

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Epoxidación de olefinas de bajo peso molecular

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Guillermo Calleja Pardo

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



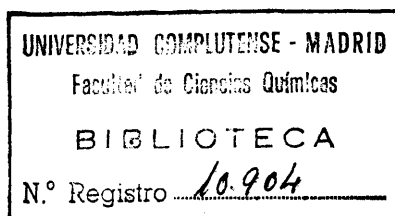
530351620X

**EPOXIDACION DE OLEFINAS
DE BAJO PESO MOLECULAR**

TESIS DOCTORAL

por

GUILLERMO CALLEJA PARDO



X-53-044268-9

Editada por la Facultad de Ciencias Químicas

Madrid, 1976

RECONOCIMIENTO

La presente investigación se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Prof. Dr. D. Enrique Costa Novella, y del Prof. Adjunto Dr. D. Pedro Martínez de la Cuesta, 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.

También quiero expresar mi gratitud a la Dra. Eloisa Rus Martínez, Colaboradora de la Cátedra de Ingeniería Química, cuya ayuda contribuyó a la realización de este trabajo, y a mis compañeros del Departamento por sus oportunas orientaciones; al personal del Taller Mecánico de la citada Facultad por su esmerada labor en la construcción del equipo experimental; al Claustro de Profesores de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense, al que debo mi formación científica y técnica, y al Ministerio de Educación y Ciencia por la ayuda económica prestada y la beca concedida para el desarrollo de este trabajo.

INDICE

	<u>Página</u>
I.- <u>RESUMEN</u>	9
II.- <u>INTRODUCCION</u>	14
II.1.- GENERALIDADES	14
II.2.- EPOXIDOS	17
II.2.1.- Síntesis de epóxidos	17
II.2.2.- Reacciones de los epóxidos,	21
II.2.3.- Epóxido del isobuteno	24
II.3.- HIDROPEROXIDOS	25
II.3.1.- Síntesis de hidroperóxidos.	25
II.3.2.- Reacciones de los hidroperó xidos	26
II.4.- OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION	27
III.- <u>APARATOS</u>	32
III.1.- REACTOR (R-1).....	32
III.1.1.- Sistema de reacción	32
III.1.2.- Sistema de calefacción ...	34
III.1.3.- Sistema de flujo de oxígeno, su regulación y medida.	34
III.1.4.- Sistema de agitación	35
III.2.- REACTOR (R-2)	35
III.2.1.- Sistema de reacción	35
III.2.2.- Sistema de agitación	39
III.2.3.- Sistema de calefacción	40
III.2.4.- Sistema de medida de la presión	42
III.3.- REACTOR (R-3)	44
III.4.- INSTALACION EXPERIMENTAL	45
III.5.- EQUIPO AUXILIAR DE ANALISIS	51

	<u>Página</u>
IV.- <u>MATERIALES Y PROCEDIMIENTO</u>	54
IV.1.- PRODUCTOS UTILIZADOS	54
IV.1.1.- Productos comerciales	54
IV.1.2.- Productos sintetizados en nuestro laboratorio	55
IV.2.- PROCEDIMIENTO OPERATIVO	55
IV.2.1.- Oxidación del isopropilbenceno en fase líquida	55
IV.2.2.- Epoxidación del isobuteno en fase líquida con IPBHP	56
IV.2.3.- Epoxidación del isobuteno en fase líquida con oxígeno molecular	59
V.- <u>RESULTADOS</u>	60
V.1.- EPOXIDACION DEL ISOBUTENO CON HIDROPEROXIDO DE ISOPROPILBENCENO	60
V.1.1.- Aplicación del método Simplex de optimación	60
V.1.2.- Estudio cinético: Influencia de las distintas variables	74
V.2.- EPOXIDACION DEL ISOBUTENO CON OXIGENO MOLECULAR	84
V.2.1.- Influencia de la relación molar olefina/disolvente	84
VI.- <u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS</u>	88
VI.1.- CONSIDERACIONES PREVIAS	88
VI.1.1.- Experimentos de exploración con el cloruro de alilo	88
VI.1.2.- Optimación del proceso de epoxidación del isobuteno con IPBHP	90

VI.2.- EPOXIDACION DEL ISOBUTENO CON IPBHP Y CATALIZADOR DE ACETIL-ACE- TONATO DE MOLIBDENO	107
VI.2.1.- Influencia de la temperatura.	107
VI.2.2.- Influencia de la concentra- ción de catalizador	110
VI.2.3.- Influencia de la concentra- ción de naftenato sódico	113
VI.3 - MECANISMO DE REACCION.....	115
VI.3.1.- Velocidad de reacción	119
VI.3.2.- Caso particular de concentra- ción inicial de olefina doble que de hidroperóxido	124
VI.3.3.- Ajuste de los datos experimen- tales al modelo cinético	126
VI.4.- EPOXIDACION DEL ISOBUTENO CON OXIGENO MOLECULAR Y CATALIZADOR DE ACETIL-ACE- TONATO DE MOLIBDENO	135
VI.4.1.- Influencia de la relación mo- lar olefina/disolvente	135
VII.- <u>CONCLUSIONES</u>	139
VIII.- <u>RECOMENDACIONES</u>	143
IX.- <u>APENDICE</u>	144
IX.1.- APARATOS: DETALLES Y ACCESORIOS	144
IX.1.1.- Calibrado de los diafragmas medidores	144
IX.1.2.- Manómetros	148
IX.1.3.- Válvulas	150
IX.1.4.- Conexiones de alta presión ..	152
IX.1.5.- Características y dimensiones del reactor de presión (R-2) ..	154
IX.1.6.- Composición y propiedades del reactor (R-3)	155

	<u>Página</u>
IX.2.- DETALLES DE PROCEDIMIENTO	162
IX.2.1.- Propiedades físicas del iso- buteno	162
IX.2.2.- Cálculo de un experimento de epoxidación con IPBHP	162
IX.2.3.- Cálculo de un experimento de oxidación directa con O ₂	169
IX.2.4.- Métodos de análisis	172
IX.2.5.- Aparato utilizado para el aná- lisis del hidroperóxido	178
IX.2.6.- Aparato utilizado para el aná- lisis del epóxido	180
IX.3.- OPTIMACION	182
IX.3.1.- Introducción	182
IX.3.2.- Elección del objetivo	186
IX.3.3.- Elección del sistema	187
IX.3.4.- Elección del modelo	188
IX.3.5.- Técnicas de optimación	189
IX.4.- INTEGRACION DE LA ECUACION DE VELOCIDAD.	210
IX.5.- ANALISIS DE REGRESION NO LINEAL	219
X.- <u>BIBLIOGRAFIA</u>	221

I.- 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 Químicas de la Universidad Complutense sobre epoxidación de olefinas en fase líquida.

En esta memoria se informa sobre los resultados alcanzados al investigar la epoxidación de olefinas de bajo peso molecular.

Entre todos los grupos funcionales, el grupo epoxi ocupa un lugar privilegiado, por su gran reactividad. La facilidad de reacción de los epóxidos con sustancias químicas con hidrógeno activo, como los alcoholes, fenoles, aminas, ácidos, etc., conduce a una amplia gama de productos de innumerables aplicaciones prácticas. Así, las principales aplicaciones de los epóxidos de cadena corta (óxidos de etileno, propileno, etc.) tienen lugar en el campo de los detergentes, anticongelantes, emulsionantes, plastificantes, antioxidantes, fibras y resinas poliéster, tintes, cosméticos, etc..

El hecho de que los epóxidos de cadena corta se polimericen por catálisis térmica, iónica o por radicales libres, ha contribuido al desarrollo del estudio de homopolímero y copolímeros epoxi para aplicaciones industriales.

Las excelentes propiedades que presentan las resinas epoxi, las hacen insustituibles en multitud de aplicaciones estructurales y revestimientos de protección. Cuando estas sustancias polímeras con grupos epoxi terminales, se transforman por endurecimiento o "curado" en polímeros termoestables, adquieren excelente resistencia mecánica, muy buenas

propiedades eléctricas, adherencia y resistencia química.

El consumo de óxido de etileno y óxido de propileno ha aumentado notablemente en los últimos años, sobre todo por la demanda de etilenglicol del sector de fibras de poliéster y del sector de los tensoactivos, registrándose un crecimiento similar para la epoclorhidrina. Las plantas de producción de óxido de etileno y epoclorhidrina autorizadas para entrar en funcionamiento antes de 1978, suman una capacidad de producción de 81.000 y 17.000 toneladas/año, respectivamente.

Hasta ahora, la epoxidación se ha llevado a cabo industrialmente mediante agentes activos como los perácidos o el agua oxigenada. Sin embargo, dados los inconvenientes que estos agentes presentan, como su costosa elaboración, y el difícil mercado de los subproductos originados, existe una mayor tendencia al empleo de otros agentes epoxidantes, como los hidroperóxidos. Frente a los primeros, los hidroperóxidos ofrecen las siguientes ventajas:

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

- Los subproductos de la epoxidación, los correspondientes alcoholes derivados de los hidroperóxidos, son de importancia industrial, por sí, o por sus productos derivados.

Por todo ello, se consideró de interés el estudio de la epoxidación de olefinas de bajo peso molecular mediante hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador de molibdeno.

El programa de investigación consistió fundamentalmente en tres grupos de experimentos:

- Exploración de la epoxidación del cloruro de alilo con hidroperóxido de isopropil-benceno.
- Epoxidación del isobuteno con hidroperóxido de isopropilbenceno.
- Exploración de la epoxidación del isobuteno con oxígeno molecular.

Haciendo uso de los conocimientos adquiridos en anteriores trabajos de investigación de nuestros laboratorios, el catalizador empleado fue el acetil-acetonato de molibdeno, y el estabilizador del hidroperóxido utilizado, el naftenado sódico.

Se trabajó con tres reactores:

- Uno de vidrio, tipo tanque con agitación, perfectamente termostatzado, para la formación del hidroperóxido de isopropil-benceno.

- Dos reactores gemelos de alta presión, con sistemas de calefacción, control de temperatura y agitación magnética. Uno de ellos era de acero inoxidable en su totalidad, mientras que el otro, era parcialmente de titanio, y permitían alcanzar presiones de hasta 300 atm. Ambos se emplearon en los experimentos de epoxidación.

Puestos a punto los métodos analíticos para la determinación cuantitativa de los epóxidos e hidroperóxidos, se realizaron los experimentos correspondientes.

Dada la importancia del epóxido del cloruro de alilo (la epiclorhidrina), base fundamental de las resinas epoxi, se comenzó la investigación con una serie de experimentos encaminados a la síntesis de dicho epóxido por reacción en fase líquida del cloruro de alilo y el hidroperóxido del isopropilbenceno, catalizada por compuestos solubles de molibdeno. No se consiguió, sin embargo, dicha epoxidación, en las condiciones investigadas: temperaturas de 65 a 105°C, relación molar olefina/hidroperóxido de 4/1, relación molar catalizador hidroperóxido de 0,0015 a 0,01, y concentración de naftenato sódico de 0 a $2 \cdot 10^{-2} N$.

Las selectividades máximas alcanzadas en la epoxidación del isobuteno con hidroperóxido de isopropilbenceno, fueron del 85%, y correspondían a los valores óptimos obtenidos para las tres variables estudiadas mediante el método Simplex de optimación: a) temperatura, b) razón molar olefina/hidroperóxido, y c) concentración de naftenato sódico.

Se consiguió interpretar la formación del epóxido del isobuteno por reacción del isobuteno con hidroperóxido de isopropilbenceno en fase líquida, catalizada por el acetyl acetato de molibdeno, mediante un mecanismo de reacción consistente en una secuencia de cuatro reacciones elementales, obteniendo a partir de él una ecuación de velocidad que, una vez integrada, expresaba el tiempo de reacción necesario para alcanzar una determinada concentración del epóxido, para cualesquiera concentraciones iniciales de olefina, hidroperóxido y catalizador. Para el caso particular de concentraciones iniciales de olefina dobles que de hidroperóxido, la ecuación general se redujo a otra con tres parámetros, que evaluados a partir de los datos experimentales, permitieron comprobar el mecanismo establecido.

La exploración de la epoxidación del isobuteno con oxígeno molecular, condujo a la formación del correspondiente epóxido, aunque con rendimientos más bajos y tiempos de reacción notablemente mayores que en el caso de la epoxidación con hidroperóxido.

II.- INTRODUCCION

II.1.- GENERALIDADES

Se denomina epoxidación a la reacción química entre un compuesto insaturado etilénico y un agente con oxígeno activo que conduce a la formación de un éter cíclico. El éter cíclico más sencillo está constituido por un anillo de tres miembros, al cual se aplica el término de α -epoxi ó 1,2-epoxi. Los términos 1,3-epoxi y 1,4-epoxi se aplican respectivamente al óxido de trimetileno (oxetano) y al tetrahidrofurano. En el presente trabajo, nos referiremos siempre a los compuestos α -epoxi, ó 1,2-epoxi.

Entre todos los grupos funcionales, el grupo epoxi ocupa un lugar privilegiado, por su gran reactividad. Ello hace de los epóxidos unos compuestos de extraordinaria importancia, no sólo como productos intermedios en abundantes síntesis orgánicas, sino también como insustituibles productos con entidad propia, que constituyen la base fundamental de un amplio sector de la Industria Química: el de las resinas y fibras sintéticas. A ello contribuye la doble posibilidad de reacción que presentan: los epóxidos son polimerizables, (aumento del peso molecular por desaparición del grupo epoxi con formación de nuevos enlaces) y poli-condensables (aumento del peso molecular con eliminación de pequeñas moléculas, frecuentemente de agua).

Los epóxidos estaban, por tanto, predestinados a ser materia prima para la síntesis de plásticos, resinas y fibras, y sin embargo, este papel tan preponderante sólo les ha sido confiado recientemente.

La facilidad de reacción de los epóxidos con sustancias químicas con hidrógeno activo, como los alcoholes, fenoles, aminas, ácidos, etc., conduce a una amplia gama de productos de innumerables aplicaciones prácticas. Así, las

principales aplicaciones de los epóxidos de cadena corta (óxidos de etileno, propileno, etc.) tienen lugar en el campo de los detergentes, anticongelantes, emulsionantes, fumigantes, fibras poliéster, resinas poliéster, poliuretanos, humectantes, plastificantes, disolventes, antioxidantes, tiñtes, cosméticos, productos farmacéuticos, etc.... El hecho de que los epóxidos de cadena corta se polimericen por catálisis térmica, iónica o por radicales libres, ha contribuido al desarrollo del estudio de homopolímeros y copolímeros epoxi para aplicaciones industriales⁽¹⁾.

Entre otros compuestos epoxi, merecen especial atención las resinas epoxi, derivadas de la epiclohidrina (epóxido del cloruro de alilo), por sus excelentes propiedades en aplicaciones estructurales y en revestimientos de protección. Cuando estas sustancias polímeras con grupos epoxi terminales, se transforman por endurecimiento o "curado" en polímeros termoestables, adquieren excelente resistencia mecánica, muy buenas propiedades eléctricas, adherencia y resistencia química. Su buen servicio en multitud de aplicaciones es el resultado de estas excelentes propiedades. Por ejemplo: en los revestimientos combinan notable adherencia, flexibilidad e inatacabilidad por los productos químicos; como adhesivos, se endurecen a baja temperatura y unen satisfactoriamente gran número de materiales; y como resinas de vaciado y laminado combinan alta resistencia mecánica con escasa contracción durante el curado.

Sería interminable citar los numerosos usos y aplicaciones prácticas que en los últimos años encuentran tales compuestos, y sólo a título de curiosidad se mencionan algunos de ellos, como son los aislantes eléctricos⁽²⁾, estabilizadores de la degradación térmica y la decoloración,⁽³⁾

adhesivos a temperaturas criogénicas⁽⁴⁾, protectores anticorrosivos de tuberías subterráneas,⁽⁵⁾ resinas cambiadoras de iones⁽⁶⁾, fibras poliamídicas modificadas con propiedades antiestáticas⁽⁷⁾, recubrimientos para cables eléctricos, pinturas solubles en agua para la aplicación por electrodeposición, ... etc. etc.... Este espectacular desarrollo de los productos epoxi se pone de manifiesto si se advierte que el uso industrial de las resinas epoxi comenzó en 1946, cuando se empezó a disponer de epíclorhidrina en cantidad y a un precio suficientemente bajo para poder usarla como intermedio de polímeros. Desde entonces, una extensa investigación de las aplicaciones de estos productos hizo posible que en los Estados Unidos, en el año 1965 se vendieran aproximadamente 50.000 Tm de resinas epoxi, estabilizándose el ritmo de crecimiento en un 10% anual.

Los epóxidos de cadena corta más sencillos, juegan, como es sabido, un papel importantísimo en la industria petroquímica. El consumo de óxido de etileno y óxido de propileno, ha aumentado notablemente en los últimos años, sobre todo por la demanda de etilenglicol del sector de fibras de poliéster, y del sector de los tensoactivos. En la tabla III.1 se muestran las producciones de estos dos epóxidos en España⁽⁸⁾ y en la tabla II.2 las respectivas capacidades y previsiones de producción.⁽⁹⁾

TABLA II.1

Producción de óxidos de etileno y propileno (toneladas)

	<u>1972</u>	<u>1973</u>	<u>1974</u>
Óxido de etileno	17.500	20.300	20.300
Óxido de propileno	1.550	11.200	20.500

TABLA II.2

Capacidades y previsiones de producción (toneladas/año)

	Capacidad instalada (1974)	Previsión 1980
Óxido de etileno	21.000	65.000 — 80.000
Óxido de propileno	32.000	70.000 — 85.000

Las plantas de producción de óxido de etileno autorizadas para entrar en funcionamiento antes de 1978, (Alcudia, S. A. e Industrias Químicas Asociadas, S.A.), tendrán una capacidad de producción global de 81.000 t/año, y una nueva planta de epíclorhidrina autorizada también para la misma fecha (Dow Chemical Ibérica, S.A.) producirá 17.000 t/año.

II.2.- EPOXIDOS

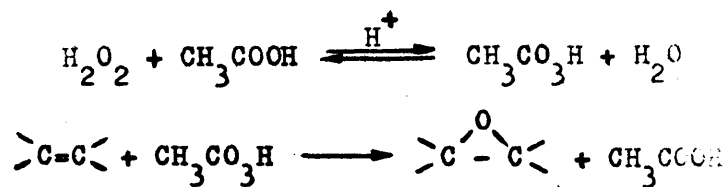
II.2.1.- Síntesis de epóxidos

Los agentes de epoxidación más usuales han sido, hasta hace poco, el agua oxigenada, normalmente transformada en una forma más activa: los perácidos orgánicos⁽¹⁰⁾, el peróxido de hidrógeno activado por un metal⁽¹¹⁾, y el peróxido de hidrógeno alcalino⁽¹²⁾.

Descritos con detalle estos métodos de síntesis de epóxidos en anteriores trabajos de epoxidación de nuestros laboratorios⁽¹³⁾, se hará aquí breve mención de los mismos.

a) Acido peracético preformado⁽¹⁴⁾

Obtenido a partir del peróxido de hidrógeno y el ácido acético glacial⁽¹⁵⁾.



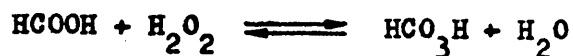
Como catalizadores de la formación del ácido peracético se emplean ácidos fuertes (sulfúrico) ⁽¹⁶⁾ o resinas de ácido poliestireno-sulfónico ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾.

b) Acido peracético formado in situ

Se emplean también catalizadores ácidos, como el ácido sulfúrico ⁽¹⁹⁾, y las resinas ácido poliestireno-sulfónico ⁽²⁰⁾.

c) Acido perfórmico preformado

Obtenido por reacción del ácido fórmico con el peróxido de hidrógeno ⁽²¹⁾;



d) Acido perfórmico formado "in situ" ⁽²²⁾

e) Acido peracético a partir del acetaldehído ⁽²³⁾

f) Peróxido de hidrógeno alcalino ⁽¹²⁾

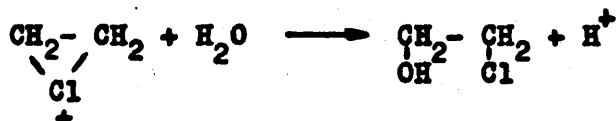
g) Peróxido de hidrógeno activado por metales ⁽²⁴⁾

h) Perácidos orgánicos diversos

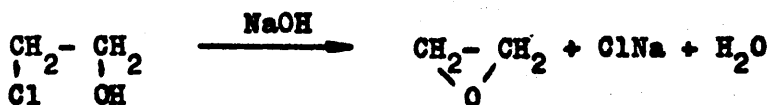
Entre otros, se emplean el ácido perbenzoico ⁽²⁵⁾ el ácido monoperftálico ⁽²⁶⁾ y el ácido peroxitri-fluor-acético ⁽²⁷⁾.

i) Hipohalogenación y deshidrohalogenación

El primer paso consiste en la adición de ácido hipohalogenoso al doble enlace:



El segundo paso de deshidrohalogenación se efectúa por destilación de la clorhidrina en medio alcalino, con formación del epóxido:



j) Epoxidación por autoxidación de olefinas

Es un método de síntesis de gran aplicación a epóxidos de cadena corta, como el óxido de etileno, el óxido de propileno, etc.... El epóxido se obtiene por autoxidación de la correspondiente olefina con aire u oxígeno molecular, empleando temperaturas y catalizadores metálicos adecuados (13,28-31).

Implica el empleo de presiones relativamente elevadas, necesarias para mantener la olefina en fase líquida. Estas presiones oscilan para el caso del propileno, entre 40 y 80 atm., según las condiciones de operación^(32,33) y permiten el empleo de condiciones más suaves de temperatu-

ra que en la epoxidación en fase gaseosa. El mecanismo de esta reacción en fase líquida ha sido estudiado por Brill (34), quien mostró que tomaban parte especies intermedias de tipo hidroperóxido, y que la reacción era catalizada por acetilacetatos metálicos (35).

Este método de síntesis de epóxidos ha resultado también efectivo para la síntesis de epóxidos de las olefinas altamente sustituidas por grupos negativos, pues resulta adecuado para la preparación de los epóxidos del tetracianoetileno (36) y del tetrafluoretileno (37). En este último, el calor, la luz ultravioleta y la radiación ionizante son efectivos en la iniciación de la reacción.

k) Epoxidación con hidroperóxidos en fase líquida

La indudable ventaja que presentan los hidroperóxidos de hidrocarburos aril-alifáticos sobre otros agentes de epoxidación, como los perácidos, es la causa de que en la actualidad sean aquéllos los de más amplia utilización. Tales ventajas consisten en una mayor disponibilidad de los productos de partida, un procedimiento de síntesis menos costoso y de menor riesgo, y un mejor mercado para los subproductos de la posterior epoxidación. Los hidroperóxidos más empleados son los de etilbenceno (13), isopropilbenceno (13, 38), terc-butilo (39) y terc-amilo (40).

Actualmente se está estudiando la epoxidación de cloro-olefinas para formar epóxidos clorados de interés, como la epiclorhidrina. Diversos autores describen la influencia de algunas variables, como el tipo de hidroperóxido empleado (41), el tipo de disolvente (41, 42) y el tipo de catalizador (43), (44).

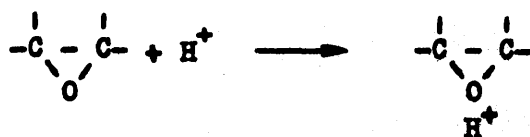
II.2.2.- Reacciones de los epóxidos

Los epóxidos deben su importancia a su alta reactividad por la apertura del anillo epoxi. El ángulo del anillo epoxi es de 60° , bastante menor que el correspondiente al del tetraedro del carbono. Como los átomos no pueden colocarse de forma que permitan el máximo solapamiento entre orbitales, los enlaces son más débiles que en un éter ordinario, y por tanto, la molécula es menos estable.

A continuación, se mencionan brevemente las reacciones más importantes, tratadas con más detalle en anteriores trabajos de nuestros laboratorios⁽¹³⁾.

a) Reacciones en medio ácido^(45,46,47)

Como otros éteres, un epóxido se convierte en presencia de un ácido en un compuesto con un protón:



que puede ser después atacado por cualquier reactivo nucleófilo, como el agua, alcoholes, fenoles, ácidos halogenados, ácidos sulfónicos, ácido cianhídrico, y otros, para dar los correspondientes glicoles, hidroxieéteres alifáticos, hidroxieéteres aromáticos, halohidrinas, β -hidroxi-sales de oxonio y β -hidroxinitrilos, respectivamente.

b) Reacciones en medio básico^(45,46)

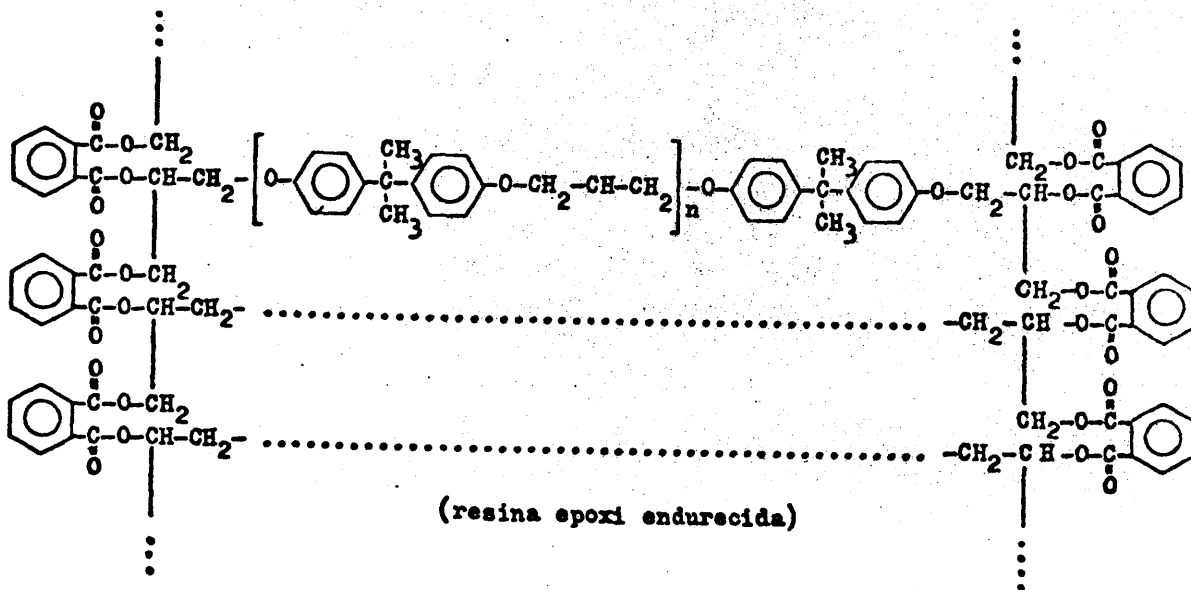
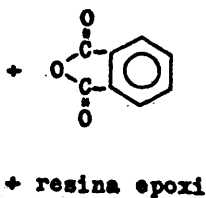
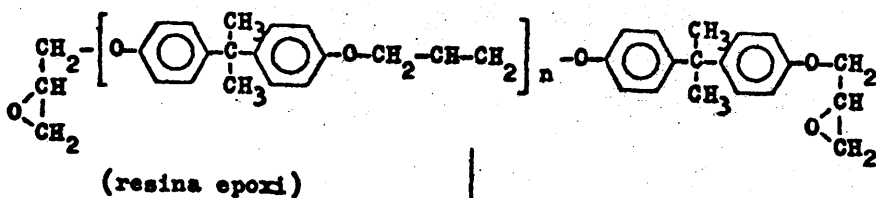
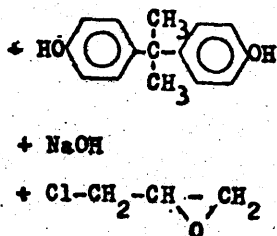
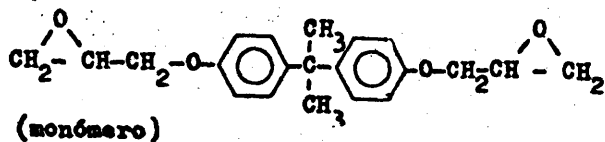
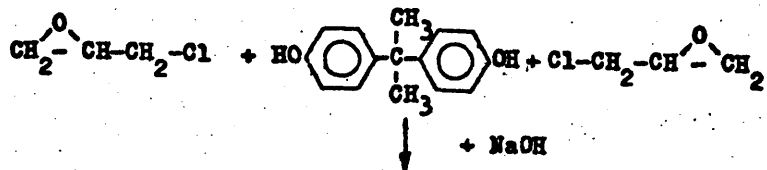
Al contrario que los éteres ordinarios, los epóxidos pueden ser descompuestos en condiciones alcalinas, siendo el propio epóxido (no el epóxido con un protón) el que sufre el ataque por el reactivo nucleófilo. En medio básico, las reacciones más características son con fenóxidos, alcóxidos, amoníaco, hidruros de litio y aluminio, etc.

c) Reacciones con los reactivos de Grignard^(45,46)

Es un importante método para preparar alcoholes primarios a partir de productos que tienen dos carbonos más que el grupo alquilo o arilo del reactivo de Grignard.

d) Reacciones de policondensación y poliadición⁽⁴⁸⁾

Algunos epóxidos como la epíclorhidrina, pueden sufrir reacciones de condensación, adicionando compuestos tales como: fenoles, difenoles, alcoholes, aldehidos, ácidos, aminas, amidas, sulfuros, etc....; estas reacciones se realizan en medio acuoso muy alcalino, sin catalizador, o en medio neutro en presencia de catalizadores tales como el cloruro de estaño, el cloruro de aluminio, y sobre todo, el trifluoruro de boro. Los productos resultantes de estas reacciones son monómeros que, por policondensación, suministran los polímeros correspondientes con grupos epoxi terminales, conocidos como resinas epoxi. Estas, por reacción química con un endurecedor, conocida como poliadición, forman un producto de peso molecular elevado, insoluble, infusible, conocido también como resina epoxi (debería llamarse resina epoxi endurecida), cuyas amplias aplicaciones en la industria química fueron comentadas anteriormente (Apartado II.1). Los endurecedores más empleados son: anhídrido ftálico, aminas, ácido fosfórico, ácido oxálico, isocianatos, etc.. Como ejemplo de este tipo de reacciones, se muestra la correspondiente a la policondensación de la epíclorhidrina con el (4,4')-dioxi-difenil-(2,2) propano, (más conocido como bisfenol), y la posterior poliadición de anhídrido ftálico a la resina epoxi formada.



e) Reacciones de polimerización

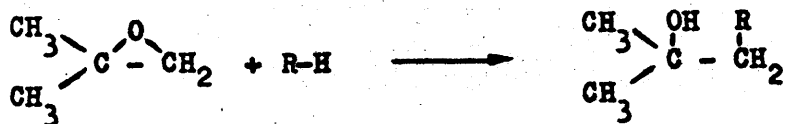
Los epóxidos sufren reacciones de polimerización térmica, iónica o de radical libre⁽¹⁾, dando lugar a homopolímeros y copolímeros de gran interés en la obtención de resinas, plásticos, gomas, etc. La reacción de polimerización se puede esquematizar así:



II.2.3.- Epóxido del isobuteno

Este compuesto, al igual que los epóxidos de otras olefinas de cadena corta, es de gran valor comercial por ser portador del grupo funcional epóxido, de extraordinaria reactividad. Puede obtenerse a partir del isobuteno, procedente de las fracciones C₄ resultantes del craqueo de fracciones más pesadas, por tratamiento con perácidos, aunque se prepara mejor por deshidrohalogenación de la 1,2-halogenohidrina del isobutano⁽⁴⁹⁾. Recientemente se están investigando otros procedimientos de síntesis basados en la oxidación del isobuteno con aire, oxígeno o hidroperóxidos en presencia de diversos catalizadores selectivos (compuestos de talio, molibdeno, etc.)⁽⁵⁰⁻⁵²⁾.

Las reacciones del 1,2-epoxi-2-metilpropano son las características del grupo epoxi, que ya han sido descritas anteriormente, pero de entre ellas cabe destacar las siguientes:



siendo R-H un compuesto con hidrógeno activo, como el agua, alcoholes, ácidos halogenados, ácido cianhídrico, ácidos sulfónicos, amoniaco, aminas, etc., para dar compuestos tan interesantes como los glicoles, hidroxietéres, halogenohidrininas, hidroxinitrilos, hidroxisulfonatos, hidroxiaminas, etc..

Son de gran importancia las polimerizaciones del óxido de isobutileno catalizadas por ácidos⁽⁵³⁾, en las que se alcanzan pesos moleculares de hasta 2000.

El carácter nucleófilo del epóxido del isobuteno, es importante en aplicaciones muy diversas, como la estabilización de resinas sintéticas, a las que confiere flexibilidad, elasticidad, y tenacidad.

II.3.- HIDROPEROXIDOS

II.3.1.- Tipos y estructura

Los hidroperóxidos constituyen un tipo de peróxidos de fórmula empírica R-O-O-H. Como los peróxidos, se caracterizan por la posición del grupo O_2^{2-} , y pueden considerarse derivados del agua oxigenada por sustitución de uno de sus dos átomos de hidrógeno por radicales orgánicos.

El radical R puede ser:

- a) Alifático (primario, secundario, terciario).
- b) Alicíclico.
- c) Aromático.
- d) Heterocíclico.
- e) Organo-metálico.

II.3.2.- Síntesis de los hidroperóxidos

Los principales métodos de síntesis de los hidroperóxidos, descritos más ampliamente en trabajos anteriores⁽¹³⁾, son los siguientes:

a) Autoxidación de hidrocarburos

Consiste en la reacción espontánea entre el oxígeno gaseoso y los compuestos orgánicos, que se verifica en cadena, con formación de radicales libres⁽⁵⁴⁾.

b) Oxidación de compuestos organo-metálicos⁽⁵⁵⁻⁵⁷⁾

c) Alquilación del agua oxigenada

II.3.3.- Reacciones de los hidroperóxidos

a) Reacciones de epoxidación

Los hidroperóxidos pueden reaccionar con las olefinas en presencia de catalizadores selectivos para dar los correspondientes epóxidos, con rendimientos elevados:



Este es el procedimiento seguido por la Halcon International Inc. para la producción industrial de epóxidos de bajo peso molecular⁽⁵⁸⁾. Los catalizadores más efectivos son complejos organometálicos solubles de Mo, V, W, Ti, y otros.

La estructura del hidroperóxido y de la olefina, así como el tipo de catalizador y de disolvente, contribuyen notablemente a la velocidad de la reacción, así como al rendimiento y a la selectividad alcanzados⁽⁵⁸⁻⁶¹⁾.

b) Iniciación de las reacciones de polimerización

Los hidroperóxidos se descomponen dando radicales libres capaces de iniciar la polimerización de monómeros no saturados⁽⁵⁵⁾.

c) Oxidación de cetonas a ésteres en medio básico⁽⁶²⁾

d) Reacción con los reactivos de Grignard⁽⁶³⁾

II.4.- OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

Dada la importancia de los epóxidos, especialmente los de bajo peso molecular, puesta de relieve en las páginas precedentes, y habida cuenta de las nuevas aplicaciones que continuamente encuentran estos compuestos, se ha considerado de interés el estudio de la epoxidación en fase líquida de olefinas de bajo peso molecular, con hidroperóxido de isopropil-benceno.

Las ventajas que sobre otros agentes de epoxidación presenta el hidroperóxido de isopropil-benceno, mencionadas

anteriormente (apartado II.1), son:

- Su procedimiento de obtención por oxidación con oxígeno molecular del isopropil-benceno, es simple, económico y sin riesgos.

- El subproducto de la epoxidación, el alcohol derivado de la reducción del hidroperóxido, es de gran importancia industrial, por sí o por sus productos derivados. En nuestro caso, el alcohol correspondiente al hidroperóxido de isopropilbenceno empleado, conducía a los siguientes productos:

- a) Por deshidratación forma α -metil-estireno.
- b) Por hidrogenación puede regenerar el hidrocarburo de partida.

Puestos de manifiesto en anteriores trabajos de nuestros laboratorios⁽¹³⁾ los factores que influyen en la epoxidación de olefinas en fase líquida, que esencialmente son:

- naturaleza de la olefina
- naturaleza del hidroperóxido
- presencia de catalizadores
- presencia de estabilizadores
- temperatura
- volumen de reacción,

y conocido el modo en que influyen en la misma, se planteó un programa de experimentos para el estudio de la influencia de las tres variables más importantes, manteniendo las restantes en su valor óptimo. Así, partiendo exclusivamente de:

- hidroperóxido de isopropil-benceno
- catalizador de acetilacetato de molibdeno
- estabilizador de naftenato sódico

se propuso un programa de trabajo que comprendía el estudio de la influencia de las siguientes variables:

- temperatura
- relación molar catalizador/hidroperóxido
- concentración de naftenato sódico.

A tal fin, se planteó previamente la realización de un proceso de optimación de la reacción, según técnicas adecuadas, hasta alcanzar unos valores para las tres variables representativos del punto óptimo. Se trataba de llegar al establecimiento del mecanismo de reacción, y de ser posible, a la ecuación de velocidad, es decir, a la máxima información con miras al diseño de los posibles reactores para el desarrollo del proceso en gran escala. (Figura II.1).

El programa planteado y desarrollado fué el siguiente:

- 1.- Exploración de la epoxidación de olefinas halogenadas: epoxidación del cloruro de alilo con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizadores de molibdeno.
- 2.- Epoxidación del isobuteno con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizador de acetil-acetonato de molibdeno.

- a) Aplicación del método "Simplex" de optimación.
- b) Estudio cinético en los intervalos más convenientes de las tres variables optimadas.
 - Influencia de la temperatura:
Grupos de experimentos a tres temperaturas manteniendo constantes las restantes variables.
 - Influencia de la concentración de catalizador:
Grupos de experimentos para tres concentraciones de

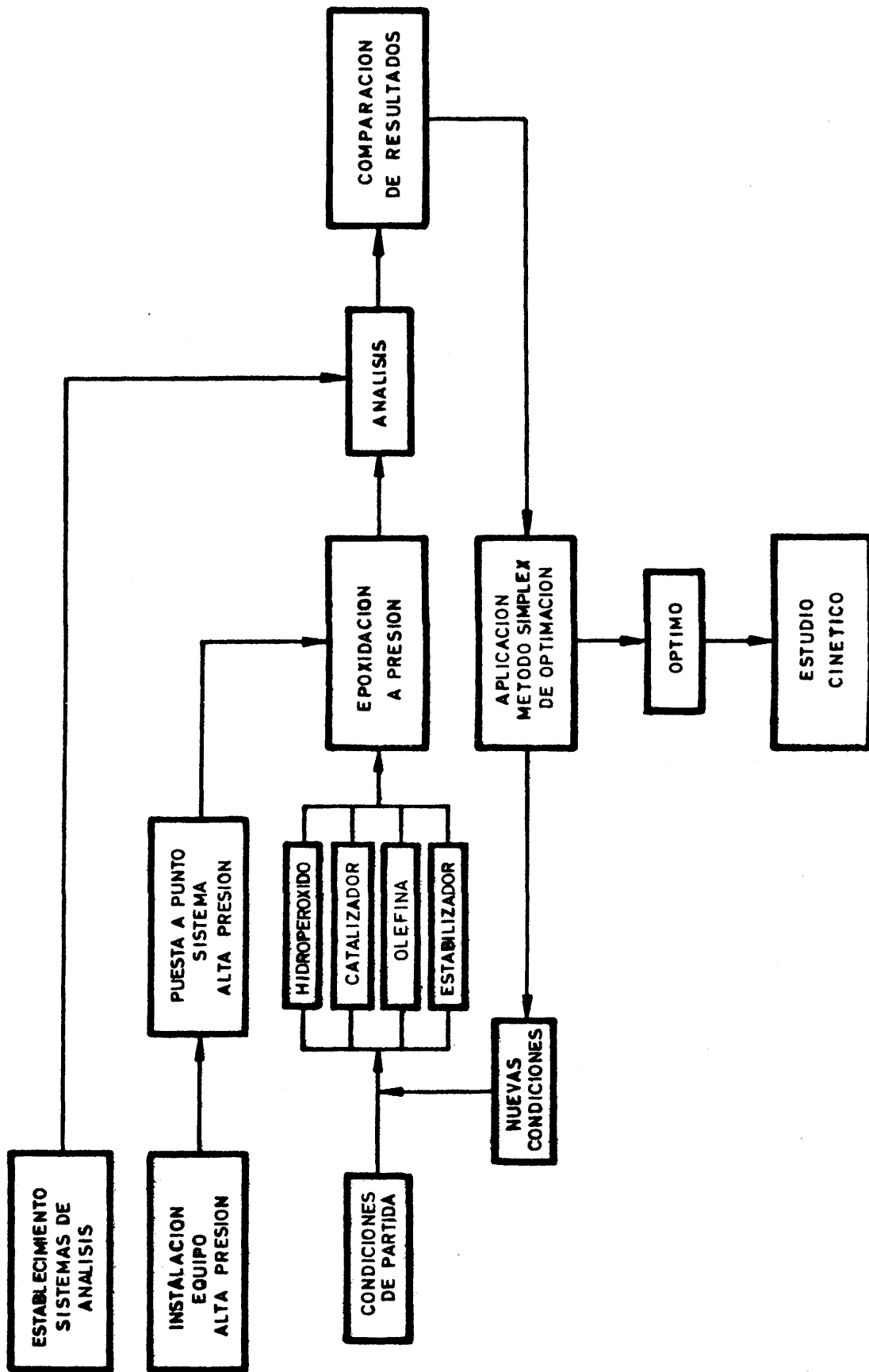


Figura II.1

catalizador, manteniendo constantes las restantes variables.

