PHI |
|------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 1 | 0.61189282E 03 | 0.86012959E 01 | 0.62031543E 03 | 0.85292053E C1 |
| 2 | -0.13769382E 03 | 0.85748749E 01 | -0.13463721E 03 | 0.85291109E C1 |
| 3 | -0.22579514E 04 | 0.85563850E 01 | -0.22401062E 04 | 0.85290995E C1 |

Epoxidación de aceite de linaza con hidroperóxido de isopropil-benceno a 80°C, variando la concentración inicial de aceite.

| Exp. | Concentración de aceite (mol/l.) | B(1) | B(2) | B(3) |
|------|----------------------------------|---------|---------|----------|
| DL-6 | 0,381 | 1818,66 | 2261,84 | -2273,13 |
| DL-3 | 0,748 | 646,55 | -1,64 | 1919,00 |
| DL-7 | 1,336 | 616,10 | -136,16 | -2249,03 |

6.7.4. Consideraciones finales

Según lo expuesto en apartados anteriores, la epoxidación de aceites vegetales no comestibles con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizador de acetyl-acetonato de molibdeno, puede interpretarse mediante un mecanismo de reacción que consta de cuatro etapas. La ecuación cinética obtenida a partir de este mecanismo es capaz de reproducir los datos experimentales con un error inferior al 10%, comparable con el obtenido al aplicar el método de "Box-Wilson" en el caso de la epoxidación con oxígeno molecular.

En las figuras 6.27 y 6.28, correspondientes respectivamente al aceite de cártamo y al aceite de linaza, se han representado en ordenadas los valores de la variable t' y en abcisas los valores de la variable $t'_{(calc.)}$.

Podemos observar que la máxima desviación en la que se encuentran incluidos todos los puntos, corresponde a un 10% de error en el ajuste.

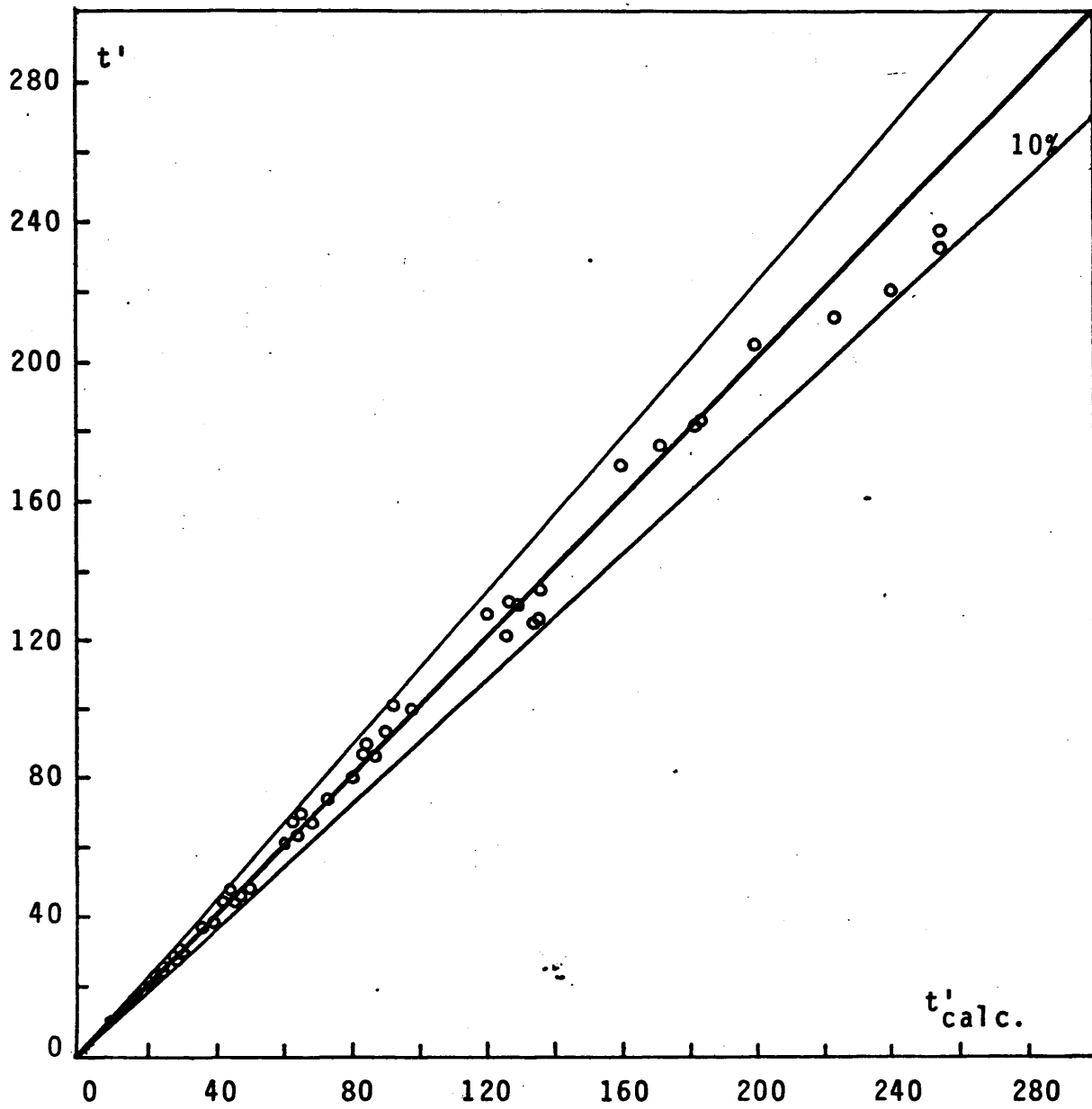


Figura 6.27

Ajuste de los datos experimentales. Aceite de cártamo refinado

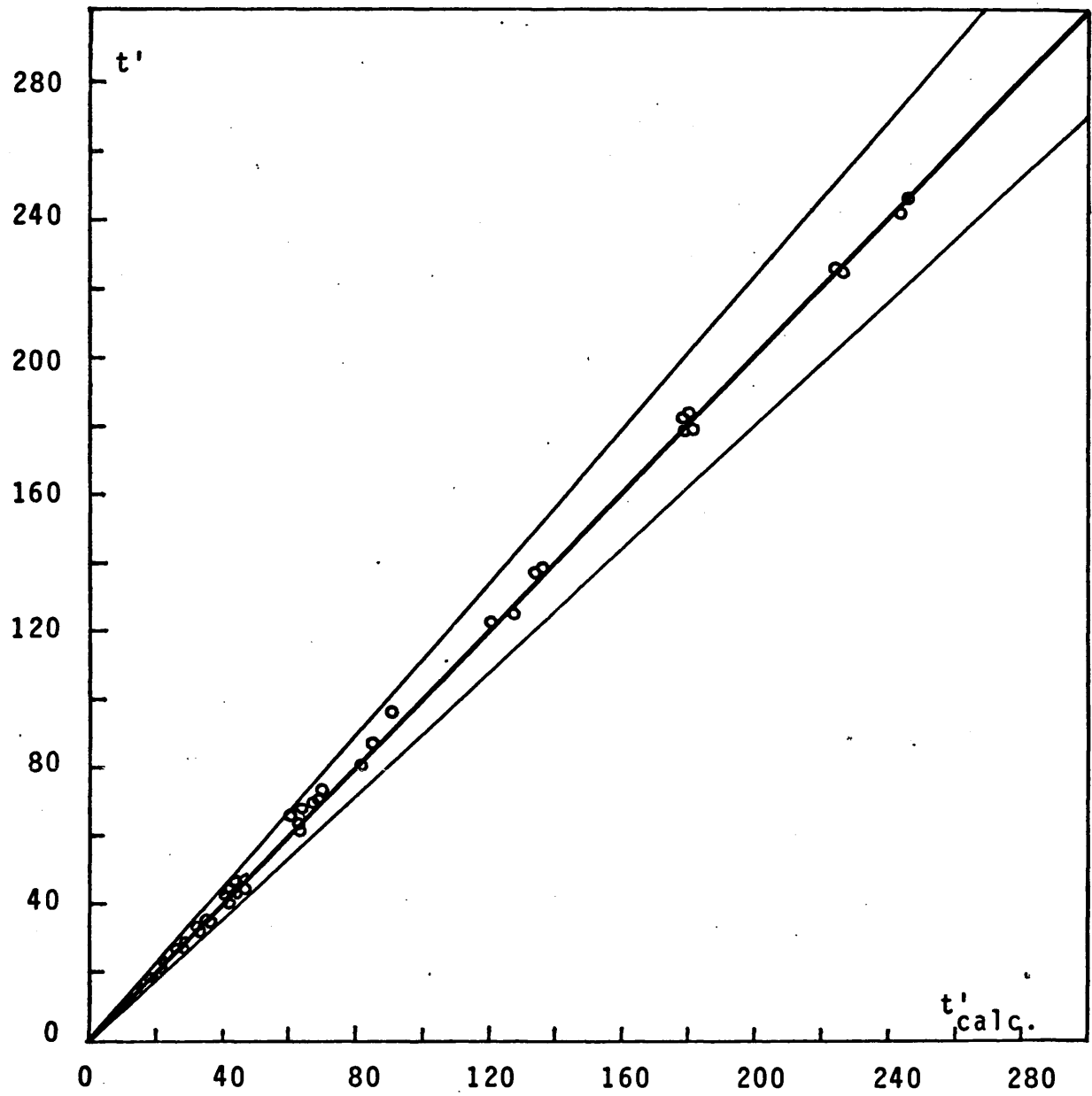


Figura 6.28

Ajuste de los datos experimentales. Aceite de linaza

7. CONCLUSIONES

De la presente investigación se deducen las siguientes conclusiones:

1. En el proceso de epoxidación de aceite de cártamo refinado mediante oxígeno molecular, utilizando como disolvente isopropil-benceno, mediante el método de optimización Box-Wilson se consiguió llegar a la zona de máximo rendimiento, así como estudiar la influencia de las distintas variables elegidas sobre la función objetivo: rendimiento en epóxido.