- Influencia de la concentración de naftenato sódico: Grupos de experimentos para tres concentraciones de naftenato sódico, manteniendo constantes las restantes variables.

3.- Exploración de la epoxidación del isobuteno con oxígeno molecular y catalizador de acetil-acetonato de molibdeno.

a) Influencia de la razón molar olefina/disolvente:

Grupos de experimentos para tres relaciones molares isobuteno/cumeno, manteniendo constantes las restantes variables.

Para poder llevar a cabo el grupo de experimentos correspondiente al anterior programa de trabajo, resultaba indispensable instalar un equipo de reacción para alta presión en un laboratorio apropiado a tal efecto. Las presiones necesarias previstas, superiores en algunos casos a 100 atmósferas, exigían el establecimiento de unas ciertas condiciones de seguridad, a fin de evitar riesgos en el manejo de los productos inflamables y tóxicos que habrían de utilizarse a esas presiones.

III.- APARATOS

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

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

Reactores (R-2) y (R-3).- Empleados para la epoxidación a presión de olefinas, con hidroperóxido de isopropil-benceno, a fin de obtener los correspondientes epóxidos.

A continuación se describe cada uno de ellos.

III.1.- REACTOR (R-1)

Se encuentra esquematizado en la figura III.1.

Consta de cuatro partes, atendiendo a sus funciones:

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

III.1.1.- Sistema de reacción

Constituido por un recipiente de vidrio, cilíndrico, de dos litros de capacidad y de fondo redondo, con cierre esmerilado, del que emergen cinco bocas con las características y funciones siguientes:

Boca nº 1.- B-14/23, esmerilada, para la entrada de oxígeno mediante burbujeador.

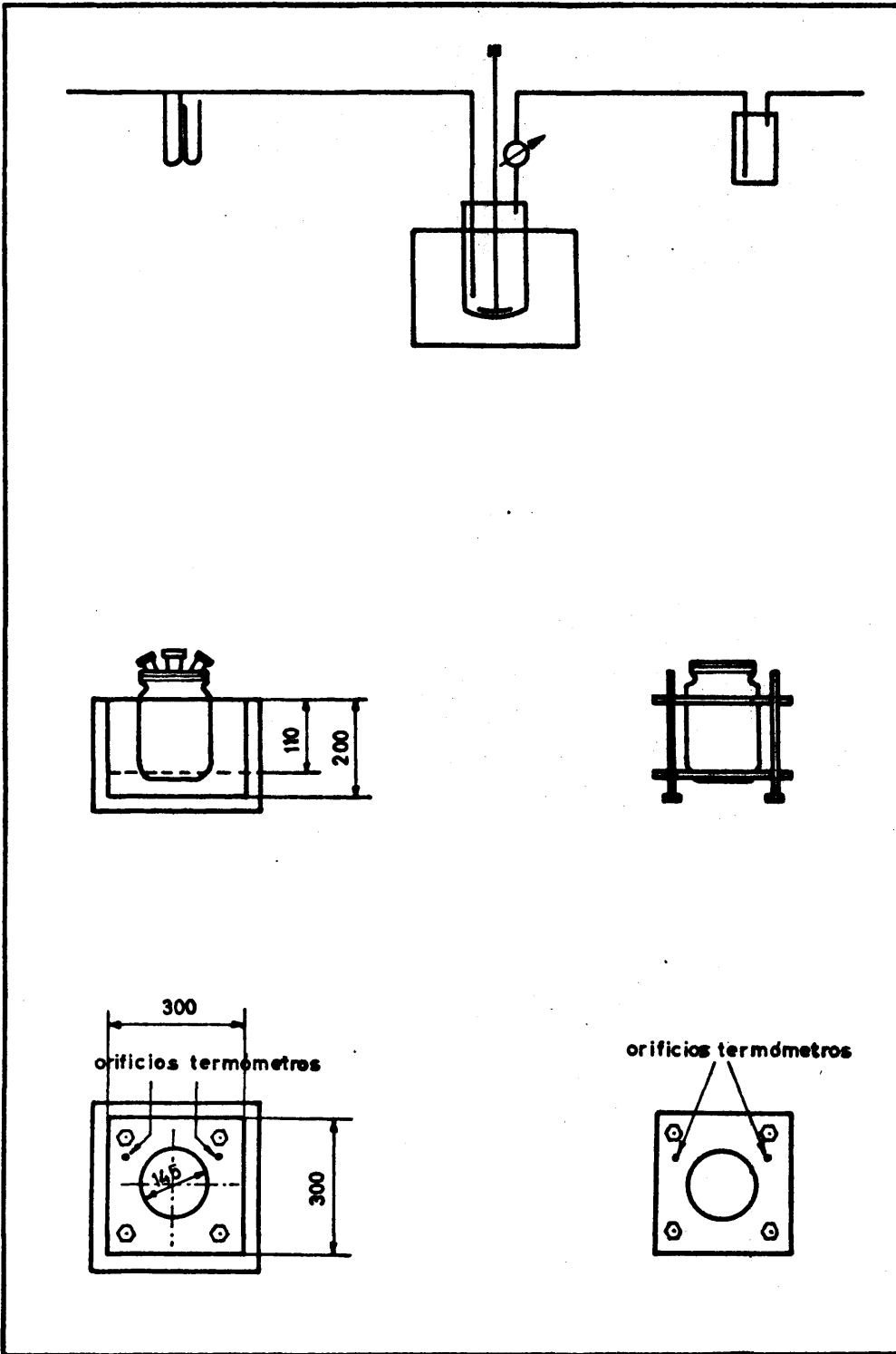


Figura III.1
Reactor R-1

Boca nº 2.- B-14/23, esmerilada, para la colocación de un termómetro de vástago largo.

Boca nº 3.- B-14/23, esmerilada, para efectuar la toma de muestras mediante una pipeta provista de pera de goma para la succión.

Boca nº 4.- B-29/32, esmerilada, para la colocación de un refrigerante de reflujo.

Boca nº 5.- B-29/32, para el sistema de agitación.

III.1.2.- Sistema de calefacción

Consiste en un baño termostático, constituido por un recipiente paralelepípedo de acero, aislado térmicamente con cuerda de amianto, lleno de aceite de silicona (Rhodorsil 47/v/100), como líquido 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 la calefacción uniforme.

III.1.3.- Sistema de flujo de oxígeno, su regulación y medida

Constituido por una bala de oxígeno, provista de manorreductor, 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 se consigue con un medidor del tipo diafragma, que provoca una pérdida de carga de la corriente gaseosa, que se mide en un manómetro diferencial

de agua en conexión con 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.

III.1.4.- Sistema de agitación

Constituido por un motor monofásico de 220 V, 50 Hz y 25 W, que acciona una varilla de vidrio terminada en áncora, con salientes para producir la mezcla perfecta del sistema de reacción.

III.2.- REACTOR (R-2)

Se encuentra representado en la figura III.2.

Consta de cuatro partes, atendiendo a sus funciones:

- Sistema de reacción.
- Sistema de agitación.
- Sistema de calefacción.
- Sistema de medida de la presión.

III.2.1.- Sistema de reacción

Está constituido por un recipiente de presión, cilíndrico, de acero inoxidable (18/8/2 Mo), de medio litro de capacidad, con fondo redondo (torisférico) del que sobresale interiormente un tubo cerrado, vertical, roscado a la parte inferior del recipiente, cuya misión es alojar el termopar. La presión máxima de trabajo con este recipiente, es de 300 atm. Sus dimensiones y características se detallan en el Apéndice (IX.1.5). Dicho recipiente presenta un estrechamineto en su parte superior que termina, interiormente, en una superficie tronco-cónica, sobre la que se apoya una pieza de cierre esférica. La parte exterior del cuello

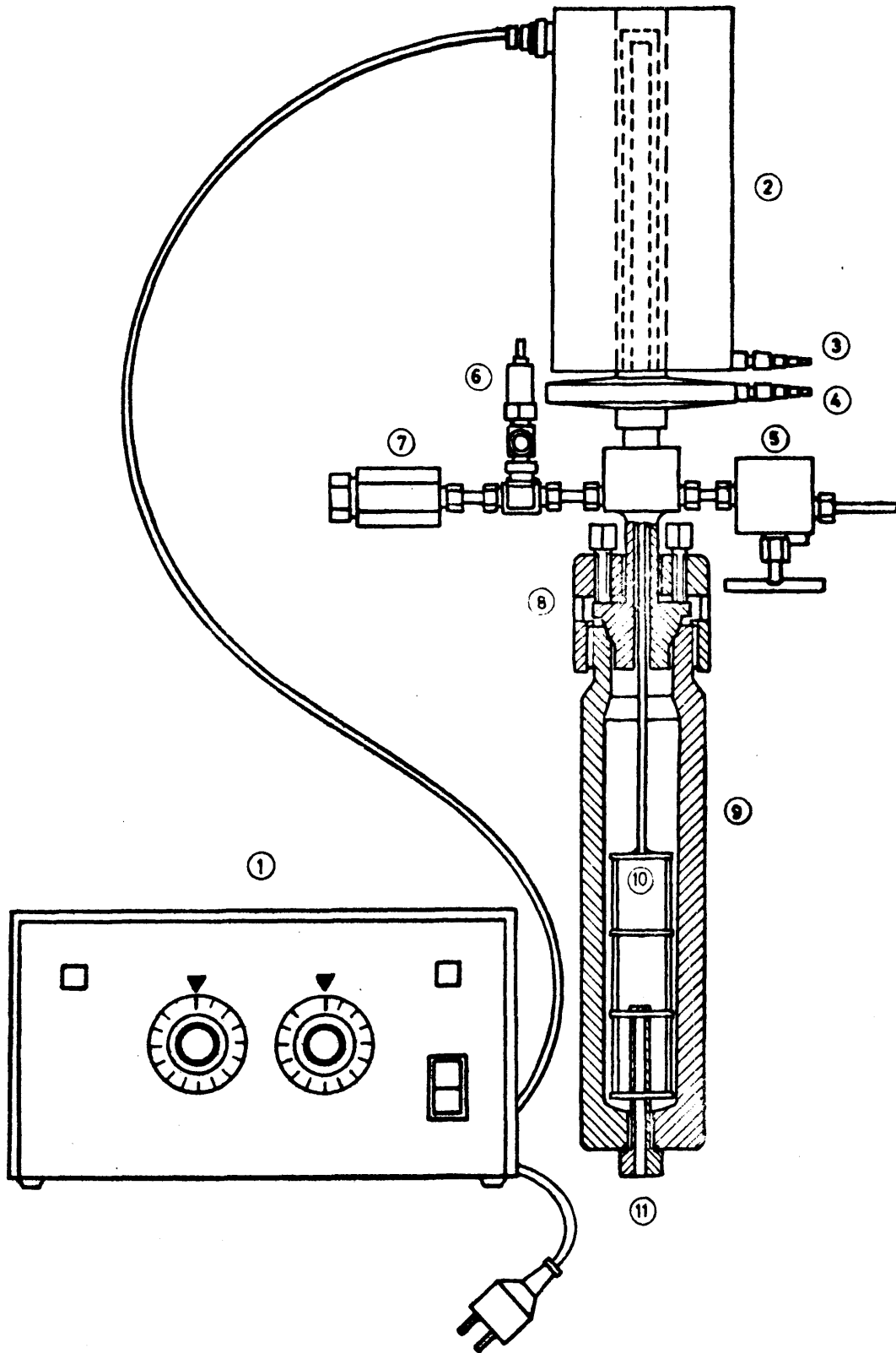


Figura III.2
Reactor R-2

Figura III.2.- Elementos

- 1.- Regulador de la agitación magnética
- 2.- Bobinas de inducción magnética
- 3.- Entrada del aire de refrigeración a las bobinas
- 4.- Refrigerante de agua
- 5.- Llave de entrada-salida del reactor
- 6.- Válvula de seguridad de resorte
- 7.- Disco de rotura
- 8.- Cabeza de cierre del recipiente de reacción
- 9.- Recipiente de reacción
- 10.- Barra de agitación
- 11.- Vaina para el alojamiento del termopar

del recipiente, va provista de una rosca trapezoidal de 6 mm. de paso, a la cual se adapta una cabeza de cierre con cuatro tornillos pasantes en su extremo superior; su misión es la de apretar la pieza de cierre esférica contra la boca troncocónica del recipiente sin que haya giro entre ambas.

A fin de evitar una pérdida de estanqueidad y una posible deformación de la línea de contacto de las superficies que realizan el cierre del recipiente, se intercala entre ambas (cabeza esférica y cuello troncocónico) una junta de plata, troncocónica, de 2 milímetros de espesor de pared, perfectamente adaptada a la geometría del lugar donde se aloja.

Sobre la cabeza de cierre va montado un conjunto de uniones, del mismo acero inoxidable, que comprende:

- Un racord en cruz con una llave de aguja, para la entrada y salida de fluidos.
- Un racord en cruz, en dirección opuesta al anterior, con una válvula de seguridad regulable (25-120 atm.), conectada en serie con un disco de ruptura, diseñado para soportar 300 atm.
- Un tubo cerrado, en la parte superior, en el que se aloja el extremo de la barra de agitación, y sobre el que está montado un refrigerante de agua en forma de disco.

El sistema de reacción se encuentra esquematizado, junto con el sistema de agitación, en la figura III.2.

III.2.2.- Sistema de agitación

Se trata de un mecanismo de agitación magnética, consistente en una barra de acero apropiada, que es arrastrada periódicamente hacia arriba y hacia abajo por un campo magnético variable, convenientemente ajustado.

Consta de los siguientes elementos:

- Barra de agitación (agitador propiamente dicho).
- Bobinas de inducción magnética.
- Aparato de regulación de la agitación.
- Compresor de refrigeración de las bobinas.

La barra de agitación, de 60 cm. de longitud, consiste en una barra de acero inoxidable (18/8/2 Mo) dotada en su extremo superior de un núcleo de acero magnético revestido de acero inoxidable, y en su extremo inferior, de cuatro placas circulares perforadas, también de acero inoxidable perpendicularmente dispuestas a la barra, e igualmente distanciadas entre sí (4 cm.). Una vez instalada la barra de agitación en el interior del reactor, su extremo superior, con el núcleo de acero magnético, queda alojado en la prolongación vertical de la cabeza de cierre, destinado a recibir las bobinas de inducción. En su movimiento de vaivén vertical, las placas perforadas, parcialmente sumergidas en el líquido, proporcionan un buen contacto líquido-gas.

Las dos bobinas de inducción magnética, son alimentadas con corriente continua de 220 V. alternativamente interrumpida según una frecuencia determinada. Proporcionan los campos magnéticos fluctuantes necesarios para mover verticalmente la barra de agitación, de tal forma que, en las condiciones óptimas, no se produce choque de la misma

con los extremos superior e inferior de su recorrido, por hallarse convenientemente equilibradas, para una cierta viscosidad del medio líquido, el peso del agitador y las fuerzas de inducción electromagnética ejercidas sobre él.

El aparato de regulación del campo magnético creado por cada bobina, consiste esencialmente en un circuito generador de impulsos de frecuencia variable que actúa sobre un sistema de rectificadores, los cuales alimentan periódicamente a las bobinas con la misma frecuencia establecida.

Para evitar el excesivo calentamiento de las bobinas de inducción, se hace pasar a través de ellas una corriente de aire, mediante un compresor MARION de membrana, capaz de suministrar un caudal de 3.000 litros/hora, a la presión atmosférica, y de alcanzar una presión máxima de 8 Kg/cm².

En la figura III.2. se representa el sistema de agitación junto con el sistema de reacción.

III.2.3.- Sistema de calefacción

Está constituido por los siguientes elementos:

- Un horno eléctrico.
- Un aparato controlador-indicador de la temperatura.
- Un aparato registrador de la temperatura.

El horno eléctrico consiste en un tubo cilíndrico de hierro, en el que se aloja el recipiente de presión; a su alrededor se encuentra arrollada una resistencia eléctrica capaz de proporcionar una potencia de 1.000 Watios a 220 V. Dicha resistencia está constituida por un hilo de 4,1 Ω /m de resistividad, de 10,5 metros de longitud, arrollado en espiral y recubierto de anillos cerámicos. Dicho tubo, con la resistencia eléctrica, se halla recubierto de

una capa concéntrica de polvo de amianto, de 6 cm. de espesor, para disminuir las pérdidas de calor al exterior. La carcasa metálica que aloja al conjunto anteriormente descrito, posee dos patas de apoyo que permiten fijarla sólidamente al suelo, en posición vertical, a la altura precisa para permitir una cómoda introducción del termopar por el fondo del reactor, cuando éste se encuentra dentro del horno.

El aparato controlador de la temperatura, de tipo proporcional, permite la utilización de dos termopares, uno de medida y el otro de control, intercambiables, lo cual hace posible el mantenimiento indefinido de la temperatura deseada dentro de un margen de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Para ello, se sitúa el termopar de control en las proximidades de la resistencia eléctrica del horno, y el de medida, en el interior del reactor. Esta disposición elimina los problemas creados por la inercia térmica del horno y por la lentitud de respuesta de la calefacción cuando el control de la temperatura se hace desde el reactor. Un milivoltímetro digital incorporado al controlador de temperatura, permite obtener la lectura de la fuerza electromotriz correspondiente a cada termopar. Mediante las tablas de conversión de f.e.m. en grados centígrados, (ambos termopares son de cromel-alumel), se deduce la temperatura, en cada instante, del horno eléctrico y del reactor.

Esta labor se simplifica al conectar al milivoltímetro digital un registrador gráfico, adecuado al intervalo de fuerza electromotriz en que se trabaja. El registrador empleado es un modelo YOKOGAWA, con posibilidad de seleccionar escalas de 0-2, 0-5 y 0-10 milivoltios, lo cual permite dibujar las curvas temperatura-tiempo con gran precisión.

III.2.4.- Sistema de medida de la presión

Está constituido por los siguientes elementos:

- Tubo manométrico.
- Manómetro tipo Bourdon.
- Dispositivo de entrada y salida de fluidos.

El tubo manométrico, de acero inoxidable, con una longitud de dos metros, y con diámetros externo e interno de 3,6 y 2 mm. respectivamente, está unido por un extremo al reactor, mediante una llave de aguja y un racord en cruz. El otro extremo está unido al dispositivo de llaves de entrada y salida de fluidos, situado del otro lado de la pared. Este tubo manométrico constituye el único acceso al interior del reactor, una vez colocada la cabeza de cierre del mismo, y permite, además, debido a su flexibilidad, un cierto grado de movimiento al reactor cuando es tá cargado y a presión, como son la entrada y salida del horno o del baño de agua.

El manómetro metálico utilizado, tipo Bourdon, es de bronce, con transmisor de membrana de acero inoxidable. Su escala es de 0 a 40 bar, y su diámetro de 100 mm. Todas las partes internas en contacto con el fluido, son también de acero inoxidable 18/8. Se dispone, además, de otros manómetros semejantes al anterior, intercambiables, cuyas es calas son 0-160 y 0-600 bar, respectivamente.

El grupo de control de la entrada y salida de flui- dos comprende un pie-soporte que se fija a una mesa, con una doble llave especial de 2,5 mm. de paso, de acero inoxidable 18/8. Esta doble llave permite cargar diversos ga ses al reactor, o eliminarlos del mismo, con gran comodidad. El esquema representado en la figura III.3. muestra

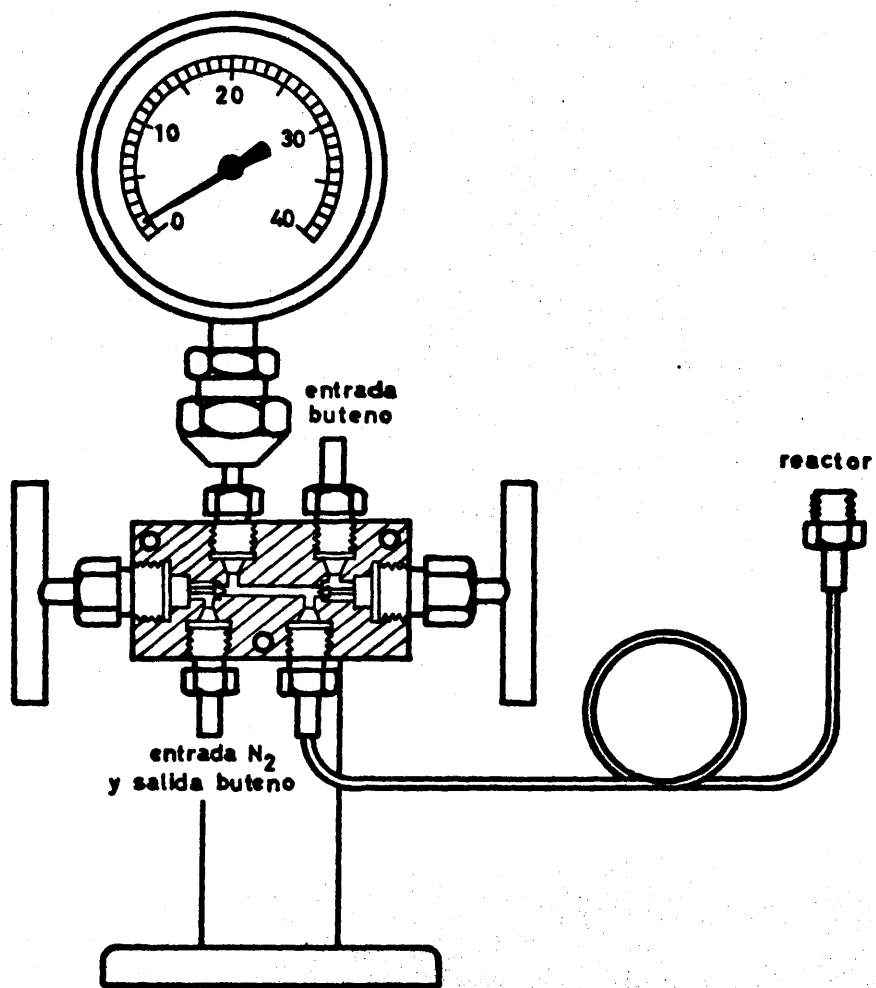


Figura III.3

Grupo de control de entrada y salida de fluidos

la disposición de las diversas conexiones que permiten el acceso al reactor y al manómetro. Se puede observar que el tubo manométrico, procedente del reactor, está siempre en comunicación con el manómetro. Una de las llaves se utiliza para la entrada del buteno, mientras que la otra es empleada para la entrada de nitrógeno y para la salida del buteno que no ha reaccionado, una vez finalizado el experimento.

III.3.- REACTOR (R-3)

De idénticas dimensiones y similares características que el reactor (R-2), y construido enteramente en el Taller Mecánico de la Facultad de Ciencias, el reactor de presión (R-3) consta análogamente de cuatro partes, atendiendo a sus funciones:

- Sistema de reacción.
- Sistema de agitación.
- Sistema de calefacción.
- Sistema de medida de la presión.

Las tres últimas partes, que son idénticas a las del reactor (R-2), han sido ya descritas en los apartados III.2.2., III.2.3., y III.2.4. Solamente el sistema de reacción presenta algunas diferencias, que no son sino modificaciones convenientes del reactor (R-2) para mejorar sus posibilidades y corregir las deficiencias que éste puso de manifiesto en los comienzos de esta investigación.

Las modificaciones introducidas son:

- a) El recipiente de reacción y la barra de agitación son de titanio, en vez de acero inoxidable.
- b) El recipiente posee una salida para la toma de muestras líquidas.

El titanio empleado para la construcción del cilindro del reactor y del agitador, es comercialmente puro. Su composición química exacta y sus propiedades físicas se detallan en el Apéndice (IX.1.6).

En la figura III.4. se muestra la disposición del sistema de toma de muestras líquidas por el fondo del reactor. Consiste, esencialmente, en un orificio de algunos milímetros de diámetro, que atraviesa la pared del recipiente, en cuyo extremo está instalada una conexión para altas presiones, unida a su vez a una llave de acero inoxidable, también para alta presión. La geometría y situación de esta llave son tales, que permiten su fácil manipulación, a la vez que una cómoda entrada y salida del reactor del horno eléctrico.

La muestra de líquido de reacción sale por un tubo de acero inoxidable, de 1/8 de pulgada de diámetro exterior y 30 cm. de longitud, conectado al otro extremo de la llave. Este tubo lleva adaptado exteriormente un refrigerante de agua, cuya misión es enfriar instantáneamente el líquido de reacción al abandonar el reactor.

En la figura III.5. se muestra un diagrama de bloques del equipo experimental de reacción, y en la figura III.6. el correspondiente diagrama de flujo de dicho equipo.

III.4.- INSTALACION EXPERIMENTAL

Ha sido necesario instalar el equipo de alta presión en el lugar más apropiado, que permitiera reducir al máximo los riesgos inherentes a las altas presiones y a los gases inflamables y tóxicos.

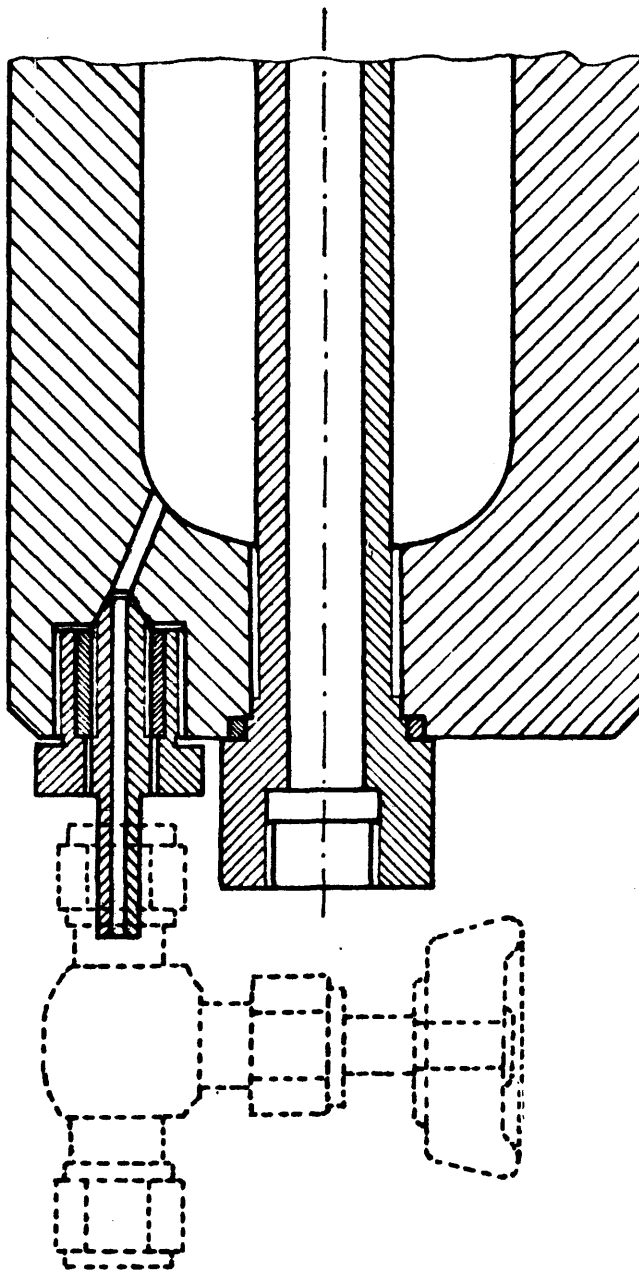


Figura III.4

Dispositivo de toma de muestras del reactor R-3

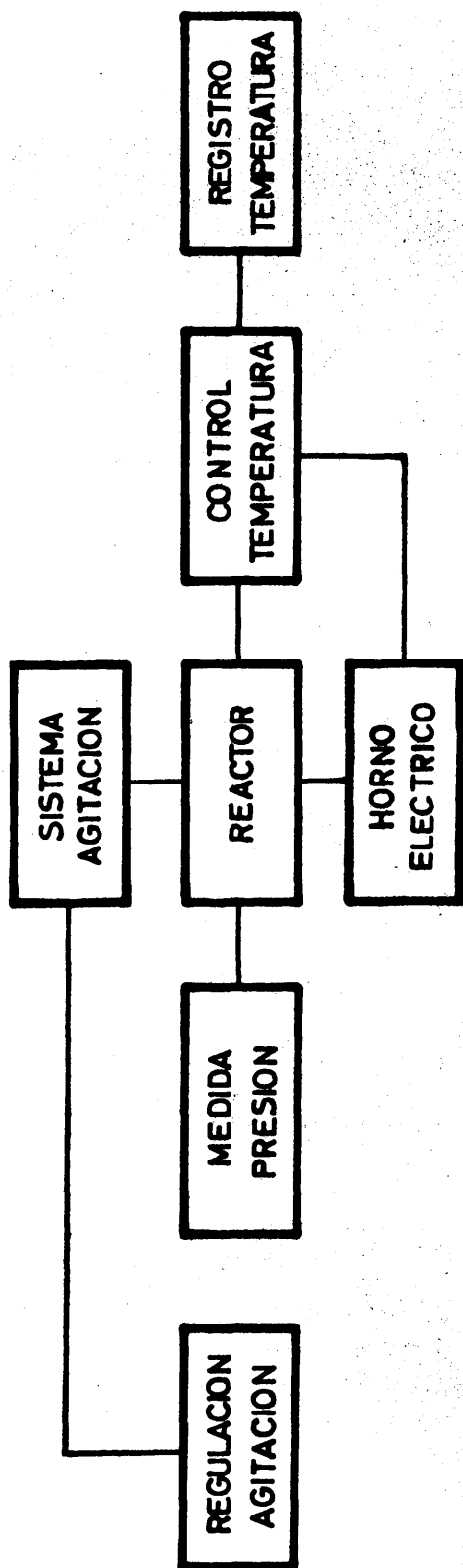


Figura III.5

Diagrama de bloques del equipo experimental

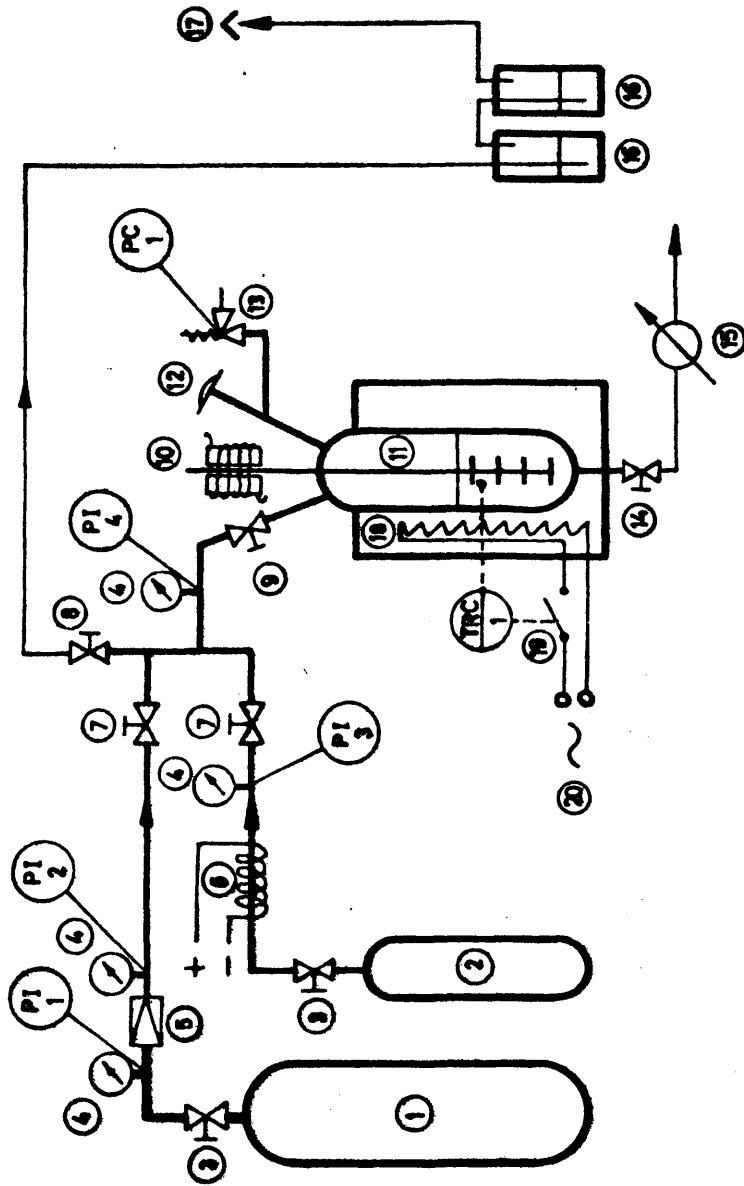


Figura III.6
Diagrama de flujo del equipo experimental

Figura III.6. Elementos

- 1.- Botella de N₂
- 2.- Botella de isobuteno
- 3.- Grifo de la botella
- 4.- Manómetro
- 5.- Válvula reductora de presión (manorreductor)
- 6.- Banda de calentamiento (50-60°C)
- 7.- Válvulas de paso de los gases al reactor
- 8.- Válvula de descarga de los gases del reactor
- 9.- Válvula de entrada-salida del reactor
- 10.- Bobina de inducción magnética del agitador
- 11.- Recipiente de presión
- 12.- Disco de rotura
- 13.- Válvula angular de seguridad, con resorte
- 14.- Válvula de salida de muestras líquidas del reactor
- 15.- Refrigerante de la muestra líquida
- 16.- Frascos lavadores con SO₄H₂
- 17.- Salida de gases al exterior
- 18.- Horno de calefacción eléctrica
- 19.- Interruptor del circuito eléctrico de calefacción
- 20.- Alimentación de corriente alterna (220 v.)

Para ello, se ha diseñado y construido un laboratorio especialmente dotado de características de seguridad, en el cual se instaló el equipo con todos sus accesos.

Dicho laboratorio de alta presión, consta de las siguientes partes:

- a) Un recinto de 2,5 x 3 metros de planta, y 15 metros de altura, comunicado con el exterior por la parte superior y por la inferior. El suelo de este recinto, a la altura de un segundo piso, no cubre toda la superficie disponible, con objeto de aprovechar el volumen de expansión por debajo del mismo. En este recinto, se ha dispuesto la parte del equipo que opera a presión elevada (reactor, botellas de nitrógeno, etc....).
- b) Una habitación contigua al recinto anterior, separada de él por una puerta de hierro montada sobre raíles. Este local se ha habilitado como laboratorio, en el cual se han instalado los aparatos de regulación y control del equipo de alta presión, con el que están comunicados a través de la pared por razones de seguridad. La disposición de cada elemento se muestra en la figura III.7.
- c) Un sistema de ventilación dotado de dos extractores, uno para introducir aire al laboratorio, que arrastra los posibles gases desprendidos, y otro en la parte superior del recinto de 15 metros de altura, que succiona y elimina por la azotea del edificio los gases arrastrados.
- d) Instalación completa de luz, electricidad, agua, y demás servicios generales.

III.5.- EQUIPO AUXILIAR DE ANALISIS.

Consta de los aparatos necesarios para realizar los análisis de epóxido, hidroperóxido, y naftenato s. co. Dichos aparatos, y los correspondientes métodos de análisis se describen en el Apéndice (IX.2.)

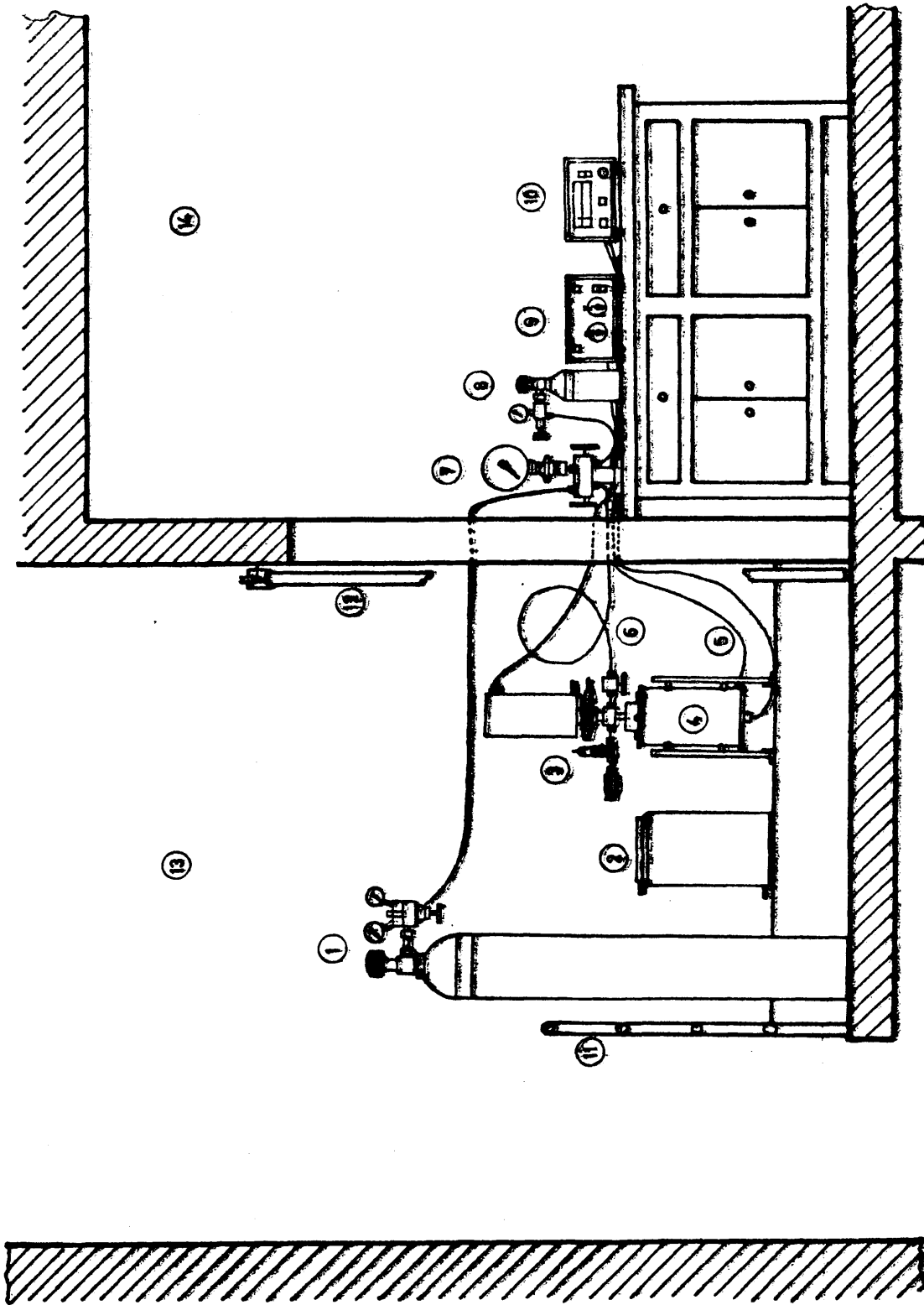


Figura III.7

Instalación del laboratorio de alta presión

Figura III.7.- Elementos

- 1.- Botella de N₂
- 2.- Baño de agua fría
- 3.- Reactor de presión
- 4.- Horno eléctrico
- 5.- Conexiones eléctricas del horno (alimentación y termopar)
- 6.- Tubo manométrico
- 7.- Grupo de control de los fluidos
- 8.- Botella de isobuteno
- 9.- Regulador de la agitación magnética
- 10.- Controlador de temperatura
- 11.- Barandilla
- 12.- Puerta metálica corredera
- 13.- Recinto para el equipo de alta presión
- 14.- Laboratorio contiguo al recinto 13.

IV.- MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

IV.1.- PRODUCTOS UTILIZADOS

Se usaron los siguientes productos:

IV.1.1.- Productos comerciales

1) 2-metil-propeno (isobuteno).

Envasado en botella de acero de 1 litro de capacidad, en estado líquido, a 2-2,5 atm. Riqueza mayor o igual a 99%.

2) 3-cloro-propeno-1 (cloruro de alilo).

Puriss., de riqueza mayor que 99%. Intervalo de ebullición, 45-45,5°C.

3) Isopropil-benceno (cumeno).

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

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

5) Oxígeno.

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

6) Nitrógeno.

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

IV.1.2.- Productos sintetizados en nuestro laboratorio

1) Naftenato sódico.

Sobre el hidróxido sódico, previamente vertido en el matraz de reacción, y a temperatura comprendida entre 90 y 100°C, se vierte, gota a gota, el ácido nafténico hasta conseguir un pH aproximadamente de 9. El producto enfriado se deja decantar y el naftenato sódico se separa, eliminándose el agua adherida al mismo mediante cloruro cálcico o en estufa a 105°C.

2) Isopropil-benceno oxidado.

El hidroperóxido de isopropil-benceno utilizado en los experimentos de epoxidación, se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado IV.2.1. de este capítulo. La concentración máxima de hidroperóxido alcanzada fué de un 45%.

En todos los experimentos se utilizó el hidroperóxido de isopropil-benceno sin aislarlo previamente, es decir, diluido en el mismo medio de reacción, constituido esencialmente por isopropil-benceno sin oxidar, y algunos subproductos de oxidación en pequeña concentración (54).

IV.2.- PROCEDIMIENTO OPERATIVO

IV.2.1.- Oxidación del isopropil-benceno en fase líquida

El isopropil-benceno a oxidar, se vierte en el reactor de vidrio (R-1) situado en el baño termostático a la temperatura de 100°C. El oxígeno se hace burbujear en el medio de reacción, mezclado con un agitador de paletas, con un caudal constante, perfectamente graduable mediante una válvula de aguja de regulación precisa. Para evitar las pérdidas de calor, el sistema termostático está perfec

tamente calorifugado con aislante de amianto, aparte de la cámara interior de aire, por doble pared.

El sistema se mantiene en reacción hasta alcanzar la concentración de hidroperóxido deseada, la cual se determina periódicamente por análisis yodo-métrico.

IV.2.2.- Epoxidación del isobuteno en fase líquida con hidroperóxido de isopropil-benceno

a) Reactor de acero inoxidable (R-2).

Determinadas previamente las cantidades de olefina, hidroperóxido (en cumeno oxidado), naftenato sódico y catalizador a reaccionar, se mezclan perfectamente todos los componentes, excepto la olefina, y se vierten en el reactor de acero inoxidable de alta presión, cerrándolo herméticamente a continuación.

Como la olefina utilizada es gaseosa en las condiciones normales del ambiente, (punto de ebullición del isobuteno a 1 atm. = -6,1°C) ésta se introduce directamente de la botella de acero que la contiene al reactor, una vez que éste, con las demás sustancias reaccionantes en su interior, ha sido cerrado herméticamente, y el sistema de agitación ha sido conectado. Una corriente de nitrógeno a presión arrastra el isobuteno que haya quedado por los conductos, introduciéndolo en el reactor. La cantidad de isobuteno cargada, se determina y controla por diferencia de peso de la botella que lo contenía.

Una vez que todos los reaccionantes están dentro del reactor, con el sistema de agitación en funcionamiento, se procede a la calefacción del mismo en el horno eléctrico hasta alcanzar la temperatura deseada, que es mantenida automáticamente por el controlador diseñado a tal

efecto. Transcurrido el tiempo previsto, se procede a enfriar el reactor, primero al aire y luego en agua fría; una vez alcanzada la temperatura ambiente, se recoge el isobuteno que no ha reaccionado por desabsorción del medio de reacción y posterior absorción con reacción química en ácido sulfúrico concentrado. Para ello se abre lentamente la llave de salida de gases del reactor, dejando que el isobuteno gaseoso burbujee suavemente a través del ácido sulfúrico contenido en los frascos lavadores.

Cuando las presiones exterior e interior del reactor se han igualado, se abre éste, y se toma, mediante una pipeta de vidrio, una muestra de unos 4 ml. de líquido, de la cual se analizan cuantitativamente el hidroperóxido sin reaccionar y el epóxido formado, según los procedimientos de análisis indicados en el Apéndice (IX.2.4).

Una vez tomada la muestra, se vuelve a cerrar herméticamente el reactor, y se procede a cargar una cantidad de isobuteno igual a la recogida sobre el ácido sulfúrico, (la cual se determinó por diferencia de peso de los frascos que lo contenían). A continuación, se procede a calentar de nuevo el reactor hasta alcanzar la temperatura de trabajo, prosiguiéndose la reacción. El procedimiento de extracción de muestras se repite de forma análoga las veces necesarias, hasta que se haya consumido prácticamente todo el hidroperóxido.

b) Reactor de titanio (R-3)

La carga de reaccionantes y la calefacción se realizan de la misma forma que en el reactor (R-2) de acero inoxidable, según se describió anteriormente.

A diferencia del reactor (R-2), el reactor (R-3) de titanio está dotado de un dispositivo de toma de muestras, mostrado en la figura III.4, gracias al cual ya no es necesario el previo enfriamiento del reactor. De esta forma, se puede sacar el líquido de reacción durante el transcurso de la misma, estando el reactor caliente y a presión. Mediante este procedimiento de toma de muestras, ya no es necesario proceder a la eliminación del isobuteno que no ha reaccionado cada vez que se saca una muestra de líquido, facilitando la labor y suprimiendo los períodos "muertos" sin reacción.

Cuando se emplea el reactor (R-3), y a diferencia con el reactor (R-2) de acero inoxidable, es posible sacar una segunda muestra inicial de reacción, momentos antes de comenzar a calentar. Esta muestra, verdaderamente representativa del medio de reacción en el instante inicial, contiene no sólo el cumeno oxidado, el catalizador y el naftenato sódico, sino también el isobuteno disuelto. La concentración inicial de hidroperóxido que el procedimiento de análisis da de esta muestra, permite realizar los cálculos del rendimiento y de la selectividad de cada reacción con mayor rigor y propiedad.

Las sucesivas muestras de reacción de cada experimento, se sacan del reactor de titanio abriendo un poco la llave dispuesta a tal efecto en el fondo del mismo. La propia presión del interior del recipiente, empuja al líquido de reacción, que sale por el tubo de acero inoxidable, enfriándose rápidamente durante el trayecto gracias al refrigerante de agua que lo rodea. Este dispositivo permite congelar instantáneamente la reacción en las muestras de líquido.

Todas las muestras de reacción son tratadas de idéntica forma, desde que salen del reactor, hasta que se ana-

lizan, dejando transcurrir entre tanto un mismo tiempo (una hora) para todas ellas, a fin de evitar que el distinto grado de desabsorción del isobuteno, consecuencia de diferentes demoras en el análisis, pueda afectar sensiblemente a los resultados del mismo: concentración de epóxido y de hidroperóxido para un tiempo de reacción dado.

Una vez finalizada la reacción, se procede a la desabsorción del isobuteno no reaccionado, de forma similar a la descrita en el apartado anterior, descargando el reactor del líquido residual, una vez que las presiones, exterior e interior, se han igualado.

IV.2.3.- Epoxidación del isobuteno en fase líquida con oxígeno molecular

Determinadas previamente las cantidades de olefina, catalizador y disolvente (cumeno), se mezclan perfectamente el catalizador y el cumeno, y se vierten en el reactor (R-3) de titanio, cerrándolo herméticamente a continuación. Una vez conectada la agitación, se introduce el isobuteno directamente de la botella de acero que lo contenía, y finalmente, se introduce el oxígeno hasta alcanzar la presión correspondiente a la concentración prevista.

El reactor, con todos los reaccionantes en su interior, se calienta en el horno eléctrico de forma análoga a la descrita previamente en el apartado IV.2.2. La toma de muestras líquidas de reacción, durante el transcurso de la misma, se efectúa a intervalos determinados de tiempo, de la misma forma que se describió en el apartado anterior.

En cada muestra extraída del medio de reacción, se analizan cuantitativamente el hidroperóxido y el epóxido formados, por los procedimientos descritos en el Apéndice (IX.2.4).

V. RESULTADOS

Se han investigado las reacciones de epoxidación del isobuteno en fase líquida a presión superior a la atmosférica con hidroperóxido de isopropil-benceno, en presencia de catalizador de acetilacetonato de molibdeno.

Las variables estudiadas fueron:

- Temperatura.
- Relación molar catalizador/hidroperóxido.
- Concentración de naftenato sódico (estabilizador del hidroperóxido).

En una primera etapa, se aplicó el método Simplex de optimación a dichas reacciones, alcanzando unos valores de las citadas variables para los cuales la selectividad de la epoxidación es máxima.

En una segunda etapa, se realizó un estudio cinético de la epoxidación del isobuteno, en la región de máxima selectividad, estudiándose la influencia individual de cada una de las variables.

Se estudió también el desarrollo de la reacción con oxígeno molecular a presión elevada, en presencia del mismo catalizador.

V.1.- EPOXIDACION DEL ISOBUTENO CON HIDROPEROXIDO DE ISOPROPIL-BENCENO

V.1.1.- Aplicación del método Simplex de optimación

a) Reactor (R-2) de acero inoxidable

Se hicieron tres experimentos previos para elegir el punto base del proceso de optimación. Las coordenadas de cada punto, corresponden respectivamente con:

x_1 : Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

x_2 : Relación $\frac{\text{moles catalizador}}{\text{moles hidroperóxido}}$

x_3 : Normalidad de naftenato sódico ($\frac{\text{equiv.}}{\text{l.}}$)

La duración de estos experimentos osciló entre 7 y 52 horas, analizándose durante ese período la concentración del epóxido formado y la del hidroperóxido residual, y calculándose el rendimiento y la selectividad de la reacción para una concentración residual de hidroperóxido de $0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (ambos referidos a la muestra inicial sin isobuteno).

Las variables que se mantuvieron constantes, fueron:

- Razón molar olefina/hidroperóxido 2
- Volumen de reacción 200 ml.

Las tablas V.1 , V.2 , y V.3 , resumen los resultados obtenidos.

TABLA V.1

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_0 = (90; 2,00 \cdot 10^{-3}; 3,76 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 58%

Rendimiento alcanzado: 49%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,3054
2	5h 30'	0,0271	1,1655
3	13h 20'	0,3275	0,6501
4	21h 30'	0,5573	0,3160
5	29h 30'	0,7015	0,1217

TABLA V.2

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_0^I = (85; 2,50 \cdot 10^{-3}; 1,45 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: <3%

Rendimiento alcanzado: <3% (descomposición)

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1860
2	7h 30'	0,031	0,047

TABLA V.3

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas : $P_0^{II} = (80; 1,50 \cdot 10^{-3}; 2,00 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 58%

Rendimiento alcanzado: 49%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,2820
2	7h	0,1385	0,9272
3	14h 50'	0,2520	0,7459
4	22h 5'	0,3336	0,5517
5	29h	0,4422	0,4248
6	36h 10'	0,5173	0,3419
7	56h 50'	0,6480	0,1658

Con el reactor (R-2) de acero inoxidable, se realizaron cinco experimentos más, correspondientes a la iniciación del proceso iterativo del método Simplex.

La duración de los experimentos osciló entre 17 y 38 horas, analizándose durante ese periodo la concentración de epóxido formado y la del hidroperóxido residual, y calculándose el rendimiento y la selectividad de la reacción para una concentración residual de hidroperóxido de 0,2 mol/l, (ambos referidos a la muestra inicial, sin isobuteno).

Las variables que se mantuvieron constantes, fueron:

- Razón molar olefina/hidroperóxido 2
- Volumen de reacción 200 ml.

Las tablas V.4 , V.5 , V.6 , V.7 , y V.8 resumen los resultados obtenidos.

TABLA V.4

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_1 = (95,66; 2,177 \cdot 10^{-3}; 4,043 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 54%

Rendimiento alcanzado: 46%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,2613
2	14h 45'	0,5656	0,2512
3	21h 15'	0,6070	0,1105

TABLA V.5

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_2 = (91,41; 2,707 \cdot 10^{-3}; 4,043 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 60%

Rendimiento alcanzado: 51%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,2713
2	17h 30'	0,4915	0,4146
3	34h 20'	0,6791	0,1463

TABLA V.6

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_3 = (91,41; 2,177 \cdot 10^{-3}; 4,891 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 53%

Rendimiento alcanzado: 45%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,3216
2	14h	0,3275	0,6432
3	28h 30'	0,5167	0,2653
4	47h 10'	0,6422	0,1055

TABLA V.7

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_4 = (93,30; 2,412 \cdot 10^{-3}; 3,006 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 55%

Rendimiento alcanzado: 47%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1960
2	6h 20'	0,070	0,9723
3	28h 10'	0,6343	0,0703

TABLA V.8

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_5 = (87,48; 2,569 \cdot 10^{-3}; 3,163 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 64%

Rendimiento alcanzado: 54%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,2613
2	13h 50'	0,5807	0,3241
3	28h 20'	0,7320	0,1382

b) Reactor (R-3) de titanio

Prosiguiendo con el método Simplex de optimización comenzado con el reactor (R-2) de acero inoxidable, se realizaron 13 experimentos más (correspondientes a otras tantas iteraciones), en el reactor (R-3) de titanio.

La duración de los experimentos osciló entre 40 minutos y 62 horas, analizándose durante ese periodo la concentración de epóxido formado y la del hidroperóxido residual, calculándose el rendimiento y la selectividad de la reacción para una concentración residual de hidroperóxido de 0,2 mol/l. (x).

Las variables que se mantuvieron constantes, fueron:

- Relación molar olefina/hidroperóxido. 2
- Volumen de reacción. 200 ml

(x) Tanto el rendimiento como la selectividad, están referidos a la muestra inicial tomada del reactor una vez cargado el isobuteno a presión, antes de empezar a calentar.

Las tablas de la V.9 a la V.21 resumen los resultados obtenidos.

Se realizaron, además, tres experimentos adicionales como complemento al método Simplex, para valores de las variables claramente diferentes a los empleados en el desarrollo del proceso de optimación. Los resultados obtenidos se presentan en las tablas V.22, V.23 y V.24.

TABLA V.9

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_6 = (85,96; 2,438.10^{-3}; 4,305.10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 70%

Rendimiento alcanzado: 60%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1547
2	1h 30'	0,0304	1,0954
3	3h	0,0625	1,0683
4	7h	0,1502	0,9145
5	12h 30'	0,2691	0,7909
6	23h 48'	0,3993	0,5889
7	33h 15'	0,4904	0,4723
8	48h 12'	0,5890	0,3467
9	60h 20'	0,6249	0,2613

TABLA V.10

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_7 = (86,57; 3,143 \cdot 10^{-3}; 3,914 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 72%

Rendimiento alcanzado: 60%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1919
2	1h 30'	0,1139	1,0181
3	3h	0,2120	0,9246
4	6h 40'	0,3802	0,6754
5	12h	0,5312	0,4824
6	22h 40'	0,6658	0,2914
7	32h 30'	0,7350	0,1708

TABLA V.11

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_8 = (91,01; 3,174 \cdot 10^{-3}; 3,108 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 79%

Rendimiento alcanzado: 66%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1924
2	1h 40'	0,5699	0,3869
3	3h 12'	0,7847	0,2030
4	5h	0,8477	0,1105

TABLA V.12

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_9 = (85,30; 3,217 \cdot 10^{-3}; 2,747 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 83%

Rendimiento alcanzado: 68%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,0964
2	1h 15'	0,5268	0,4874
3	3h	0,7206	0,2362
4	5h	0,8160	0,1156

TABLA V.13

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_{10} = (87,77; 3,787 \cdot 10^{-3}; 3,347 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 80%

Rendimiento alcanzado: 65%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,0970
2	1h	0,3266	0,7065
3	2h 30'	0,5933	0,3819
4	4h	0,6990	0,2392
5	5h 15'	0,7280	0,1558

TABLA V.14

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_{11} = (89,48; 3,642 \cdot 10^{-3}; 2,221 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 79%

Rendimiento alcanzado: 68%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,0567
2	1h	0,7360	0,1206
3	2h 3'	0,7944	0,0452
4	2h 45'	0,8019	0,0151

TABLA V.15

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_{12} = (84,02; 3,928 \cdot 10^{-3}; 2,435 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 81%

Rendimiento alcanzado: 64%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	0,9568
2	0h 30'	0,5412	0,3316
3	1h	0,6627	0,1156
4	2h	0,7087	0,0427

TABLA V.16

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_{13} = (81,91; 3,643 \cdot 10^{-3}; 3,465 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 87%

Rendimiento alcanzado: 70%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,0216
2	1h	0,1786	0,8191
3	2h 30'	0,4344	0,5407
4	4h 30'	0,5890	0,3819
5	7h	0,6848	0,2482
6	9h	0,7225	0,1769

TABLA V.17

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_{14} = (85,97; 3,174 \cdot 10^{-3}; 3,937 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 73%

Rendimiento alcanzado: 60%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1206
2	1h 30'	0,0928	0,9628
3	3h	0,1929	0,7738
4	6h	0,3224	0,6934
5	10h 45'	0,4409	0,5015
6	21h	0,5799	0,3075
7	30h 15'	0,6910	0,1940

TABLA V.18

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_{15} = (81,02; 2,902 \cdot 10^{-3}; 3,417 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 80%

Rendimiento alcanzado: 66%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,0854
2	1h 45'	0,1357	0,8945
3	4h	0,2634	0,7035
4	8h	0,4304	0,5618
5	23h 30'	0,6626	0,2713
6	29h 35'	0,7117	0,2010

TABLA V.19

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_{16} = (79,52; 3,334 \cdot 10^{-3}; 2,483 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 81%

Rendimiento alcanzado: 66%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,0658
2	2h	0,7005	0,2010
3	3h 45'	0,8061	0,0754
4	6h	0,8087	0,0311

TABLA V.20

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_{17} = (83,47; 3,894 \cdot 10^{-3}; 2,378 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 75%

Rendimiento alcanzado: 61%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1050
2	45'	0,5315	0,4067
3	1h 40'	0,7148	0,1078
4	3h 3'	0,7514	0,0411

TABLA V.21

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_{18} = (87,60; 3,835 \cdot 10^{-3}; 3,243 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 74%

Rendimiento alcanzado: 64%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1225
2	45'	0,4528	0,5751
3	1h 30'	0,6612	0,2567
4	3h 15'	0,7730	0,1058

TABLA V.22

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $A_1 = (100; 4,000 \cdot 10^{-3}; 5,000 \cdot 10^{-3})$

Selectividad obtenida: 79%

Rendimiento alcanzado: 65%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1708
2	30'	0,0234	1,1379
3	1h	0,1747	0,9859
4	2h	0,4682	0,6573
5	3h 17'	0,6326	0,3903
6	4h 40'	0,7205	0,2639
7	6h 15'	0,7784	0,1694

TABLA V.23

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $A_2 = (110; 4,000 \cdot 10^{-3}; 6,000 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 73%

Rendimiento alcanzado: 61%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1708
2	35'	0,0569	1,1174
3	1h 23'	0,3201	0,7728
4	2h 15'	0,5310	0,4673
5	3h 10'	0,6336	0,2927
6	4h 35'	0,7382	0,1771

TABLA V.24

Epoxidación de isobuteno con IPBHP
Coordenadas: $A_3 = (100; 4,500 \cdot 10^{-3}; 6,000 \cdot 10^{-3})$
Selectividad alcanzada: 76%
Rendimiento alcanzado: 63%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1379
2	30'	0,0230	1,1204
3	1h 13'	0,1982	0,9089
4	2h 30'	0,4336	0,5936
5	3h 45'	0,5667	0,4128
6	5h	0,6289	0,3081
7	6h 45'	0,7390	0,2131
8	8h 30'	0,7438	0,1397

V.1.2.- Estudio cinético: Influencia de las distintas variables

Una vez conocidas las condiciones de reacción en las cuales la selectividad alcanzada era máxima, se realizaron diez experimentos más. Los dos primeros fueron repetición de la reacción correspondiente a las condiciones de máxima selectividad, empleando una partida diferente de cumeno oxidado, con una concentración de hidroperóxido algo menor que la empleada durante el método Simplex. Los ocho experimentos restantes, realizados también con esta nueva partida de cumeno oxidado, se llevaron a cabo en condiciones próximas a las correspondientes al punto de máxima selectividad, obtenido en el desarrollo del método Simplex de optimación.

La duración de estos experimentos, realizados todos en el reactor (R-3) de titanio, osciló entre 3 y 19 horas, investigándose durante ese periodo la variación de concentración del epóxido formado y del hidroperóxido residual. Se calcularon el rendimiento y la selectividad de cada reacción para una concentración residual de hidroperóxido de 0.2 mol/l, referidos a la muestra inicial de reacción tomada una vez cargado el isobuteno a presión, antes de comenzar la calefacción.

Las variables que en todos los casos se mantuvieron constantes, fueron:

- Razón molar olefina/hidroperóxido 2
- Volumen de reacción 200 ml.

Las tablas, V.25 y V.26, resumen los resultados obtenidos en la repetición de la reacción correspondiente al punto P₁₃.

TABLA V.25

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: P'₁₃ = (81,91; 3,643.10⁻³; 3,465.10⁻³)

Selectividad alcanzada: 77%

Rendimiento alcanzado: 66%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1143
2	1h 15'	0,3089	0,7497
3	2h 45'	0,5407	0,4585
4	3h 53'	0,6205	0,3327
5	5h 15'	0,6638	0,2516
6	6h 30'	0,7007	0,2003
7	8h	0,7616	0,1592

TABLA V.26

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $P_{13}^{\#} = (81,91; 3,643.10^{-3}; 3,465.10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 76%

Rendimiento alcanzado: 65%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1317
2	30'	0,0888	1,0167
3	1h	0,3553	0,7045
4	1h 45'	0,5367	0,4704
5	2h 45'	0,6592	0,3081
6	4h	0,7013	0,2054
7	5h 30'	0,7340	0,1386
8	6h 30'	0,7648	0,1078

a) Influencia de la temperatura

Se hicieron tres experimentos, a 74, 80 y 86°C respectivamente, para los que se mantuvieron constantes las siguientes variables:

- Razón molar olefina/hidroperóxido 2
- Razón molar catalizador/hidroperóxido $3,400.10^{-3}$
- Concentración de naftenato sódico $3,200.10^{-3}N$
- Volumen de reacción 200 ml.

La duración de los experimentos osciló entre 5 y 19 horas, durante las cuales se investigó la variación de concentración del epóxido formado y del hidroperóxido residual.

Las tablas V.27, V.28 y V.29 resumen de los re-

sultados obtenidos.

TABLA V. 27

Epoxidación de isobuteno con IPBHP.

Coordenadas: (74; $3,400 \cdot 10^{-3}$; $3,200 \cdot 10^{-3}$)

Selectividad alcanzada: 75%

Rendimiento alcanzado: 62%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1502
2	30'	0,0358	1,1451
3	1h	0,1247	1,0116
4	1h 46'	0,2375	0,8452
5	2h 45'	0,3384	0,7148
6	4h	0,4136	0,6188
7	5h 30'	0,5016	0,5315
8	7h 30'	0,5723	0,4406
9	10h	0,6218	0,3641
10	13h	0,6658	0,2917
11	17h	0,7169	0,2285
12	19h 12'	0,7196	0,1920

TABLA V.28

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: (80; $3,400 \cdot 10^{-3}$; $3,200 \cdot 10^{-3}$)

Selectividad alcanzada: 79%

Rendimiento alcanzado: 65%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1574
2	30'	0,0366	1,1271
3	59'	0,1549	0,9582
4	1h 41'	0,3106	0,7898
5	2h 20'	0,4005	0,6326
6	3h 30'	0,5086	0,5325
7	5h	0,5792	0,4221
8	7h	0,6442	0,3235
9	9h 15'	0,6975	0,2629
10	11h 30'	0,7502	0,2038
11	14h 10'	0,7853	0,1463

TABLA V.29

Epoxidación de isobuteno con IPBHP
 Coordenadas: $(86; 3,400 \cdot 10^{-3}; 3,200 \cdot 10^{-3})$
 Selectividad alcanzada: 78%
 Rendimiento alcanzado: 65%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1590
2	30'	0,0482	1,0614
3	1h 5'	0,3123	0,7533
4	1h 37'	0,4934	0,5535
5	2h 15'	0,5835	0,4365
6	3h 3'	0,6566	0,3204
7	4h	0,7120	0,2362
8	5h 20'	0,7691	0,1797
9	6h 1'	0,7771	0,1515

b) Influencia de la concentración de catalizador

Se realizaron tres experimentos con relación molar catalizador/hidroperóxido $3,0 \cdot 10^{-3}$, $3,4 \cdot 10^{-3}$ y $3,8 \cdot 10^{-3}$ respectivamente, manteniéndose constantes las siguientes variables:

- Temperatura 80°C
- Razón molar olefina/hidroperóxido 2
- Concentración de naftenato sódico $3,200 \cdot 10^{-3} N$
- Volumen de reacción 200 ml

La duración de los experimentos osciló entre 3h 30' y 16 h, reuniéndose los datos obtenidos en las tablas V.30, V.28 y V.31.

TABLA V. 30

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: (80; $3,000 \cdot 10^{-3}$; $3,200 \cdot 10^{-3}$)

Selectividad alcanzada: 79%

Rendimiento alcanzado: 65%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1579
2	30'	0,0307	1,1122
3	1h 5'	0,1257	0,9633
4	1h 45'	0,2514	0,8616
5	2h 25'	0,3301	0,7307
6	3h 5'	0,4070	0,6629
7	3h 55'	0,4666	0,5767
8	5h	0,5091	0,5012
9	6h 30'	0,5770	0,4365
10	8h	0,6285	0,3707
11	9h 40'	0,6592	0,3230
12	11h 30'	0,6729	0,2804
13	13h 40'	0,7407	0,2465
14	17h 3'	0,7591	0,1854

TABLA V.31

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $(80; 3,800 \cdot 10^{-3}; 3,200 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 78%

Rendimiento alcanzado: 65%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,14767
2	30'	0,1191	1,0270
3	1h 1'	0,4005	0,6496
4	1h 36'	0,5590	0,4637
5	2h 7'	0,6461	0,3461
6	2h 36'	0,6681	0,2773
7	3h 5'	0,7111	0,2316
8	3h 45'	0,7441	0,1941
9	4h 15'	0,7606	0,1684

c) Influencia de la concentración de Naftenato Sódico

Se hicieron tres experimentos con concentraciones de naftenato sódico, $2,9 \cdot 10^{-3} N$, $3,2 \cdot 10^{-3} N$ y $3,5 \cdot 10^{-3} N$ respectivamente, manteniéndose constantes durante los mismos las siguientes variables:

- Temperatura 80°C
- Razón molar olefina/hidroperóxido 2
- Razón molar catalizador/hidroperóxido. $3,400 \cdot 10^{-3}$
- Volumen de reacción 200 ml.

La duración de los experimentos osciló entre 4 y 17 horas, resumiéndose los resultados obtenidos en las tablas V.32, V.28 y V.33.

TABLA V. 32

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: (80; $3,400 \cdot 10^{-3}$; $2,900 \cdot 10^{-3}$)

Selectividad alcanzada: 77%

Rendimiento alcanzado: 64%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1598
2	30'	0,1032	1,0207
3	50'	0,2982	0,7855
4	1h 20'	0,4680	0,5604
5	1h 55'	0,5759	0,4108
6	2h 30'	0,6528	0,3237
7	3h	0,6678	0,2697
8	3h 40'	0,7287	0,2266
9	4h 30'	0,7512	0,1811
10	5h 25'	0,7803	0,1351

TABLA V.33

Epoxidación de isobuteno con IPBHP

Coordenadas: $(80; 3,400 \cdot 10^{-3}; 3,500 \cdot 10^{-3})$

Selectividad alcanzada: 76%

Rendimiento alcanzado: 62%

Nº Muestra	Tiempo de reacción	Concentrac. de epóxido (mol/l)	Concentrac. de hidroper. (mol/l)
1	0	0	1,1373
2	30'	0,02144	1,1223
3	1h 10'	0,1193	0,9462
4	1h 55'	0,2451	0,8441
5	3h	0,3504	0,6815
6	4h 10'	0,4474	0,6104
7	5h 30'	0,4912	0,5003
8	7h	0,5517	0,4443
9	8h 15'	0,5974	0,3918
10	9h 45'	0,6319	0,3382
11	11h 45'	0,6571	0,2842
12	14h	0,6813	0,2442
13	16h 30'	0,6999	0,1996
14	18h	0,7260	0,1751

V.2.- EPOXIDACION DEL ISOBUTENO CON OXIGENO MOLECULAR

V.2.1.- Influencia de la relación molar olefina/disolvente

Se realizaron tres experimentos de epoxidación del isobuteno con oxígeno molecular, catalizador de acetil-acetonato de molibdeno, y cumeno, como disolvente, manteniendo constantes durante los mismos las siguientes variables:

- Temperatura 80°C
- Razón molar catalizador/olefina $1,7 \cdot 10^{-3}$
(igual que en la epoxidación con IPBHP)
- Volumen de reacción 200 ml.
- Presión inicial de O₂ (a 20°C) 98 atm.

En estos tres experimentos, los valores de las restantes variables fueron los siguientes:

- Razón molar olefina/disolvente:
1/3 , 2/3 , 1/1
- Concentración de catalizador:
 $3,208 \cdot 10^{-3} M$, $5,311 \cdot 10^{-3} M$, $6,794 \cdot 10^{-3} M$

La duración de los experimentos osciló entre 55 y 95 horas. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas V.34, V.35 y V.36. En ellas aparecen los rendimientos de cada reacción, calculados como

$$R_{ol} (\%) = \frac{\text{moles epóxido formado}}{\text{moles olefina iniciales}} \cdot 100$$

TABLA V. 34

Epoxidación del isobuteno con oxígeno molecular a 80°C

Razón molar olefina/disolvente : 1/3

Concentración de catalizador: $3,208 \cdot 10^{-3} M$

Concentración inicial de isobuteno: 1,887 M

Rendimiento máximo alcanzado: 15%

Nº muestra	tiempo de reacción	concentración de epóxido (mol/l)	concentración de hidroper. (mol/l)
1	0	0	0
2	1h 20'	0	0
3	3h	0	0
4	5h 30'	0	0
5	10h 30'	0	0
6	13h 30'	0	0
7	17h	0	0
8	23h 15'	0	0
9	29h	0	0
10	35h 45'	0,0334	0,0040
11	45h	0,1146	0,0370
12	51h 30'	0,1524	0,0345
13	60h 50'	0,1963	0,0410
14	70h 5'	0,2417	0,0540
15	81h 5'	0,2890	0,0715

TABLA V. 35

Epoxidación del isobuteno con oxígeno molecular a 80°C

Razón molar olefina/disolvente: 2/3

Concentración de catalizador: $5,311 \cdot 10^{-3} M$

Concentración inicial de isobuteno : 3,124 M

Rendimiento máximo alcanzado: 11%

Nº muestra	tiempo de reacción	Concentración de epóxido (mol/l)	Concentración de hidroperóxido (mol/l)
1	0	0	0
2	2h	0	0
3	5h	0	0
4	13h	0	0
5	18h	0	0
6	23h 30'	0	0
7	29h	0,0246	0,0050
8	37h	0,1095	0,0270
9	43h 30'	0,1606	0,0335
10	49h	0,2021	0,0380
11	54h	0,2320	0,0445
12	61h	0,2807	0,0560
13	66h 30'	0,3072	0,0735
14	74h	0,3390	0,0745

TABLA V.36

Epoxidación del isobuteno con oxígeno molecular a 80°C

Razón molar olefina/disolvente: 1/1

Concentración de catalizador: $6,794 \cdot 10^{-3}$ M

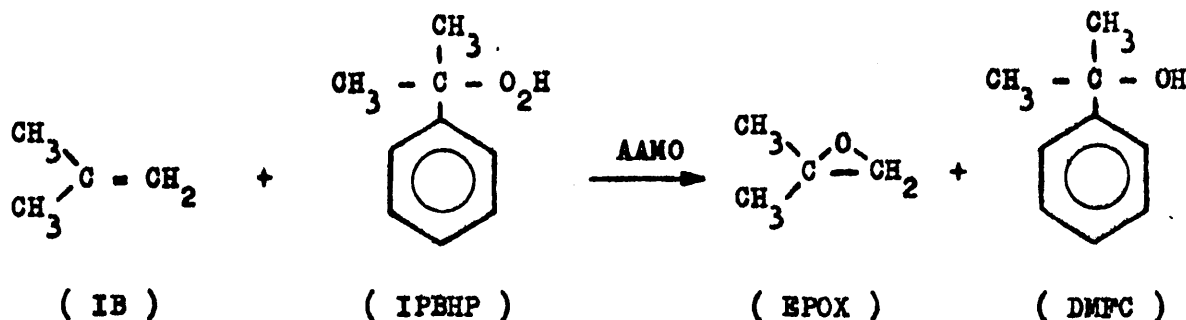
Concentración inicial de isobuteno: 4,00 M

Rendimiento máximo alcanzado: 8%

Nº Muestra	tiempo de reacción	Concentración de epóxido (mol/l)	Concentración de hidroperóxido (mol/l)
1	0	0	0
2	45'	0	0
3	2h	0	0
4	3h 30'	0	0
5	5h 45'	0	0
6	8h 30'	0	0,0095
7	11h 20'	0,0365	0,0235
8	12h 30'	0,0510	0,0270
9	15h 25'	0,0921	0,0370
10	20h 40'	0,1358	0,0220
11	25h 35'	0,1759	0,0420
12	30h 30'	0,1983	0,0445
13	36h 30'	0,2356	0,0420
14	46h	0,2757	0,0520
15	53h 30'	0,3054	0,0670

VI.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En esta discusión se emplean las siguientes siglas correspondientes a los reaccionantes y productos de la reacción llevada a cabo:



Las siglas representan:

- IB isobuteno.
IPBHP hidroperóxido del isopropilbenceno.
EPOX 1,2-epoxi-2-metil-propano (óxido de isobutileno)
DMFC dimetil-fenil-carbinol.
AAMO acetil-acetonato de molibdeno.
IPB isopropil-benceno.

VI.1.- CONSIDERACIONES PREVIAS

VI.1.1.- Experimentos de exploración con el cloruro de alilo

Se inició este trabajo con una serie de experimentos consistentes en la epoxidación del 3-cloro-1-propeno (cloruro de alilo), con hidroperóxido de isopropil-benceno (IPBHP) y catalizador de acetil-acetonato de molibdeno (AAMO), empleando el reactor de presión de acero inoxidable (R-2).

De los 18 experimentos realizados, en diferentes condiciones de temperatura, concentración de catalizador, concentración de naftenato sódico y concentración de cloruro de alilo, ninguno condujo a la formación del correspondiente epóxido, de extraordinaria importancia industrial: la epoclorhidrina. A pesar de eliminar la posible influencia

de factores tales como las impurezas del IPBHP, y la presencia de los iones metálicos del reactor (R-2) en el medio de reacción, no se llegó a obtener la epiclorhidrina.

En todas las reacciones llevadas a cabo en este estudio preliminar, se obtuvieron, además, los siguientes resultados: a) descomposición más o menos rápida del IPBHP (con una velocidad dependiente del valor de las restantes variables) con formación de productos fenólicos fuertemente coloreados, y b) intensa corrosión del material del reactor (R-2) (acero inoxidable 18/8/2 Mo), tanto más fuerte cuanto mayor era la temperatura.

La velocidad de descomposición del IPBHP resultó ser mucho menor empleando IPBHP sin impurezas, diluido en cumeno, en vez de utilizar IPBHP sin separar de su propio medio de formación, junto con otros subproductos de oxidación. La "siembra" inicial de epiclorhidrina (10%) en el líquido de reacción no condujo a la formación del epóxido, si bien, puso de manifiesto dos hechos: a) no se descomponía la epiclorhidrina en el medio de reacción, y b) la presencia de la epiclorhidrina parecía retardar notablemente la descomposición del IPBHP, pudiéndose alcanzar temperaturas de hasta 105°C sin descomposición brusca de éste.

Es de destacar que la epoxidación del cloruro de alilo presenta una apreciable dificultad debido a la presencia del átomo de cloro en la posición α respecto del doble enlace:



Dicho átomo de cloro, dada su elevada electronegatividad, desactiva notablemente el doble enlace, dificultando (y posiblemente impidiendo) el ataque del mismo por los agentes electrófilos, en las condiciones de reacción empleadas.

El fenómeno de catálisis homogénea que tiene lugar en la epoxidación de olefinas en fase líquida con IPBHP, es ciertamente sensible a la interferencia de otras sustancias extrañas (iones metálicos, subproductos de reacción, ...) lo cual hizo pensar que el acero inoxidable 18/8/2 del reactor (R-2) no era el mejor material para emprender la epoxidación del cloruro de alilo, habida cuenta de la intensa corrosión comprobada en el equipo de reacción. De los diversos materiales ensayados (Hastelloy -B, Hastelloy-C, titanio), fué el titanio comercialmente puro el que, en ningún caso, ofreció señales de corrosión, aún en las condiciones más rigurosas.

De todo lo anteriormente expuesto, se concluyó la necesidad de adquirir un reactor de presión construido en titanio, dotado de agitación vigorosa, para poder continuar el estudio de la epoxidación de olefinas halogenadas y otras olefinas de cadena corta con tendencia al ataque corrosivo.

VI.1.2.- Optimación del proceso de epoxidación del isobuteno con IPBHP

De los posibles métodos de optimación para el proceso de epoxidación del isobuteno, apuntados en el Apéndice IX.3, se tomó la determinación de aplicar el método Simplex dado el grado de precisión alcanzable en la realización de los experimentos, anteriormente comentado (apartado IV.2.2).

Según Himsworth, este método es tanto más recomendable sobre otros más rigurosos, cuanto menos despreciables sean los errores experimentales. Además, puesto que la sensibilidad de la respuesta (variación de la selectividad de la reacción) a las variaciones de las señales de entrada del modelo físico empleado (variaciones de temperatura, concentración de catalizador, etc.) son pequeñas, no parece resul

tar aconsejable el empleo de métodos de optimación más precisos, como pueda ser método "Complex" de Box-Wilson, que realmente en este caso no conduciría al mayor grado de precisión postulado.

a) Elección del objetivo y del modelo

De los diversos criterios que se pueden seguir, a la hora de comparar las reacciones de epoxidación de isobuteno en fase líquida, con hidroperóxido de isopropil-benceno (IPBHP), dos de ellos resaltan por su interés práctico: a) el rendimiento de la reacción, $R_{HP}\% = (\text{moles de epóx. formado} / \text{moles de IPBHP iniciales}) \times 100$, y b) la selectividad de la reacción, $S_{HP}\% = (\text{moles de epóx. formado} / \text{moles de IPBHP consumidos}) \times 100$.

En el presente trabajo, ha sido el segundo criterio, la selectividad de la reacción, el objetivo elegido, que ha brá de hacerse máximo. En realidad, ambos criterios son en este caso paralelos, pues al final de la reacción, rendimientos elevados suponen selectividades altas, y rendimientos pequeños, selectividades bajas.

La función objetivo elegida, ha sido, pues, la selectividad alcanzada en la reacción, para una concentración final de IPBHP de 0,2 moles/litro, y se ha calculado a partir de las curvas experimentales, que representan concentraciones de epóxido y de hidroperóxido frente al tiempo de reacción.