Los valores de las variables para la zona de máximo rendimiento fueron:

Temperatura: 90°C

Razón molar catalizador/aceite: 0,001

Razón molar aceite/disolvente: 0,1339

Rendimiento en epóxido: 56%

2. En el proceso de epoxidación de aceite de linaza con oxígeno molecular, utilizando isopropil-benceno como disolvente, se logró alcanzar los valores óptimos de las variables estudiadas, así como la influencia de las mismas sobre la función objetivo: rendimiento en epóxido.

Dichos valores de las variables resultaron ser:

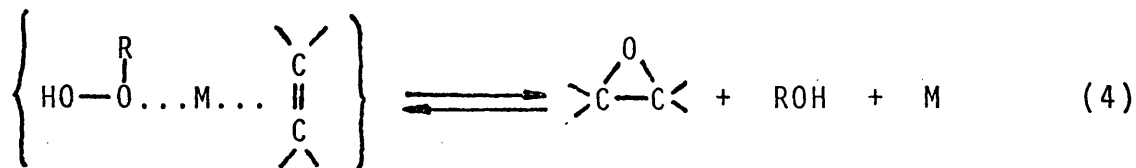
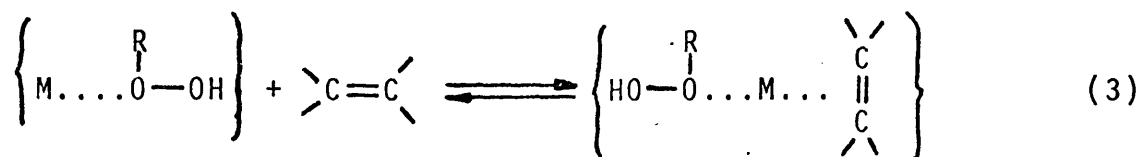
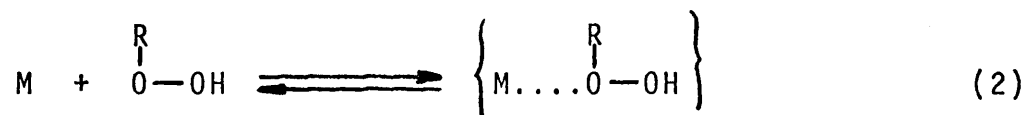
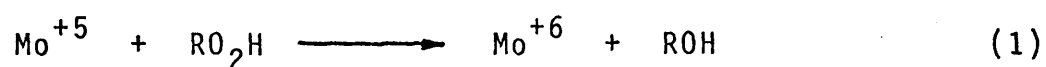
Temperatura: 90°C

Razón molar catalizador/aceite: 0,001

Razón molar aceite/disolvente: 0,1339

Rendimiento en epóxido: 25%

3. La formación del epóxido de los aceites vegetales utilizados, por reacción de dichos aceites con el hidroperóxido de isopropil-benceno en fase líquida, catalizada por acetil-acetato de molibdeno se ha conseguido interpretar mediante un mecanismo que implica cuatro reacciones elementales:



4. La integración de la ecuación de velocidad que se deduce del mecanismo anterior, generalizada para cualquier relación entre la concentración inicial de aceite y la concentración inicial de hidroperóxido, ha conducido a una ecuación general que permite calcular el tiempo de reacción necesario para alcanzar una cierta concentración de epóxido, en función de la temperatura, de las selectividades respecto al aceite y al hidroperóxido y de las concentraciones iniciales de catalizador, aceite e hidroperóxido:

$$t' = B(1).X' + B(2).\ln(nX' - 1)(X' - 1) - B(3).\ln \frac{nX' - 1}{X' - 1}$$

en la que:

$$t' = \frac{t}{SCo}, \quad X' = \frac{X}{SCo}$$

y B(1), B(2) y B(3) parámetros, característicos de la ecuación, que han sido determinados mediante un programa de cálculo por regresión no lineal.

La ecuación citada, con los valores obtenidos de los parámetros reproduce los datos experimentales con un error inferior al 10%.

5. En la epoxidación de aceite de cártamo refinado mediante hidroperóxido de isopropil-benceno se alcanzó un rendimiento en epóxido del 100% para las siguientes condiciones:

Temperatura: 80°C

Concentración inicial de catalizador: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

Concentración inicial de aceite: 0,374 M.

6. El rendimiento máximo alcanzado en la epoxidación de aceite de linaza mediante hidroperóxido de isopropil-benceno fué del 82% para las condiciones que se indican:

Temperatura: 80°C

Concentración inicial de catalizador: $7,44 \cdot 10^{-4}$ M.

Concentración inicial de aceite: 0,381 M.

8. RECOMENDACIONES

Como consecuencia de este estudio, se recomienda:

1. El estudio del proceso de epoxidación mediante hidroperóxido y con oxígeno molecular de otros aceites vegetales no comestibles, relativamente abundantes y baratos.

2. La utilización de catalizadores dobles (de cobalto y molibdeno) en el proceso de epoxidación mediante oxígeno molecular, que permita la obtención de un mayor rendimiento en epóxido.

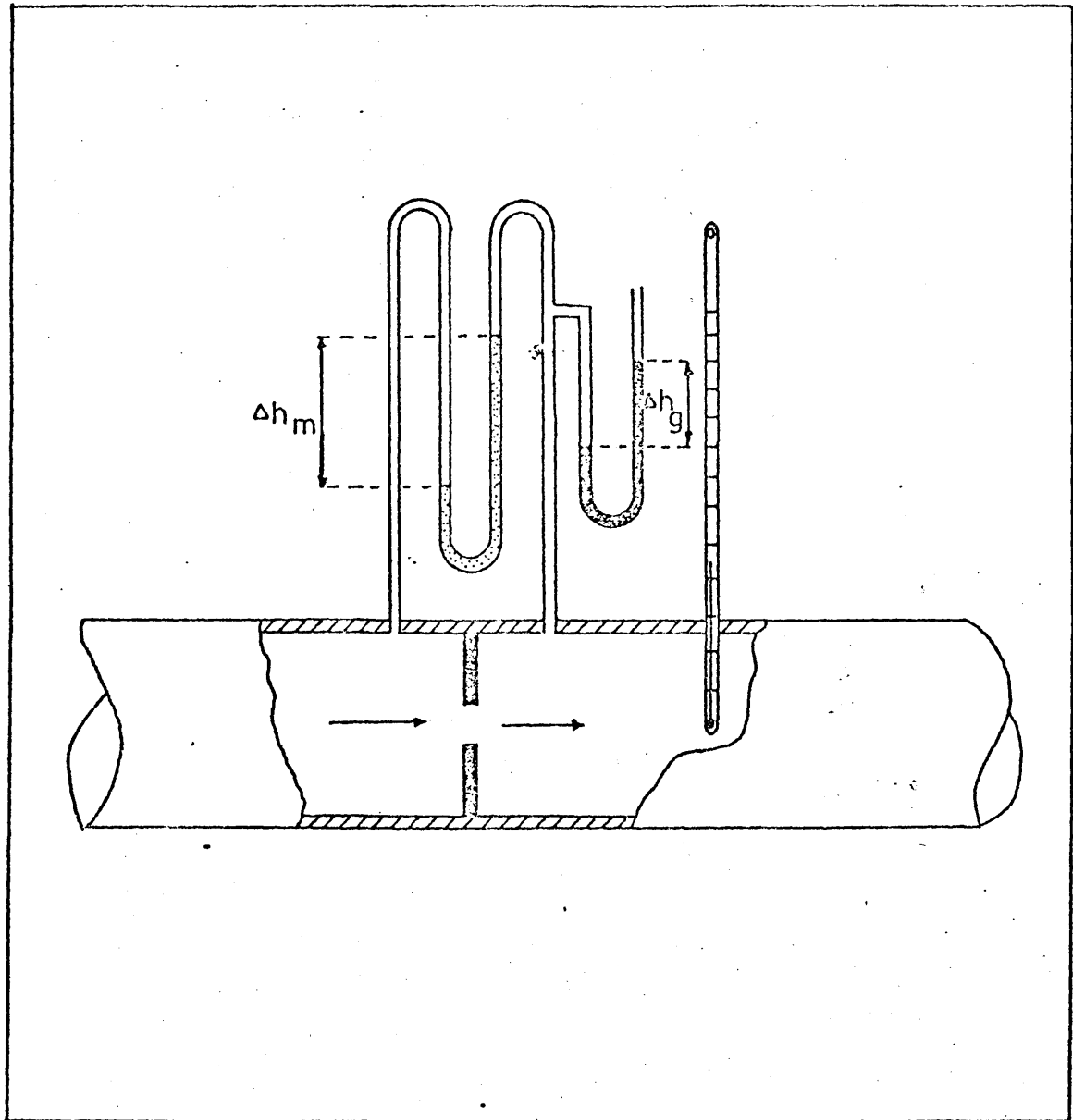


Figura 9.1

Diafragma medidor

diciones de regimen turbulento, se tendrá:

$S_2 = \text{constante}$, lo que implica que $\beta = \text{constante}$

$Y = \text{constante}$

$Re > 30.000$ y por consiguiente $C = \text{constante}$ y $\alpha = 1$

$g = \text{constante}$

con lo cual, la ecuación anterior se simplifica a:

$$Q = k_1 \sqrt{\Delta h} \quad [9.2]$$

que relaciona el caudal volumétrico con la diferencia de alturas de columna entre los dos tubos verticales situados antes y después del diafragma. Como:

$$P_1 - P_2 = \Delta h_m (\rho_m - \rho_f) \quad [9.3]$$

se tendrá:

$$\Delta h = \frac{\Delta P}{\rho_f} = \Delta h_m \left(\frac{\rho_m}{\rho_f} - 1 \right) \quad [9.4]$$

siendo: $\rho_m = \text{densidad del líquido manométrico, Kg/m}^3$

$\rho_f = \text{densidad del fluido circulante, Kg/m}^3$

$\Delta h_m = \text{diferencia de niveles del líquido manométrico en el manómetro diferencial, m.}$

Al tratarse de un gas, $\rho_m = 10^3 \cdot \rho_f$, 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 la temperatura ambiente, cuyas posibles variaciones afectan a dicha densidad en un 1%. Por otro lado, considerando que el gas se comporta como ideal, si se introduce su densidad deducida de la ecuación de los gases perfectos y, si se tiene en cuenta que R es constante, se deduce:

$$Q = k_2 \sqrt{\frac{\Delta h_m}{P.M/T}} \quad [9.5]$$

siendo P, la presión absoluta; T, la temperatura (ambas post-diafragma); y M, el peso molecular del fluido que circula.