El modelo utilizado es el modelo de tipo físico, pues la respuesta del sistema se obtiene por experimentación, ya que no se conocen las ecuaciones que relacionan la función objetivo con las variables de las que depende.

b) Elección de las coordenadas y del punto base

Las distintas variables que intervienen en la epoxidación en fase líquida del isobuteno con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizador de molibdeno, puestas de manifiesto en anteriores investigaciones⁽¹³⁾, se pueden agrupar en las siguientes:

- Temperatura
- Relación $\frac{\text{moles de olefina}}{\text{moles de IPBHP}}$
- Relación $\frac{\text{moles de catalizador}}{\text{moles de IPBHP}}$
- Concentración de naftenato sódico
- Volumen de reacción
- Concentración inicial de IPBHP

De ellas, sólo se han tomado tres para el estudio de optimización de dicha reacción, por el método Simplex, manteniendo constantes el resto de ellas. Las tres variables investigadas fueron:

- Temperatura
- Relación $\frac{\text{moles de catalizador}}{\text{moles de IPBHP}}$
- Concentración de naftenato sódico

Con ello se ha podido desarrollar el método Simplex en tres dimensiones, visualizando cada paso del mismo mediante la representación gráfica de los puntos correspondientes a cada reacción, en un espacio tridimensional, en cuyos ejes de coordenadas se expresan los valores de las respectivas variables investigadas.

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

- Relación $\frac{\text{moles de isobuteno}}{\text{moles de IPBHP}} = \frac{2}{1}$
- Concentración inicial de IPBHP : 1M.
- Volumen de reacción : 200 ml.
- Velocidad de agitación: máxima cadencia de agitación compatible con la viscosidad del líquido.

Estos valores se tomaron siguiendo un criterio lógico, basado en el conocimiento adquirido de anteriores trabajos de epoxidación en esta misma línea⁽¹³⁾

Así, cada punto del espacio tridimensional en el cual se desarrolla la búsqueda del óptimo, quedará definido por sus tres coordenadas:

$$P = (x, y, z) = \left(T(^{\circ}\text{C}), \frac{\text{mol. catalizador}}{\text{mol. IPBHP}}, [\text{NaFNa}] \left(\frac{\text{equiv.}}{1} \right) \right)$$

La elección del punto base, para comenzar el desarrollo del Simplex, se llevó a cabo basándose en las condiciones más favorables de epoxidación del ciclohexeno con el mismo hidroperóxido y catalizador, conocidas de anteriores trabajos de investigación⁽¹³⁾. Las coordenadas del punto base fueron las siguientes:

$$P_0 = (90; 2,00 \cdot 10^{-3}; 3,76 \cdot 10^{-3})$$

Como orientación, se tomaron otros dos puntos más como posibles puntos base, con condiciones más y menos rigu-

rosas, respectivamente, para las variables y y z . Estos dos puntos adicionales tenían por coordenadas:

$$P'_0 = (85; 2,50 \cdot 10^{-3}; 1,45 \cdot 10^{-3})$$

$$P''_0 = (80; 1,50 \cdot 10^{-3}; 2,00 \cdot 10^{-3})$$

Tras llevar a cabo las tres reacciones, correspondientes a los tres posibles puntos base, P_0 , P'_0 y P''_0 , se llegó a los resultados expresados en la tabla VI-1.

TABLA VI.1

Punto	Coordenadas	$R_{HP}(\%)$ ^(*)	$S_{HP}(\%)$ ^(*)	t_{reacc} ^(*)
P_0	$(90; 2,00 \cdot 10^{-3}; 3,76 \cdot 10^{-3})$	49,4	58,3	25h 55'
P'_0	$(85; 2,50 \cdot 10^{-3}; 1,45 \cdot 10^{-3})$	< 3	< 3	(descomp)
P''_0	$(80; 1,50 \cdot 10^{-3}; 2,00 \cdot 10^{-3})$	48,8	57,8	51h 45'

En dicha tabla, se observa que en P'_0 se produjo descomposición no epoxidante del hidroperóxido, en un tiempo muy breve, debido al exceso de catalizador y a la escasez de naftenato sódico. El punto P''_0 , alcanzó valores algo menores para el rendimiento y la selectividad, y la reacción fué extraordinariamente lenta.

De ello se dedujo la conveniencia de tomar P_0 como punto de base, a partir del cual llevar a cabo el desarro-

^(*) El rendimiento (R_{HP}) y la Selectividad (S_{HP}) de las reacciones, y el tiempo de reacción (t_{reac}) se han tomado siempre, para un valor residual de la concentración de IPBHP, de 0,2 M.

llo del Simplex.

c) Cálculo de los vértices del tetraedro inicial

Conocidas las coordenadas del punto base, $P_0 = (90; 2.10^{-3}; 3,76.10^{-3})$, los tres vértices restantes del tetraedro regular inicial, se calculan como se indicó en la tabla IX.5, (ver Apéndice) , para lo cual es necesario conocer los respectivos valores de p y q, mediante la aplicación de las ecuaciones (5) y (6) de dicho Apéndice.

Una vez fijadas en la representación espacial las equivalencias entre 1 centímetro de distancia en el papel, y el incremento correspondiente de cada variable de los ejes coordenados, se pudo elegir la longitud de la arista del tetraedro regular. Así, se tomaron:

$$\text{eje } x_1 : 1 \text{ cm.} \langle \rangle 2^\circ\text{C}$$

$$\text{eje } x_2 : 1 \text{ cm} \langle \rangle 0,25 \cdot 10^{-3} \frac{\text{moles cat.}}{\text{mol. IPBHP}}$$

$$\text{eje } x_3 : 1 \text{ cm.} \langle \rangle 0,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{equiv.}}{1} \text{ NafNa}$$

y para estos valores, se eligió una longitud de arista de $a = 3 \text{ cm.}$

Los valores correspondientes de p y q fueron:

$$p = \frac{4a}{3\sqrt{2}} = 2,8284 \text{ cm.}$$

$$q = \frac{a}{3\sqrt{2}} = 0,7071 \text{ cm.}$$

Estos valores de p y q, traducidos a las unidades correspondientes a cada variable, fueron los siguientes:

$$\text{eje } x_1 : p = 2,8284.2 = 5,662C$$

$$q = 0,7071.2 = 1,414C$$

$$\text{eje } x_2 : p = 2,8284.0,25.10^{-3} = 0,707.10^{-3} \frac{\text{mol. cat}}{\text{mol. IPBHP}}$$

$$q = 0,7071.0,25.10^{-3} = 0,177.10^{-3} \quad "$$

$$\text{eje } x_3 : p = 2,8284.0,4.10^{-3} = 1,131.10^{-3} (\text{equiv/l}) \text{NaFNa}$$

$$q = 0,7071.0,4.10^{-3} = 0,283.10^{-3} \quad " \quad "$$

De este modo, se pueden expresar ya las coordenadas de todos los vértices del tetraedro inicial, las cuales aparecen en la tabla VI.2.

TABLA VI.2

COORDENADAS DE LOS VERTICES DEL TETRAEDRO INICIAL

Vértice	x_1	x_2	x_3
P_0	90	$2,00.10^{-3}$	$3,76.10^{-3}$
P_1	95,66	$2,177.10^{-3}$	$4,043.10^{-3}$
P_2	91,41	$2,707.10^{-3}$	$4,043.10^{-3}$
P_3	91,41	$2,177.10^{-3}$	$4,891.10^{-3}$

En la figura VI.1 se muestra la situación del tetraedro regular inicial, en el espacio tridimensional considerado, así como los posibles puntos base rechazados (P'_0, P''_0) en favor de P_0 .

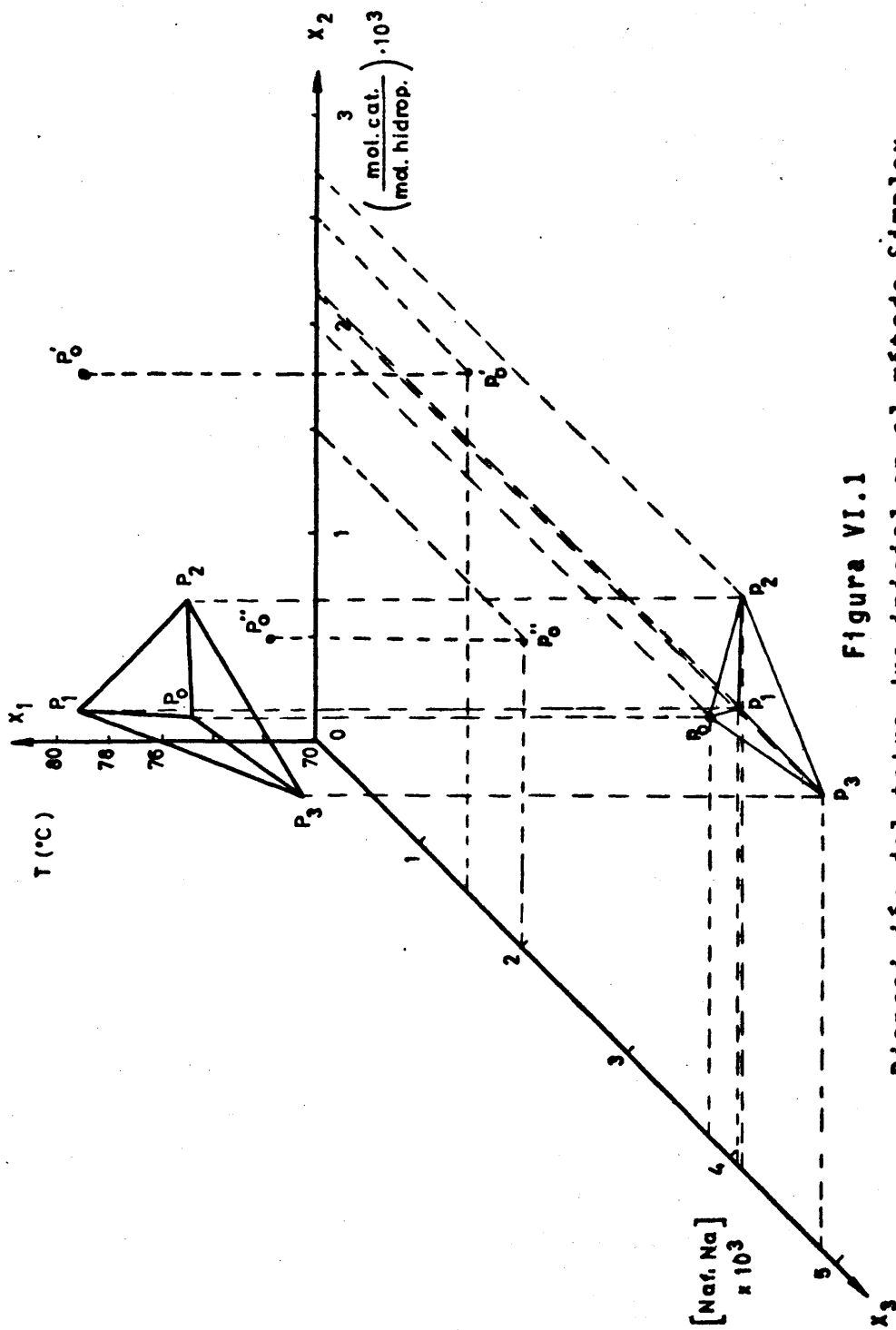


Figura VI.1

Disposición del tetraedro inicial en el método Simplex

P : puntos del espacio tridimensional

p : proyecciones en el plano $X_2 X_3$

d) Comienzo del proceso iterativo. Reactor (R-2)

Una vez realizadas las reacciones correspondientes a los cuatro puntos del tetraedro inicial, P_0 , P_1 , P_2 y P_3 , en el reactor (R-2), el procedimiento de iteración se comienza aplicando las reglas de eliminación y regeneración de los vértices sucesivos, explicadas en la sección IX.3.5. A partir de las coordenadas del punto eliminado, y de las de los tres puntos conservados, se deducen las coordenadas del nuevo punto, P_4 , empleando las ecuaciones (10) del apartado IX.3.5.

En la tabla VI.3 se expresan los resultados obtenidos en las dos iteraciones realizadas empleando el reactor (R-2).

Así, el tetraedro formado por los puntos correspondientes a las cuatro reacciones de mayor selectividad, realizadas en el reactor (R-2), es:

$$P_0, P_2, P_4, P_5$$

debiendo rechazarse en la siguiente iteración el punto P_4 .

e) Continuación del proceso iterativo. Reactor R-3

A causa de los inconvenientes que presentaba el reactor (R-2) para llevar a cabo las reacciones de epoxidación, explicado anteriormente en los apartados III.3 y IV.2.2, se decidió continuar con el proceso de iteración en el reactor (R-3), en cuanto se dispuso de él.

TABLA VI. 3

Proceso de iteración del método Simplex. Reactor (R-2)

tetraedro	punto nuevo	coordenadas	t _{reacc.}	RHP% ⁽¹⁾	SHP% ⁽¹⁾
	P ₀	(90, 00; 2, 000.10 ⁻³ ; 3, 760.10 ⁻³)	25h 55'	49, 4	58, 3
	P ₁	(95, 66; 2, 177.10 ⁻³ ; 4, 043.10 ⁻³)	16h 50'	45, 8	54, 5
	P ₂	(91, 41; 2, 707.10 ⁻³ ; 4, 043.10 ⁻³)	29h 55'	50, 5	59, 9
	P ₃	(91, 41; 2, 177.10 ⁻³ ; 4, 891.10 ⁻³)	37h 30'	44, 6	52, 6
P ₀ P ₁ P ₂ P₃	P ₄	(93, 30; 2, 412.10 ⁻³ ; 3, 006.10 ⁻³)	22h 30'	47	55
P₀ P₁ P ₂ P ₄ P ₅	P ₅	(87, 48; 2, 569.10 ⁻³ ; 3, 163.10 ⁻³)	21h 50'	53, 7	63, 9

(1) Los rendimientos y selectividades calculados en las reacciones de la Tabla VI. 3 (reactor R-2) están referidos a las respectivas muestras de reacción iniciales tomadas antes de cargar el isobuteno a presión.

...

...

...
1.4	0.8
...
...
...

...

...

...

...

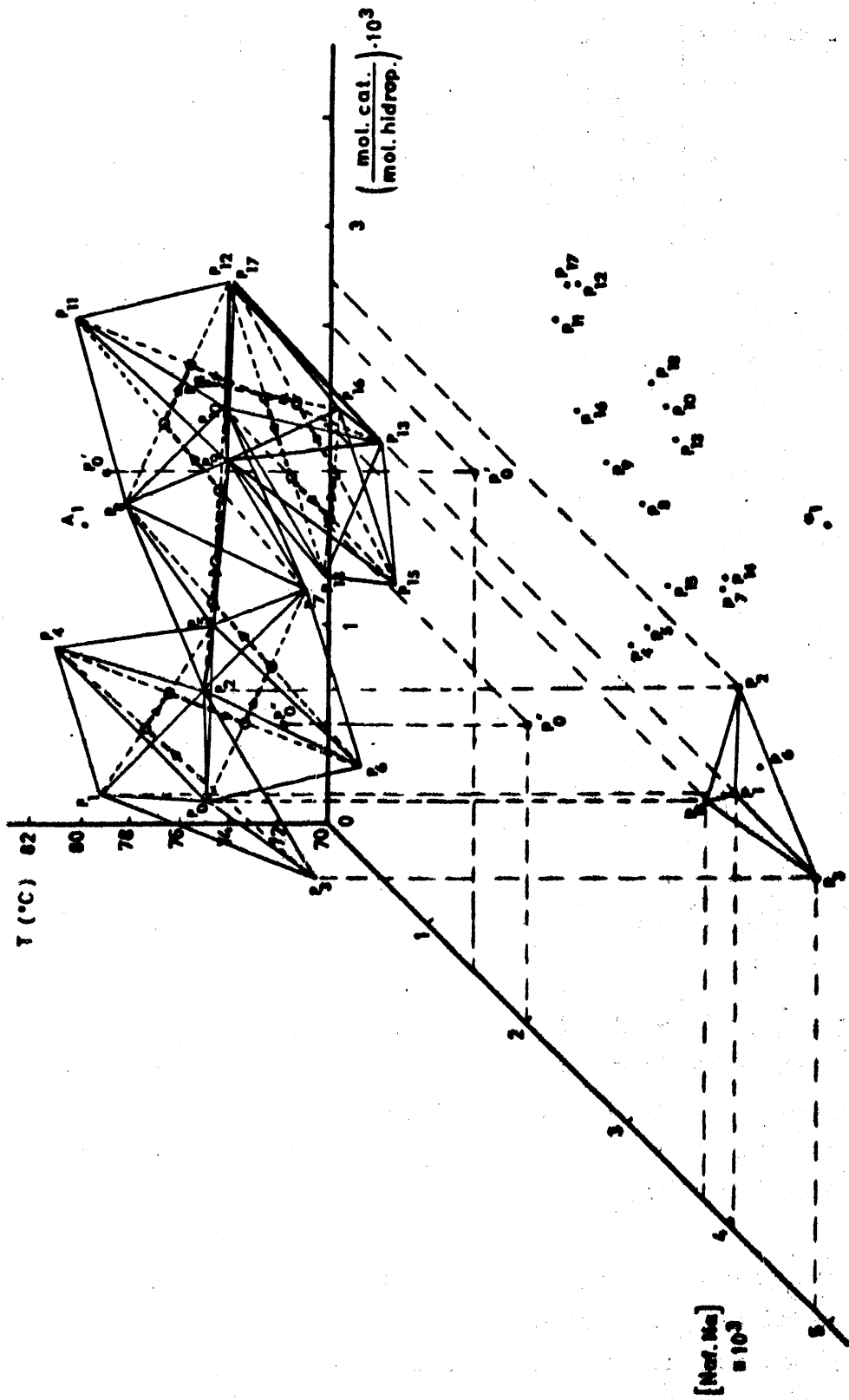


Figura VI-2

Evolución del Simplex por el espacio tridimensional

— arista del tetraedro

o centro de gravedad del tetraedro

- El orden de prioridad de las reacciones, atendiendo al criterio establecido (selectividad para $[IPBHP]=0,2 M$), se mantiene de un reactor a otro.

Todo ello permite, pues, continuar con el proceso de iteración del método Simplex, en el nuevo reactor (R-3), tomando como puntos de partida P_0 , P_2 y P_5 , siendo P_4 el punto rechazado.

En la tabla VI.5 se expresan los resultados obtenidos en las sucesivas iteraciones realizadas con el reactor (R-3) de titanio.

En la figura VI.2 se representa la evolución del tetraedro inicial por el espacio tridimensional, a lo largo del método Simplex, mostrándose claramente la trayectoria recorrida por los centros de gravedad de los tetraedros sucesivamente formados. En dicha figura, se observa que las coordenadas del punto P_{17} difieren poco de las del P_{12} , e igual ocurre con los puntos P_{18} y P_{10} .

f) Detención del proceso iterativo. Fin del método Simplex

Es de destacar el hecho de que a partir de las iteraciones que conducen al cálculo de los puntos P_{17} y P_{18} , las sucesivas iteraciones que conservaran los puntos P_9 y P_{13} sin rechazar, darían por resultado nuevos puntos, de coordenadas notablemente parecidas a las de otros puntos ya eliminados anteriormente.

Efectivamente, dicho cálculo iterativo se puede realizar, comprobándose lo anteriormente expuesto. Así, en la tabla VI.6, se muestran las coordenadas en tales puntos, cuyas correspondientes reacciones no se llegaron a hacer, pues sus resultados eran predecibles a partir de otras

TABLA VI. 5

Proceso de iteración del método Simplex. Reactor (R-3)

tetraedro	nuevo punto	coordenadas	t _{reacc.}	R _{H_P} % ⁽¹⁾	SHP% ⁽¹⁾
P ₀ P ₂ P₄ P ₅	P ₆	(85, 96; 2, 438.10 ⁻³ ; 4, 305.10 ⁻³)	62h	60, 0	70, 1
P₀ P ₂ P ₆ P ₅	P ₇	(86, 57; 3, 143.10 ⁻³ ; 3, 914.10 ⁻³)	29h 36'	60, 2	72, 4
P ₇ P ₂ P₆ P ₅	P ₈	(91, 01; 3, 174.10 ⁻³ ; 3, 108.10 ⁻³)	3h 12'	65, 8	79, 3
P ₇ P₂ P ₈ P ₅	P ₉	(85, 30; 3, 217.10 ⁻³ ; 2, 747.10 ⁻³)	3h 26'	68, 2	83, 4
P ₇ P ₉ P₈ P ₅	P ₁₀	(87, 77; 3, 787.10 ⁻³ ; 3, 347.10 ⁻³)	4h 33'	65, 3	79, 9
P₇ P ₉ P ₈ P ₁₀	P ₁₁	(89, 48; 3, 642.10 ⁻³ ; 2, 221.10 ⁻³)	40'	67, 9	79, 2
P ₁₁ P ₉ P₈ P ₁₀	P ₁₂	(84, 02; 3, 928.10 ⁻³ ; 2, 435.10 ⁻³)	1h 45'	64, 1	81, 0
P₁₁ P ₉ P ₁₂ P ₁₀	P ₁₃	(81, 91; 3, 643.10 ⁻³ ; 3, 465.10 ⁻³)	8h 15'	70, 0	87, 0
P ₁₃ P ₉ P₁₂ P ₁₀	P ₁₄	(85, 97; 3, 174.10 ⁻³ ; 3, 937.10 ⁻³)	30h	60, 2	73, 2
P ₁₃ P ₉ P ₁₄ P₁₀	P ₁₅	(81, 02; 2, 902.10 ⁻³ ; 3, 417.10 ⁻³)	29h 35'	65, 6	80, 5
P ₁₃ P ₉ P₁₄ P ₁₅	P ₁₆	(79, 52; 3, 334.10 ⁻³ ; 2, 483.10 ⁻³)	2h	65, 7	81, 0
P ₁₃ P ₉ P ₁₆ P₁₅	P ₁₇	(83, 47; 3, 894.10 ⁻³ ; 2, 378.10 ⁻³)	1h 16'	61	75
P ₁₃ P ₉ P₁₆ P ₁₇	P ₁₈	(87, 60; 3, 835.10 ⁻³ ; 3, 243.10 ⁻³)	1h 51'	63, 7	74, 5

(1) Los rendimientos y selectividades calculados en las reacciones de la Tabla VI-5, están referidos a las respectivas muestras iniciales de reacción, tomadas una vez cargado el isobuteno a presión en el reactor (R-3).

TABLA VI. 6

Proceso de iteración del método Simplex. Iteraciones finales.

tetraedro	Nuevo punto	coordenadas	Punto más parecido	SH _P % estimada
P ₁₃ P ₉ P ₁₈ P₁₇	P ₁₉	(86, 40; 3, 236.10 ⁻³ ; 3, 926.10 ⁻³)	P ₁₄ , P ₇	72-73
P ₁₃ P ₉ P₁₈ P ₁₉	P ₂₀	(81, 47; 2, 896.10 ⁻³ ; 3, 515.10 ⁻³)	P ₁₅	80-81
P ₁₃ P ₉ P ₂₀ P₁₉	P ₂₁	(79, 39; 3, 267.10 ⁻³ ; 2, 559.10 ⁻³)	P ₁₆	80-81
P ₁₃ P ₉ P₂₀ P ₂₁	P ₂₂	(82, 93; 3, 856.10 ⁻³ ; 2, 332.10 ⁻³)	P ₁₇	74-76

reacciones ya realizadas.

Se comprueba de esta manera que se cumple el hecho previsible de que el cuarto punto calculado, P_{17} , después de la aparición del punto de selectividad mayor, P_{13} , supone una repetición del punto P_{12} . Lo que ocurre es que, conservando los puntos P_9 y P_{13} del tetraedro, las iteraciones realizadas en estas circunstancias, suponen un giro del tetraedro sobre la arista que contiene a los puntos P_9 y P_{13} , de tal forma que la quinta iteración significaría concluir un giro completo, ligeramente superior a 360° , como se advierte en la figura VI.2^(*) Esta repetición es cíclica, como lo demuestra el hecho de que las coordenadas del punto P_{22} , vuelven a ser muy parecidas a las de los puntos P_{17} y P_{12} .

La ecuación (1) del apartado IX.3.5, particularizada para $n = 3$ (nº de dimensiones del espacio en que se opera), conduce al número de iteraciones que se deben realizar, a partir de la aparición del vértice del mejor valor (P_{13}), antes de disminuir el tamaño del Simplex. Así, resulta ser

$$M = (1,65)(3) + (0,05)(3)^2 = 5,4$$

Así, pues, llegados al punto P_{18} , debería de hacerse menor la arista del tetraedro, continuando con la iteración de forma análoga.

(*) Si se calcula el número máximo de tetraedros regulares que pueden adosarse uno a otro con una arista común para todos ellos, se encuentra que es de 5,104.

Sin embargo, se descarta tal alternativa, debido a la imposibilidad de obtener del equipo experimental la precisión necesaria para mantener la temperatura con un error menor de $\pm 1^\circ\text{C}$. Además, dada la pequeña diferencia entre la selectividad de estas reacciones en el intervalo de variación de las variables estudiadas, la disminución del tamaño del Simplex haría que estas pequeñas diferencias de selectividad de una reacción a otra, fueran del mismo orden que las debidas a los errores experimentales.

Las razones expuestas anteriormente, obligan pues a detener el proceso de iteración, tomando como valores óptimos (aunque no óptimos absolutos) de la selectividad, los correspondientes a los puntos P_{13} y P_9 , que son respectivamente:

$$P_{13} = (81,91; 3,643 \cdot 10^{-3}; 3,465 \cdot 10^{-3}) \dots S_{HP} = 87\%$$

$$P_9 = (85,30; 3,217 \cdot 10^{-3}; 2,747 \cdot 10^{-3}) \dots S_{HP} = 83-84\%$$

Como comprobación experimental de que no se iban a obtener valores de la selectividad superiores al del punto P_{13} , en otras zonas del espacio más alejadas de la región de movimiento recorrida durante el Simplex, se realizaron tres reacciones adicionales, en puntos de coordenadas propicias para obtener resultados favorables. Dichas reacciones, se muestran en la tabla VI.7.

TABLA VI.7

Reacciones adicionales del proceso de optimación.

Punto	Coordenadas	$t_{\text{reac.}}$	$R_{HP}\%$	$S_{HP}\%$
A_1	$(100; 4,000 \cdot 10^{-3}; 5,000 \cdot 10^{-3})$	5h 38'	65,2	78,6
A_2	$(110; 4,000 \cdot 10^{-3}; 6,000 \cdot 10^{-3})$	4h 10'	60,8	73,4
A_3	$(100; 4,500 \cdot 10^{-3}; 6,000 \cdot 10^{-3})$	7h	62,9	76,4

La tabla VI.7 pone de manifiesto que se alcanzan valores de selectividad claramente inferiores a los obtenidos en los puntos P_{13} y P_9 .

Es de destacar, también, que si durante el proceso de iteración se hubiera rechazado, por ejemplo, el punto P_9 en vez del P_{15} , para calcular el siguiente (P_{17}), debido a una errónea aplicación del criterio de selección, se hubiera tomado una dirección de propagación del movimiento diferente a la seguida en realidad, resultando una secuencia de reacciones, mostrada en la tabla VI.8, que hubiera conducido finalmente a un tetraedro de coordenadas coincidentes con las de los puntos P_{13} , P_9 , P_{14} y P_{15} , lo cual supondría volver a tomar la dirección perdida.

VI.2.- EPOXIDACION DEL ISOBUTENO CON HIDROPEROXIDO DE ISOPROPILBENCENO Y CATALIZADOR DE ACETIL-ACETONATO DE MOLIBDENO

VI.2.1.- Influencia de la temperatura

En la figura VI.3, se encuentran reproducidos conjuntamente los datos experimentales correspondientes a los experimentos realizados a 74, 80 y 86°C, resumidos previamente en las tablas V-27, V-28 y V-29.

En dicha figura, se muestran tanto las curvas de formación del epóxido como las de desaparición del hidropéroxido, para cada temperatura, representando concentración molar en ordenadas, frente a tiempos en abscisas. Se puede observar que la forma de las curvas es similar para las tres temperaturas: las de formación del epóxido, cóncavas hacia el eje de abscisas, y sin periodo de inducción, con disminución gradual de formación del epóxido; las de desaparición del hidropéroxido, convexas hacia el eje de

TABLA VI. 8

Cambio de dirección en el Simplex realizado

tetraedro	Nuevo punto	coordenadas	Punto más parecido	SHP% estimada
P₁₃ P₁₄ P ₁₅	B ₁	(76, 33; 3, 369. 10 ⁻³ ; 3, 498. 10 ⁻³)		< 80
P ₁₃ B ₁ P₁₆ P ₁₅	B ₂	(79, 99; 3, 275. 10 ⁻³ ; 4, 438. 10 ⁻³)		< 75
P₁₃ B₂ P ₁₅	B ₃	(85, 62; 3, 178. 10 ⁻³ ; 4, 050. 10 ⁻³)	P ₁₄	72-74
P ₁₃ B ₃ B ₂ P ₁₅	B ₄	(85, 71; 3, 207. 10 ⁻³ ; 2, 851. 10 ⁻³)	P ₉	82-84

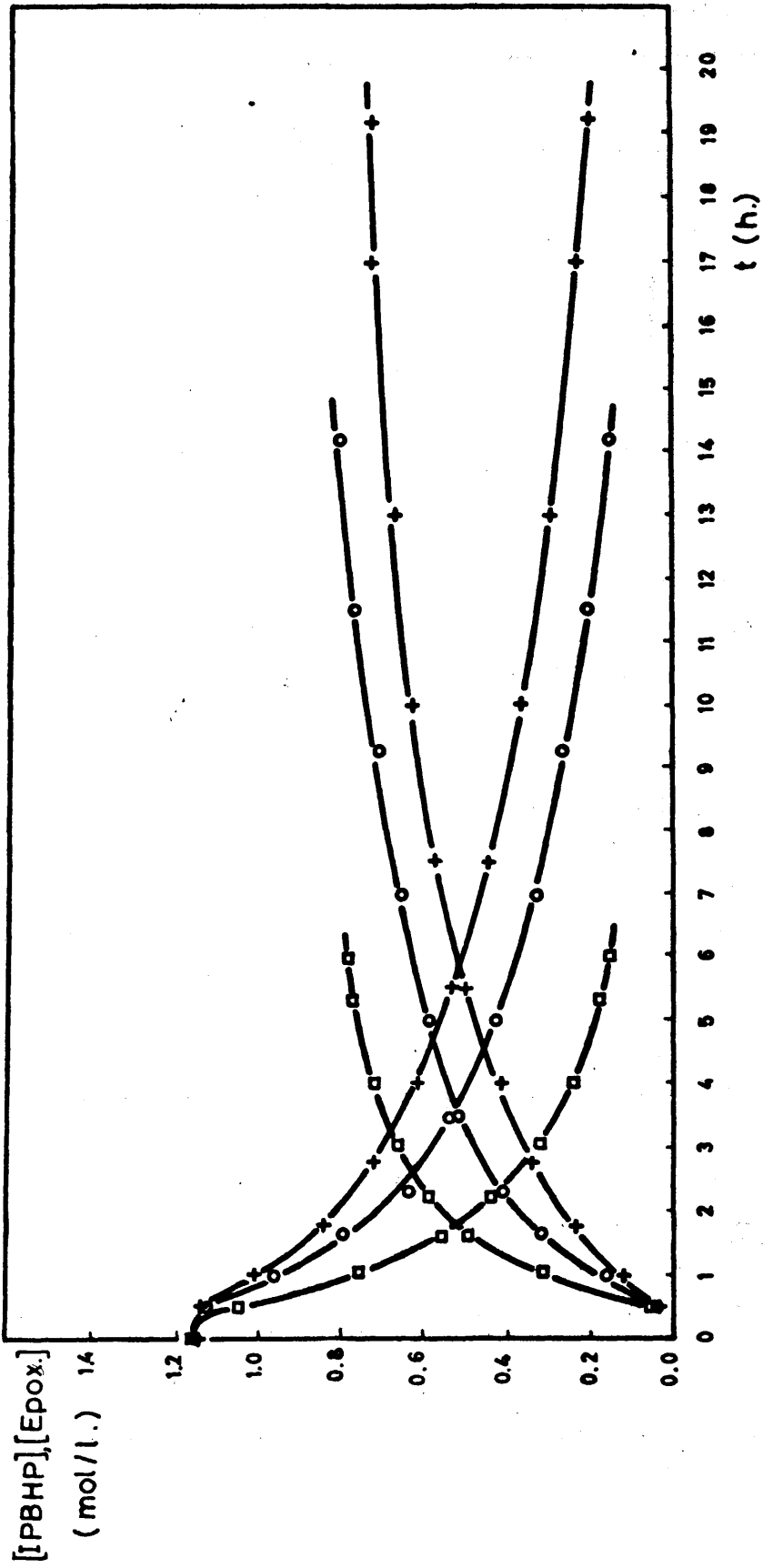


Figura VI-3

Epoxidación del isobuteno con IPBHP variando la temperatura

- 86 °C
- 80 °C
- + 74 °C

abscisas, y análogamente, sin periodo de inducción y con disminución gradual de la desaparición del IPBHP.

El tramo inicial de las curvas corresponde al periodo de calefacción del reactor, hasta alcanzar la temperatura de trabajo, cuya duración fué, en todos los casos, de una media hora.

Como se puede observar, el aumento de temperatura supone un aumento de la velocidad de formación del epóxido y de la velocidad de desaparición del hidroperóxido; dichos aumentos se producen en la misma medida.

Se alcanzaron las siguientes selectividades: 75, 78 y 78% para temperaturas de 74, 80 y 86°C, respectivamente. Los correspondientes valores del rendimiento, fueron 62, 65 y 65%.

De la comparación de los rendimientos y selectividades a las tres temperaturas, se deduce que el aumento de temperatura favorece la formación del epóxido, hasta un cierto valor próximo a los 80°C, sin que se consigan mejores resultados a temperaturas superiores.

VI.2.2.- Influencia de la concentración de catalizador

Los datos experimentales resumidos en las tablas V.30, V.28 y V.31, correspondientes respectivamente a los experimentos realizados con relaciones molares de catalizador a hidroperóxido de $3,0 \cdot 10^{-3}$, $3,4 \cdot 10^{-3}$ y $3,8 \cdot 10^{-3}$ (M), se han

(M) a las que corresponden iguales valores de la concentración molar de catalizador, dado que la molaridad inicial de hidroperóxido era la unidad

representado conjuntamente en la figura VI.4.

La forma de las curvas es similar para las tres concentraciones de catalizador: Las de formación del epóxido cóncavas hacia el eje de abscisas y sin periodo de inducción, mostrando una disminución gradual de la velocidad de aparición del epóxido con el tiempo; las de desaparición del hidroperóxido, convexas hacia el eje de abscisas, con una gradual disminución de la velocidad de descomposición del IPBHP con el tiempo.

El tramo inicial de las curvas corresponde al período de calefacción del reactor, hasta alcanzar la temperatura de 80°C, cuya duración fué, en todos los casos, de una media hora.

La conclusión evidente que se deduce es que el aumento de la relación moles de catalizador/moles de IPBHP, (y por tanto de la concentración de catalizador) supone un aumento de la velocidad de formación del epóxido, y de la velocidad de desaparición del hidroperóxido, produciéndose ambos aumentos en la misma medida.

Se alcanzaron las siguientes selectividades: 79, 78 y 78% para las relaciones molares $3,0 \cdot 10^{-3}$, $3,4 \cdot 10^{-3}$ y $3,8 \cdot 10^{-3}$, respectivamente. Los correspondientes valores del rendimiento fueron 66, 65 y 65%.

Se comprueba, a la vista de los anteriores valores de rendimientos y selectividades, que a partir de un cierto valor de la relación molar catalizador/hidroperóxido, próximo a $3,4 \cdot 10^{-3}$, no se favorece la formación del epóxido por aumentar dicha relación.

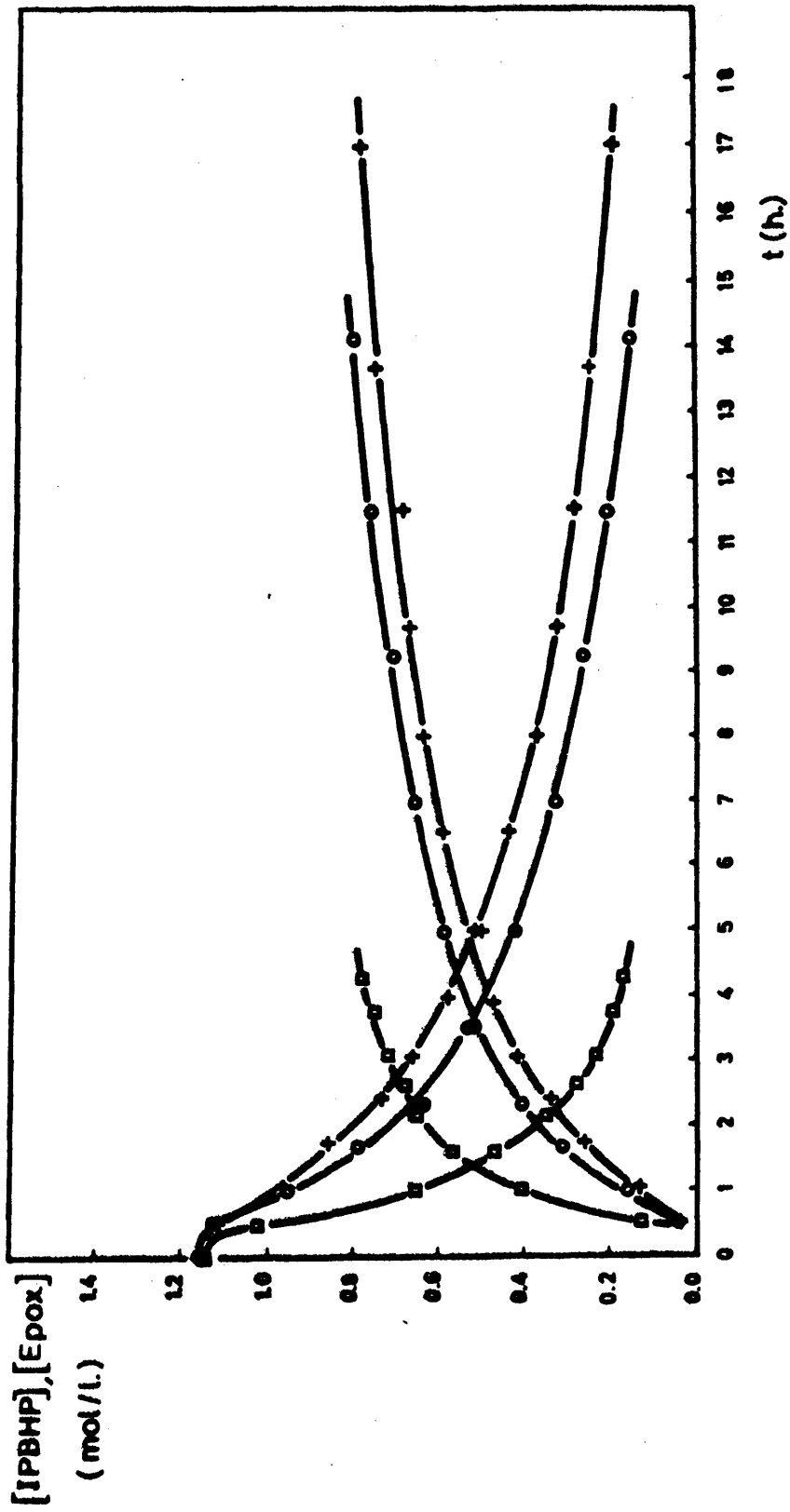


Figura VI-4

Epoxidación del isobuteno con IPBHP variando la relación molar cat/IPBHP

VI.2.3.- Influencia de la concentración de naftenato sódico

En la figura VI.5, se encuentran reproducidos conjuntamente los datos experimentales correspondientes a los experimentos realizados con concentraciones de naftenato sódico (estabilizador del hidroperóxido), de $2,9 \cdot 10^{-3}$, $3,2 \cdot 10^{-3}$ y $3,5 \cdot 10^{-3}$ N, resumidos previamente en las tablas V.32, V.28 y V.33. También en este caso, las curvas de formación del epóxido y las de desaparición de hidroperóxido son similares: las primeras, presentan concavidad hacia el eje de abscisas, disminuyendo gradualmente la velocidad de aparición del epóxido con el tiempo; las segundas, convexas hacia el eje de abscisas, con una disminución gradual de la velocidad de descomposición del IPBHP con el tiempo.

De nuevo aquí, el tramo inicial de las curvas corresponde al periodo inicial de calefacción del reactor hasta alcanzar la temperatura de 80°C , cuya duración fue, en todos los casos, de una media hora.

Se deduce la conclusión evidente de que el aumento de la concentración de naftenato sódico determina una mayor estabilidad del hidroperóxido, que se traduce en una descomposición más lenta del mismo, pero más epoxidante, disminuyendo a su vez la velocidad de formación del epóxido.

Las selectividades alcanzadas fueron: 77, 78 y 76% para las concentraciones crecientes de naftenato sódico. Los respectivos rendimientos, fueron: 64, 65 y 62%.

Se comprueba, así, que concentraciones de naftenato sódico superiores a una determinada, próxima a $3,2 \cdot 10^{-3}$ N, dejan de favorecer la formación del epóxido.

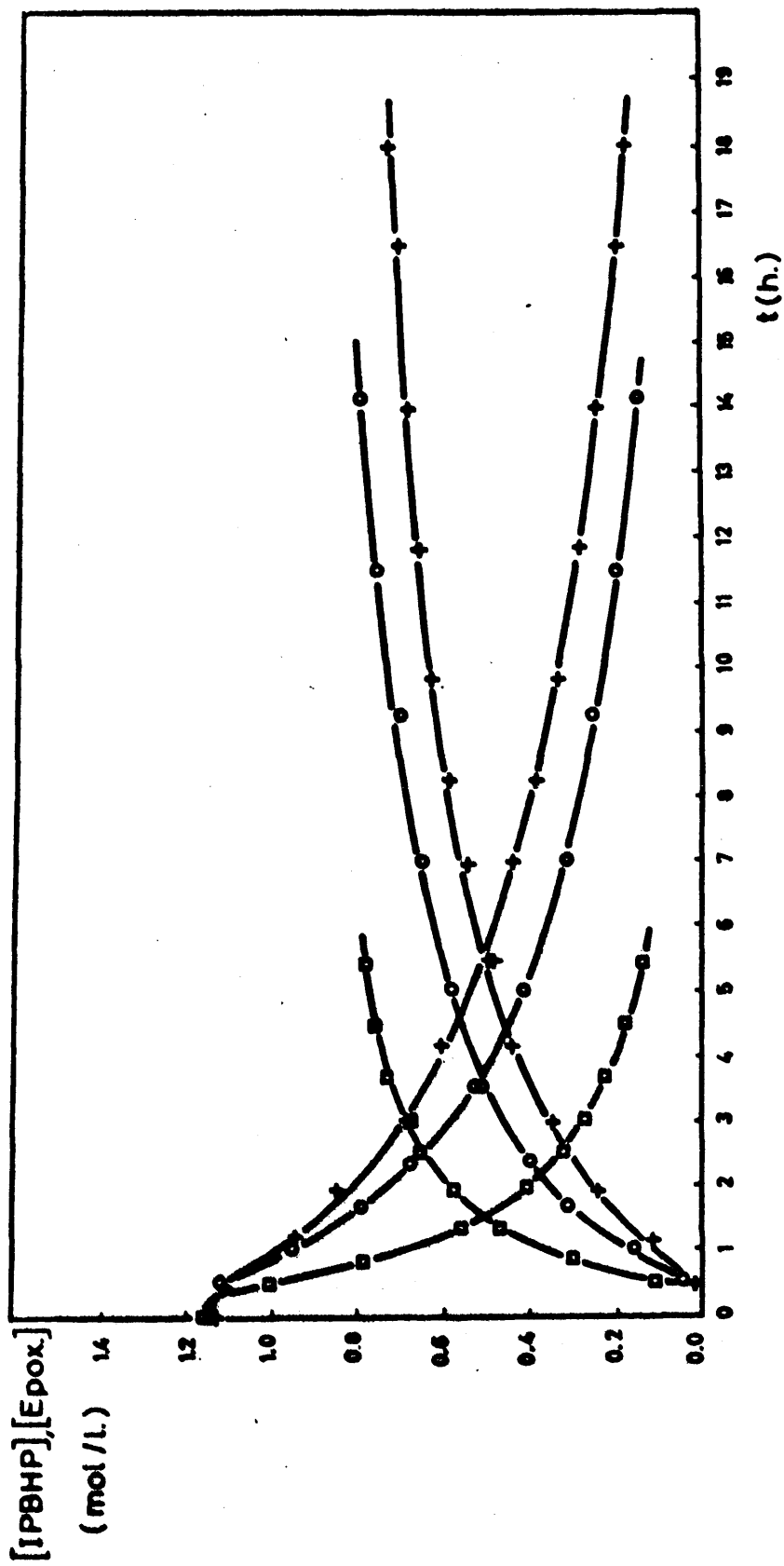


Figura VI-5

Epoxidación del isobuteno con IPBHP variando la concentración de NaF. sódico

□ $2.9 \cdot 10^{-3}$

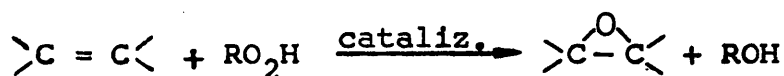
● $3.2 \cdot 10^{-3}$

✦ $3.5 \cdot 10^{-3}$

VI.3.- MECANISMO DE REACCION

La epoxidación de olefinas con hidroperóxidos orgánicos catalizada por complejos organometálicos solubles de molibdeno, a diferencia de la oxidación en fase líquida de hidrocarburos alifáticos y aromáticos con oxígeno molecular, no es un proceso de reacción en cadena, con la formación de radicales libres ^{(59) (13) (64)}. Se ha comprobado en diversas ocasiones, que los complejos de cobalto, manganeso, hierro y otros metales, catalizadores típicos de las oxidaciones por convertir los peróxidos en radicales libres, ^{(54) (68) (69)}, no son catalizadores de la epoxidación.

Se sabe, por otra parte, que los complejos solubles de metales como el molibdeno, el vanadio, el titanio y el wolframio, son capaces de catalizar la epoxidación de olefinas mediante hidroperóxidos orgánicos, alifáticos y aromáticos, ^{(13) (59-61) (64-67)}.



si bien, los compuestos de molibdeno son, en general, los catalizadores más activos. Estas reacciones van acompañadas de la simultánea descomposición del hidroperóxido catalizada también por los anteriores metales, de tal forma que los radicales libres producidos en dicha descomposición son los responsables de la formación de muchos de los subproductos encontrados ⁽⁷¹⁾.

El tipo de ligando unido al metal, influye notoriamente en la solubilidad del catalizador en el medio de reacción, y por tanto, en la actividad del mismo en la epoxidación. Efectivamente, se ha comprobado que los compuestos más solubles de molibdeno son los que conducen a

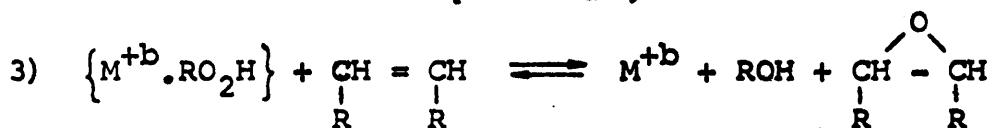
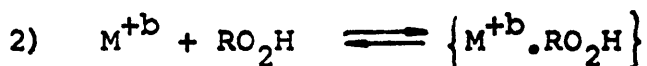
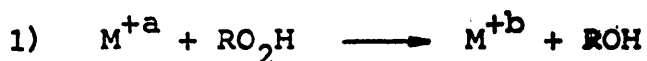
mejores resultados en la epoxidación de olefinas, (59) (70) aunque la velocidad de epoxidación, después de un periodo inicial, se hace independiente de la estructura del compuesto de molibdeno originalmente añadido como catalizador (60). El agente activo epoxidante es más bien un complejo formado por el molibdeno (VI) y el hidroperóxido, como numerosos autores lo confirman en sus publicaciones (13), (59), (60), (65-67), (70).

El mecanismo propuesto por estos autores para la epoxidación, supone una reacción reversible de formación de un complejo entre el metal, en su máximo estado de oxidación, y el hidroperóxido, seguida de una heterólisis más lenta del enlace O - O de este complejo, para formar el correspondiente epóxido de la olefina.

Algunos autores, como Sheng y Zajacek (61), proponen un mecanismo en el que el complejo intermedio del hidroperóxido con el metal, inicialmente formado, reacciona reversiblemente con la olefina para formar un nuevo complejo ternario, más estable que el anterior, antes de epoxidar el doble enlace. En esta misma línea, Gumerova y col. (64), hacen notar que, en la epoxidación de ciclohexeno con diferentes hidroperóxidos (de terc-butilo, de terc-amilo, y de isopropil-benceno) catalizada por naftenato de molibdeno, la conversión del hidroperóxido está limitada por la formación de un complejo ternario del catalizador con el hidroperóxido y la olefina.

Estos dos mecanismos, que suponen la formación de un complejo hidroperóxido-ión metálico, e hidroperóxido-ión metálico-olefina, respectivamente, fueron postulados en la presente investigación, y a partir de ellos se dedujeron los respectivos modelos cinéticos.

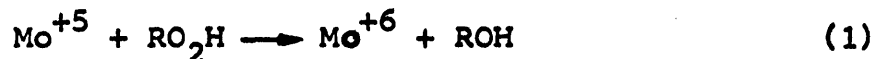
El primer modelo, postulado anteriormente para interpretar la epoxidación del ciclohexeno, desarrollado en nuestro laboratorio, y representado por las ecuaciones elementales



siendo M^{+a} y M^{+b} los iones metálicos en sus estados de oxidación inferior y superior respectivamente, y RO_2H el hidroperóxido, condujo a una ecuación de velocidad integrada con dos parámetros, que no interpretó satisfactoriamente los resultados obtenidos en la epoxidación del isobuteno con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizador de acetil-acetonato de molibdeno, pues en reiteradas ocasiones se obtuvieron valores negativos para ambos parámetros, totalmente incompatibles con el significado físico de los mismos.

El segundo modelo cinético, sí logró explicar satisfactoriamente los resultados obtenidos en dicha reacción. Consta de cuatro etapas, que a continuación se detallan:

1ª etapa: oxidación del ión metálico a un estado de valencia máximo:



representando por Mo^{+5} y Mo^{+6} los iones molibdeno en sus dos estados de oxidación máxima (aunque en lo sucesivo, para simplificar, se escribirá simplemente M en vez de

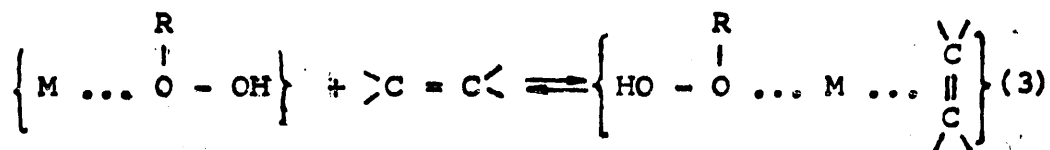
Mo⁺⁶), por RO₂H el hidropéroxido, y por ROH el alcohol derivado del mismo.

2ª etapa: Formación del complejo intermedio entre el ión metálico y el hidropéroxido,



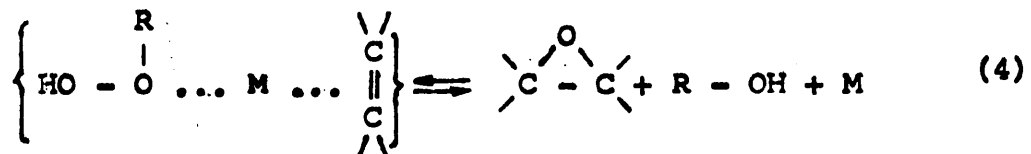
en donde $\left\{ M \dots \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{O}}} - \text{OH} \right\}$ representa el complejo intermedio que, en lo sucesivo, se representará por A, a fin de simplificar.

3ª etapa: Reacción del complejo anterior A con la olefina (Ol) para formar un nuevo complejo ternario:



representando por $-\overset{|}{\text{C}} = \overset{|}{\text{C}}-$ la olefina (isobuteno) y por $\left\{ \text{HO} - \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{O}}} \dots M \dots \begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \parallel \\ \text{C} \diagdown \end{array} \right\}$ el complejo ternario, que para simplificar, se representará por B.

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



De estas cuatro reacciones, la primera es muy rápida, por lo cual el ión metálico se encontrará siempre en su estado de oxidación superior, en presencia del hidropéroxido. Esto lo corrobora el hecho advertido en las reacciones de oxidación directa del isobuteno, de que el cata-

lizador, en presencia de la olefina y del disolvente (cumeno), es reducido a un estado de valencia inferior (con el correspondiente cambio de tonalidad, a color verdoso), en el cual no se produce epoxidación. Sólo al cabo de un cierto tiempo, que constituye el periodo de inducción de las reacciones de oxidación directa, el catalizador vuelve a oxidarse a un estado de valencia superior, momento que coincide con el comienzo de la formación del hidroperóxido a partir del cumeno y del oxígeno presentes. Es a partir de este momento cuando empieza a producirse la epoxidación del isobuteno.

Las reacciones segunda y tercera, como todas las formadoras de complejos intermedios, deben ser reversibles, con constantes específicas de velocidad, K_2 , K_2' y K_3, 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 representarse su constante específica de velocidad por K_4 .

VI.3.1.- Velocidad de reacción

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

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = \{K_2[M][RO_2H] - K_2'[A]\} - \{K_3[O_1][A] - K_3'[B]\} \quad (6.1)$$

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

$$r_B = \frac{d[B]}{dt} = \{k_3[A][O_1] - k_3'[B]\} - k_4[B] \quad (6.2)$$

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

$$r = r_4 = k_4[B] \quad (6.3)$$

Partiendo de esta secuencia de reacciones, 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 la constancia de su concentración con el tiempo. Así, imponiendo la condición de "cuasi-estacionareidad" para los complejos A y B,

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

se puede escribir:

$$k_2[M][RO_2H] - (k_2' + k_3[O_1])[A] + k_3'[B] = 0 \quad (6.5)$$

$$k_3[A][O_1] - (k_3' + k_4)[B] = 0 \quad (6.6)$$

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

$$[M_0] = [M] + [A] + [B] \quad \therefore$$

$$\therefore [A] = [M_0] - [M] - [B] \quad (6.7)$$

donde $[M_0]$ y $[M]$ son, respectivamente, las concentraciones inicial y de cada momento del catalizador.

Si se sustituye la concentración $[A]$ de la ecuación (6-5) por su valor dado en (6-7), y se despeja $[M]$ de la expresión resultante, se tiene:

$$[M] = \frac{(k'_2 + k_3[O_1])[M_0] - \{k'_3 + (k'_2 + k_3[O_1])\}[B]}{\{k_2[RO_2H] + (k'_2 + k_3[O_1])\}} \quad (6.8)$$

Si se sustituye la concentración $[A]$ de la ecuación (6-6) por su valor dado en (6-7), y se despeja $[M]$ de la expresión resultante, se tiene:

$$[M] = \frac{k_3[O_1][M_0] + \{(k'_3 + k_4) + k_3[O_1]\}[B]}{k_3[O_1]} \quad (6.9)$$

Igualando las expresiones (6-8) y (6-9) de $[M]$, y operando, se llega a la siguiente expresión de la concentración $[B]$:

$$[B] = \frac{-k_2 k_3 [M_0] [O_1] [RO_2H]}{k_2 \{ (k'_3 + k_4) + k_3 [O_1] \} [RO_2H] + (2k'_3 + k_4 + 2k'_2 + 2k_3 [O_1]) k_3 [O_1] + (k'_3 + k_4) k'_2} \quad (6.10)$$

Finalmente, sustituyendo la expresión de la concentración $[B]$, (6-10), en la ecuación (6-3), se obtiene:

$$r = \frac{d[\text{epox.}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = \quad (6.11)$$

$$= \frac{-k_2 k_3 k_4 [M_0] [O_1] [RO_2H]}{k'_2 (k'_3 + k_4) + (2k'_3 + k_4 + 2k'_2) k_3 [O_1] + k_2 (k'_3 + k_4) [RO_2H] + k_2 k_3 [O_1] [RO_2H] + 2k_3^2 [O_1]^2}$$

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

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

$$S_1 = \frac{\text{Epóxido formado}}{\text{Olefina consumida}} \quad \text{Y} \quad S_2 = \frac{\text{Epóxido formado}}{\text{Hidroperóxido consumido}}$$

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

$$S_1 = \frac{x}{C_1 - [O_1]} \quad \therefore \quad [O_1] = C_1 - \frac{x}{S_1} \quad (6.12)$$

$$S_2 = \frac{x}{C_2 - [RO_2H]} \quad \therefore \quad [RO_2H] = C_2 - \frac{x}{S_2} \quad (6.13)$$

pudiendo sustituirse las concentraciones de olefina e hidroperóxido de la ecuación de velocidad (6-11) por sus expresiones (6-12) y (6-13) en función de las selectividades, sus concentraciones iniciales y la concentración de epóxido en cada momento:

$$r = \frac{dx}{dt} = \frac{-a + bx - cx^2}{d - gx + hx^2} \quad (6.14)$$

en donde, para simplificar, los distintos términos de la expresión resultante, se han agrupado del siguiente modo:

$$a = k_2 k_3 k_4 [M_0] C_1 C_2$$

$$b = k_2 k_3 k_4 [M_0] \left(\frac{C_1}{S_1} + \frac{C_2}{S_2} \right) \quad (6.15)$$

$$c = k_2 k_3 k_4 [M_0] \frac{1}{S_1 S_2}$$

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

$$g = (2K_3'+K_4'+2K_2')\frac{K_3}{s_1} + \frac{K_2}{s_2}(K_3'+K_4') + K_2K_3\left(\frac{C_1}{s_1} + \frac{C_2}{s_2}\right) + 2K_3^2\frac{C_1}{s_1} \quad (6.15)$$

$$h = \frac{K_2K_3}{s_1s_2} + \frac{2K_3^2}{s_1^2}$$

La ecuación (6-14) es una ecuación diferencial ordinaria lineal de primer orden, para la que se cumple la condición límite

$$t = 0, \quad x = 0 \quad (6.16)$$

que permitirá calcular la constante de integración.

Integrando la ecuación (6-14) (Apéndice IX-4), se llega a la expresión:

$$t = -A(1)x - A(2) \cdot \ln \frac{x^2 - (s_1C_1 + s_2C_2)x + s_1C_1s_2C_2}{s_1C_1s_2C_2} +$$

$$+ A(3) \cdot \ln \frac{(x - s_2C_2)s_1C_1}{(x - s_1C_1)s_2C_2} \quad (6.17)$$

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

$$A(1) = \frac{K_2s_1 + 2K_3s_2}{K_2K_4s_1[M_0]} \quad (6.18)$$

$$A(2) = \frac{(C_1s_1 + C_2s_2)(2K_3^2s_2/s_1) - \{(2K_3'+K_4'+2K_2')K_3s_2 + K_2s_1(K_3'+K_4') + 4K_3^2C_1s_2\}}{2K_2K_3K_4[M_0]}$$

$$A(3) = \frac{(s_1 C_1 + s_2 C_2)^2 (2K_4^2 s_2 / s_1) - s_2^2 C_2 (2K_3' + K_4 + 2K_2') K_3}{2K_2 K_3 K_4 [M_0] (s_1 C_1 - s_2 C_2)} +$$

$$+ \frac{(K_3' + K_4) [s_1 s_2 K_2 C_2 + 2s_1 s_2 K_1' - s_1^2 C_1 K_2]}{2K_2 K_3 K_4 [M_0] (s_1 C_1 - s_2 C_2)} - \frac{8s_2^2 C_2 C_1 K_3^2}{2K_2 K_3 K_4 [M_0] (s_1 C_1 - s_2 C_2)}$$

(6.18)

La ecuación (6.17), junto con las expresiones de los correspondientes parámetros, (6.18), 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 olefina C_1 , hidroperóxido C_2 , y catalizador $[M_0]$, determinadas.

VI.3.2.- Caso particular de concentración inicial de olefina doble que la de hidroperóxido

En nuestro caso particular, las concentraciones molares iniciales de olefina e hidroperóxido estaban, en todos los experimentos, en relación 2/1, por lo que se puede expresar:

$$C_1 = 2C_2 \quad (6.19)$$

Dado que las concentraciones de catalizador empleadas fueron muy pequeñas, con respecto a las de olefina y el hidroperóxido, se puede aceptar que ambas selectividades coinciden prácticamente, es decir,

$$s_1 = s_2 = s \quad (6.20)$$

Aplicando las condiciones (6.19) y (6.20) a la ecuación de velocidad (6.17), y representando las siguientes variables y parámetros:

$$t' = \frac{t}{SC_2} \quad , \quad x' = \frac{x}{SC_2} \quad (6.21)$$

$$B(1) = \frac{K_2 + 2K_3}{K_2 K_4 [M_0]} \quad (6.22)$$

$$B(2) = \frac{2(3K_4^2 - 4K_3^2) - 1/C_2 [(2K_3' + K_4 + 2K_2')K_3 + K_2(K_3' + K_4)]}{2K_2 K_3 K_4 [M_0]} \quad (6.23)$$

$$B(3) = \frac{18K_4^2 - (K_3/C_2)(2K_3' + K_4 + 2K_2') + (K_3' + K_4)(1/C_2^2)(2K_2' - C_2 K_2) - (4K_3)^2}{2K_2 K_3 K_4 [M_0]} \quad (6.24)$$

queda finalmente la ecuación de velocidad en forma normalizada:

$$t' = -B(1) \cdot x' - B(2) \cdot \ln \frac{(1-x')(2-x')}{2} + B(3) \cdot \ln \frac{2(1-x')}{2-x'} \quad (6.25)$$

Puesto que las tres constantes de velocidad, K_1 , K_2 y K_3 , implicadas en el parámetro B(1), deben ajustarse a la ecuación de Arrhenius:

$$K = K_0 e^{-E/RT}$$

siendo E la energía de activación y K_0 el factor de frecuencia de cada reacción, dicho parámetro puede expresarse, para cada temperatura, de la siguiente forma:

$$B(1) = \frac{k_2 + 2k_3}{k_2 k_4 [M_0]} = k \cdot \frac{1}{[M_0]} \quad (6.26)$$

La ecuación (6.26), representativa del parámetro B(1), servirá para comprobar el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético que aquí se propone, puesto que los valores de B(1) representados frente a los de $[M_0]$ en papel doble logarítmico, deben alinearse en una recta de pendiente negativa unidad.

VI.3.3.- Epoxidación del isobuteno con hidroperóxido de isopropil-benceno. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético

a) Razón molar catalizador/hidroperóxido $3,4 \cdot 10^{-3}$
Temperaturas: 74, 80 y 86°C

Los datos experimentales correspondientes se resumen en las tablas V.27 a V.29. Las tablas VI.9 a VI.11, producidas por el computador, implican los siguientes valores:

- Columnas 1ª y 4ª: Encabezadas respectivamente por las variables t' y x' -ecuación (6.21)-, agrupan las parejas de valores experimentales de estas variables que se introducen como datos en un programa de cálculo (versión Fortran F-4, Apéndice IX.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 (6.25).
- Columna 2ª: Encabezada por t' (calc.), agrupa los valores de la variable t' , calculados por el computador, mediante la ecuación (6.25) y los parámetros B(1), B(2) y B(3), previamente determinados, para cada uno de los valores de x' de la columna 4ª.

Tabla VI.10

8-84 P. EXP.

M = 11 K = 3 P = 0 M = 1 E = C.500E-04 TAU = 0.100E-02
 FF = C.40CE 01 Y = 0.200E 01

(6) PARAMETERS : C.10013577E 03 -0.18273424E 02 -0.11018455E 04
 (W) (V=0.0max.) (X)

Q.G	Q.G	Q.G	Q.G	Q.G
C.65425553E 01	0.25905448E 01	0.2552325E 01	0.25899957E-01	
0.28165548E 02	0.24755478E 02	0.13014825E 02	0.1688995E 01	
0.8356584E 02	0.17685257E 02	0.22847257E 01	0.3387000E 01	
0.1265000E 02	0.1284625E 03	-0.1946293E 01	0.4366559E 00	
0.2028255E 02	0.22125174E 03	-0.19451752E 02	0.5459954E 00	
0.2618750E 03	0.21004415E 03	-0.58662129E 01	0.62159950E 00	
0.43183544E 02	0.42555342E 03	0.22822266E 01	0.70269999E 00	
0.5755541E 02	0.5554225E 03	0.22636943E 02	0.7605557E 00	
0.7262574E 03	0.72558442E 03	-0.57148438E 01	0.81805958E 00	
0.5617500E 02	0.56327441E 03	-0.25146394E 01	0.8563995E 00	

PHI S E LAMBDA ESTIMATED PARTIALS USED
 0.1265000E 02 0.12081024E 02 0.1070E 01

PTP INVERSE

1	0.4254155E 02	0.4472257E 02	0.50550797E 02
2	0.4472257E 02	0.52711075E 02	0.70611801E 02
3	0.50550797E 02	0.70611801E 02	0.97257172E 02

PARAMETER CORRELATION MATRIX

1	1.0000	0.9447	0.8792
2	0.9447	1.0000	0.8882
3	0.8792	0.9882	1.0000

Q	STC	PARAMETER	LOWER	UPPER	SUPPORT	FLAME	UPPER
1	0.8722315E 02	0.18452465E 02	0.25878959E 03	0.35878959E 03	-0.10662701E 03	0.40470752E 03	
2	0.54575815E 02	-0.31268575E 03	0.72173920E 01	0.72173920E 01	-0.11739959E 03	0.14627462E 03	
3	0.12561084E 03	-0.13558150E 04	-0.64382253E 03	-0.64382253E 03	-0.15487465E 04	-0.65494238E 03	

MULTIPLAR COEFFICIENT LIMITS

PHI CRITICAL = 0.24225842E 04

PARAM

Q	LOWER F	LOWER PHI	UPPER PHI	UPPER B	UPPER PHI
1	0.16493637E 03	0.24742401E 04	0.21357805E 03	0.21357805E 03	0.34225793E 04
2	-0.16225812E 02	0.22500000E 04	-0.17314325E 03	-0.17314325E 03	0.34225812E 04
3	-0.31210556E 04	0.24652347E 04	-0.10824966E 04	-0.10824966E 04	0.24225916E 04

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

También se indican en estas tablas los valores característicos del programa de regresión ϕ , $\phi_{\text{crit.}}$ y λ , que sirven como criterio para juzgar la validez del modelo. Siempre que resulte $\phi < \phi_{\text{crit.}}$ y $\lambda \leq 1$, la ecuación (6.25) propuesta será la expresión de un modelo aceptable.

Puesto que la ecuación (6.25) cumple la condición $t'=0$, $x'=0$, es decir, pasa por el origen de coordenadas, y las curvas experimentales $x-t$ (figura VI.3) presentan un desplazamiento del origen sobre el eje de abscisas (t), debido al periodo de calefacción del reactor, se hace necesario realizar una traslación del eje ordenadas (x) al punto de corte de las curvas $x-t$ experimentales con el eje de abscisas. Dicho punto, determinado por extrapolación, coincide en todos los casos con $t=24$ min., por lo cual, los tiempos normalizados, t' , suministrados al computador, vienen dados por la expresión:

$$t'(\text{min}) = \frac{t(\text{min}) - 24}{S C_2}$$

en donde S es la selectividad media de la reacción, calculada a partir de treinta puntos tomados de la curva experimental.

En la tabla VI.12 se expresan los valores de los parámetros $B(1)$, $B(2)$ y $B(3)$ correspondientes a los tres experimentos.

TABLA VI.12

Epoxidación del isobuteno con hidroperóxido de isopropil-
-benceno, variando la temperatura.

Temperatura (°C)	B(1)	B(2)	B(3)
74	260,7	-384,0	-1926,4
80	189,1	-182,7	-1101,8
86	149,5	-12,0	-378,3

b) Temperatura: 80°C. Razones molares catalizador/hidrope-
róxido: $3,0 \cdot 10^{-3}$; $3,4 \cdot 10^{-3}$ y $3,8 \cdot 10^{-3}$.

Los datos experimentales resumidos en las tablas V.30, V.28 y V.31, y representados conjuntamente en la figura VI.4, dieron lugar, una vez introducidos en el computador de forma análoga a la explicada en el apartado anterior, a las tablas VI.14 y VI.15, en las que el significado de las columnas y de las variables del programa, ϕ , $\phi_{crit.}$ y λ , es el mismo que el comentado anteriormente.

En la tabla VI.13 se expresan los valores de los parámetros B(1), B(2) y B(3) correspondientes a los tres experimentos.

TABLA VI.13

Epoxidación de isobuteno con hidroperóxido de isopropil-
-benceno, variando la relación molar catalizador/hidroperó-
xido.

Relación molar cataliz/hidroperox.	B(1)	B(2)	B(3)
$3,0 \cdot 10^{-3}$	209,37	-111,93	-1112,1
$3,4 \cdot 10^{-3}$	189,1	-182,7	-1101,8
$3,8 \cdot 10^{-3}$	162,54	88,89	-1108,2

Como se puede observar en la figura VI.6, los tres parámetros quedan alineados en una recta de pendiente negativa unidad (ecuación 6-26)'.
'.

Tabla VI.15

R-52 P. EXP.

N = 7 K = 3 T = 0 P = 0 M = 1
 FF = 0.400E 01 E = 0.200E 01 TAU = 0.100E -02

(7) PARAMETERS : 0.16254028E 03 0.08095737E 02 -0.11082118E 03
 (Y) (X) (Y-X) (X)

0-0	0-0	0-0	0-0	0-0
0.6597996E 01	0.52623970E 01	0.12356018E 01	0.13095999E 00	
0.1758999E 02	0.15777649E 02	0.18123474E 01	0.26589996E 00	
0.4067999E 02	0.38906326E 02	0.17736644E 01	0.44039994E 00	
0.7516999E 02	0.82511337E 02	-0.33413351E 01	0.61469996E 00	
0.1132599E 03	0.12243376E 03	-0.51757660E 01	0.7104499E 00	
0.1451499E 03	0.13548926E 03	0.96607361E 01	0.7345999E 00	

PHI S E LAMBDA ESTIMATED PARTIALS USED
 0.19690335E 03 0.70161122E 01 0.100E 01

PTP INVERSE

1	0.12337139E 04	0.13680645E 04	0.17779707E 04
2	0.13480649E 04	0.15470347E 04	0.20360964E 04
3	0.17779707E 04	0.20360957E 04	0.27016177E 04

PARAMETER CORRELATION MATRIX

1	1.0000	0.9739	0.9739
2	0.9903	1.0000	0.9959
3	0.9739	0.9959	1.0000

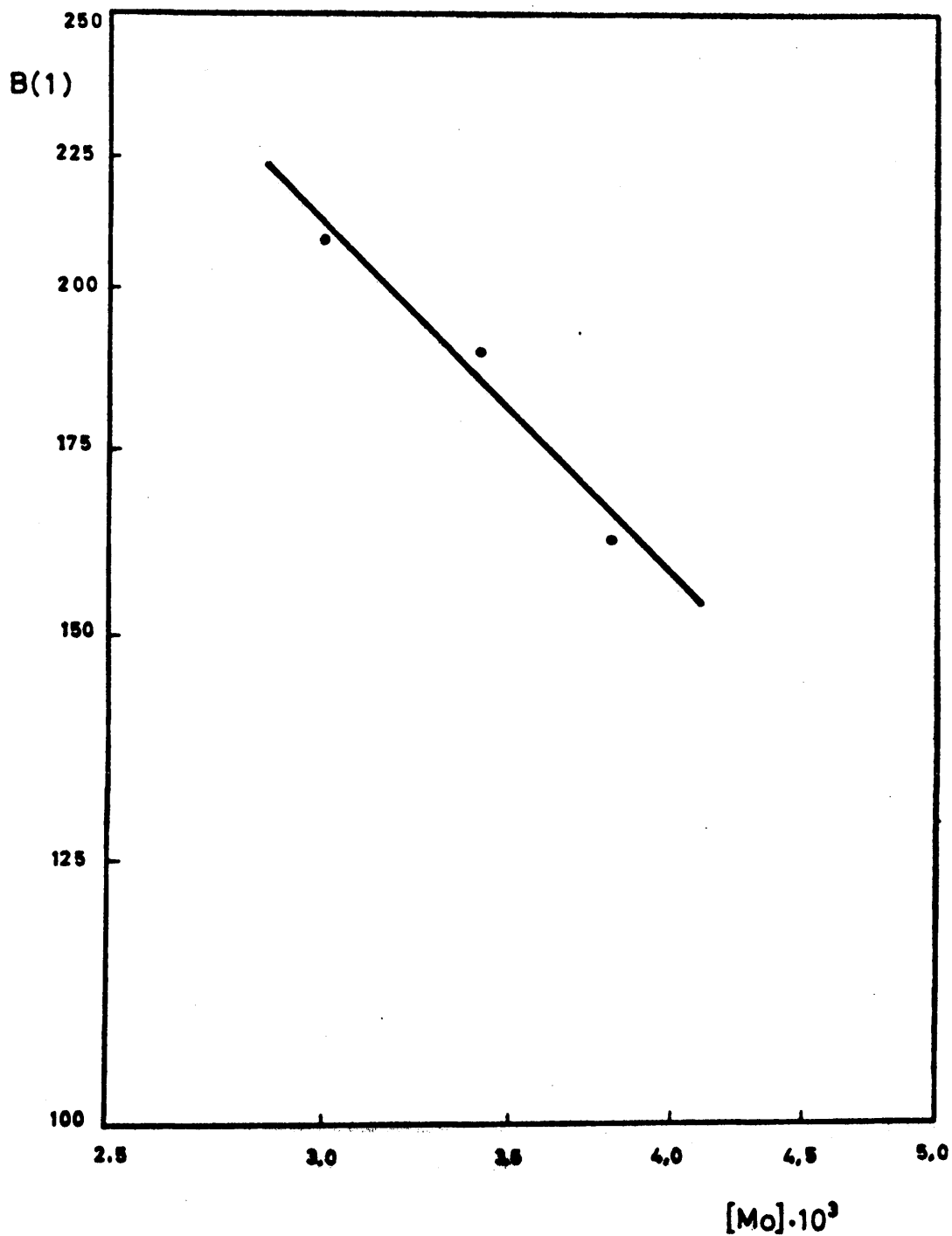
A	STD		ONE - PARAMETER		SUPPORT PLANE	
	ERROR	LOWER	UPPER	LOWER	UPPER	UPPER
1	0.24643581E 03	-0.32033120E 03	0.65541187E 03	-0.69113843E 03	0.10162190E 04	0.10162190E 04
2	0.27596021E 03	-0.46302466E 03	0.64081592E 03	-0.66705835E 03	0.10448496E 04	0.10448496E 04
3	0.36467700E 03	-0.44017505E 03	0.61853271E 03	-0.13740591E 04	0.11524568E 04	0.11524568E 04

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL = 0.78761328E 03

PARAMETER CONFIDENCE LIMITS

PARAM	LOWER P	LOWER PHI	UPPER P	UPPER PHI
1	0.14391992E 03	0.78561221E 03	0.18116531E 03	0.78761279E 03
2	0.80649105E 02	0.7877550E 03	0.9714235E 02	0.78761255E 03
3	-0.12844332E 03	0.78238279E 03	-0.53155565E 02	0.78761230E 03



FiguraVI.6

Epoxidación del isobuteno con IPBHP.
Variación del parámetro $B(1)$ con
la concentración de catalizador.

VI.3.- EPOXIDACION DEL ISOBUTENO CON OXIGENO MOLECULAR Y CATALIZADOR DE ACETIL-ACETONATO DE MOLIBDENO

VI.3.1.- Influencia de la relación molar olefina/disolvente

Los datos experimentales resumidos en las tablas V.34 a V.36, correspondientes a los experimentos realizados con relaciones molares olefina/disolvente de 1/3, 2/3 y 1/1, se han representado conjuntamente en la figura VI.7, en donde las curvas (A), (B) y (C), corresponden a la formación del epóxido, y las (D), (E) y (F), a la formación del hidroperóxido.

En los experimentos realizados, es de destacar un largo periodo de inducción, de duración variable (curva (A): 8h., curva (B): 26h., curva (C): 32h.), según la relación molar olefina/disolvente. Durante este tiempo, se observó un cambio de aspecto del catalizador, con aparición de tonalidades verdosas, probablemente debido a una reducción de su estado máximo de oxidación. Solamente cuando volvió a aparecer el original color amarillento, tuvo lugar la formación del IPBHP, y casi simultáneamente, la del epóxido del isobuteno (figura VI-7). Este periodo de inducción fue máximo (32 h.) para la relación molar olefina/disolvente de 1/3, a la cual correspondía la concentración de catalizador más baja ($3,208 \cdot 10^{-3}M$), y fué mínimo (~8h.) para la relación molar de 1/1, a la que correspondía la concentración de catalizador más alta ($6,794 \cdot 10^{-3}M$). Se deduce, pues, que el aumento de la relación molar olefina/disolvente y el consiguiente aumento de la concentración del catalizador, disminuyen el periodo de inducción.

La forma de las curvas de aparición del epóxido es similar a la correspondiente a las curvas de epoxidación con IPBHP. Se observa en ellas una gradual disminución de la velocidad de formación del epóxido con el tiempo (conca

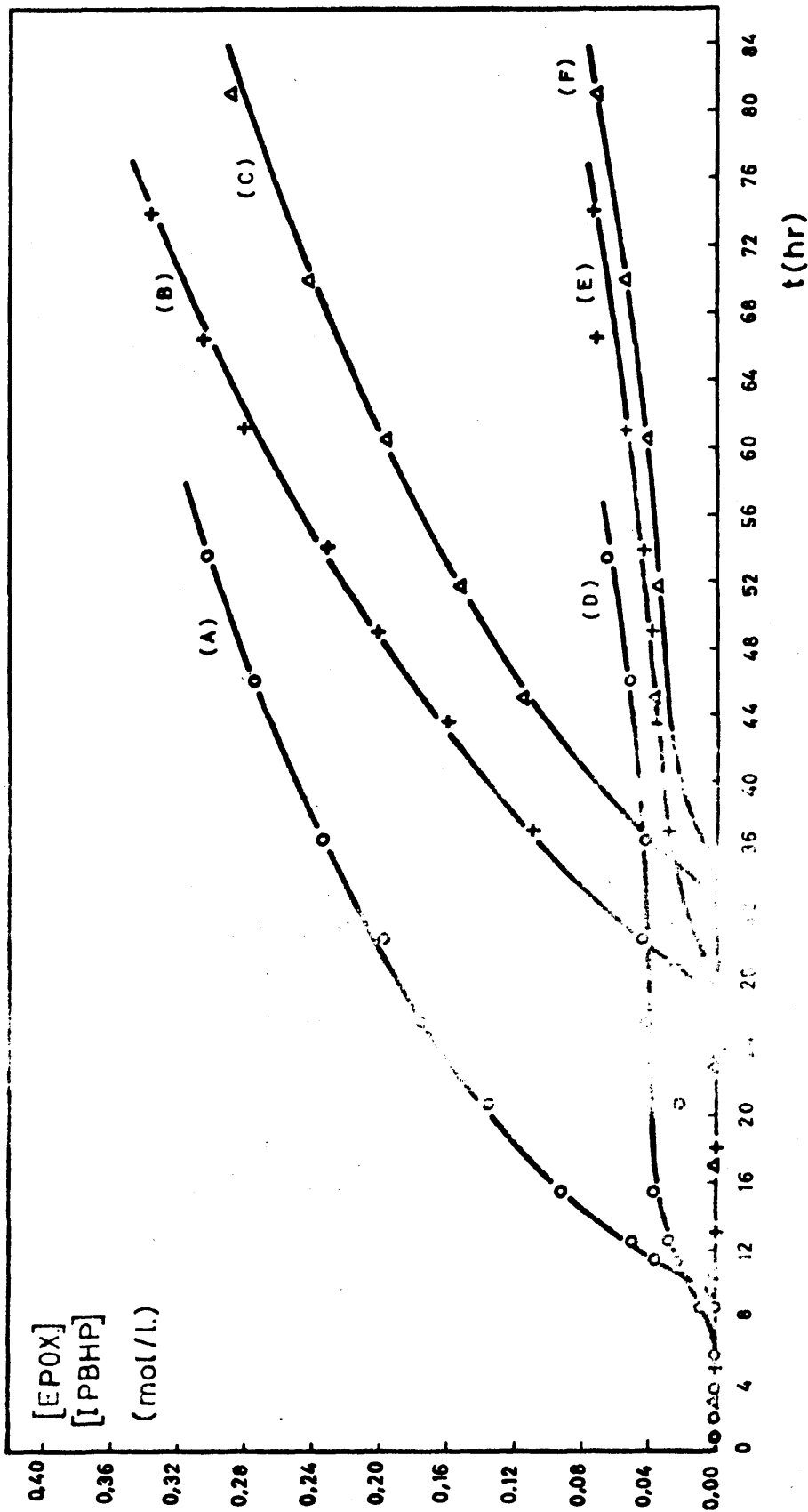


Figura VI-7

Epoxidación del isobuteno con O_2 molecular variando la relación molar olefina/disolvente

- \circ 1/1
- $+$ 2/3
- Δ 1/3

vidad hacia el eje de abscisas), muy parecida en los tres casos.