De la ecuación anterior:

$$Q \sqrt{\frac{P.M}{T}} = k_2 \sqrt{\Delta h_m} \quad [9.6]$$

o tomando logaritmos

$$\log \left[Q \sqrt{\frac{P.M}{T}} \right] = \log k_2 + 1/2 \log \Delta h_m \quad [9.7]$$

Se calibró el diafragma, midiendo los caudales de gas que lo 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 $Q\sqrt{P.M/T}$ frente a Δh_m en papel doble logarítmico, resultando una recta de acuerdo con la última ecuación.

Los resultados de los diferentes calibrados se resumen 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 en los diferenciales.

9.1.3. Válvulas

Las válvulas de regulación de caudal son de diseño espe-

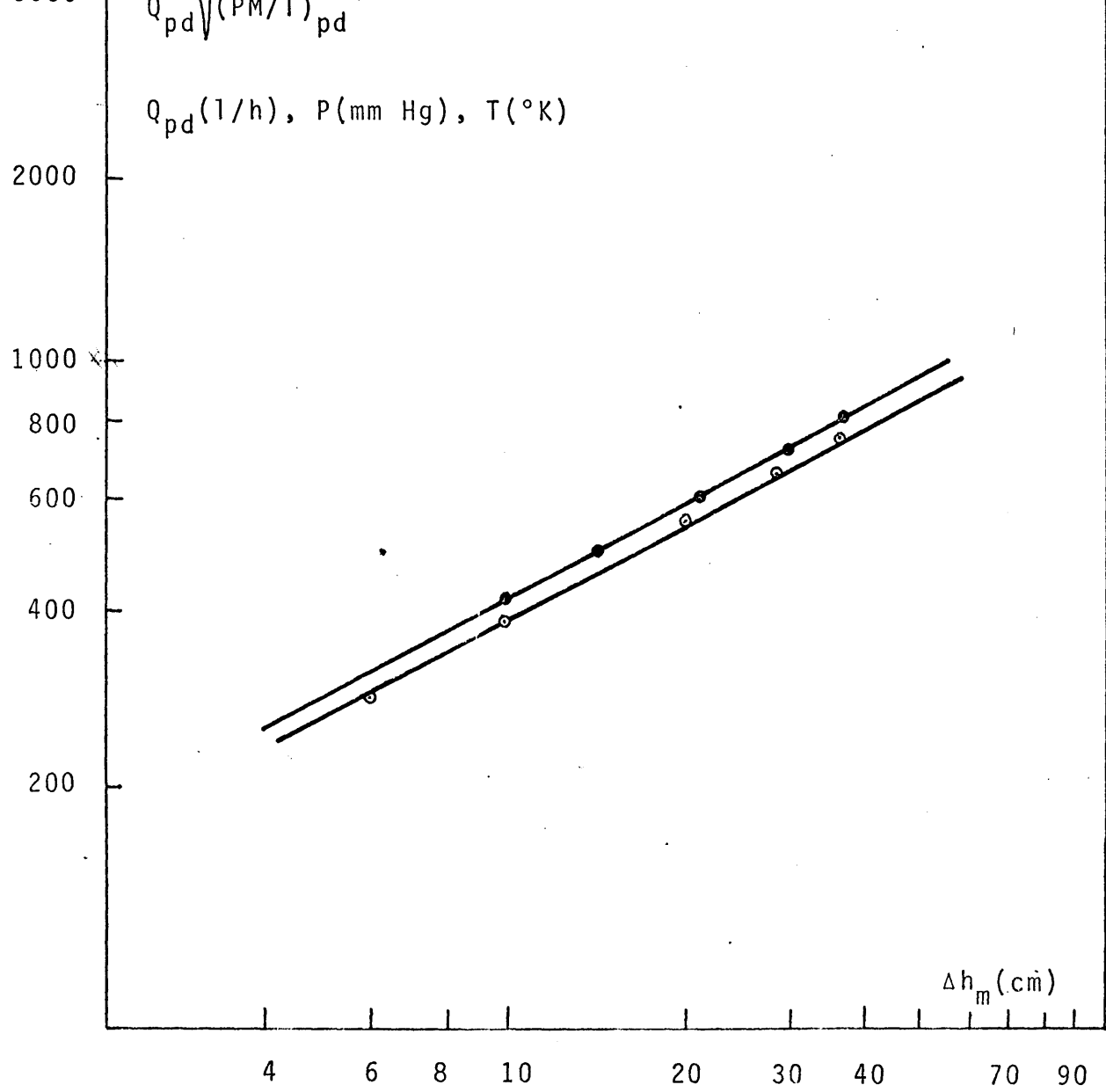


Figura 9.2

Calibrado de los diafragmas medidores

● Diafragma de entrada

○ Diafragma de salida

cial de nuestro laboratorio. Su eje está formado por dos roscas, de tal forma que, al girar el eje, su avance es la diferencia de pasos de roscas, $7/10$ y $8/10$, es decir, $1/10$ de mm. De esta forma se regulan caudales pequeños con gran precisión.

9.1.4. Aparato utilizado en el análisis del hidroperóxido

Consta en esencia de un matraz de reacción con agitación magnética exterior y con tres bocas, cada una de las cuales tiene las siguientes funciones:

- Boca central, esmerilada para la colocación de un refrigerante de reflujo con cabeza colectora de gases.
- Boca lateral izquierda, para la entrada de gas inerte por medio de un burbujeador.
- Boca lateral derecha, para la colocación de una bureta de valoración.

El aparato está representado en la figura 9.3.

El sistema de flujo de gas inerte, está constituido por:

1. Botella de anhídrido carbónico, con manorreductor, que proporciona el caudal necesario para barrer el oxígeno del matraz de análisis, proporcionando la atmósfera inerte necesaria en la valoración.

2. Sistema de regulación y medida del flujo de anhídrido carbónico. La regulación se consigue con una válvula de aguja, y la medida del caudal mediante el oportuno diafragma.

3. Boquilla burbujeadora de gas inerte, acoplada al matraz de reacción.

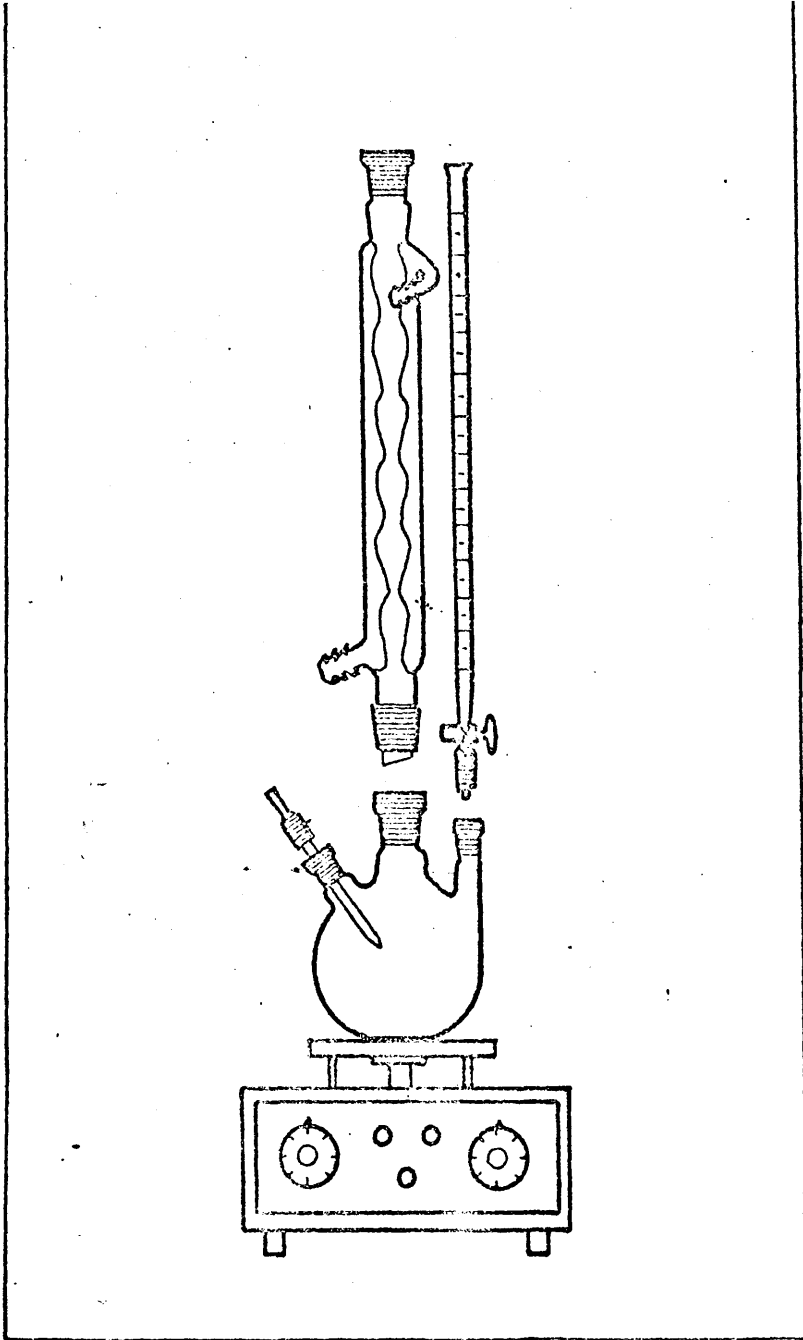


Figura 9.3

Aparato utilizado para el análisis del hidrógeno peróxido

9.1.5. Aparato utilizado en el análisis del epóxido

Consiste en un aparato de valoración automática, que atendiendo a sus funciones consta de las siguientes partes:

- Multi-Dosimat E 415
- pH-Meter E 512
- Impulsomat E 473

1. Multi-Dosimat E 415. Constituido por:

- Depósito de reactivo de valoración, en comunicación con una bureta de valoración de 20 ml. de capacidad.
- Dosificador automático, conectado a un contador de las cantidades añadidas.
- Agitador electromagnético con regulación de velocidad para la perfecta mezcla de la solución durante la valoración.

2. pH-Meter E 512. Constituido por:

- Electrodo de calomelanos, de valoración ácido-base.
- Escala móvil que indica el pH de la solución.

3. Impulsomat E 473. Constituido por:

- Escala variable para la regulación de la velocidad de adición del reactivo valorante.
- Mandos correspondientes a la puesta en marcha, comprobación (test del aparato) y parada.

Todo el conjunto está acoplado a un registrador gráfico.

9.2.1. Peso molecular medio del aceite de cártamo refinado

| Componente | % | PM | (%).PM |
|----------------------|------|--------|-------------|
| Palmítico | 2 | 256,43 | 5,13 |
| Esteárico | 3 | 284,45 | 8,53 |
| Oléico | 17 | 282,47 | 48,02 |
| Linoléico | 76,2 | 280,46 | 213,71 |
| Linolénico | 1 | 306,49 | 3,06 |
| Araquídico | 0,5 | 312,54 | 1,56 |
| Behénico | 0,3 | 340,60 | <u>1,02</u> |
| Peso molecular medio | | | 281,03 |

9.2.2. Peso molecular medio del aceite de linaza

| Componente | % | PM | (%).PM |
|----------------------|-------|--------|-------------|
| Palmítico | 6 | 256,43 | 15,38 |
| Palmitoléico | 0,15 | 254,00 | 0,38 |
| Esteárico | 5 | 284,45 | 14,22 |
| Oléico | 19,50 | 282,47 | 55,08 |
| Linoléico | 15,50 | 280,46 | 43,47 |
| Linolénico | 53 | 306,49 | 147,57 |
| Araquídico | 0,30 | 312,54 | 0,94 |
| Gadoléico | 0,35 | 310,00 | 1,08 |
| Behénico | 0,20 | 340,60 | <u>0,68</u> |
| Peso molecular medio | | | 278,42 |

9.3.1. Determinación del grupo epoxi

En un trabajo anterior desarrollado en nuestro laboratorio (31) se da cuenta detallada de los diversos procedimientos existentes para la determinación del grupo epoxi.

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

- Método empleado

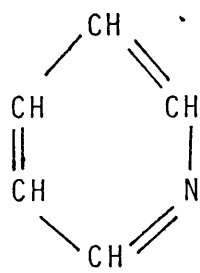
El epóxido formado a partir de los aceites, se analizó cuantitativamente por el método del cloruro de piridina. Este método consiste en hacer reaccionar el cloruro de piridina con el correspondiente epóxido.

Se preparó la disolución de cloruro de piridina en piridina, mezclando 984 ml. de piridina y 16 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Esta disolución se estandarizó frente a una disolución 0,1 N. de hidróxido sódico, utilizando el aparato de valoración automática para realizar las valoraciones (apartado 9.1.5).

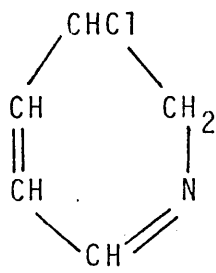
A continuación se mezclaron en un matraz de 50 ml. de capacidad, 10ml. de cloruro de piridina, previamente preparada y 1 ml. de producto de reacción que contenía el epóxido, calentándose a reflujo durante veinte minutos.

Pasado este tiempo, se enfrió a la temperatura ambiente y el cloruro de piridina no consumido se valoró con la disolución de sosa 0,1 N., utilizando el mismo aparato de valoración automática citado para la valoración del cloruro de piridina.

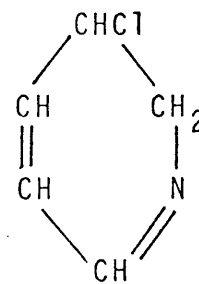
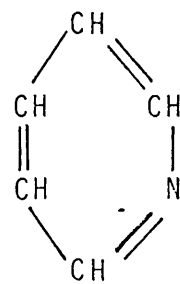
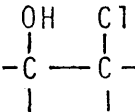
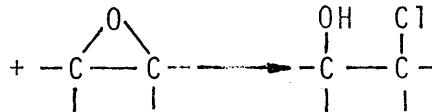
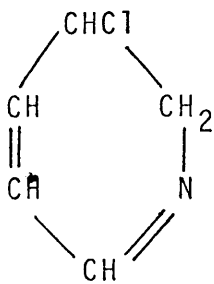
Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



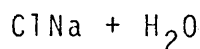
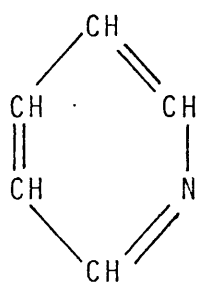
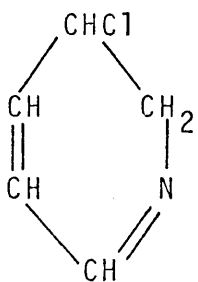
piridina



cloruro de piridina



(exceso)



(exceso)

Si representamos por:

V_i = nº de mililitros de cloruro de piridina (0,2 N.)

V_f = nº de mililitros finales (después de la adición de la muestra a valorar)

V_{NaOH}° = nº de mililitros de NaOH 0,1 N. de factor f , gastados en la valoración de V_i mililitros de cloruro de piridina 0,2 N.

V_{NaOH} = nº de mililitros de NaOH gastados en la valoración
de V_f mililitros de cloruro de piridina 0,2 N.

se tienen las relaciones:

$$(V_f \cdot 10^{-3}) \cdot (0,2) = (V_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3}) \cdot (0,1 \cdot f) \quad \therefore V_f = 0,5 \cdot f \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$(V_i \cdot 10^{-3}) \cdot (0,2) = (V_{\text{NaOH}}^{\circ} \cdot 10^{-3}) \cdot (0,1 \cdot f) \quad \therefore V_i = 0,5 \cdot f \cdot V_{\text{NaOH}}^{\circ}$$

El volumen en ml., equivalentes en epóxido, vendrá dado por la diferencia, $V_i - V_f$, pudiéndose escribir:

$$V_i - V_f = 0,5 \cdot f \cdot (V_{\text{NaOH}}^{\circ} - V_{\text{NaOH}})$$

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

$$\begin{aligned} (1) \cdot N &= (V_i - V_f) \cdot (0,2) = \left[0,5 \cdot f \cdot (V_{\text{NaOH}}^{\circ} - V_{\text{NaOH}}) \right] \cdot (0,2) = \\ &= 0,1 \cdot f \cdot (V_{\text{NaOH}}^{\circ} - V_{\text{NaOH}}) \end{aligned}$$

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

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

$$M(\text{molaridad del epóxido}) = 0,1 \cdot f \cdot (V_{\text{NaOH}}^{\circ} - V_{\text{NaOH}})$$

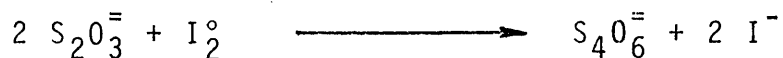
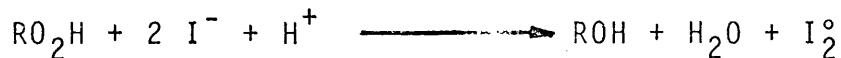
expresión que nos da la molaridad del epóxido formado.

9.3.2. Determinación del hidroperóxido

Se utilizó el análisis yodométrico, según el procedimiento que se indica a continuación (25).

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 (de 0,5 a 1 ml. dependiendo de la concentración del hidroperóxido). Se calienta a reflujo y se añaden 10 ml. de disolución saturada de yoduro sódico en alcohol isopropílico, a la temperatura ambiente. Se deja refluir durante 5 minutos y se añaden 5 ml. de agua destilada. A continuación el yodo liberado se valora con disolución de tiosulfato sódico 0,1 N.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Por tanto, se verifica:

Equivalentes de tiosulfato = equivalentes de I_2^0 producidos
 = equivalentes de hidroperóxido gastados

Si designamos por $V_{S_2O_3^{=}}$, el volumen de tiosulfato 0,1 N. consumido por cada mililitro de muestra de reacción y N a la normalidad del hidroperóxido en la muestra, tenemos:

$$(V_{S_2O_3^{=}}) \cdot (0,1) = (1) \cdot (N) \quad \therefore \quad N = 0,1 \cdot V_{S_2O_3^{=}}$$

y puesto que, en la ruptura del enlace $O_2^=$ del hidroperóxido, se consumen dos electrones, se tiene:

$$M(\text{molaridad del hidroperóxido}) = \frac{\text{normalidad}}{\text{valencia}} = \frac{N}{2} = \frac{V_{S_2O_3^{=}}}{20}$$

expresión que nos dá la molaridad del hidroperóxido en función del volumen de tiosulfato consumido por 1 ml. de muestra de reacción.