Las curvas de formación del IPBHP por oxidación del cumeno, presentan un tramo inicial de velocidad de aparición creciente, seguido de otro de velocidad de aparición decreciente, hasta alcanzar un valor de la concentración de IPBHP próximo a 0,04 M. A partir de este valor, la velocidad con que se forma el IPBHP aumenta muy lentamente. Las formas de las tres curvas de aparición del IPBHP, son muy similares entre sí; la única diferencia apreciable que presentan es la duración del periodo de inducción, anteriormente comentado.

De la comparación de las curvas (A), (B) y (C) de la figura VI.7, con las curvas de formación de epóxido empleando IPBHP (figura VI.4), se deduce que en la oxidación directa con oxígeno molecular, la formación del epóxido es notablemente más lenta que en la epoxidación con IPBHP, para una misma temperatura y una misma concentración de catalizador. A parte de otras posibles causas, esta lentitud puede deberse a la pequeña concentración en que se encuentra uno de los reaccionantes (el hidroperóxido), en comparación con las elevadas concentraciones mostradas en la figura VI.4.

El rendimiento máximo respecto a la olefina^(*), alcanzado en la oxidación directa con relación molar olefina/disolvente = 1/3, fué de un 15% (tabla V.34), para una concentración de epóxido de 0,289 M. y un tiempo de 81h 5'. Si se calcula el tiempo necesario para alcanzar ese mismo rendimiento (respecto a la olefina) en la epoxidación con IPBHP, a igual temperatura y con una concentración de catalizador muy pare-

(*)

$$R_{01} \% = (\text{moles epóxido formado} / \text{moles olefina iniciales}) \cdot 100$$

cida ($3,4 \cdot 10^{-3}$ M, tabla V.28), se observa que resulta de 1h 40', y le corresponde una concentración de epóxido de 0,31 M. El rendimiento máximo alcanzado respecto a la olefina, en la epoxidación con IPBHP, fue de un 39%, para el cual se invirtió un tiempo de 14h 10'. Se deduce, pues, la ventaja que presenta la epoxidación del isobuteno con IPBHP frente a la epoxidación con oxígeno molecular, al menos para las condiciones de reacción empleadas (80°C, moles catalizador/ moles olefina = $1,7 \cdot 10^{-3}$), tomando como criterio el rendimiento alcanzado respecto a la olefina.

El objetivo pretendido en esta investigación, en relación con la oxidación directa con oxígeno molecular, era meramente exploratorio, a fin de poner de manifiesto la viabilidad de dicha reacción y la posible influencia de alguna de las variables en juego, como la relación molar olefina/disolvente, o la concentración de catalizador.

Es de prever, no obstante, la influencia que sobre las reacciones de oxidación con oxígeno molecular tendrán otras variables, como la temperatura, relación molar catalizador/olefina, presión de oxígeno, presencia de catalizadores de oxidación (cobalto, etc.), "siembra" inicial de hidroperóxido, etc., algunas de las cuales ya se pusieron de manifiesto en anteriores trabajos de nuestro laboratorio (13), (54). Un estudio de estas influencias, conduciría probablemente a unos resultados más favorables, y aunque se encuentra en vías de realización en nuestros laboratorios, estimamos quedan fuera del alcance del presente trabajo.

VII.- CONCLUSIONES

De la presente investigación se deducen las siguientes conclusiones:

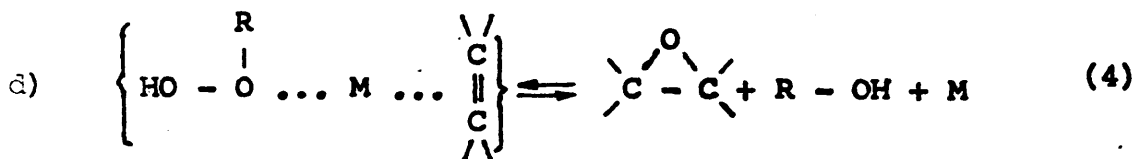
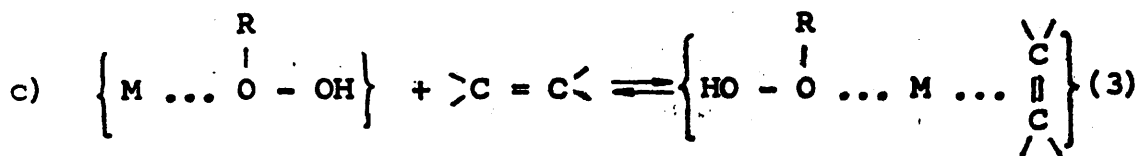
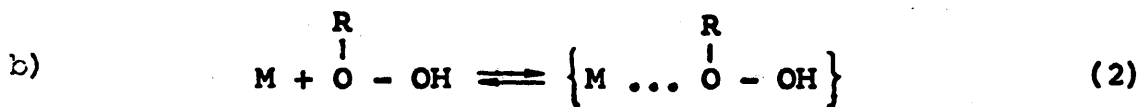
1ª) Mediante el método Simplex de optimización, se consiguió llegar a unos valores de las variables objeto de la optimización (temperatura, relación molar catalizador/hidroperóxido y concentración de naftenatos sódico), a partir de las cuales se pudo establecer el intervalo de variación de las mismas para realizar el estudio cinético. Dichos intervalos fueron los siguientes:

temperatura (°C): 74-85

relación molar catalizador/hidroperóxido: $3,0 \cdot 10^{-3}$ - $3,8 \cdot 10^{-3}$

concentración de naftenato sódico (N): $2,9 \cdot 10^{-3}$ - $3,5 \cdot 10^{-3}$

2ª) La formación del epóxido del isobuteno por reacción del isobuteno con hidroperóxido de isopropilbenceno en fase líquida, catalizada por el acetilacetato de molibdeno, se ha conseguido interpretar mediante un mecanismo que implica cuatro reacciones elementales:



3B) Para el mecanismo de epoxidación indicado se ha deducido la siguiente ecuación de velocidad:

$$r = \frac{d[\text{epox.}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{-k_2 k_3 k_4 [M_0] [O_1] [RO_2 H]}{k_2'(k_3' + k_4') + (2k_3' + k_4' + 2k_2') k_3 [O_1] + k_2 (k_3' + k_4') [RO_2 H] + k_2 k_3 [O_1] [RO_2 H] + 2k_3^2 [O_1]^2}$$

4B) La integración de la ecuación de velocidad, 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 a la olefina y al hidroperóxido, y de las concentraciones iniciales de catalizador, olefina e hidroperóxido,

$$t = -A(1)x - A(2) \cdot \ln \frac{x^2 - (S_{11}C_1 + S_{22}C_2)x + S_{11}C_1 S_{22}C_2}{S_{11}C_1 S_{22}C_2} + A(3) \cdot \ln \frac{(x - S_{22}C_2)S_{11}C_1}{(x - S_{11}C_1)S_{22}C_2}$$

en la que los parámetros A(1), A(2) y A(3), engloban constantes de velocidad directas e inversas de las reacciones elementales, concentraciones iniciales de olefina, hidroperóxido y catalizador, y selectividades de la reacción respecto a la olefina y al hidroperóxido (ecuaciones 6.18).

5a) Aplicada esta ecuación general al caso particular de to dos nuestros experimentos: concentraciones iniciales de olefina dobles que las de hidropéroxido, para iguales selectividades respecto a la olefina y al hidropéroxido, se ha llegado a la ecuación:

$$t' = -B(1) \cdot x' - B(2) \cdot \ln \frac{(1-x')(2-x')}{2} + B(3) \cdot \ln \frac{2(1-x')}{2-x'}$$

en la que

$$t' = \frac{t}{SC_2}, \quad x' = \frac{x}{SC_2}$$

$$B(1) = \frac{K_2 + 2K_3}{K_2 K_4 [M_0]}$$

$$B(2) = \frac{2(3K_4^2 - 4K_3^2) - 1/C_2 [(2K_3' + K_4 + 2K_2')K_3 + K_2(K_3' + K_4)]}{2K_2 K_3 K_4 [M_0]}$$

$$B(3) = \frac{18K_4^2 - (K_3/C_2)(2K_3' + K_4 + 2K_2') + (K_3' + K_4)(1/C_2^2)(2K_2' - C_2 K_2) - (4K_3)^2}{2K_2 K_3 K_4 [M_0]}$$

parámetros, los tres últimos, característicos de la ecuación, que han sido determinados mediante un programa de cálculo por regresión no lineal.

6a) La adición de un estabilizador del hidropéroxido, tal como el naftenato sódico, aumenta la selectividad de la reacción, por hacer más epoxidante la descomposición del hidropéroxido.

7) Por aplicación del método Simplex de optimación, se establecieron los valores óptimos de las variables (dentro de los intervalos investigados) para los que se obtuvieron rendimientos y selectividades máximos. Dichos valores fueron:

temperatura	82°C
relación molar cataliz./hidroper.	$3,643 \cdot 10^{-3}$
concentración de naftenato sódico	$3,465 \cdot 10^{-3}$ N.

El rendimiento y la selectividad alcanzados, para una concentración residual del hidroperóxido de 0,2 moles/l, fueron respectivamente de 70% y 87%.

8) No se consiguió la epoxidación de olefinas halogenadas de bajo peso molecular, concretamente del cloruro de alilo, con hidroperóxido de isopropilbenceno y catalizador de acetil acetato de molibdeno, en las siguientes condiciones: reactor de acero inoxidable, temperaturas de 65 a 105°C, relación molar olefina/hidroperóxido de 4/1, relación molar catalizador/hidroperóxido de 0,0015 a 0,01, y concentración de naftenato sódico de 0 a $2 \cdot 10^{-2}$ N.

VIII.- RECOMENDACIONES

Como consecuencia de esta investigación se recomienda:

- 1) Investigar la epoxidación de olefinas halogenadas de bajo peso molecular, y más concretamente la del cloruro de alilo, en un reactor para alta presión construido totalmente con titanio, u otra aleación resistente a la corrosión en las condiciones de trabajo.

- 2) Estudiar la influencia que puedan ejercer en la epoxidación del isobuteno con oxígeno molecular las siguientes variables:

- temperatura
- relación molar catalizador/olefina
- presión de oxígeno
- presencia de catalizadores de oxidación (cobalto, etc.)
- "siembra" inicial de hidroperóxido
- presencia de otro disolvente distinto del cumeno,

con el fin de conseguir la formación del epóxido en una sola etapa, con rendimientos similares a los obtenidos en la epoxidación con hidroperóxido de isopropil-benceno.

IX. APENDICE

IX.1.- APARATOS: DETALLES Y ACCESORIOS

IX.1.1.- Calibrado del diafragma medidor

El esquema del montaje de un medidor de caudal se muestra en la figura IX.1.

La pérdida de carga producida por la estrangulación en el diafragma se mide en un manómetro diferencial, la presión post-diafragma en un manómetro de tubo abierto, y la temperatura del fluido, mediante un termómetro.

La aplicación del teorema de Bernouilli, entre las secciones anterior y posterior del diafragma, conduce a la ecuación:

$$q = s_2 \gamma c \sqrt{\frac{2 \alpha g \Delta h}{1 - \beta^4}}$$

En donde:

q = caudal volumétrico (m^3/seg)

s_2 = sección del diafragma (m^2)

γ = factor de expansión del fluido

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

α = relación entre las velocidades medias y eficaz del fluido

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

Δh = diferencia de alturas entre tubos verticales abiertos (m)

β = razón entre las secciones del diafragma y de la conducci

Al tratarse de un diafragma dado y operar siempre en condiciones de régimen turbulento, se tendrá:

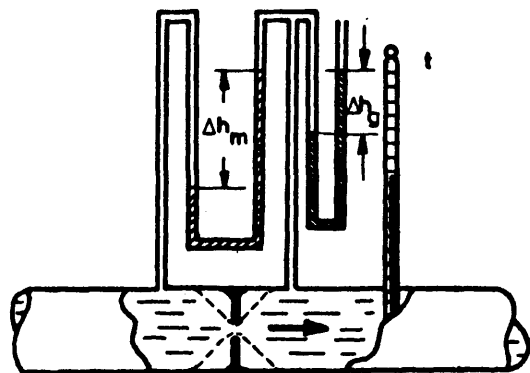


Figura IX.1

Diafragma medidor

$S_2 = \text{constante}, \longrightarrow \beta = \text{constante}$

$\gamma = \text{constante.}$

$Re > 30.000, \longrightarrow C = \text{constante, y } \alpha = 1$

$g = \text{constante.}$

con lo cual, la ecuación anterior se simplifica a:

$$q = K_1 \sqrt{\Delta h}$$

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

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

se tendrá:

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

Siendo:

$\rho_m = \text{densidad del fluido manométrico (Kg/m}^3\text{)}$

$\rho_f = \text{densidad del fluido que circula (Kg/m}^3\text{)}$

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

Tratándose 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 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 se tiene en cuenta que R es constante, se deduce:

$$q = K_2 \sqrt{\frac{\Delta h_m}{PM/T}}$$

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

Por tanto, de la ecuación anterior,

$$q \sqrt{\frac{PM}{T}} = K_2 \sqrt{\Delta h_m}$$

o bien,

$$\log [q \sqrt{PM/T}] = \log K_2 + \frac{1}{2} \log \Delta h_m$$

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 $q \sqrt{PM/T}$ frente a Δh_m en el papel doble logarítmico, lo cual resultaba una recta, de acuerdo con la última ecuación.

Los resultados del calibrado se resumen en la figura IX.2.

IX.1.2.- Manómetros

Las medidas de presión se realizaron con dos tipos distintos de manómetros:

- manómetros de vidrio
- manómetros metálicos (tipo Bourdon)

Los primeros, empleados para medir las presiones del fluido anterior y posterior al diafragma medidor, constan de unos tubos manométricos de vidrio, dispuestos de la forma que indica la figura IX.1. Como líquido manométrico, se utilizó mercurio en los de rama abierta (presiones post-diafragma), y agua en los diferenciales.

Los segundos, empleados para medir las presiones absolutas en los distintos puntos del circuito de presión del equipo empleado, constan de un tubo de acero (tubo de Bourdon) de sección elíptica, y curvado en forma circular. Uno de los extremos de este tubo, está cerrado, y el otro, está conectado a la fuente de presión. El tubo, al crecer la presión, tiende a enderezarse parcialmente, movimiento que es mecánicamente transmitido a una aguja que gira sobre una escala graduada, previamente calibrada. No es recomendable utilizar estos manómetros para presiones superiores a las tres cuartas partes del máximo de su escala.

El manómetro metálico empleado para medir la presión en las reacciones de epoxidación con IPBHP, con escala de 0 a 40 atm., fué calibrado empleando el reactor (R-2). Para ello, se cargó dicho reactor con acetona, y se calentó hasta alcanzar una temperatura determinada. Después de pur

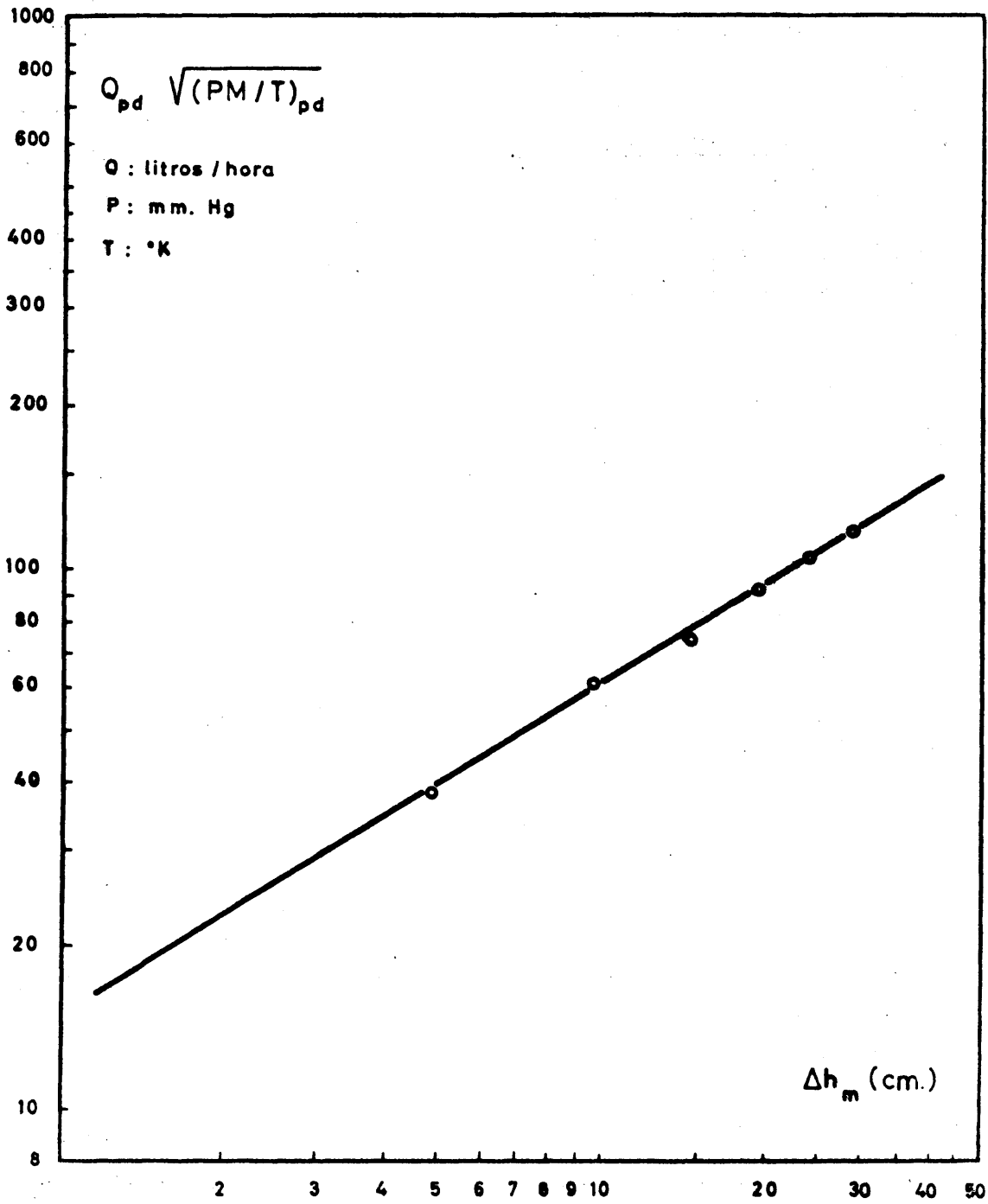


Figura IX.2
 Calibrado del diafragma

gar todo el aire del interior, abriendo sucesivas veces la llave de salida de fluidos del reactor, y una vez estabilizada la temperatura, se comparó la presión marcada en el manómetro con la presión de vapor de la acetona a esa temperatura, comprobándose la coincidencia de ambas. Las temperaturas de comprobación fueron 110, 115, 120 y 125°C, para las cuales se midieron presiones de 4,5; 5,5; 5,9 y 6,7 atm., respectivamente.

IX.1.3.- Válvulas

a) Válvulas de regulación de caudal

La válvula de regulación del caudal de oxígeno es de diseño especial 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 rosca, 7/10, y 8/10, es decir, 1/10 de milímetro. De esta forma, se regulan caudales pequeños con gran precisión.

b) Válvulas para alta presión

Las válvulas para alta presión requieren un cuidadoso diseño del vástago, de la disposición de la empaquetadura, del asiento, y de las características de seguridad, que no son tan importantes a presiones más bajas. (72)

En la figura IX.3, se muestra el tipo de válvulas para alta presión empleada en el equipo experimental anteriormente descrito (apartado III.2). Está prevista para operar a presiones superiores a 1000 atm., así como a vacío. Todas las partes en contacto con los fluidos son resistentes a la corrosión: el cuerpo de la válvula es de acero inoxidable 18/8/2Mo, la punta es de estelita (alea

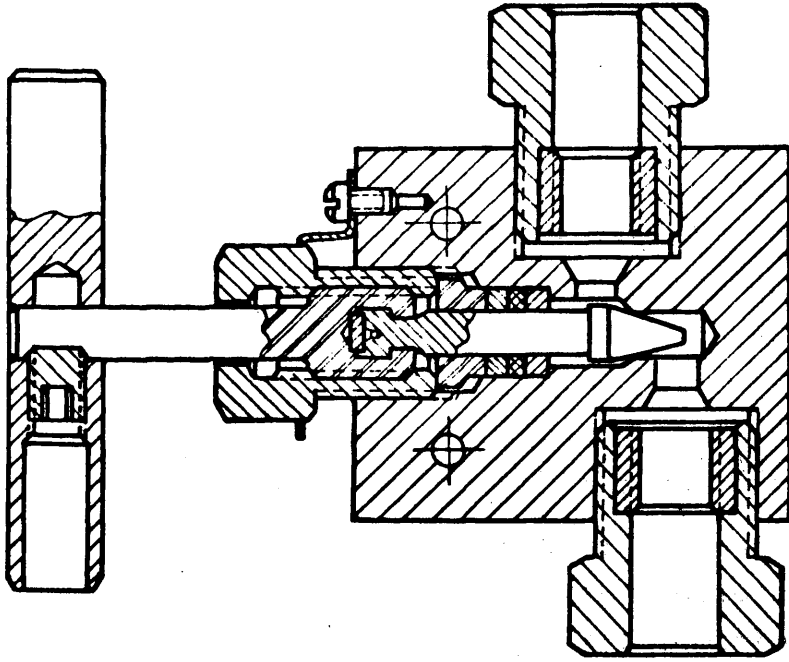


Figura IX-3

Válvula para alta presión

ción de gran dureza con 50% de cobalto y 33% de cromo), y la empaquetadura de teflón.

IX.1.4.- Conexiones de alta presión

El montaje de aparatos de alta presión, requiere conexiones entre tubos y tubos, tubos y recipientes de alta presión, y tubos y otros accesorios, como válvulas, 'tes', discos de rotura, etc.... Las conexiones se llevan a cabo por soldadura, mediante juntas de compresión, por una línea de contacto entre dos metales, o por el principio de autocompresión hermética (72).

Para conexiones con tubos pequeños, hasta de $\frac{1}{4}$ pulgada de diámetro externo. existe un tipo de conexión que se ilustra en la figura IX.4, y que se emplea ampliamente en el equipo de alta presión utilizado en este trabajo. La unión se consigue haciendo una rosca a izquierdas en el extremo del tubo, al cual se le da después forma cónica, con un ángulo de 58 ó 59°; el asiento del cuerpo de la conexión se realiza mecanizando un cono hembra similar, con un ángulo de 60°. Una tuerca actúa sobre el casquillo roscado al tubo, presionando un cono sobre otro, con lo que se consigue una línea de contacto en la junta. Con tubos de $\frac{1}{4}$ de pulgada de diámetro externo, este tipo de conexión resulta efectivo para presiones hasta de 5.000 atm.

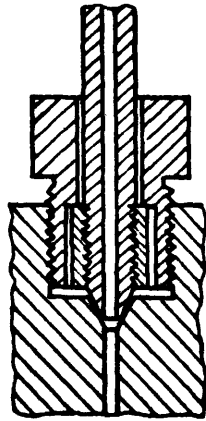


Figura IX- 4

Conexión para alta presión

IX.1.5.- Características y dimensiones del reactor de presión(R-2)

a) Características del recipiente de presión

Constructor: PROLABO. 12, rue Pelée, Paris XI (FRANCIA)

Nº de fabricación: 2316

Año de fabricación: 1969

Presión máxima de trabajo: 300 bar

Presión de prueba: 450 bar

Volumen interior: 0,5 litros

b) Características del metal

Naturaleza: Acero inoxidable, 18% Cr, 8% Ni, 2% Mo;
(MSM 2IS D'UGINE)

Resistencia a la rotura: 55 hbar

Alargamiento: 50%

c) Dimensiones generales

Diámetro interior: 49 mm.

Altura interior: 311 mm.

Espesor mínimo: 11 mm.

Espesor del cuerpo cilíndrico: 15 mm.

Espesor del fondo: 25 mm.

Radio de curvatura del fondo: (parte esférica = 49 mm.)

Radio de curvatura del fondo:(parte tórica = 13 mm.)

IX.1.6.- Composición y propiedades del reactor (R-3)

a) Composición y propiedades físicas

La metalurgia del titanio está determinada por el hecho de que este metal presenta una transformación alotrópica a los 882°C. Por debajo de 882°C, la fase α es hexagonal compacta, lo cual hace el metal poco dúctil. Al calentarlo, la fase α se transforma hacia los 882°C en una estructura cúbica centrada, llamada fase (β , más dúctil, y que subsiste hasta la temperatura de fusión (1660°C) (73).

El titanio sin alear (comercialmente puro) con el que se ha construido el recipiente de reacción y el agitador del reactor (R-3), es de hecho una aleación que contiene impurezas intersticiales, que tienden a aumentar la región de la fase α , en el diagrama de equilibrio de fases. El contenido de tales impurezas fija el nivel de las características mecánicas, que en general es elevado, sobre todo si éstas se refieren a la densidad:

a) La razón de la carga de rotura a la densidad, a la temperatura ordinaria, es 19, mientras que para los aceros se sitúa entre 16 y 23.

b) La resistencia a la fatiga se sitúa a un nivel de 50-60% de la resistencia a la rotura.

c) La resistencia a la propagación de las fisuras es generalmente buena.

d) La facilidad de soldadura es notable. ^(M)

En la tabla IX.1 se da la composición química del acero inoxidable 18/8/2 y del titanio empleados (UGINE UT-40)⁽⁷⁴⁾, así como de otras aleaciones de interés.

La tabla IX.2 muestra una comparación entre algunas propiedades físicas de diversos metales: titanio, acero inoxidable 18/10, hierro y aluminio⁽⁷⁴⁾.

En resumen, conviene destacar:

- Una densidad relativamente pequeña (56% de la del acero).
- Un punto de fusión elevado.
- Un coeficiente de dilatación bastante pequeño.
- Una conductividad térmica muy baja (4% de la del cobre, pero del mismo orden que la del acero inoxidable 18-10).
- Un módulo de elasticidad la mitad que la del hierro o del acero inoxidable 18/10.
- Un amagnetismo excelente.

b) Resistencia a la corrosión

El titanio no es un metal noble en el sentido electroquímico de la expresión, como el oro o el platino. Su

^(M) Las soldaduras en titanio, requieren la total ausencia de gases con los que pueda combinarse (N_2 , O_2 , H_2 , ...). Las soldaduras necesarias para la construcción del equipo de titanio utilizado, se realizaron en cámara de alto vacío, mediante la técnica de bombardeo electrónico.

TABLA IX.1

COMPOSICION QUIMICA (%)

	Ni	Co	Cr	Mo	Fe	C	Si	Mn	V	P	S	W
ac. inox. AISI-316	9-12	-	18-21	2-3	resto	0,08	1,5	1,5	-	0,04	0,04	-
Hastelloy-B	61	2,5	1	28	5	0,05	1	1	0,3	0,025	0,020	-
Hastelloy-C	54	2,5	15	16	6	0,08	1	1	0,035	0,04	0,03	4

	C	N ²	H ²	O ²	Fe	Ti
Titanio Ugine UT-40	≤0,08	≤0,05	≤0,0125	≤0,20	≤0,20	resto

TABLA IX. 2

Propiedades físicas	Ti	ac. inox. 18/10	Fe	Al
Número atómico	22		26	13
Peso atómico	47,90		65,85	26,97
Densidad (gr/cm ³)	4,51	7,93	7,86	2,70
Punto de fusión (°C)	1670	1420	1535	658
Calor específico (cal/gr°C)	0,125	0,12	0,109	0,211
Conductividad térmica ($\frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{ s } ^\circ\text{C}}$)	0,045	0,039	0,17	0,50
				cm
Coefficiente de dilatación a 25°C (°C)	8,5.10 ⁻⁶		11,7.10 ⁻⁶	22,9.10 ⁻⁶
Susceptibilidad magnética a 20°C (u. e. m. /gr)	3,2.10 ⁻⁶		Fenomagn.	0,65
Módulo de elasticidad a 20°C (N/mm ²)	108.000	194.000	204.000	71.000

potencial de disolución en condiciones standard le sitúa junto al aluminio, y como éste (y también ciertos aceros inoxidables), no puede resistir a la corrosión más que por efecto de los fenómenos de pasividad, recubriéndose el metal de una película protectora de óxido de titanio.

Contrariamente a lo que les ocurre a los aceros inoxidables, el titanio no es corroído por las disoluciones de los compuestos de cloro minerales y orgánicos, de cualquier concentración, a las temperaturas habituales de trabajo de las disoluciones. Es esencialmente en este terreno en el que el titanio complementa a los aceros inoxidables.

Por añadidura, el excelente comportamiento del titanio frente a los compuestos orgánicos y a los ácidos oxidantes relativamente poco concentrados, especialmente en presencia de iones metálicos (residuos de catalizadores de reacción, por ejemplo), es la base de una serie de aplicaciones específicas en el dominio de la química orgánica de síntesis.

El titanio comercialmente puro, resistente a los ácidos fuertemente oxidantes, disoluciones acuosas de cloruros, cloro gaseoso húmedo, hipoclorito sódico, agua del mar, y otros muchos medios, es, sin embargo, corroído por el ácido fluorhídrico y otros compuestos ácidos de fluor. Las aleaciones de titanio resisten generalmente menos a la corrosión que el titanio comercialmente puro,

En la figura IX.5, se muestran los comportamientos relativos de diferentes aleaciones en una variedad de medios corrosivos. La línea vertical media separa los medios oxidantes (a la izquierda) de los medios reductores (a la derecha). A medida que el desplazamiento de la línea ver-

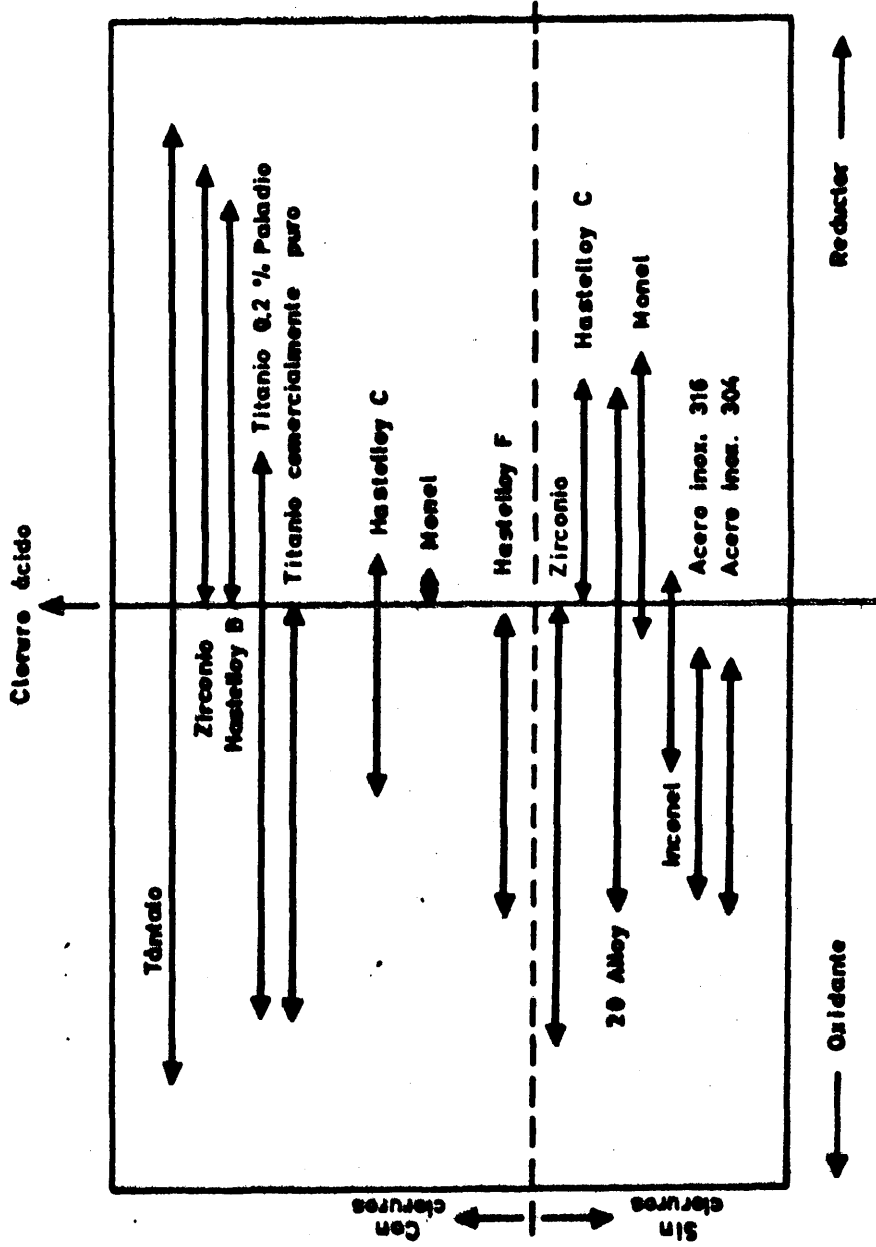


Figura IX-5

Comportamiento de algunas aleaciones en medios corrosivos

tical, a la izquierda y a la derecha, va siendo mayor, el medio se vuelve más oxidante o más reductor, respectivamente, y más agresivo (por ejemplo, un aumento de la temperatura o de la concentración). Por otra parte, desplazándose de abajo arriba, los medios corrosivos manifiestan una mayor tendencia a destruir la pasividad, lo cual se explica por el contenido creciente en cloruros ácidos.

c) Aplicación a recipientes de presión

Muchas de las consideraciones de diseño aplicables a la construcción con aceros inoxidable, se utilizan cuando el equipo del proceso químico se construye en titanio. Aunque su conductividad térmica es ligeramente inferior a la del acero inoxidable, el coeficiente global de transmisión de calor del titanio es generalmente comparable, porque: a) el titanio está relativamente libre de ensuciamiento y acumulación de productos de corrosión en la superficie, y b) se pueden usar espesores de pared menores, como consecuencia de la menor profundidad de pared afectada por la corrosión.

En los casos en los que el ensuciamiento no es un factor importante, puede ser deseable compensar la menor conductividad térmica del titanio aumentando el área superficial. En la construcción de cambiadores de calor, por ejemplo, esto se lleva a cabo disminuyendo el diámetro de los tubos y aumentando su número.

Se conocen dos combinaciones potencialmente peligrosas de titanio: a) El titanio y el ácido nítrico rojo fumante con menos de un 1,5% de agua y un 10-20% de NO_2 , puede ser una combinación explosiva pirofórica; y b), el titanio y el oxígeno líquido pueden ser detonados por impacto (75).

IX.2.- DETALLES DE PROCEDIMIENTO

IX.2.1.- Propiedades físicas del isobuteno

Las propiedades físicas de mayor interés del isobuteno se indican en la tabla IX.3.

La variación de su presión de vapor con la temperatura viene dada por las siguientes expresiones⁽⁷⁶⁾:

$$\log P \text{ (mm)} = 6,84134 - \frac{923,20}{t+240,00} \quad \text{para } -81 < t < 12^{\circ}\text{C}$$

$$\log P \text{ (atm)} = 4,37592 - \frac{1163,34}{t+273} \quad \text{para } 0 < t < 144,73^{\circ}\text{C}$$

y la correspondiente representación gráfica aparece en la figura IX.6.

La variación de la densidad del isobuteno líquido con la temperatura se muestra en la tabla IX.4⁽⁷⁷⁾.

IX.2.2.- Cálculo de un experimento de epoxidación con IPBHP

La relación moles de olefina a moles de hidróperóxido, mantenida constante (e igual a 2/1) en todos los experimentos, determinaría, en principio, una cantidad siempre igual de olefina, puesto que permanecen invariables de un experimento a otro el volumen de reacción y la concentración inicial de hidróperóxido.

Sin embargo, el hecho de que la olefina empleada, isobuteno, sea gaseosa a la temperatura ambiente, y que la densidad del isobuteno líquido varíe notablemente con

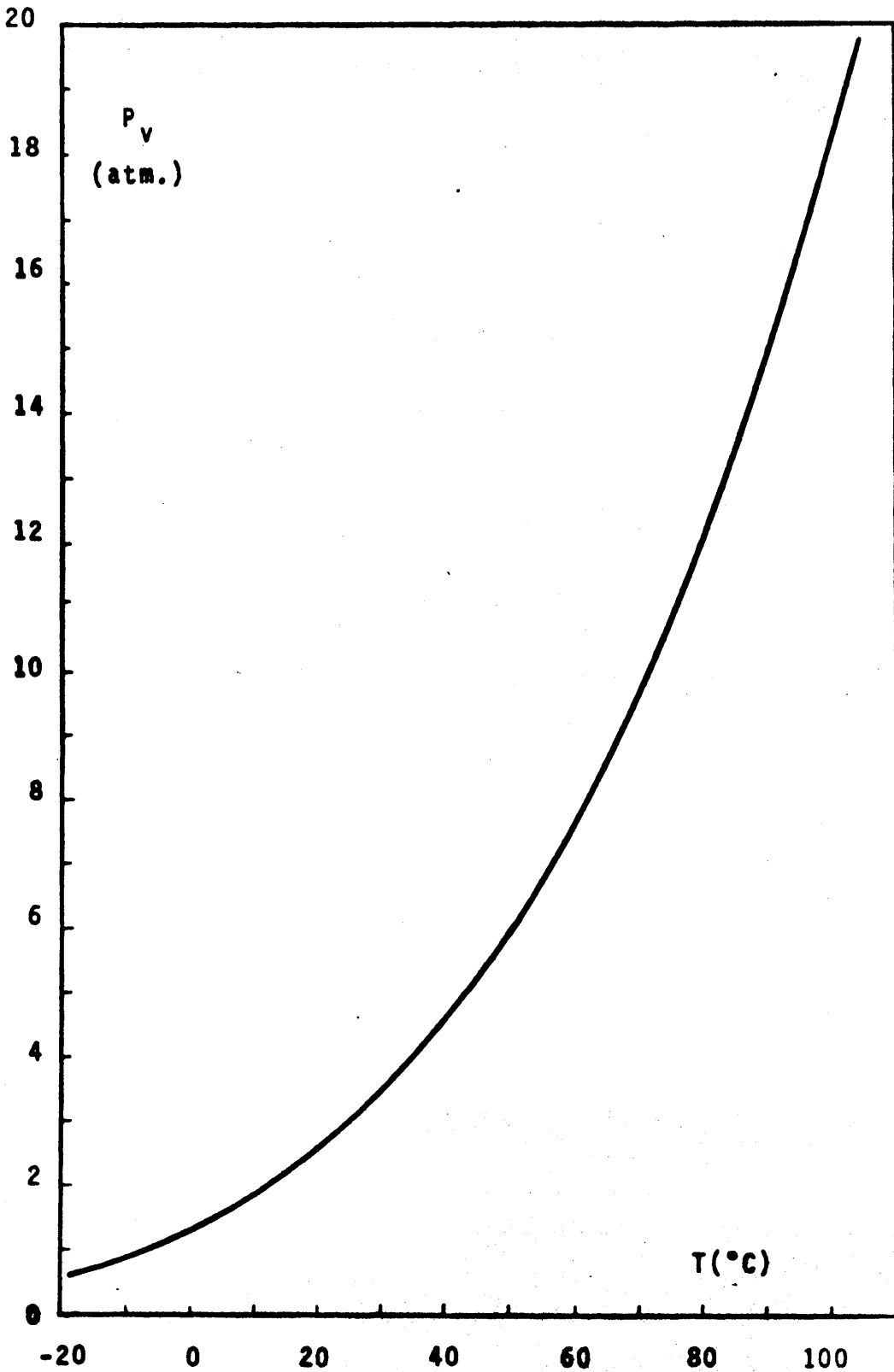


Figura IX-6

Variación de la P. de vapor del isobuteno con la T.

TABLA IX. 3

Propiedades físicas del isobuteno

Peso molecular	Punto de congelación (2) (°C)	Estado líquido densidad (gr/cc) (1)	Punto de ebullición		Punto crítico		
			T(°C)	Calor de vaporización (Kcal/kg)	T _c (°C)	P _c (atm)	densidad (gr/cc)
56,104	-140,3	0,627	-6,6	92,7	144,7	39,5	0,234

(1) medida en el punto de ebullición normal (bajo 1 atmósfera)

(2) medido a 1 atmósfera.