9.3.3. Cálculo de los distintos puntos de un experimento

Como ya se citó en los apartados 4.2.1. y 4.2.3., de Materiales y Procedimiento, en cada una de las muestras sacadas se analizaron cuantitativamente el hidropéroxido y el epóxido contenido en ellas.

A modo de ejemplo, vamos a efectuar el cálculo del punto correspondiente a una hora de tiempo de reacción del experimento DC-3 (tabla 5.58).

a) *Cálculo de la molaridad del epóxido contenido en la muestra*

Los resultados obtenidos por análisis fueron:

$$V_{\text{NaOH}}^{\circ} = 19,86 \text{ ml.}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 15,50 \text{ ml.}$$

$$f_{\text{NaOH}} = 1,06$$

Por tanto, según lo deducido en el apartado 9.3.1. tenemos:

$$M(\text{molaridad del epóxido}) = 0,1 \cdot f_{\text{NaOH}} \cdot (V_{\text{NaOH}}^{\circ} - V_{\text{NaOH}})$$

$$M = (0,1) \cdot (1,06) \cdot (19,86 - 15,50)$$

$$M = 0,462 \text{ mol/l.}$$

b) *Cálculo de la molaridad del hidropéroxido contenido en la muestra*

El resultado del análisis fué:

$$V_{\text{S}_2\text{O}_3} = 10,6 \text{ ml.}$$

Por lo tanto, según lo deducido en el apartado 9.3.2. tendremos:

$$M(\text{molaridad del hidropéroxido}) = \frac{10,6}{20}$$

$$M = \frac{10,6}{20} = 0,53 \text{ mol/l.}$$

c) *Cálculo del rendimiento en epóxido*

El rendimiento en epóxido se ha definido como:

$$R(\%) = \frac{\text{moles epóxido formado}}{\text{moles aceite iniciales}} \times 100 \quad \dots$$

$$\frac{\text{molaridad del epóxido}}{\text{molaridad inicial del aceite}} \times 100$$

por lo que sí según el cálculo efectuado en a), la molaridad del epóxido es 0,462 y las moles iniciales de aceite son 0,744, ten dremos:

$$R(\%) = \frac{0,462}{0,744} \times 100 = 62,09\%$$

d) *Cálculo de la selectividad respecto al hidropéroxido*

La selectividad se ha definido como:

$$S(\%) = \frac{\text{moles epóxido formado}}{\text{moles hidrop. consumido}} \times 100$$

moles epóxido formado = 0,462

moles hidropéroxido consumido = moles hidropéroxido iniciales -

- moles hidrop. contenido en la
muestra = 1,00 - 0,53 = 0,47

$$S(\%) = \frac{0,462}{0,47} \times 100 = 98,30\%$$

e) *Precisión de los datos*

No se efectua el cálculo detallado, ya que al haber utilizado el método "Box-Wilson" de optimación, en la presente investigación, el propio método determina por réplica de un experimento el error del sistema, que resultó ser aproximadamente de un 10%.

9.3.4. Análisis cromatográfico de los aceites

Para el análisis mediante cromatografía de gases, de los aceites, es necesario una preparación previa de las muestras a analizar, consistente en una metilación a fondo. Una vez preparadas las muestras de esta manera, se inyectarán en el cromatógrafo muestras del orden de décimas de microlitro.

- Material:

Cromatógrafo F-11 (Perkin Elmer)

Tubo de nitrógeno a presión, utilizable como gas portador, debiendo tener una riqueza mínima del 99,8%

Jeringa de 5 microlitros de capacidad

Columna D. E. G. S.

Los resultados de los análisis llevados a cabo, ya se han indicado en el apartado correspondiente a los materiales utilizados.

En trabajos anteriores desarrollados en nuestro laboratorio (37,38) se dá cuenta detallada de los diversos procedimientos y métodos de optimación que cada vez tienen mayor importancia, no solo en su utilización en estudios a escala industrial y de planta piloto sino también a escala de laboratorio, ya que la investigación operativa, puede desempeñar un importante papel en la fase inicial de una investigación, a escala de laboratorio, cuando todavía no adquieren verdadera importancia los factores económicos.

Cuando ello es posible, la utilización de estas técnicas de optimación permite obtener la información deseada con un mínimo de tiempo y esfuerzo, a la vez que con un mayor rigor científico.

Se evita así, la ardua labor de exploración de la totalidad del campo de variación de las n variables controlables (espacio n -dimensional) lo cual supondría un total de k^n experimentos, siendo k el número de valores dados a cada variable para la exploración de dicho espacio.

En esta investigación se ha seguido un método dentro de la llamada investigación operativa, que forma parte del grupo conocido como "métodos del gradiente".

9.4.1. Métodos del gradiente

Se caracterizan por la necesidad de determinar la función objetivo así como su gradiente en cualquier posición.

Dentro de este grupo de métodos, podemos mencionar los del "gradiente conjugado" y los llamados de "máxima pendiente". El método de optimación Box-Wilson pertenece a este último grupo y consiste en el movimiento hacia el óptimo por la línea de máxima pendiente y responde a una necesidad de obtener toda la información posible con la máxima fiabilidad y el mínimo número de experimentos, avanzando hacia el óptimo, por el camino

de trabajo más potente y de mayor interés en la investigación operativa.

Este método implica la realización de una serie sucesiva de etapas:

1. Diseño experimental alrededor del punto inicial
2. Ajuste de una superficie de respuesta a la subregión estudiada.
3. Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.
4. Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima.

Las tres primeras etapas, cuyo caracter es iterativo, constituyen realmente el procedimiento de optimación de movimiento por la línea de mayor pendiente.

1. *Diseño experimental alrededor del punto inicial*

Al conjunto de los N experimentos en el espacio k -dimensional que tiene por objeto determinar una superficie de respuesta, recibe el nombre de diseño experimental.

En un proceso determinado, siempre existirán k variables o factores controlables (concentración, temperatura, tiempo de reacción, etc.) y una respuesta η (rendimiento, selectividad, etc.) que se pretende optimar.

En general esta respuesta, está relacionada con las variables controlables o factores: $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$, según una relación desconocida:

$$\eta = \phi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) \quad [9.8]$$

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

Para explorar y conocer de alguna manera la relación dada por la ecuación [9.8] se deben realizar N experimentos.

El experimento n-ésimo consiste en observar la respuesta y_n para unas condiciones predeterminadas de los k factores: ξ_{1n} , ξ_{2n} , ... ξ_{kn} , y el conjunto de los N experimentos, permitirá la determinación de una superficie de respuesta. Este conjunto de experimentos viene dado por:

| <u>nºde experimento</u> | <u>valor de las variables</u> |
|-------------------------|---|
| 1 | $\xi_{11} \xi_{21} \xi_{31} \dots \xi_{k1}$ |
| 2 | $\xi_{12} \xi_{22} \xi_{32} \dots \xi_{k2}$ |
| ... | |
| n | $\xi_{1n} \xi_{2n} \xi_{3n} \dots \xi_{kn}$ |
| ... | |
| N | $\xi_{1N} \xi_{2N} \xi_{3N} \dots \xi_{kN}$ |

En el caso de que sean tres las variables, el conjunto anterior quedaría reducido a:

| <u>nºde experimento</u> | <u>valor de las variables</u> |
|-------------------------|-------------------------------|
| 1 | $\xi_{11} \xi_{21} \xi_{31}$ |
| 2 | $\xi_{12} \xi_{22} \xi_{32}$ |
| ... | |
| n | $\xi_{1n} \xi_{2n} \xi_{3n}$ |
| ... | |
| N | $\xi_{1N} \xi_{2N} \xi_{3N}$ |

$$\eta = \phi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) \quad [9.9]$$

Lo que se pretende es encontrar el nivel de las variables ξ_{in} en donde i varia desde 1 a k , y n desde 1 a N , que proporcionan el mejor valor de la respuesta η . Para ello se hace necesario la definición de una serie de niveles standard X_{in} mediante la ecuación:

$$X_{in} = \frac{\xi_{in} - \bar{\xi}_i}{S_i} \quad [9.10]$$

en donde S_i viene dado por la expresión:

$$S_i = \left[\frac{\sum_{n=1}^N (\xi_{in} - \bar{\xi}_i)^2}{N} \right]^{1/2} \quad [9.11]$$

donde $\bar{\xi}_i$ representa el valor medio de las variables ξ_{in} .

Estos valores standard deben cumplir las siguientes condiciones:

$$\sum_{n=1}^N X_{in} = 0 \quad [9.12]$$

$$\sum_{n=1}^N X_{in}^2 = N \quad [9.13]$$

Teniendo en cuenta la ecuación [9.10], el valor de la variable ξ_{iu} vendrá dado por:

$$\xi_{iu} = \bar{\xi}_i + S_i X_{iu} \quad [9.14]$$

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

| | | | | |
|----------|----------|----------|-------|----------|
| x_{11} | x_{21} | x_{31} | | x_{k1} |
| x_{12} | x_{22} | x_{32} | | x_{k2} |
| ... | ... | ... | | ... |
| x_{1u} | x_{2u} | x_{3u} | | x_{ku} |
| ... | ... | ... | | ... |
| x_{1N} | x_{2N} | x_{3N} | | x_{kN} |

para cada tipo de función respuesta 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{x}_i , de manera que pueda cubrir la región del espacio k-dimensional por la que se halla 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 u-ésimo sea:

$$\begin{aligned}
 \eta_u = & \beta_0 X_{0u} + \beta_1 X_{1u} + \dots + \beta_k X_{ku} + \\
 & \beta_{11} X_{1u}^2 + \dots + \beta_{kk} X_{ku}^2 + \\
 & \beta_{12} X_{1u} X_{2u} + \dots + \beta_{k-1,k} X_{k-1,u} X_{k,u} + \dots \\
 & \beta_{111} X_{1u}^3 + \dots \text{ etc.}
 \end{aligned}
 \tag{9.15}$$

Para esta relación polinomial, será posible obtener los valores estimados por mínimos cuadrados, b_0, b_1, b_2 , etc. de los coeficientes, $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots$ etc, ajustando la ecuación [9.15] a los N valores observados, $y_1, y_2, \dots y_n$, de la función η .

terminar 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:

$$N \geq \binom{k+d}{d}$$

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

- El diseño debe permitir una aproximación polinomial de grado d que se pueda estimar con suficiente exactitud dentro de la región de 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 son importantes, algunas pueden ser vulneradas sin pérdida de importancia para el diseño.

Con referencia a la optimización, el orden del diseño queda restringido a los ordenes 1 y 2.

El problema de elegir el mejor diseño 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 mínima varianza, lo cual se satisface eligiendo la matriz de diseño D , de modo que la matriz

ción se cumple, el diseño se dice 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 del 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 (41).

Dentro del método de optimización "Box-Wilson" es normal la utilización de los diseños denominados 2^k factorial, 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 en donde $k = 3$, el diseño será 2^3 factorial y la matriz de diseño toma la forma:

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

en la que cada fila representa las coordenadas de los vértices

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 le 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:

| | | |
|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | -1 |
| 1 | -1 | 1 |
| 1 | -1 | -1 |
| -1 | 1 | 1 |
| -1 | 1 | -1 |
| -1 | -1 | 1 |
| -1 | -1 | -1 |
| α | 0 | 0 |
| $-\alpha$ | 0 | 0 |
| 0 | α | 0 |
| 0 | $-\alpha$ | 0 |
| 0 | 0 | α |
| 0 | 0 | $-\alpha$ |
| 0 | 0 | 0 |

Matriz de diseño central
compuesto

| | | |
|----------|----------|----------|
| 1 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | -1 |
| 1 | -1 | 1 |
| 1 | -1 | -1 |
| -1 | 1 | 1 |
| -1 | 1 | -1 |
| -1 | 1 | 1 |
| -1 | 1 | -1 |
| -1 | -1 | 1 |
| -1 | -1 | -1 |
| α | 1 | 1 |
| 1 | α | 1 |
| 1 | 1 | α |

Matriz de diseño no central
compuesto

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

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_k X_k \quad [9.16]$$

en la que los coeficientes b_0, b_1, \dots, b_k , se determinan por el método de los mínimos cuadrados, el cual nos lleva a la resolución del sistema de k ecuaciones lineales:

$$\begin{aligned} b_1 C_{11} + b_2 C_{12} + \dots + b_k C_{1k} &= C_{y1} \\ b_1 C_{12} + b_2 C_{22} + \dots + b_k C_{2k} &= C_{y2} \\ \dots & \\ b_1 C_{1k} + b_2 C_{2k} + \dots + b_k C_{kk} &= C_{yk} \end{aligned} \quad [9.17]$$

en donde:

$$C_{ii} = \sum_{u=1}^N (X_{iu} - \bar{X}_i)^2 \quad [9.18]$$

$$C_{ij} = \sum_{u=1}^N (X_{iu} - \bar{X}_i)(X_{ju} - \bar{X}_j) \quad [9.19]$$

$$C_{yu} = \sum_{u=1}^N (X_{iu} - \bar{X}_i)(y_u - \bar{y}) \quad [9.20]$$

En el caso que nos ocupa, $k = 3$, por lo que el sistema de ecuaciones [9.17] se simplifica al siguiente:

$$\begin{aligned} b_1 C_{11} + b_2 C_{12} + b_3 C_{13} &= C_{y1} \\ b_1 C_{12} + b_2 C_{22} + b_3 C_{23} &= C_{y2} \\ b_1 C_{13} + b_2 C_{23} + b_3 C_{33} &= C_{y3} \end{aligned} \quad [9.21]$$

De entre los diversos métodos que permiten la resolución del sistema anterior, utilizaremos el denominado de la matriz inversa, que facilita al mismo tiempo la determinación de los errores típicos. Siguiendo dicho método, el sistema de ecuaciones [9.21], queda sustituido por tres sistemas de ecuaciones de la forma siguiente:

$$p C_{11} + q C_{12} + r C_{13} = 1, 0, 0$$

$$p C_{12} + q C_{22} + r C_{23} = 0, 1, 0 \quad [9.22]$$

$$p C_{13} + q C_{23} + r C_{33} = 0, 0, 1$$

en donde cada nuevo 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:

$$p_1 = C^{11} \quad ; \quad q_1 = C^{21} \quad ; \quad r_1 = C^{31} \quad [9.23]$$

y análogamente para el segundo y tercer sistema, tendríamos respectivamente:

$$p_2 = C^{12} \quad ; \quad q_2 = C^{22} \quad ; \quad r_2 = C^{32} \quad [9.24]$$

$$p_3 = C^{13} \quad ; \quad q_3 = C^{23} \quad ; \quad r_3 = C^{33} \quad [9.25]$$

Dichas soluciones se disponen en la forma matricial siguiente:

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

ecuaciones original [9.21]. 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 original [9.21] vienen dadas por las expresiones siguientes:

$$\begin{aligned}b_1 &= C^{11} C_{y1} + C^{12} C_{y2} + C^{13} C_{y3} \\b_2 &= C^{21} C_{y1} + C^{22} C_{y2} + C^{23} C_{y3} \\b_3 &= C^{31} C_{y1} + C^{32} C_{y2} + C^{33} C_{y3}\end{aligned}\tag{9.26}$$

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

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3\tag{9.27}$$

El coeficiente b_0 , aún no determinado, se obtiene a partir de la ecuación [9.27] promediada:

$$\bar{y} = b_0 + b_1 \bar{X}_1 + b_2 \bar{X}_2 + b_3 \bar{X}_3\tag{9.28}$$

de donde:

$$b_0 = \bar{y} - (b_1 \bar{X}_1 + b_2 \bar{X}_2 + b_3 \bar{X}_3)\tag{9.29}$$

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 necesario entonces la utilización de un diseño factorial compuesto.

Para realizar este estudio, se hace uso del análisis de la varianza (32), que consiste en separar y estimar las causas de variación de uno o varios resultados estimados.

varianza queda resumido según las relaciones dadas 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 comprobarlo se realiza una d^ocima de significación (32). Generalmente se emplea la denominada d^ocima 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 d^ocima F entre la media cuadrática residual con $N-(p+1)$ grados de libertad y la varianza con infinitos 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 varianza del error y por tanto las desviaciones del modelo propuesto respecto a la verdadera superficie de respuesta sólo son debidas a errores experimentales. En caso contrario el modelo 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 impliquen la pérdida de la ortogonalidad. En general se efectúan n_1 repeticiones de m puntos, y se tendrá que la suma de cuadrados del error, viene dada por la expresión: $E = \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^{n_1} (y_{jl} - \bar{y}_1)^2$, que se evalúa con $m(n_1-1)$ grados de libertad.

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 | $C_{yi} b_i$ |
| Debida a la regresión | $b_1 C_{y1} + b_2 C_{y2} + \dots + b_p C_{yp}$ | p | - |
| Respecto a la regresión: R | $R = C_{yy} - b_1 C_{y1} - b_2 C_{y2} - \dots - b_p C_{yp}$ | N-(p+1) | $\frac{R}{N-(p+1)}$ |
| Error | $E = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (y_{ji} - \bar{y}_j)^2$ | $m(n_j - 1)$ | $\frac{E}{m(n_j - 1)}$ |
| Desajuste | D = R - E | N-(p+1) - m(n_j - 1) | $\frac{D}{N-(p+1) - m(n_j - 1)}$ |

Esta suma de cuadrados debida al error debe desgrossarse de la suma de cuadrados residual, opteniéndose así una nueva suma de cuadrados denominada de desajuste: $D = R - E$, que permite evaluar la media cuadrática del desajuste con $N - (p+1) - m(n_j - 1)$ 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 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 unicamente 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.
- Mediante el cálculo de los errores típicos de los coeficientes del 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.

Mediante las dócimas 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 algunas de las siguientes causas:

a un máximo condicional.

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

- El sistema es independiente del nivel de la variable

entonces se volverá a tomar un nuevo factor de escala y si alguno de los coeficientes vuelve a no ser 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.

3. Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo

Aceptando que dentro de una región estudiada, las derivadas 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, punto en el cual la ganancia de respuestas es máxima.

Sea $\phi(0)$ la respuesta en 0 y $\phi(P) = \phi(X_1, \dots, X_k)$, la respuesta en P (44). Puesto que OP es igual a r, se tiene la ecuación:

$$r^2 = \sum_{i=1}^k X_i^2 \quad [9.30]$$

que corresponde a la ecuación de una hiperesfera en el espacio k-dimensional, siendo P un punto de la misma.