TABLA IX. 4

Variación de la densidad del isobuteno líquido con la temperatura

T(°C)	d (gr/cm ³)
-80	0,708
-70	0,698
-60	0,688
-50	0,678
-40	0,665
-20	0,642
0	0,618
20	0,594
40	0,568
60	0,541
80	0,508
100	0,472
120	0,423

la temperatura, obliga a hacer un cálculo más preciso de la cantidad de isobuteno que se ha de introducir cada vez en el reactor, para que en las condiciones de reacción, su concentración en la fase líquida corresponda a la relación moles de isobuteno/moles de hidroperóxido, igual a 2/1.

Para ello, es necesario conocer previamente el volumen de fase líquida y fase gaseosa en el interior del reactor, y la variación con la temperatura de las propiedades físicas del isobuteno, esencialmente la presión de vapor y la densidad del líquido.

Veamos como se calcula el experimento correspondiente al punto P₁₃; cuyas condiciones deben ser:

$$T = 81,9^{\circ}\text{C} \quad (354,9^{\circ}\text{K})$$

$$\frac{\text{mol. cat.}}{\text{mol. IPBHP}} = 3,6429 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{NaFNa}] = 3,465 \cdot 10^{-3} \text{ N. (normalidad del nafte} \\ \text{nato sódico)}$$

$$\frac{\text{mol. olefina}}{\text{mol. IPBHP}} = \frac{2}{1}$$

$$V_R = 200 \text{ ml. (volumen de reacción)}$$

$$M_{\text{HP}}^{\circ} = 1\text{M} \quad (\text{concentración inicial del IPBHP})$$

Se dispone de los siguientes datos:

	<u>Peso molecular</u>	<u>densidad(81,9°C) (gr/ml)</u>
isobuteno	56,104	0,506
IPBHP	152,2	1,06
catalizador	326,16	
cumeno	120,2	0,86

- 1 ml. de cumeno oxidado que contiene el IPBHP consume 57,3 ml. de tiosulfato sódico 0,1 N de factor $f=1,005$.
- 1 ml. de cumeno oxidado que contiene disuelto el naftenato sódico, consume 58,0 ml. de tiosulfato sódico 0,1N ($f=1,005$), y su normalidad en naftenato sódico es $2,469 \cdot 10^{-2} N$.

Los cálculos precisos son los siguientes:

1º) Naftenato sódico

$$VN = V'N' \therefore 200(3,465 \cdot 10^{-3}) = V'(2,469 \cdot 10^{-2})$$

$V' = 28,07$ ml. de cumeno oxidado con naftenato sódico

2º) Cumeno oxidado

$$M_{HP}^O = 1M \therefore 0,2 \text{ moles en } 200 \text{ ml.}$$

0,2 moles IPBHP <>

$$\langle \rangle 0,2(\text{mol.}) \frac{(152,2)(100)}{(57,3)(1,005)(0,761)} \text{ (ml.)} = 69,46 \text{ ml.}$$

$$\frac{1 \text{ (mol)}}{1 \text{ (mol)}}$$

Como se añaden ya 28,07 ml. de cumeno oxidado con naftenato sódico, solo harán falta

$$69,46 - 28,07 \cdot \frac{58,0}{57,3} = 41,05 \text{ ml. de cumeno oxidado}$$

3) isobuteno

El volumen disponible para la fase gaseosa es de 300 ml. La cantidad estequiométrica de isobuteno líquido, será:

$$\frac{\text{moles isobuteno}}{\text{moles IPBHP}} = \frac{m(\text{gr. isobuteno})}{56,104} = 2 \quad \therefore m = 22,44 \text{ gr. isob. liq.}$$

Los gramos de isobuteno que ocuparán la fase vapor se deducirán aplicando la ley de los gases perfectos y la ley de Raoult, que aunque no representan con exactitud el comportamiento del sistema dado, sí proporcionan una aproximación satisfactoria para la finalidad que se persigue.

De las tablas, se deduce:

$$P_V^0 (\text{isobuteno}) \text{ a } 81,9^\circ\text{C} = 12,6 \text{ atm.}$$

$$d (\text{isobuteno}) \text{ a } 81,9^\circ\text{C} = 0,506 \text{ gr/ml.}$$

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad \therefore m = \frac{PVM}{RT} \quad ; \quad P = P_V^0 x$$

La fracción molar del isobuteno en la fase líquida (x) se calcula de forma aproximada:

$$\left. \begin{array}{l} \text{moles IPBHP} = 0,2 \\ \text{" isobuteno} = 0,4 \\ \text{" cumeno} = 0,615 \end{array} \right\} x = \frac{0,4}{0,2+0,4+0,615} = 0,329$$

$$P = P_V^0 x = 12,6 \cdot 0,329 = 4,145 \text{ atm.}$$

$$\text{luego } m = \frac{(4,145)(0,3)(56,104)}{(0,082)(354,9)} = 2,40 \text{ gr. isobuteno vapor}$$

El peso total de isobuteno a introducir en el reactor será pues:

$$22,44 + 2,40 = 24,84 \text{ gr. isobuteno total}$$

4) Catalizador

Como debe ser $\frac{\text{mol. catal.}}{\text{mol. IPBHP}} = 3,6429 \cdot 10^{-3}$, el peso m de catalizador, será:

$$\frac{m}{\frac{326,16}{0,2}} = 3,6429 \cdot 10^{-3} \therefore m = 0,2376 \text{ gr. catalizador}$$

5) Cumeno (disolvente)

El volumen de cumeno se calcula por diferencia:

$$V_{\text{cum}} = 200 - (28,07 + 41,05 + \frac{22,44}{0,506}) = 86,53 \text{ ml. cumeno}$$

En resumen, las cantidades que se introducirían en el reactor serían:

cumeno oxidado + naftenato sódico	28,07 ml.
cumeno oxidado	41,05 ml.
isobuteno	24,8 gr.
catalizador	0,2376 gr.
cumeno	86,5 ml.

IX.2.3.- Cálculo de un experimento de oxidación directa con O₂

El volumen ocupado por el líquido de reacción, fijado en 200 ml., deja disponible en el reactor de alta presión un volumen de 300 ml. para la fase gaseosa.

La cantidad de isobuteno que permanecerá en la fase gaseosa, frente a la que permanecerá en la fase líquida, es despreciable, dadas las altas presiones que se van

a mantener en el interior del reactor.

Veamos como se calcularía el experimento OD-1, correspondiente a la oxidación directa del isobuteno con oxígeno molecular, con relación molar olefina/disolvente 1/1. Las condiciones de esta reacción deben ser:

$$T = 80^{\circ}\text{C}$$

$$\frac{\text{mol. cat}}{\text{mol. olefina}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \quad (\text{igual que en la epoxidación con IPBHP})$$

$$V_R = 200 \text{ ml. (igual que en la epoxidación con IPBHP)}$$

$$\frac{\text{mol. olefina}}{\text{mol. disolvente}} = \frac{1}{1}$$

Se dispone de los siguientes datos:

	<u>Peso molecular</u>	<u>densidad(80°C) (gr/ml)</u>
isobuteno	56,104	0,508
catalizador	326,16	
cumeno	120,2	0,86

Los cálculos precisos son los siguientes:

1) isobuteno y cumeno

$$\frac{\text{moles isobut.}}{\text{moles cumeno}} = \frac{1}{1} \therefore \frac{\frac{V_{\text{isob}}(\text{ml.}) \cdot 0,508}{56,104}}{\frac{V_{\text{cum}}(\text{ml.}) \cdot 0,86}{120,2}} = 1$$

es decir,

$$\frac{V_{\text{isob}}}{V_{\text{cum}}} = 0,79018$$

Además, deberá ser: $V_{isob} (ml) + V_{cum} (ml) = 200$

Combinando las dos últimas igualdades, se obtiene:

$$V_{isob} = 88,28 \text{ ml} \leftrightarrow 44,85 \text{ gr. isobuteno} \\ \leftrightarrow 0,79934 \text{ moles "}$$

$$V_{cum} = 111,72 \text{ ml.}$$

2) Catalizador

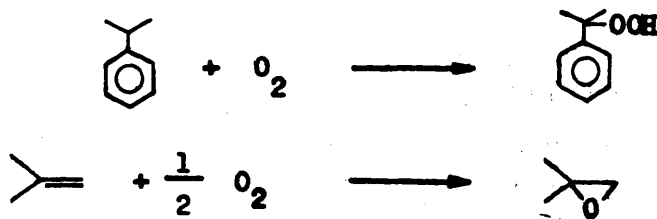
$$\text{Puesto que debe ser } \frac{\text{mol cat.}}{\text{mol isob.}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$$

la cantidad de catalizador necesaria, será:

$$\frac{m(\text{gr})}{0,79934} = 1,7 \cdot 10^{-3} \therefore m = 0,4432 \text{ gr. catalizador}$$

3) Oxígeno

La presión inicial de oxígeno vendrá dada por el número de moles necesarios para la total epoxidación del isobuteno y la total oxidación del cumeno a IPBHP. Puesto que las respectivas relaciones estequiométricas vienen dadas por las ecuaciones



los moles necesarios de oxígeno serían:

$$0,79934 + \frac{0,79934}{2} = 1,19901 \text{ moles de } \text{O}_2$$

La presión necesaria para mantener estos moles en 300 ml. a 25°C (temperatura ambiente) se calculará, de forma aproximada, mediante la ecuación de los gases perfectos:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1,19901(0,082)(273+25)}{0,3} = 97,7 \text{ atm.}$$

En resumen, las cantidades a introducir en el reactor serían:

isobuteno	44,85 gr.
cumeno	111,72 ml.
catalizador	0,4432 gr.
oxígeno	97,7 atm.

Las molaridades iniciales de los reaccionantes, serían:

cumeno	3,997 M
isobuteno	3,997 M
catalizador	$6,794 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

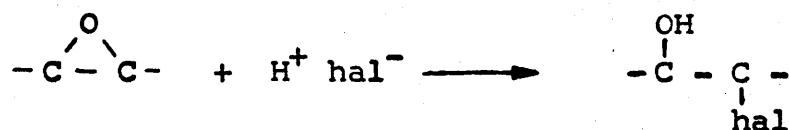
IX.2.4.- Métodos de análisis

a) Determinación del grupo epoxi

En un trabajo anterior ⁽¹³⁾, ya 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.

Los métodos que se basan en la apertura del anillo epoxi por halógeno-ácidos, ampliamente utilizados en la bibliografía, (78-82) suponen el empleo de ácido clorhídrico, cloruro de piridina, ácido bromhídrico u otros reactivos similares, en diversos disolventes, siendo los más utilizados los métodos que involucran la conversión cuantitativa a la halohidrina:



Aunque menos frecuentes, se utilizan también otros métodos analíticos de diversa índole, como son el reagrupamiento a compuestos carbonílicos (83), la apertura del anillo con aminas secundarias (87), con agentes nucleófilos que contienen azufre (84 - 86) y con haluros iónicos; la hidratación y subsecuente oxidación de peryodato (88), la oxidación con dicromato potásico (89), la esterificación o eterificación (90), la espectroscopía infrarroja, etc..

-Método empleado

El 1,2-epoxi-2-metil-propano (óxido de isobutileno), se analizó cuantitativamente mediante valoración directa del grupo epoxi con bromuro de hidrógeno disuelto en ácido acético glacial (91).

Se preparó una disolución de bromuro de hidrógeno en ácido acético glacial 0,05N, por dilución con ácido acético de una disolución de partida del 40%. La disolución así preparada se estandarizó frente a 0,03 gramos de carbonato sódico anhidro disuelto en 5 ml. de ácido

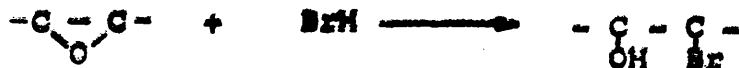
acético glacial, utilizando violeta cristal como indicador.

A continuación, se mezclaron en un matraz de 20-30 ml de capacidad, 1 ml. de producto de reacción que contenía epóxido, 5 ml. de ácido acético glacial, y cuatro gotas del indicador violeta cristal en ácido acético glacial, al 0,1%.

Se colocó en la boca del matraz el anillo de teflón, encajando en él el extremo inferior de la bureta de valoración, hasta situar el borde del mismo a ras de superficie con el líquido del matraz.

Se procedió a la valoración con el bromuro de hidrógeno 0,05N, procurando siempre que el pico de la bureta se mantuviera casi en contacto con la superficie del líquido, hasta obtener un color final azul-verdoso, estable durante medio minuto, aproximadamente.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Si se representa por:

V_{BrH}^o = número de mililitros de BrH 0,05N en AcOH de factor f, gastados en la valoración de 1 ml. de muestra inicial, sin epóxido

V_{BrH} = número de mililitros de BrH 0,05N en AcOH de factor f, gastados en la valoración de 1 ml. de producto de la reacción, que tenía epóxido,

se podrá expresar:

$$N(\text{normalidad del epóxido}) = (V_{\text{BrH}} - V_{\text{BrH}}^0) \cdot 0,05 \cdot f$$

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

$$\underline{M(\text{molaridad del epóxido}) = (V_{\text{BrH}} - V_{\text{BrH}}^0) \cdot 0,05 \cdot f}$$

Expresión que nos da la molaridad del epóxido formado.

b) Determinación del hidroperóxido

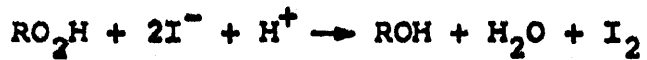
De los diversos métodos de análisis de hidroperóxidos, entre los que se encuentran la polarografía (92) (93) (94), la espectrofotometría infrarroja (95) (96) y el análisis yodométrico (97) (98), fué este último el empleado para la determinación cuantitativa del hidroperóxido del isopropil-benceno.

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

El procedimiento de análisis se indica a continuación. 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 mantiene a reflujo durante 5 minutos y se añaden 5 ml. de agua destilada. A continuación, una vez frío, 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 se designa por $V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ el volumen de tiosulfato sódico 0,1N consumido por cada mililitro de muestra de reacción, y por N a la normalidad del hidroperóxido en la muestra, se tiene:

$$(V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})(0,1) = 1.N \therefore N = 0,1 \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

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

$$M(\text{Molaridad del hidroperóxido}) \frac{\text{Normalidad}}{\text{Valencia}} = \frac{N}{2} = \frac{V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{20}$$

expresión que proporciona la molaridad del hidroperóxido en función del volumen de tiosulfato sódico gastado por mililitro de muestra de reacción.

c) Análisis del naftenato sódico

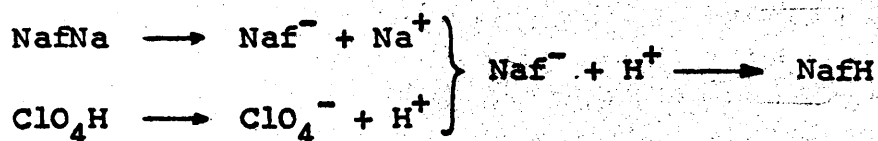
Está basado en la valoración volumétrica de las sales de ácidos carboxílicos débiles ⁽⁹⁹⁾, las cuales reaccionan con los ácidos fuertes por desplazamiento. Se utiliza ácido perclórico 0,1N, procediéndose de la forma siguiente:

El ácido perclórico 0,1N se prepara mezclando 8,5 ml de ácido perclórico del 72% con 200 ó 300 ml. de ácido acético glacial y 20 ml. de anhídrido acético. La normalidad de la disolución se determina frente a hidrógeno -ftalato potásico, para lo cual se pesan unos 0,5 gramos del mismo, se añaden 60 ml. de ácido acético glacial y se calienta a reflujo durante unos minutos para conseguir la disolución. Se deja enfriar, se le añaden dos gotas de indicador violeta de metilo, y se vierte gota a gota la disolución de ácido perclórico hasta la primera desaparición del color violeta.

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

Cuando la concentración del naftenato sódico que se quiere valorar es muy pequeña, se puede emplear ácido perclórico 0,01 N, preparado por conveniente dilución del más concentrado.

El proceso que tiene lugar es el siguiente:



Si se representa por V_{per} el número de mililitros de $\text{ClO}_4\text{H O}, 1\text{N}$ de factor f , gastados en la valoración de 10 ml. de disolución de naftenato sódico, se podrá expresar:

$$10.N = V_{\text{per}} \cdot 0,1.f$$

de donde

$$\underline{N(\text{normalidad del naftenato sódico}) = V_{\text{per}} \cdot f \cdot 10^{-2}}$$

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

IX.2.5.- Aparato utilizado para el análisis del hidroperóxido

El aparato consta en esencia de un matraz de reacción con agitación magnética exterior, provisto de tres bocas esmeriladas, cada una de las cuales tiene las siguientes funciones:

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

El sistema de flujo de gas inerte está constituido por:

- Botella de anhídrido carbónico, con manorreductor, que proporciona el caudal necesario para barrer el oxígeno del matraz de análisis, procurando así la atmósfera inerte necesaria en la valoración.

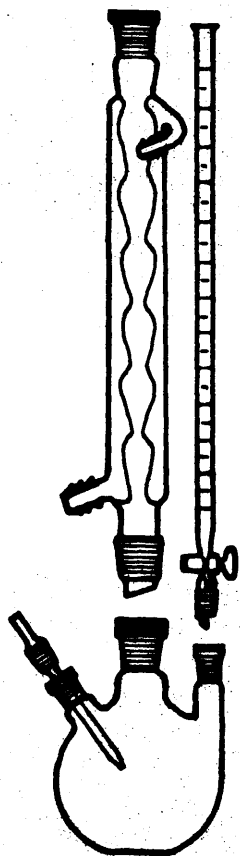


Figura IX-7

Aparato utilizado para el análisis del hidróperóxido

- 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.
- Boquilla burbujeadora de gas inerte, acoplada al matraz de reacción.

En la figura IX.7 se representa un esquema del citado aparato.

IX.2.6.- Aparato utilizado en el análisis del epóxido

El aparato consta en esencia de un matraz de reacción (de unos 30 ml. de capacidad), con agitación magnética exterior. La bureta de valoración, del tipo Karl-Fischer mantiene su extremo inferior casi en contacto con la superficie del líquido, pudiendo deslizarse verticalmente por el interior de un anillo-guía de teflón, que actúa de cierre del matraz de valoración. Una pequeña abertura en este anillo, permite la salida del aire del matraz durante la valoración.

Tanto el recipiente que contiene el reactivo de valoración, como la bureta, llevan acoplados en sus extremos conectados con la atmósfera, sendos tubos de cloruro cálcico, para absorber la humedad, preservando así al reactivo de posibles alteraciones de su composición. Además, y con este mismo objeto, la disolución de ácido bromhídrico contenida en el recipiente se protege de la luz, recubriendo éste con papel de aluminio. No obstante, y a pesar de estas precauciones, se determinó el factor de la disolución cada vez que ésta hubo de emplearse para la determinación del grupo epoxi. En la figura IX.8 se muestra un esquema del citado aparato.

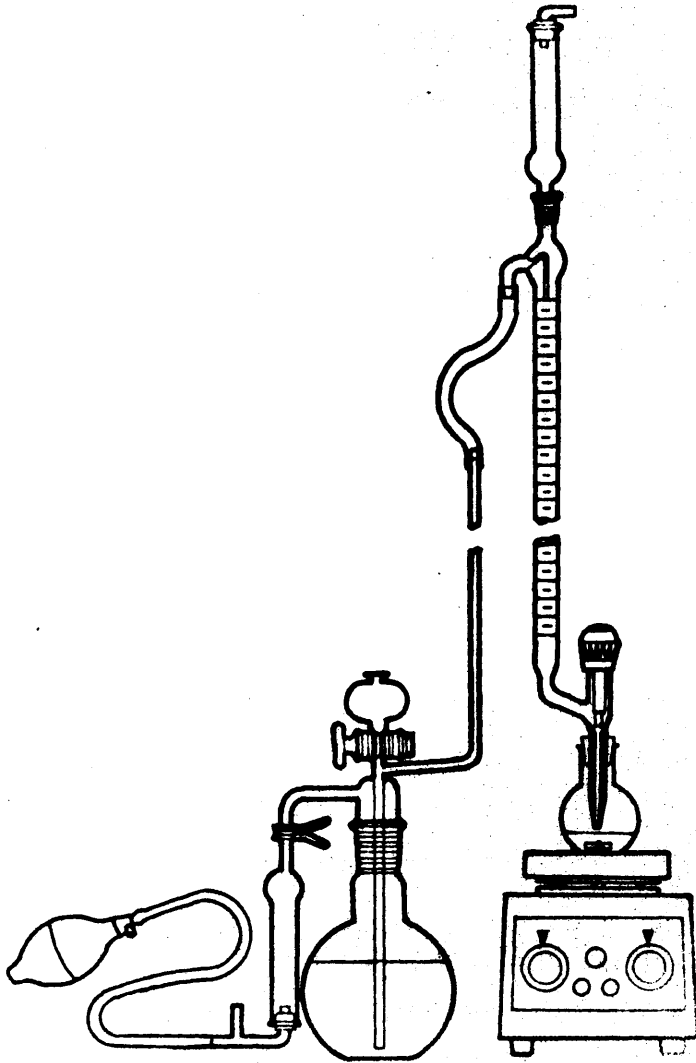


Figura IX-8
Aparato utilizado para el
análisis del epóxido

IX.3.- OPTIMACION

IX.3.1.- Introducción

a) Generalidades

Prácticamente cualquier problema de diseño, operación o análisis de plantas y procesos industriales o de distribución de la producción, puede reducirse en la práctica a la determinación del valor máximo o mínimo de una función de varias variables. Como quiera que la optimación se funda en el hallazgo de la serie de condiciones requeridas para alcanzar el mejor resultado en una situación dada, se deduce que las técnicas de optimación deben emplearse continuamente en la práctica. Las técnicas de optimación empleadas en el estudio de los procesos, se suelen agrupar bajo el denominador común de "investigación operativa".

La investigación operativa sobre reactores y procesos, así como la evolución y mejora de los mismos para alcanzar calidades y producciones mejores a coste más bajo, es cada día más indispensable en el campo de la Ingeniería Química.

En todo proceso existe un cierto número de variables controlables (temperaturas, presiones, concentraciones de reactivos, caudales, etc...) y un cierto número de variables dependientes de éstas, (conversión, rendimiento, selectividad, producción por unidad de tiempo, calidad y coste de los productos, etc...), conocidas como respuestas. En la investigación de procesos, se hace necesario conocer la influencia que las variables controlables ejercen sobre estas respuestas, y de ello, deducir los valores de las primeras, que conducen al valor óptimo de las segundas.

Además de la importancia que tiene en las escalas piloto e industrial, la investigación operativa puede desempeñar también 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 optimización 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.

b) Características esenciales de la optimización

Independientemente de su aplicación, deben considerarse algunas características importantes en la mayor parte de los estudios de optimización:

1) Objetivo:

Cualquier problema investigado en un análisis de optimización deberá tener como objetivo la mejora del sistema o sistemas de que se trate. Para mejorar cualquier sistema, es esencial que, mediante la definición de unas entradas al mismo, se obtenga la salida resultante. Si ésto no es posible, no se puede diseñar, operar o controlar el sistema, y menos todavía optimarlo.

Si un sistema está completamente definido por una serie de entradas específicas, la salida será fija. Cuando no queda totalmente definido por unas entradas específicas, el sistema se llama indeterminado, y el número de soluciones es, en principio, infinito, no

pudiéndose optimar.

Como habitualmente no existe una respuesta única a un problema dado, es necesario escoger la solución me jo r de entre todas las posibles. Para ello, es necesario definir un objetivo, (que puede ser económico o técnico), llamado función objetivo, mediante el cual establecer las comparaciones entre las diversas soluciones posibles. Esta función objetivo es una medida cuantitativa por la cual se relaciona el criterio de selección con las variables del sistema.

ii) Influencias opuestas:

Una característica frecuente en muchos estudios de optimación, es la presencia de influencias opuestas de diversas variables. En todas las situaciones de esta índole, debe haber alguna forma de compromiso, que está determinada por el tipo de objetivo elegido.

iii) Restricciones:

Aunque con los estudios de optimación se preten de alcanzar el mejor resultado en una situación dada, (se entiende el óptimo absoluto), éste puede no ser alcanzado siempre, debido a la imposición de ciertas restricciones.

Si el problema no presenta restricciones, como por ejemplo, el caso de una extracción por cargas, en la que el máximo grado de extracción se alcanza con una cantidad infinita de disolvente, se puede obtener un óptimo absoluto: eliminación total del soluto. Cuando existen restricciones, como en la disponibilidad de disolvente, se extraerá una cantidad menor de soluto. Sin embargo, se puede considerar esta última situación como un óptimo; pero no es un óptimo absoluto, sino uno relativo a esas restricciones.

c) Procedimiento general para la optimación.

El fin general que se persigue en la optimación es elegir un cierto número de variables independientes, sujetas a varias restricciones, que den lugar a la respuesta óptima deseada, para el problema particular de que se trate. El procedimiento general se puede llevar a cabo de la siguiente manera:

- 1.- Definir un objetivo conveniente para el problema que se estudia. Examinar las restricciones exteriores impuestas al problema.
- 2.- Elegir un sistema para el estudio; examinar la estructura del sistema y la relación entre sus distintos elementos.
- 3.- Elaborar un modelo para el sistema. Ello permite definir el objetivo en términos de las variables del sistema.
- 4.- Examinar y definir las restricciones internas impuestas a las variables del sistema.
- 5.- Llevar a cabo la simulación (o experimentación), expresando el objetivo en términos de las variables del sistema, utilizando el modelo elegido. Esto es la función objetivo.
- 6.- Analizar el problema y reducirlo a sus características esenciales. Esta reducción es necesaria en muchos casos para conseguir la optimación.
- 7.- Comprobar que el modelo representa realmente al sistema en estudio.
- 8.- Mediante la técnica de optimación adecuada, determinar la solución óptima para el sistema y discutir la naturaleza de las condiciones del óptimo.
- 9.- Utilizando la información así obtenida, repetir este procedimiento hasta encontrar un resultado satisfactorio.

100

Aunque se podrían tratar con gran detalle cada una de estos pasos del proceso general de optimación, con referencia a diversos problemas en el campo de la Ingeniería Química, no se considera oportuno hacerlo aquí, pudiendo encontrar dicho tratamiento minucioso, con notable número de aplicaciones, en la bibliografía (100). Tan sólo conviene resaltar algunos aspectos importantes, y aclarar algunos puntos antes de proceder a la aplicación práctica del proceso de optimación al caso que nos ocupa.

IX.3.2.- Elección del objetivo

La meta de la optimación es la selección, de entre las múltiples soluciones posibles, de aquella que sea la mejor respecto de algún criterio bien definido. La elección de este criterio, el objetivo, es pues, una etapa esencial en cualquier estudio de optimación.

Si no se hace una elección correcta del objetivo, el análisis de optimación subsiguiente puede conducir a soluciones no válidas, puesto que se pueden obtener diferentes soluciones con diferentes criterios, incluso empleando el mismo modelo técnico (101).

Un objetivo realista es, normalmente, uno económico. Sin embargo, en determinados casos, como el presente, es conveniente un criterio de tipo técnico, como la selectividad o el rendimiento de la epoxidación, que en el fondo no representan más que formas derivadas de criterios económicos. De entre las abundantes citas bibliográficas sobre optimación con criterios técnicos, cabe citar, como típicos, las de Van Krevelen (102), Horn, (103) y Denbigh (104).

Los criterios puramente técnicos, aunque poco frecuentes, existen también, principalmente, en aplicaciones matemáticas, como el ajuste superficies a los datos con un error mínimo.

El objetivo, normalmente, se ha de hacer máximo o mínimo, y se expresa cuantitativamente como una función de las variables independientes, llamada función objetivo, de tal forma que a cada conjunto de valores de dichas variables, le corresponde un valor numérico particular de la función objetivo. Sólo mediante el empleo de una función objetivo de este tipo, se puede llevar a cabo adecuadamente la optimación, mediante unas series bien definidas de operaciones.

IX.3.3.- Elección del Sistema

Una vez elegido el objetivo, se hace necesario definir un sistema que proporcione la base para un trabajo cuantitativo, con una estructura que se pueda modelar. Así, si se pretende almacenar un líquido en un recipiente cerrado, se debe especificar si éste debe ser un tanque vertical u horizontal, esférico, cilíndrico o paralelepédico. Cada una de estas formas debe considerarse como un sistema posible. Si se trata de la necesidad de sintetizar un producto dado, los diversos sistemas serían las diferentes rutas químicas y procesos de síntesis posibles. La elección del sistema está sujeta, naturalmente, a la existencia de restricciones externas (especificaciones rígidas e incontrolables impuestas desde el exterior del sistema).

Es el sistema, con sus variables, el que proporciona una respuesta, cuantitativamente representada por la función objetivo, para una serie de señales de entrada (valores definidos de las variables independientes del sistema).

IX.3.4.- Elección del modelo

Para diseñar u operar cualquier sistema, es necesario obtener un modelo adecuado que represente al sistema, y así, obtener soluciones; elegir un criterio que guíe las decisiones, y encontrar un método de optimación.

El modelo puede ser de dos tipos: a) modelo matemático, y b) modelo físico (llamado en la bibliografía americana "black box"). En el primero, son las ecuaciones analíticas junto con las restricciones apropiadas, las que definen la respuesta del proceso. En el segundo, cuando el proceso ya existe, la respuesta a varias señales de entrada se obtiene por experimentación. En este último caso, no es necesario conocer las ecuaciones que rigen al proceso, solamente hay que elegir el intervalo de las señales de entrada.

Una vez que se ha definido el modelo, y que el problema ha tomado la forma de una función objetivo, determinada con los datos numéricos obtenidos del modelo, la optimación se puede hacer de diferentes formas, desde una simple y directa comparación entre dos resultados, hasta las más elegantes técnicas matemáticas; lo importante es, sin embargo, obtener una solución mejor.

En cualquier estudio de optimación, el factor más importante es la elección de un modelo realista que represente adecuadamente al sistema de que se trate. Se pueden emplear con frecuencia modelos simplificados para representar correctamente al problema en pequeños intervalos de las variables independientes.

IX.3.5.- Técnicas de optimación

Las condiciones del óptimo se pueden encontrar solamente en puntos particulares de la región de búsqueda. En la búsqueda del óptimo de una cierta función, es pues, necesario solamente, examinar todas estas posibles localizaciones del óptimo, y comparar, unos con otros, los valores de la función objetivo en cada punto posible.

La localización de un óptimo se puede llevar a cabo, a veces, analíticamente, pero ello requiere que la dependencia de la función objetivo de las variables independientes, se pueda expresar mediante una relación matemática, y que ésta y sus derivadas sean continuas. Además, se necesita conocer una solución para los puntos en los que se anula la primera derivada.

Los métodos analíticos, consecuentemente, no se pueden aplicar en la mayor parte de los casos, debido a la complejidad de las operaciones matemáticas requeridas, o a la naturaleza discontinua de las funciones. Además, los modelos de tipo "físico" no se pueden tratar directamente de esta forma. Deben encontrarse, entonces, métodos numéricos de optimación, los cuales requieren la determinación del valor de la función objetivo, y a veces también de su gradiente, en puntos sucesivos.

Existen numerosas técnicas de optimación en las que se aplican métodos numéricos, pero todas se basan en la misma aproximación: se elige un punto base (representado por cualquier solución posible del problema, no necesariamente la mejor), y cada método de búsqueda selecciona, a continuación, un nuevo grupo de valores de las variables independientes, y comprueba con él la función objetivo, para ver si este nuevo grupo conduce a un valor mejor del objetivo.

- 190 -

El procedimiento general para la búsqueda de un valor extremo, consiste en el cálculo sucesivo de nuevos valores de la función objetivo, y la comparación de estos valores con el mejor obtenido hasta ese momento. Con este común procedimiento de iteración, los distintos métodos de búsqueda difieren esencialmente en la forma de selección del próximo punto. Esta selección puede hacerse arbitrariamente, al azar, o guiada por la intuición; en cualquiera de estos casos, si no se acierta con dicha selección, la búsqueda resultante será menos eficaz, aumentando el número de experimentos requeridos para alcanzar la zona óptima deseada.

En cualquier método lógico, la selección del nuevo punto para la evaluación de la función objetivo, es de la mayor importancia. En general, una vez que se ha elegido un punto base, se lleva a cabo un grupo de experimentos exploratorios a su alrededor. Esta exploración se hace, inicialmente, para estudiar el comportamiento de la función objetivo en los alrededores del punto inicial, obteniéndose así información sobre las direcciones de desplazamiento que darían resultados favorables.

Si la dirección de desplazamiento se puede elegir solamente de entre un número finito de posibilidades, se elegirá una que sea favorable, no necesariamente según la línea de más rápida variación hacia el óptimo. Así, por ejemplo, la dirección de desplazamiento puede limitarse a las direcciones paralelas a los ejes de las variables independientes. Por otra parte, si no hay restricción en la selección, se debe tomar la dirección según la línea de gradiente máximo.

Una segunda característica esencial de cualquier búsqueda multidimensional, además de la dirección de desplazamiento, es la distancia o recorrido del desplazamiento a lo largo de la dirección elegida. Solamente en esta etapa se pueden mejorar los valores de la función objetivo, las etapas anteriores preparaban solamente la base para un movimiento efectivo. El desplazamiento en la dirección seleccionada puede ser de un solo paso, o de una serie de pasos, en cada uno de los cuales se calcula y compara la función objetivo, prosiguiendo en la misma dirección mientras ésta se mejore.

Empleando el punto final de los desplazamientos efectuados como nuevo punto base, se repite, hasta que sea necesario, el ciclo de experimentos exploratorios, la selección de la dirección de desplazamiento y el desplazamiento propiamente dicho. En cada ciclo de la búsqueda, el valor de la función objetivo mejorará, o por lo menos, permanecerá constante. Eventualmente, no se obtendrá mejora adicional; se podría continuar la optimación, sin embargo, reduciendo el recorrido del desplazamiento. Así pues, la búsqueda del óptimo deseado terminará cuando se le haya localizado con el grado de precisión requerido, o cuando los cambios de su valor caigan dentro de una cierta fracción pre-establecida del mismo. La estructura básica del movimiento exploratorio permitirá, pues, realizar la búsqueda en la dirección de la región que contiene, por lo menos, un óptimo local. Si existen restricciones, sería necesario recurrir a otros métodos que permitieran continuar el movimiento en regiones válidas, y en cualquier caso, sería siempre necesario un procedimiento especial para definir el óptimo local y cesar en la búsqueda.

a) Búsqueda secuencial por métodos numéricos

Los experimentos se pueden llevar a cabo simultáneamente (previamente planeados), o se pueden planear de forma secuencial. Generalmente, el primer modo es poco eficaz, y se emplea cuando no hay otro remedio. En el segundo caso, se llevan a cabo unos pocos experimentos en una región local, y se analizan antes de decidir la localización del siguiente ciclo de experimentos. Con este procedimiento iterativo, tanto en la dirección como en el recorrido del movimiento, se puede alcanzar el óptimo con un número mucho menor de experimentos.

Los principios generales de la búsqueda secuencial en n dimensiones, son los siguientes:

- 1.- Seleccionar un grupo de valores para las variables independientes, que satisfagan las restricciones. Este es el punto base inicial.
- 2.- Calcular la función objetivo en este punto base.
- 3.- Elegir, mediante algún método apropiado, un segundo punto.
- 4.- Calcular la función objetivo en este segundo punto.
- 5.- Comparar el valor de la función objetivo en este segundo punto con el correspondiente al punto base.
- 6.- Si el segundo punto es mejor, moverse a este punto, que se toma ahora como nuevo punto base, continuándose la búsqueda. Si el punto base inicial es mejor, la búsqueda se continua en alguna otra dirección, quizás con un recorrido menor, o bien se para.

Básicamente, la diferencia entre los distintos métodos de búsqueda, reside solamente en el punto 3. Así, en el caso de los métodos numéricos de búsqueda sin restricciones, cabe distinguir entre dos técnicas: a) Aquellas en que sólo se calcula la función, y b) aquellas en que se calcula la función y sus primeras derivadas (el gradiente) en un punto dado. Corresponden, respectivamente, a los llamados métodos directos y del gradiente.

Nos referiremos en adelante a los métodos directos, y más concretamente, al método "Simplex" en tres dimensiones.

b) Método directo "Simplex"

Los métodos de búsqueda directos, son más eficaces en cuanto al tiempo empleado, aunque, pueden no moverse, cada vez, en la "mejor" dirección, porque no necesitan una exploración local para definir cada dirección de desplazamiento. Se pueden elegir direcciones típicas, paralelas a los ejes coordenados, o en algunos casos, realizar desplazamientos como los de una figura geométrica regular.

El método secuencial Simplex de Spendley, Hext y Himsworth (105), toma como base una figura geométrica regular (conocida como un Simplex). Así, en dos dimensiones, se elegiría un triángulo equilátero, y en tres dimensiones, un tetraedro regular.

Los experimentos se realizan en los puntos correspondientes a los vértices de la figura geométrica, calculándose para ellos el valor de la función objetivo. El vértice que tiene el valor más bajo, es rechazado, y la dirección de la búsqueda se toma según la línea que parte del punto rechazado y pasa a través del centro de gra

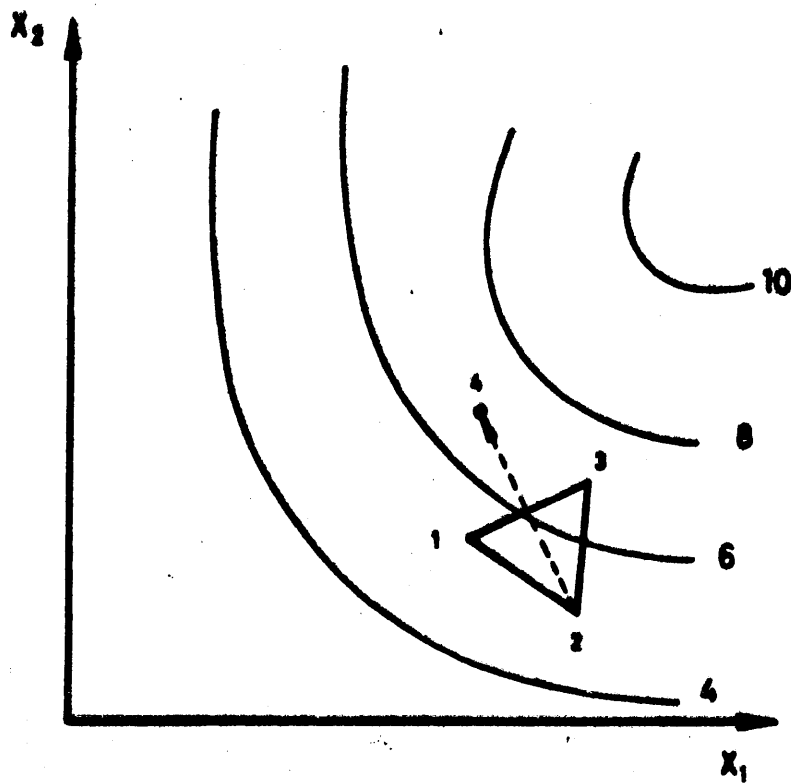


Figura IX.9

Diagrama experimental básico del Simplex en
 dos dimensiones: Triángulo inicial: 1,2,3.
 Nuevo punto obtenido en el cálculo iterativo: 4

$y = y(x_1, x_2)$: función objetivo.

vedad de los restantes vértices. Se elige, entonces, un nuevo punto en esta línea, de tal manera que se conserve la forma geométrica de la figura, que sería un triángulo, imagen especular del primitivo, en el caso de dos dimensiones (figura IX.9), o un nuevo tetraedro regular en el caso de tres dimensiones, calculándose de nuevo la función objetivo en este punto. Llamaremos a este paso, regla 1. Así, se prosigue con el método, mediante sucesivos rechazos y regeneraciones de los vértices, hasta que la figura circunda al óptimo, sin que los movimientos sucesivos conduzcan a una mejora adicional, puesto que las últimas figuras geométricas se repiten esencialmente. Se observa que la nueva dirección del desplazamiento se aleja siempre del resultado más pobre, por lo cual siempre se acerca a zonas más favorables. La secuencia de puntos obtenidos en la aplicación de la regla 1, se observa en la figura IX.10, en el caso de dos dimensiones, cuyo resultado es un recorrido en zig-zag hacia el óptimo, que oscila alrededor de la línea de máxima ascensión.