Puesto que se requiere que $\phi(P) - \phi(0)$ sea máxima, ampliándose la condición anterior, se construye la función:

$$\psi = \phi(P) - \phi(0) - \frac{1}{2} \mu \sum_{i=1}^k X_i^2 \quad [9.31]$$

usando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange para la localización de máximos condicionados. El máximo requiere que todas las derivadas, $\partial\Psi/\partial X_i$ sean cero y por tanto se halla en el punto para el que se satisfacen las k ecuaciones:

$$\mu X_i = \phi_i(P) \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, k \quad [9.32]$$

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 [9.30] y [9.31], se obtiene:

$$\mu = \frac{\left\{ \sum_{i=1}^k [\phi_i(P)]^2 \right\}^{1/2}}{r} \quad [9.33]$$

Estas ecuaciones establecen que el punto P situado a una distancia r de O, tendrá un máximo de respuesta y por consiguiente, según la ecuación [9.32], sus coordenadas son proporcionales a las primeras derivadas en P siempre que al menos una de ellas sea distinta de 0.

De esta forma, el sistema de ecuaciones representado por las ecuaciones [9.32], 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 [9.27], las ecuaciones paramétricas de la línea de máxima pendiente serán:

$$\mu X_1 = b_1 \quad ; \quad \mu X_2 = b_2 \quad ; \quad \mu X_3 = b_3 \quad [9.34]$$

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 $p\sqrt{k}$, el valor de μ será según la ecuación [9.33]:

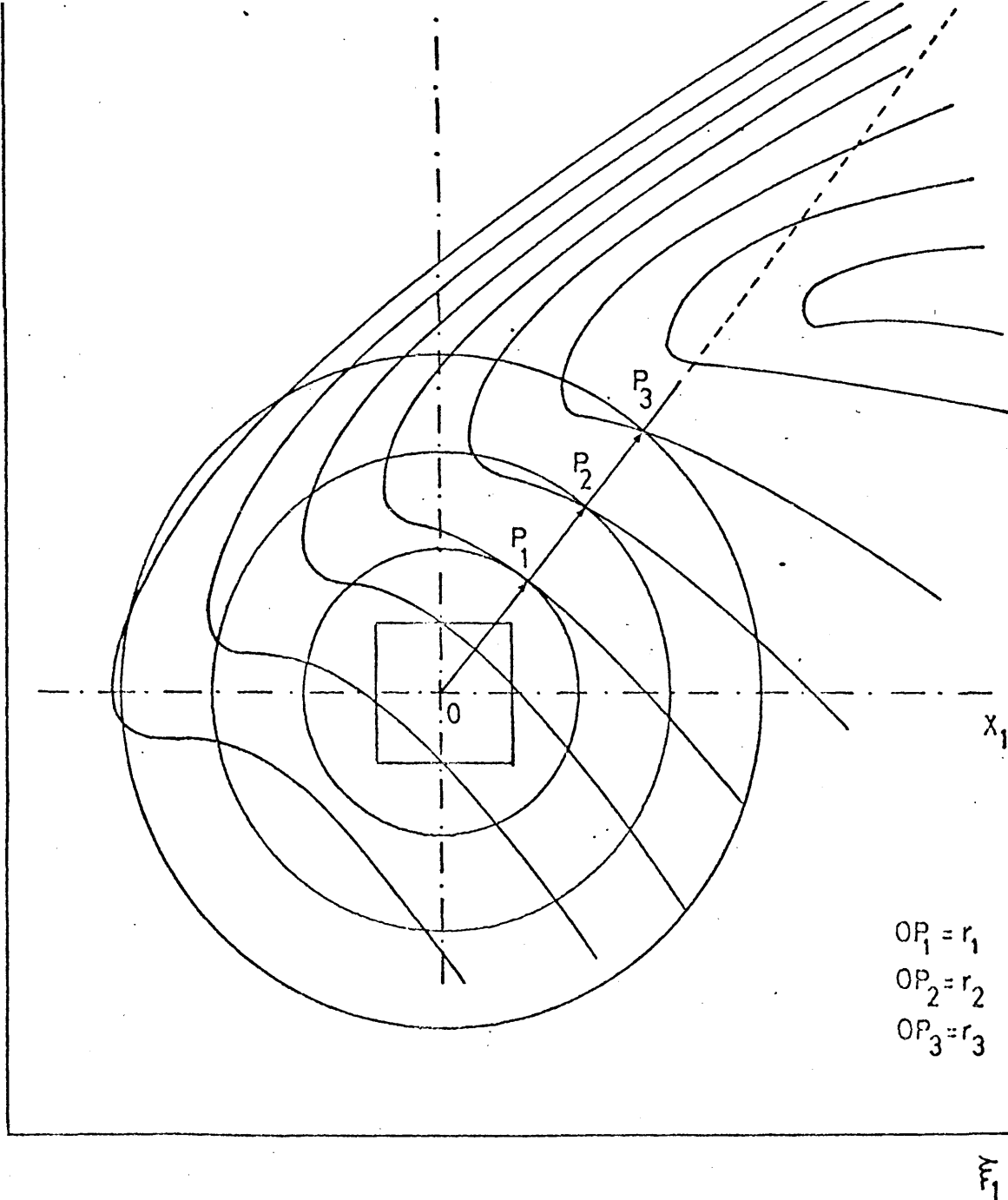


Figura 9.4

Método de Box-Wilson

Desplazamiento hacia el óptimo

$$\mu = \pm \frac{[b_1^2 + b_2^2 + b_3^2]^{1/2}}{p\sqrt{3}} \quad [9.35]$$

Las ecuaciones [9.34] y [9.35] permiten hallar las coordenadas del punto P. El signo de μ determina el sentido del vector \overline{OP} y las ecuaciones [9.34] fijan su dirección.

Aumentando p sucesivamente se fijan nuevos valores de μ y se hallan las coordenadas de puntos más lejanos con respuestas progresivamente mejores.

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 [9.34] 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.

4. *Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima*

La aplicación sucesiva del método, según los apartados anteriores, conduce a una región denominada "cuasi-estacionaria" en la cual las respuestas son todas ellas muy similares y al no existir dirección de máxima pendiente, el estudio experimental no puede proseguirse.

9.4.2. Dócima F de significación

Es corriente en el análisis estadístico, efectuar dóci-mas 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 (contras-te de la verdad de una hipótesis). El procedimiento a seguir en una dócima de significación consiste en calcular la probabilidad

2

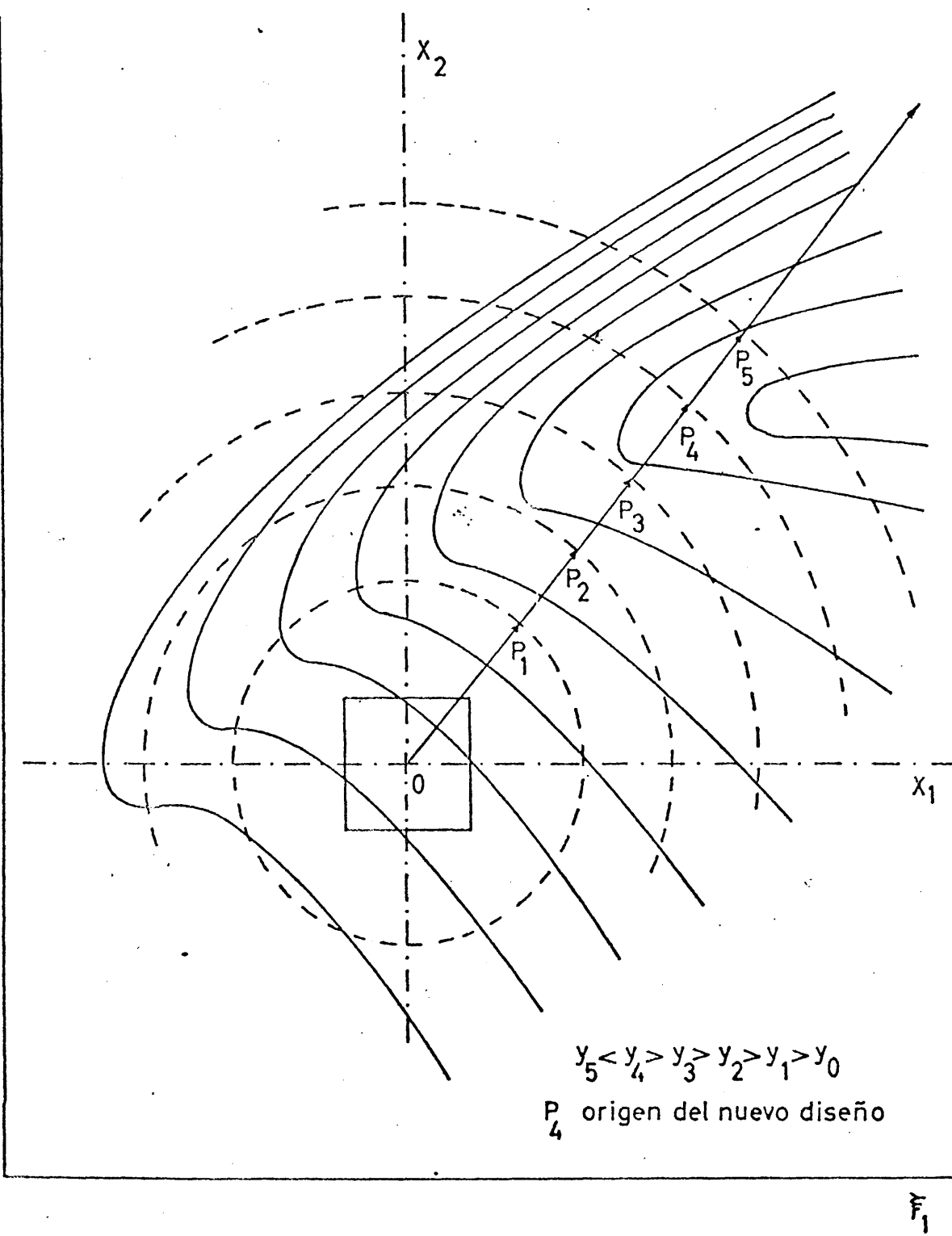


Figura 9.5

Método de Box-Wilson

Ineficacia de la recta de máxima pendiente

puesto de que la hipótesis nula sea cierta (32). Si esta probabilidad es suficientemente pequeña, se debe rechazar la hipótesis nula.

La d^ocima F se emplea para comparar dos varianzas. Supongase 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 pagina 391, Davies) los valores críticos de F tabulados, con $\phi_N = \phi_1$ y $\phi_D = \phi_2$, esto representa una d^ocima unilateral. En cambio, si la alternativa a la hipótesis nula es simplemente que $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$, la d^ocima es bilateral, y entonces calculamos la razón de la mayor estimación a la menor, doblándose las probabilidades de la tabla F de distribución, para obtener los valores críticos 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 estimación basada en ϕ grados de libertad; se acude a la tabla de distribución F con $\phi_N = \phi_1$ y $\phi_D = X$, (siendo X cualquier cantidad variable), doblando las probabilidades correspondientes en el caso de d^ocima bilateral.

9.4.3. Errores típicos de los coeficientes de regresión

La desviación típica mide la magnitud de la diferencia que puede existir entre una observación única y su valor verdadero. La medida de un número de observaciones es, por lo general un estimador más fiable del valor verdadero que una sola observación, lo que supone que la desviación típica de la media sea menor que la de las observaciones individuales. Si tomamos cierto número de muestras, cada una de las cuales contiene N observaciones las medias se distribuirán alrededor de la media verdadera con cierta desviación típica que es menor que la de los datos originales.

tadístico) se designa generalmente por error típico.

Los errores típicos de los coeficientes de regresión se obtienen a partir de la matriz inversa del sistema de ecuaciones [9.26], que se puede representar por:

$$\begin{pmatrix} c^{11} & c^{12} & \dots & c^{1k} \\ c^{12} & c^{22} & \dots & c^{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c^{1k} & c^{2k} & \dots & c^{kk} \end{pmatrix}$$

matriz simétrica, por serlo también la matriz original por lo que se cumplirá: $c^{12} = c^{21}$, $c^{13} = c^{31}$, ... etc.

Si representamos por s^2 la estimación de la varianza del error, según Davies (32) los errores típicos pueden expresarse por la ecuación :

$$E. T. (b_i) = s \sqrt{c^{ii}} \quad [9.36]$$

y en el caso de que se cumpla la ortogonalidad se tendrá:

$$c^{ii} = \frac{1}{c_{ii}} \quad [9.37]$$

por lo que la ecuación [9.36] se transforma en:

$$E. T. (b_i) = s \cdot \frac{1}{\sqrt{c_{ii}}} \quad [9.38]$$

Puesto que además de ser ortogonales los diseños utilizados gozan de la propiedad de que $\bar{X}_i = 0$:

$$E. T. (b_i) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}} \quad i = 1, \dots, k \quad [9.39]$$

$$b_i \pm t_\alpha \cdot \frac{s}{\sqrt{\sum_{u=1}^N X_{iu}^2}} \quad i = 1, \dots, k \quad [9.40]$$

en donde t_α es el valor de la t de Student tabulada (32) para el nivel de probabilidad adecuado y para los grados de libertad de la estimación de s^2 .

9.5. ANALISIS DE REGRESION NO LINEAL

El programa de cálculo utilizado para la determinación de los parámetros $B(1)$, $B(2)$ y $B(3)$ de la función modelo propuesta, está fundamentado en el programa Marguart (45) 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 dependientes X_{ij} ($j=1, \dots, m$) y k parámetros b_k , 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 dichos valores de b_k se verifique, que la función ϕ , definida como sigue, sea mínima:

$$\phi = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

Dado el conjunto de datos y leídos los mismos por la computadora, para que ésta opere el programa dispone de tres sub

rutinas 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 $\partial \hat{Y}_i / \partial b_k$
- SUBZ calcula las constantes necesarias para introducir las en las subrutinas anteriores, inmediatamente hayan sido leídos el conjunto de datos.

Para un proceso operativo el programa dispone de diversos criterios de convergencia.

Una vez elaborados los resultados, estos se presentan acompañados de los valores correspondiente que toman las funciones ϕ y $\phi_{crit.}$. La función $\phi_{crit.}$ considera el valor mínimo de ϕ y la distribución estadística de Student, debiéndose cumplir la condición $\phi < \phi_{crit.}$ para que la función propuesta pueda ser considerada como modelo.

10. BIBLIOGRAFIA

1. Du Pont Booklet A-313, "Epoxidation and Hydroxilation with Hygrogen Peroxide"
2. Morris, J.J., Modern Plastics, 31, nº 2 (1953)
3. Greenspan, F.R. y Gall, R.J., Ind. Eng. Chem., 45, 2722 (1953)
4. Du Pont Bull. NC-58-1, "Nitrocellulose Lacquers with Chemical and Solvent Resistance of the Low-Bake-Alkyds"
5. Du Pont Bull. NC-58-1-A, "Epoxy-Modified Nitrocellulose Lacquers"
6. Swern, D., Paint Varnish Production, 46, 35 (1956)
7. U. S. Patent 2.655.514 (oct., 13, 1953), M. Kleiman (para Velsicol)
8. U. S. Patent 2.751.381 (jun., 19, 1956), G. Slomp, Jr. (para Upjohn)
9. U. S. Patent 2.866.826 (dic., 30, 1958), H.E. McLanghlim, J.H. Stump, Jr. y M.C. Cleere (para Hyden Newport)
10. Swern, D., Chem. Revs., 45, 1 (1949)
11. Prileschajew, N., Ber., 42, 4811 (1909)
12. Findley, J.M., Swern, D. y Scalan, J.T., J. Am. Chem. Soc., 67, 412 (1945)
13. U. S. Patent 2.485.160 (oct., 18, 1949), W.D. Niederhauser y J.E. Koroly (para Rohm and Haas)
14. Union Carbide Chemical Co., Virginia (1958)

- (1958)
16. Weitz, E. y Schefflar, A., Ber., 54, 2327 (1921)
 17. Itakura, J., Bull. Chem. Soc. J., 42, 1604 (1969)
 18. U. S. Patent 2.813.878 (nov., 19, 1957), A.W. Wahlroos (para Archer-Daniels-Midland)
 19. U. S. Patent 2.881.253 (jul., 30, 1957), F.R. Greenspan y R.J. Gall (para Food Machinery)
 20. Can. Patent 531.112 (oct., 2, 1956), A.A. D'Addieco (para Du Pont)
 21. Chadwick, A.F., Barlow, D.O., D'Addieco A.A. y Wallad, J.G., J. Am. Oil Chemists' Soc., 35, 355 (1958)
 22. Terry, D.E. y Wheeler, P.H., U. S. Patent 2.458.484, 9(1949) 2.559.177 (1951)
 23. Hoch, H. y Kropf, H.F., Chem. Ber., 92, 2716 (1959)
 24. Hoch, H., Kropf, H.F. y Ernest, F., Angew Chem., 71, 541 (1959)
 25. Oxidación en fase líquida de Hidrocarburos Aril-alifáticos. Tesis Doctoral por P.J. Martínez de la Cuesta. Universidad Complutense de Madrid (1971)
 26. Hassall, C., Organic Reactions, Vol. 9, cap. 3, J. Wiley N. Y. (1957)
 27. Lawesson, S. y Yang, N., J. Am. Chem. Soc., 81, 4230 (1959)
 28. Walling, C. y Buckler, S.A., J. Am. Chem. Soc., 77, 6032 (1955)
 29. Yang, N. y Finnegan, R., J. Am. Chem. Soc., 80, 5845 (1958)
 30. Anónimo. Hydrocarbon Processing, Vol. 4, 46, abril (1957)
 31. Epoxidación de olefinas. Tesis Doctoral por E. Rus Martínez. Universidad Complutense de Madrid (1973)
 32. Davies, O.L., "Métodos Estadísticos", Aguilar Ed. (1966)
 33. Indictor, N. y Brill, W.F., J. Org. Chem., 30, 2074 (1965)

34. Sheng, M.N. y Zajacek, J.G., Oxidation of Organic Compounds, Vol. I,II y III. Advances in Chemistry Series, nº 76, pag. 418. Am. Chem. Soc. Washington D. C. (1968)
35. Sheng, M.N. y Zajacek, J.G., J. Org. Chem., 35, 1839 (1970)
36. Gumerova, V.S., Liakumovich, A.G., Popov, B.I. y Col., Nef-tekhimiya, 13, 682 (1973); Chem. Abs., 80, 94962s (1974)
37. Epoxidación de olefinas de bajo peso molecular. Tesis Docto-ral por G. Calleja Pardo. Universidad Complutense de Madrid (1975)
38. Epoxidación de ésteres grasos insaturados. Tesis Doctoral por J.J. Monge Gutierrez. Universidad Complutense de Madrid (1976)
39. Hotelling, H., Ann. Math. Statist., 15, 297-306 (1944)
40. Plackett, R.L. y Burman, J.P., Biometrika, 33, 305-325 (1946)
41. Box, G.E. y Hunter, J.S., Ann. Math. Statist., 28, 195-241 (1957)
42. Box, G.E., Biometrika, 39, 49-57 (1952)
43. Tocher, K.D., Biometrika, 39, 109-117 (1952)
44. Box, G.E. y Wilson, K.B., J. Roy. Statist. Soc. Series B, 13, 1-45 (1951)
45. Marguart, D.N., Engineering Dept., E. I. Du Pont de Nemours