En la aplicación de la regla 1, pueden surgir algunas dificultades, que se visualizan mejor en dos dimensiones, aunque el tratamiento en tres direcciones sea enteramente análogo. La primera dificultad aparece cuando uno de los triángulos se monta sobre una loma, en la forma que aparece en la figura IX.11. (triángulo ABC). En este caso, se entra en un círculo cerrado de operaciones. Si la función objetivo (y) es peor en A, la primera regla rechaza A para calcular D, obteniéndose el nuevo triángulo BCD. En éste, el valor más bajo de la función (y) corresponde al punto D, que mediante la aplicación de la primera regla, sería rechazado, para volver al punto original A, y regenerar el triángulo primitivo ABC. En esta situación, el método oscila entre los puntos A y D, y no se consigue mayor aproximación al verdadero óptimo.

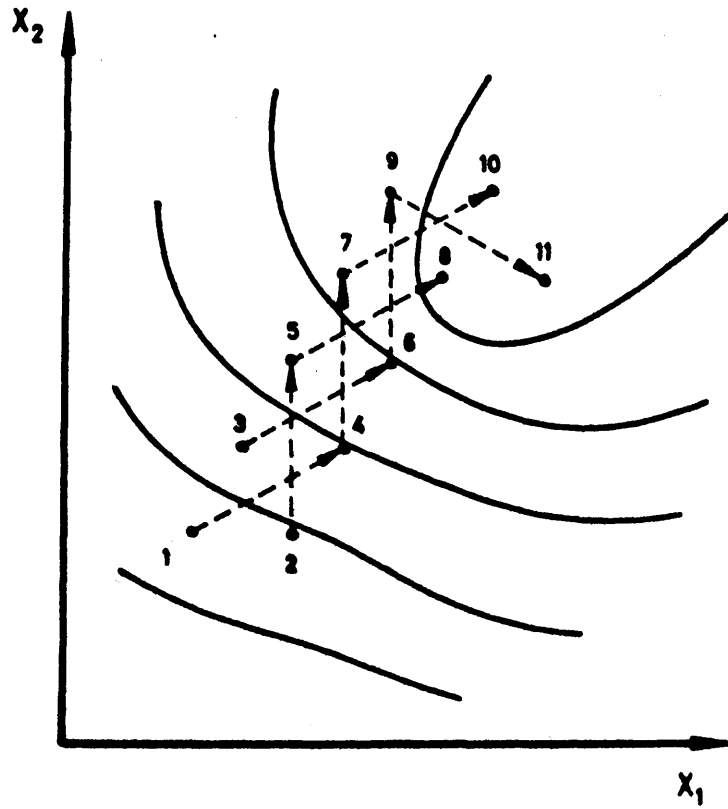


Figura IX.10

Progresión del Simplex hacia el óptimo.

Aplicación de la regla 1.

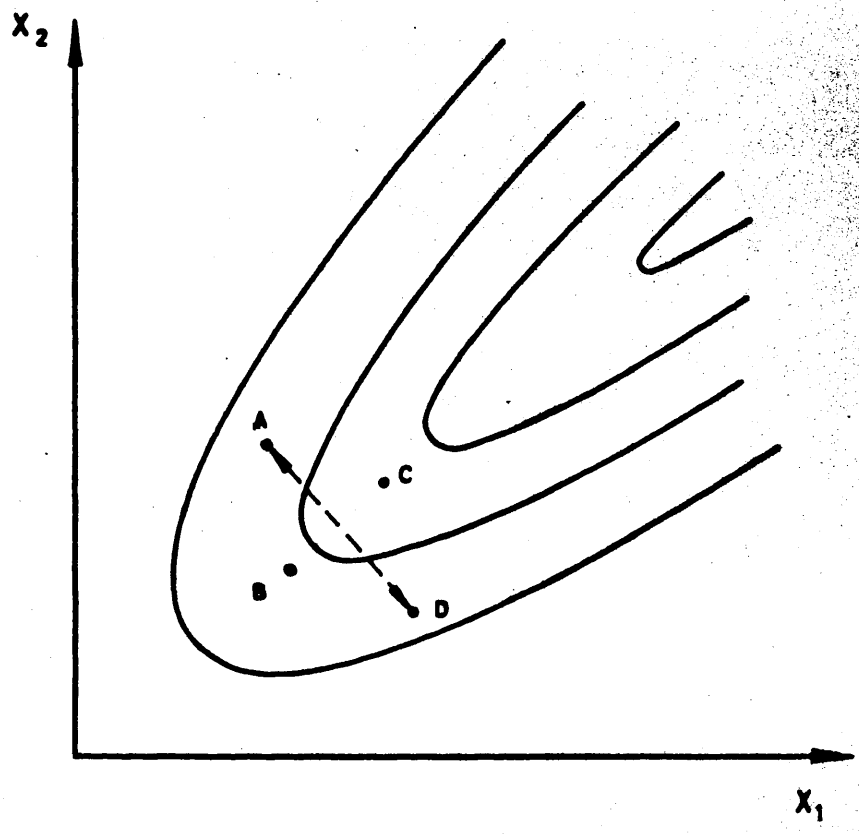


Figura IX.11
Fallo de la regla 1 en una loma.

Esta dificultad se supera postulando la regla 2, que impide retroceder a puntos que acaban de ser rechazados. En este caso, en vez de rechazar el peor punto, D, lo cual conduciría a la misma situación anterior, (triángulo ABC), se rechaza el punto en el que la función tiene el segundo valor más bajo. El efecto de esta segunda regla en el comportamiento del proceso de acercamiento al óptimo, puede observarse en la figura IX.12. En ella, las flechas con línea continua representan los desplazamientos en los cuales se aplica la primera regla, y las flechas con línea discontinua, los resultantes de aplicar la segunda regla.

Empleando estas dos reglas, la optimación se puede llevar a cabo hasta alcanzar la región que contiene el óptimo deseado. En esta región, el último triángulo equilátero formado rodeará la cima, o al menos, se encontrará a una distancia de la cima del orden de su propio tamaño. En este caso, no es posible, a partir del último triángulo equilátero formado, acercarse más a la posición del óptimo, y el diseño empieza a repetirse cíclicamente, como indica la figura IX.13.

Cuando se llega a tal ciclo, el vértice alrededor del cual se produce el giro de los triángulos, (o la arista alrededor de la cual girarían los tetraedros, en el caso de 3 dimensiones) resulta ser la mejor aproximación de la posición del óptimo que se puede obtener sin reducir el tamaño de la figura geométrica regular. En general, los pasos finales próximos al óptimo deseado, se caracterizan por la permanencia, en el mismo punto, de un vértice del Simplex durante mucho tiempo. La solución es, evidentemente, la reducción del tamaño del Simplex. La regla 3 aclara esta situación, estableciendo que si el vértice del mejor valor permanece inmóvil durante más

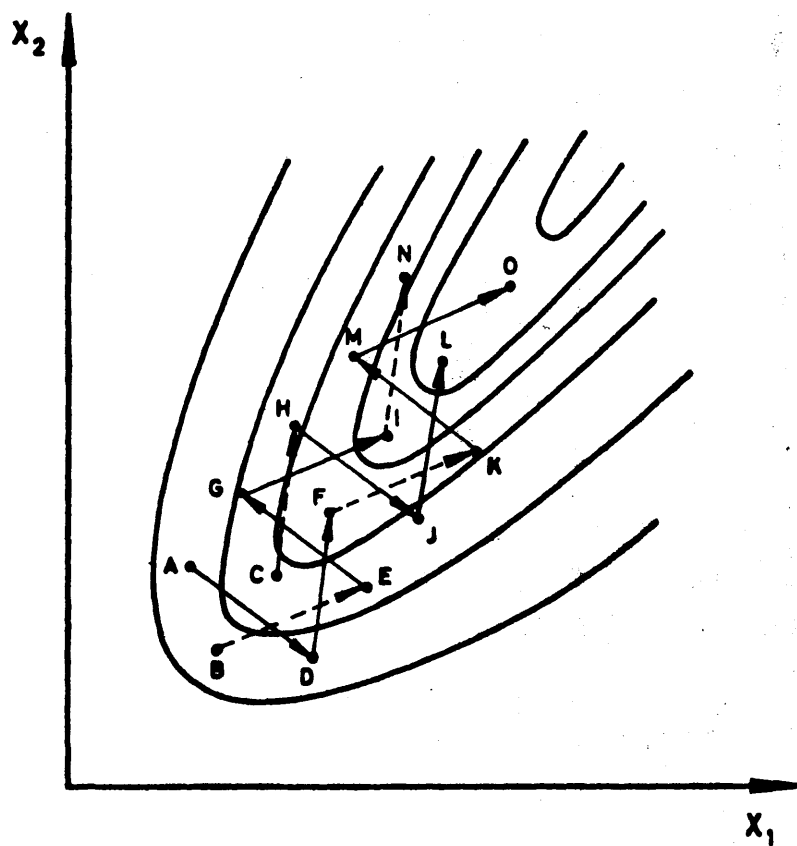


Figura IX.12

Progresión del Simplex a lo largo de una cresta pronunciada. (\longrightarrow desplazamientos según la regla 1; \dashrightarrow desplazamientos según la regla 2).

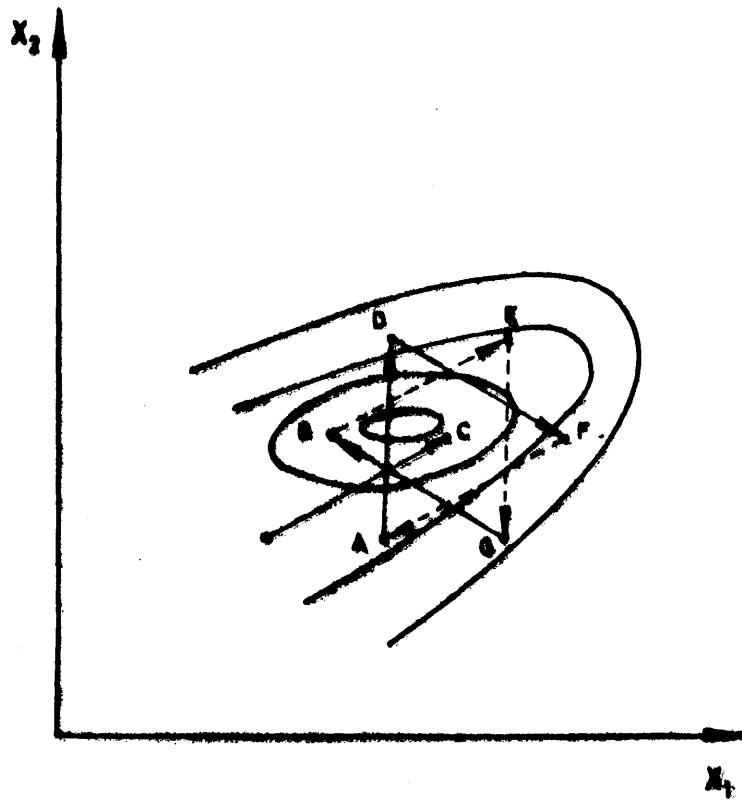


Figura IX.13

Aproximación a la región final. C es la mejor aproximación al óptimo, formándose una región cerrada por la secuencia de triángulos ABC, BCD, ..., CGA, ABC.

de M iteraciones, el tamaño del Simplex se disminuye, por ejemplo, reduciendo a la mitad la distancia de todos los otros vértices al que permanece fijo. Se está entonces, en condiciones de comenzar de nuevo el proceso.

El valor de M depende del número n de variables elegido (número de ejes o dimensiones del espacio), y según Spendley viene dado por la expresión:

$$M = 1,65 n + 0,05 n^2 \quad (1)$$

En el caso de dos dimensiones (2 variables independientes), resulta:

$$M = 1,65.2 + 0,05.2^2 = 3,5$$

y en el caso de tres dimensiones, resulta:

$$M = 1,65.3 + 0,05.3^2 = 5,4$$

La búsqueda se puede detener, finalmente, cuando el tamaño del Simplex es suficientemente pequeño como para localizar el óptimo adecuadamente.

La posición del óptimo, se ha obtenido, pues, con el grado de precisión que determina la longitud de la arista de la figura geométrica regular empleada (triángulo, tetraedro ...).

Este método puede tener, por su simplicidad, algunas ventajas frente a otros métodos numéricos de búsqueda, especialmente los métodos del gradiente. En vez de buscar precisión en la dirección de movimiento, el énfasis se hace en la rapidez de selección de una dirección favora-

ble, requiriéndose solamente un nuevo experimento en cada ciclo. Cualquier desventaja por no moverse según la ruta más directa al óptimo queda compensada por la velocidad de cálculo y movimiento.

c) El método Simplex en tres dimensiones

Para tres variables, el diseño simplex consiste en un tetraedro regular, en el cual, evidentemente, las distancias entre dos de sus puntos cualesquiera son iguales.

En la figura IX.14, se representa dicho tetraedro, tomando como ejes coordenados X_1 , X_2 y X_3 . El cuadrado de la distancia a , entre dos puntos cualesquiera, j y k de coordenadas (x_{1j}, x_{2j}, x_{3j}) y (x_{1k}, x_{2k}, x_{3k}) , vendría dada por la expresión:

$$(x_{1j} - x_{1k})^2 + (x_{2j} - x_{2k})^2 + (x_{3j} - x_{3k})^2 = a^2$$

es decir,

$$\sum_{i=1}^3 (x_{ij} - x_{ik})^2 = a^2 \quad (2)$$

Puesto que la figura geométrica tiene 6 aristas, se requerirán 6 ecuaciones de este tipo para definir el Simplex (número de maneras de elegir dos vértices diferentes del grupo de los cuatro que forman el tetraedro, esto es, $C_2^4 = \frac{4!}{2!(4-2)!} = 6$). (106)

Una vez definidas las ecuaciones necesarias para el Simplex, se debe obtener una figura inicial para empezar la búsqueda. No importa especialmente qué simplex se utilice para empezar el cálculo, y se puede tomar cualquier grupo de cuatro puntos, empleando las ecuaciones anteriores para comprobar que, de hecho, forman

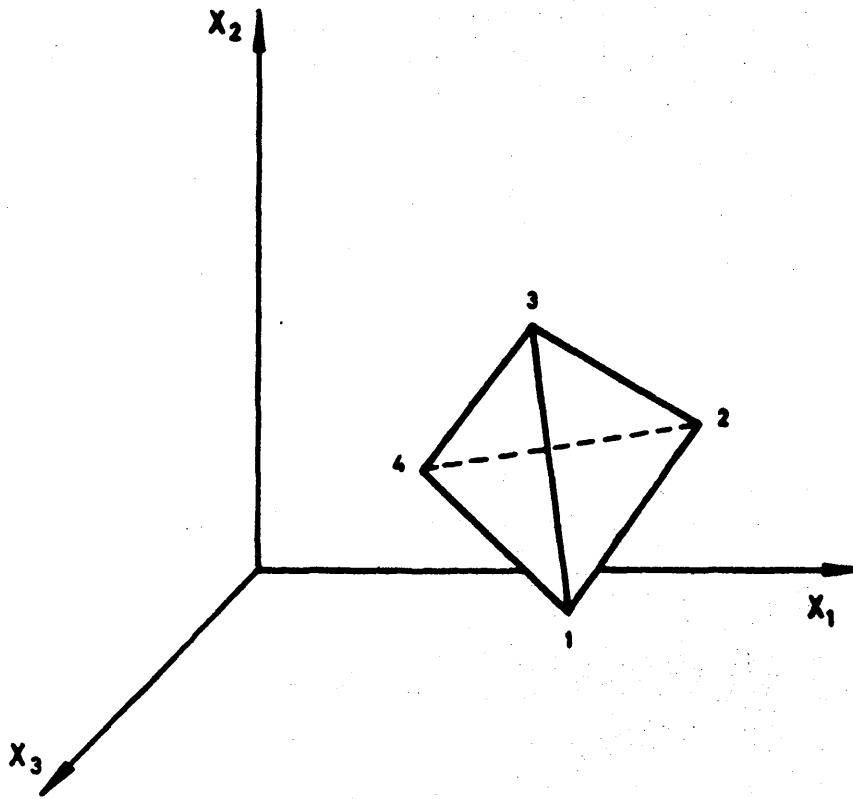


Figura IX.14

Simplex para tres dimensiones:
tetraedro regular.

un tetraedro regular.

Si el punto base elegido, P_0 , no coincide con el origen de coordenadas, se hace una simple traslación de ejes cartesianos para darle a P_0 las coordenadas:

$$P_0 = (0, 0, 0)$$

A partir de él, se pueden expresar las coordenadas de los tres puntos restantes del tetraedro regular, y que vienen expresadas en la tabla IX.5.

TABLA IX.5

COORDENADAS DE LOS VERTICES DEL SIMPLEX TRIDIMENSIONAL

Punto (P_j)	δ_{1j}	δ_{2j}	δ_{3j}
P_0	0	0	0
P_1	p	q	q
P_2	q	p	q
P_3	q	q	p

Las coordenadas δ_j dan la posición relativa de los puntos P_j al punto base P_0 , nuevo origen de coordenadas.

Los valores adecuados de p y q que satisfagan la condición de que P_0, P_1, P_2 y P_3 se encuentren en los vértices de un tetraedro regular, se obtienen de la aplicación de la ecuación (2) a cada pareja de puntos. Así, para la pareja P_0 y P_1 , el cuadrado de la distancia que los separa es:

$$(0-p)^2 + (0-q)^2 + (0-q)^2 = a^2$$

es decir,

$$p^2 + 2q^2 = a^2 \quad (3)$$

A la misma ecuación (3) se llegaría tomando cualquier otra pareja de puntos en la que aparezca P_0 . De forma similar, entre los puntos P_1 y P_2 , se puede establecer que:

$$(p-q)^2 + (q-p)^2 + (q-q)^2 = a^2$$

es decir,

$$2(p-q)^2 = a^2 \quad (4)$$

ecuación a la que se habría llegado tomando cualquier otra pareja de puntos en la que no apareciera P_0 .

Los valores de p y q deben, pues, satisfacer las ecuaciones (3) y (4), y la resolución conjunta de ambas conduce a:

$$p = \frac{4}{3} \frac{a}{\sqrt{2}} \quad (5)$$

$$q = \frac{a}{3\sqrt{2}} \quad (6)$$

siendo a la longitud de la arista del tetraedro regular.

La construcción de un nuevo tetraedro, en cada ciclo, se realiza a partir de los vértices del tetraedro original. Como nuevo vértice se elige la imagen especular del vértice rechazado, reflejado en el plano formado por los tres vértices restantes del tetraedro inicial.

Si se considera la pirámide triangular de la figura IX.15, el nuevo vértice, N, se obtiene uniendo el vértice rechazado R con el centro de gravedad, F, del plano formado por los restantes vértices, 1, 2 y 3 del Simplex original, y prolongando este segmento RF una distancia igual, hasta alcanzar el punto N. Si se calculan las coordenadas del punto F, a partir de las de los vértices, 1, 2 y 3, se puede escribir:

$$(x_{iF} - x_{i1}) + (x_{iF} - x_{i2}) + (x_{iF} - x_{i3}) = 0$$

o bien

$$x_{iF} = 1/3 (x_{i1} + x_{i2} + x_{i3}) = 1/3 \sum_{j=1}^3 x_{ij} \quad (7)$$

dado que F es el centro de gravedad del triángulo 1-2-3.

Puesto que F también reside en el centro de gravedad del segmento, RN, se pueden expresar sus coordenadas en la forma siguiente:

$$x_{iF} = \frac{x_{iR} + x_{iN}}{2} \quad (8)$$

Igualando las ecuaciones (7) y (8), se obtienen las coordenadas del nuevo punto N, en función de las coordenadas de los otros cuatro anteriores:

$$\frac{x_{iR} + x_{iN}}{2} = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 x_{ij} \quad \text{para } i = 1, 2, 3.$$

es decir,

$$x_{iN} = 2/3 \sum_{j=1}^3 x_{ij} - x_{iR} \quad \text{para } i = 1, 2, 3. \quad (9)$$

La ecuación (9), desarrollada para cada coordenada del espacio tridimensional, conduciría a las tres siguientes:

$$\left. \begin{aligned}
 x_{1N} &= 2/3 (x_{11} + x_{12} + x_{13}) - x_{1R} \\
 x_{2N} &= 2/3 (x_{21} + x_{22} + x_{23}) - x_{2R} \\
 x_{3N} &= 2/3 (x_{31} + x_{32} + x_{33}) - x_{3R}
 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

siendo

$$\begin{aligned}
 X_N &= (x_{1N}, x_{2N}, x_{3N}) && \text{nuevo punto} \\
 X_1 &= (x_{11}, x_{21}, x_{31}) \\
 X_2 &= (x_{12}, x_{22}, x_{32}) \\
 X_3 &= (x_{13}, x_{23}, x_{33}) && \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{puntos conservados} \\
 X_R &= (x_{1R}, x_{2R}, x_{3R}) && \text{punto rechazado}
 \end{aligned}$$

Se puede comprobar que las ecuaciones (10), efectivamente dan lugar a un nuevo punto N que, con los tres puntos mantenidos del Simplex original, forman un nuevo tetraedro regular.

Las anteriores ecuaciones, junto con las tres reglas referentes a la eliminación y regeneración de los sucesivos vértices, y a la detención del proceso iterativo, explicadas en la sección IX.3.5 para dos dimensiones, permiten desarrollar el método secuencial Simplex, que en la sección VI.1.2, se aplicará al caso concreto que aquí nos ocupa.

Los errores experimentales en la determinación de la función objetivo en cualquier punto, pueden ser causa de algunos movimientos en direcciones desfavorables alejándose del óptimo, pero estos falsos movimientos se corrigen rápidamente en sucesivas iteraciones. El efecto producido, es simplemente, el de reducir la velocidad media de acercamiento al óptimo. Cuando hay errores presentes, se puede añadir una regla adicional, regla 1-a, que especifica que si el valor de un vértice ha aparecido en los 4 últimos tetraedros sucesivos, y no ha sido eliminado por la regla 1, no se debe hacer ningún movimiento más; el valor de dicho vértice debe descartarse, y sustituirse por una nueva observación en el mismo punto. Si éste es un verdadero óptimo, la observación repetida tenderá también a ser alta pero si no lo es, el resultado será probablemente rechazado en ulteriores movimientos.

Himsworth establece que el método Simplex es siempre más eficaz que los otros, tanto más cuanto mayores sean el número de variables y los errores experimentales (107).

El método Simplex tiene, además, la ventaja de que todos los cálculos precisos son triviales, no necesitándose conocimientos matemáticos o estadísticos, y cada movimiento está determinado completamente por los resultados anteriores, de tal forma que no es necesario ninguna decisión ni extrapolación.

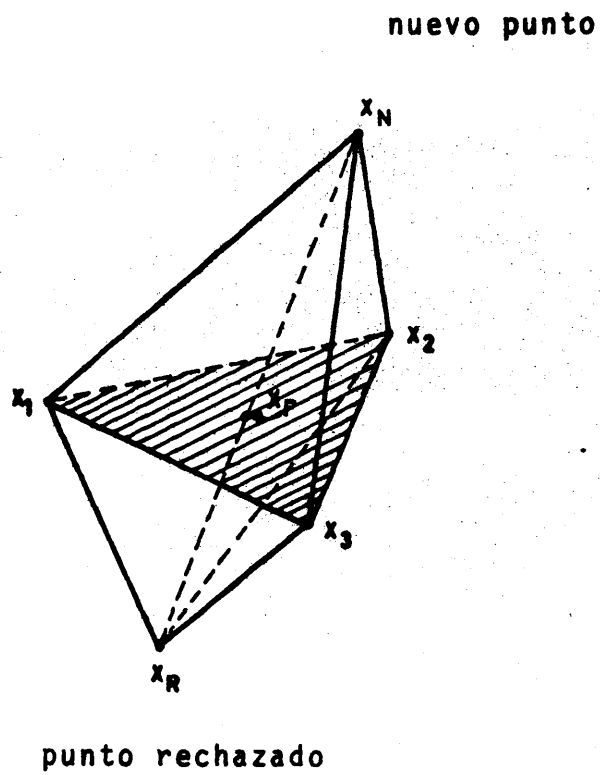


Figura IX.15

Regeneración del Simplex.
 x_F es el centroide de x_1, x_2 y x_3 .

IX.4.- INTEGRACION DE LA ECUACION DE VELOCIDAD.

La ecuación diferencial (6.14) a que condujo el modelo propuesto, con las simplificaciones realizadas, era:

$$r = \frac{dx}{dt} = \frac{-a+bx-cx^2}{d-gx+hx^2} \quad (9.1)$$

en donde los términos que aparecen tienen la expresión siguiente:

$$a = K_2 K_3 K_4 [M_0] C_1 C_2$$

$$b = K_2 K_3 K_4 [M_0] \left(\frac{C_1}{S_1} + \frac{C_2}{S_2} \right)$$

$$c = K_2 K_3 K_4 [M_0] \frac{1}{S_1 S_2}$$

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

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

$$h = \frac{K_2 K_3}{S_1 S_2} + \frac{2K_3^2}{S_1^2} \quad (9.2)$$

La ecuación (9.1) se puede reordenar, dándole la forma siguiente:

$$\frac{d-gx+hx^2}{-a+bx-cx^2} dx = dt \quad \therefore$$

$$\therefore - \left[\frac{h}{c} + \frac{\left(\frac{bh}{c} - g \right) x + \left(d - \frac{ha}{c} \right)}{a - bx + cx^2} \right] dx = dt \quad (9.3)$$

Si en la expresión anterior (9.3) se realizan los siguientes cambios simplificativos,

$$\left. \begin{aligned} \frac{h}{c} &= m \\ \frac{bh}{c} - g &= p \\ d - \frac{h}{c} a &= q \end{aligned} \right\} \quad (9.4)$$

quedará de la forma siguiente:

$$\left[m + \frac{px+q}{a-bx+cx^2} \right] dx = - dt \quad (9.5)$$

El denominador de la ecuación (9.5) puede transformarse como se expresa a continuación:

$$\begin{aligned} cx^2 - bx + a &= 0 \quad \therefore \quad x = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2c} \quad \therefore \\ \therefore c \left[x - \left(\frac{b}{2c} - \frac{\sqrt{b^2 - 4ac}}{2c} \right) \right] \left[x - \left(\frac{b}{2c} + \frac{\sqrt{b^2 - 4ac}}{2c} \right) \right] &= \\ = c \left[\left(x - \frac{b}{2c} \right) + \frac{\sqrt{b^2 - 4ac}}{2c} \right] \left[\left(x - \frac{b}{2c} \right) - \frac{\sqrt{b^2 - 4ac}}{2c} \right] &= \\ = c \left[\left(x - \frac{b}{2c} \right)^2 - \frac{b^2 - 4ac}{4c^2} \right] & \quad (9.6) \end{aligned}$$

y haciendo en (9.6) el cambio

$$\left. \begin{aligned} \frac{b}{2c} &= \alpha \\ \frac{\sqrt{b^2 - 4ac}}{2c} &= \beta \end{aligned} \right\} \quad (9.7)$$

dicha ecuación toma la forma,

$$c[(x-\alpha)^2 - \beta^2] = \dot{c}x^2 - bx + a \quad (9.8)$$

Por consiguiente, de (9.8) y (9.5):

$$\left[m + \frac{px + q}{c[(x-\alpha)^2 - \beta^2]} \right] dx = - dt \quad (9.9)$$

y por integración de (9.9):

$$-t+c' = mx + \frac{p}{c} \int \frac{x dx}{(x-\alpha)^2 - \beta^2} + \frac{q}{c} \int \frac{dx}{(x-\alpha)^2 - \beta^2} \quad (9.10)$$

siendo c' la correspondiente constante de integración.

A fin de resolver las dos integrales que aparecen en la ecuación (9.10), se hará el siguiente cambio de variables:

$$x - \alpha = s \longrightarrow dx = ds \quad (9.11)$$

así, sustituyendo estos valores en dichas integrales, se tendrá:

$$\begin{aligned} \frac{p}{c} \int \frac{x dx}{(x-\alpha)^2 - \beta^2} &= \frac{p}{c} \int \frac{s ds}{s^2 - \beta^2} + \frac{p}{c} \int \frac{\alpha ds}{s^2 - \beta^2} = \\ &= \frac{p}{2c} \ln (s^2 - \beta^2) - \frac{p\alpha}{c\beta} \operatorname{argth} \left(\frac{s}{\beta} \right) \end{aligned} \quad (9.12)$$

y la otra integral se podrá expresar:

$$\frac{q}{c} \int \frac{dx}{(x-\alpha)^2 - \beta^2} = \frac{q}{c} \int \frac{ds}{s^2 - \beta^2} = - \frac{q}{c\beta} \operatorname{argth} \left(\frac{s}{\beta} \right) \quad (9.13)$$

Sustituyendo los valores de las integrales (9.12) y (9.13) en la ecuación (9.10), se tiene:

$$-t+c' = mx + \frac{p}{2o} \ln(z^2 - \beta^2) - \frac{1}{\beta} \left(\frac{p\alpha}{o} + \frac{q}{o} \right) \operatorname{argth} \left(\frac{z}{\beta} \right) \quad (9.14)$$

ecuación que, deshaciendo el cambio (9.11), conduce a

$$-t+c' = mx + \frac{p}{2o} \ln[(x-\alpha)^2 - \beta^2] - \frac{1}{\beta} \left(\frac{p\alpha}{o} + \frac{q}{o} \right) \operatorname{argth} \left(\frac{x-\alpha}{\beta} \right) \quad (9.15)$$

Teniendo en cuenta que se verifica la igualdad:

$$\operatorname{argth} \left(\frac{x-\alpha}{\beta} \right) = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \frac{x-\alpha}{\beta}}{1 - \frac{x-\alpha}{\beta}} = \frac{1}{2} \ln \frac{x+\beta-\alpha}{\alpha+\beta-x} \quad (9.16)$$

la sustitución de esta expresión en (9.15) conduce a:

$$-t+c' = mx + \frac{p}{2o} \ln[(x-\alpha)^2 - \beta^2] - \frac{1}{2\beta} \left(\frac{p\alpha}{o} + \frac{q}{o} \right) \ln \frac{x+\beta-\alpha}{\alpha+\beta-x} \quad (9.17)$$

Al imponer las condiciones límite

$$\text{para } t = 0, x = 0,$$

la ecuación (9.17) permitirá evaluar la constante de integración c':

$$c' = \frac{p}{2o} \ln(\alpha^2 - \beta^2) - \frac{1}{2\beta} \left(\frac{p\alpha}{o} + \frac{q}{o} \right) \ln \frac{\beta-\alpha}{\alpha+\beta} \quad (9.18)$$

Sustituyendo el valor de la constante de integración (9.18) en la ecuación (9.17), se tiene:

$$-t = mx + \frac{p}{2\sigma} \ln \left[\frac{(x-\alpha)^2 - \beta^2}{\alpha^2 - \beta^2} \right] - \frac{1}{2\beta} \left(\frac{p\alpha}{\sigma} + \frac{q}{\sigma} \right) \ln \left[\frac{\frac{x+\beta-\alpha}{\beta-\alpha}}{\frac{\beta-\alpha}{\alpha+\beta}} \right] \quad (9.19)$$

o bien

$$\exp[-(t+mx)] = \left[\frac{(x-\alpha)^2 - \beta^2}{\alpha^2 - \beta^2} \right]^{p/2\sigma} \cdot \left[\frac{(\beta-\alpha)(\alpha+\beta-x)}{(\alpha+\beta)(x+\beta-\alpha)} \right]^{\frac{1}{2\beta} \left[\frac{p\alpha}{\sigma} + \frac{q}{\sigma} \right]} \quad (9.20)$$

De las igualdades (9.7) y (9.2) se deduce:

$$\alpha = \frac{b}{2\sigma} = \frac{K_2 K_3 K_4 [N_0] \left(\frac{C_1}{S_2} + \frac{C_2}{S_1} \right)}{2K_2 K_3 K_4 [N_0] \frac{1}{S_1 S_2}} = \frac{S_1 C_1 + S_2 C_2}{2}$$

$$\beta^2 = \frac{b^2 - 4ac}{4\sigma^2} = \dots = \left(\frac{S_1 C_1 - S_2 C_2}{2} \right)^2 \quad \therefore$$

$$\therefore \beta = \frac{S_1 C_1 - S_2 C_2}{2}$$
(9.21)

Sustituyendo en (9.19) los valores de α y β dados por las ecuaciones (9.21), se obtiene:

$$-t = mx + \frac{p}{2\sigma} \ln \frac{\left(x - \frac{S_1 C_1 + S_2 C_2}{2} \right)^2 - \left(\frac{S_1 C_1 - S_2 C_2}{2} \right)^2}{\left(\frac{S_1 C_1 + S_2 C_2}{2} \right)^2 - \left(\frac{S_1 C_1 - S_2 C_2}{2} \right)^2} - \frac{1}{2 \left(\frac{S_1 C_1 - S_2 C_2}{2} \right)}$$

$$\cdot \left[\frac{p}{o} \frac{s_1 C_1 + s_2 C_2}{2} + \frac{q}{c} \right] \ln \frac{\left(x - \frac{s_1 C_1 + s_2 C_2}{2} + \frac{s_1 C_1 - s_2 C_2}{2} \right) \left(\frac{s_1 C_1 - s_2 C_2}{2} + \frac{s_1 C_1 + s_2 C_2}{2} \right)}{\left(-x + \frac{s_1 C_1 + s_2 C_2}{2} + \frac{s_1 C_1 - s_2 C_2}{2} \right) \left(\frac{s_1 C_1 - s_2 C_2}{2} - \frac{s_1 C_1 + s_2 C_2}{2} \right)}$$

$$\therefore -t = mx + \frac{p}{2o} \ln \frac{x^2 - (s_1 C_1 + s_2 C_2)x + s_1 C_1 s_2 C_2}{s_1 C_1 s_2 C_2} \quad (9.22)$$

$$- \frac{1}{s_1 C_1 - s_2 C_2} \left[\frac{p}{o} \frac{s_1 C_1 + s_2 C_2}{2} + \frac{q}{c} \right] \ln \frac{(x - s_2 C_2) s_1 C_1}{(x - s_1 C_1) s_2 C_2}$$

La ecuación (9.22) es una expresión del tiempo de reacción en función de la concentración de epóxido alcanzado, x , y de las concentraciones iniciales de olefina, C_1 , e hidroperóxido, C_2 , y de las selectividades para la olefina, s_1 , y el hidroperóxido, s_2 , así como de los parámetros m , p/c y q/c , funciones únicas de la temperatura, (9.4) y (9.2), para concentraciones dadas del catalizador y de los reaccionantes.

Teniendo en cuenta las igualdades (9.2) y (9.4), estos parámetros realmente representan:

$$m = \frac{h}{o} = \frac{\frac{K_2 K_3}{s_1 s_2} + \frac{2K_3^2}{s_1^2}}{K_2 K_3 K_4 [N_0] \frac{1}{s_1 s_2}} = \frac{K_2 s_1 + 2K_3 s_2}{K_2 K_4 s_1 [N_0]} \quad (9.23)$$

$$p = \frac{bh}{o} - g = \frac{K_2 K_3 K_4 [N_0] \left(\frac{C_1}{s_2} + \frac{C_2}{s_1} \right) \left(\frac{K_2 K_3}{s_1 s_2} + \frac{2K_3^2}{s_1^2} \right)}{K_2 K_3 K_4 [N_0] s_1 s_2}$$

$$- \left[(2K_3' + K_4 + 2K_2') \frac{K_3}{s_1} + \frac{K_2}{s_2} (K_3' + K_4) + K_2 K_3 \left(\frac{C_1}{s_2} + \frac{C_2}{s_1} \right) + 4K_3^2 \frac{C_1}{s_1} \right] \therefore$$

$$\therefore p = (c_1 s_1 + c_2 s_2) \frac{2K_4^2}{s_1^2} - \left[(2K_3' + K_4 + 2K_2') \frac{K_3}{s_1} + \frac{K_2}{s_2} (K_3' + K_4) + 4K_3^2 \frac{c_1}{s_1} \right] \quad (9.24)$$

$$\frac{p}{2\sigma} = \frac{(c_1 s_1 + c_2 s_2) \frac{2K_4^2}{s_1^2} - \left[(2K_3' + K_4 + 2K_2') \frac{K_3}{s_1} + \frac{K_2}{s_2} (K_3' + K_4) + 4K_3^2 \frac{c_1}{s_1} \right]}{\frac{2K_2 K_3 K_4 [M_0]}{s_1 s_2}}$$

$$= \frac{(c_1 s_1 + c_2 s_2) \frac{2K_4^2}{s_1} - \left[(2K_3' + K_4 + 2K_2') K_3 s_2 + K_2 s_1 (K_3' + K_4) + 4K_3^2 c_1 s_2 \right]}{2K_2 K_3 K_4 [M_0]} \quad (9.25)$$

$$q = d - \frac{h^2}{\sigma} = K_2' (K_3' + K_4) + (2K_3' + K_4 + 2K_2') K_3 c_1 + K_2 (K_3' + K_4) c_2 +$$

$$+ K_2 K_3 c_1 c_2 + 2K_3^2 c_1^2 \left(\frac{K_2 K_3}{s_1 s_2} + \frac{2K_3^2}{s_1} \right) \frac{K_2 K_3 K_4 [M_0] c_1 c_2}{K_2 K_3 K_4 [M_0] \frac{1}{s_1 s_2}} =$$

$$= K_2' (K_3' + K_4) + (2K_3' + K_4 + 2K_2') K_3 c_1 + K_2 (K_3' + K_4) c_2 + 2K_3^2 (c_1^2 - c_1 c_2 \frac{s_2}{s_1}) \quad (9.26)$$

$$\frac{q}{\sigma} = \frac{K_2' (K_3' + K_4) + (2K_3' + K_4 + 2K_2') K_3 c_1 + K_2 (K_3' + K_4) c_2 + 2K_3^2 (c_1^2 - c_1 c_2 \frac{s_2}{s_1})}{\frac{K_2 K_3 K_4 [M_0]}{s_1 s_2}} \quad (9.27)$$

Sustituyendo las expresiones (9.25) y (9.27) en el segundo término de la ecuación (9.22), queda:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{s_1 c_1 - s_2 c_2} \left[\frac{p}{o} \frac{s_1 c_1 + s_2 c_2}{2} + \frac{q}{o} \right] = \\
 & - \frac{(s_1 c_1 + s_2 c_2)^2 \frac{2k_4^2 s_2}{s_1} - (s_1 c_1 + s_2 c_2) [(2k_3' + k_4 + 2k_2') k_3 s_2 + k_2 s_1 (k_3' + k_4) + 4k_3^2 c_1 s_2]}{2k_2 k_3 k_4 [M_0] (s_1 c_1 - s_2 c_2)} + \\
 & + \frac{2s_1 s_2 [k_2' (k_3' + k_4) + (2k_3' + k_4 + 2k_2') k_3 c_1 + k_2 (k_3' + k_4) c_2 + 2k_3^2 (c_1^2 - c_1 c_2 \frac{s_2}{s_1})]}{2k_2 k_3 k_4 [M_0] (s_1 c_1 - s_2 c_2)} = \\
 & - \frac{(s_1 c_1 + s_2 c_2)^2 \frac{2k_4^2 s_2}{s_1} - s_2^2 c_2 (2k_3' + k_4 + 2k_2') k_3}{2k_2 k_3 k_4 [M_0] (s_1 c_1 - s_2 c_2)} + \\
 & + \frac{(k_3' + k_4) [s_1 s_2 k_2 c_2 + 2s_1 s_2 k_2' - s_1^2 c_1 k_2] - 8s_2^2 c_1 c_2 k_3^2}{2k_2 k_3 k_4 [M_0] (s_1 c_1 - s_2 c_2)} \tag{9.28}
 \end{aligned}$$

Sustituyendo las ecuaciones (9.28), (9.25) y (9.23) en la ecuación (9.22), se obtiene

$$\begin{aligned}
 -t &= \frac{K_2 S_1 + 2K_3 S_2}{K_2 K_4 S_1 [M_0]} \cdot x + \\
 &+ \frac{(C_1 S_1 + C_2 S_2) \frac{2K_4^2 S_2}{S_1} - [(2K_3' + K_4 + 2K_2') K_3 S_2 + K_2 S_1 (K_3' + K_4) + 4K_3^2 C_1 S_2]}{2K_2 K_3 K_4 [M_0]} \\
 \cdot \ln &\frac{x^2 - (S_1 C_1 + S_2 C_2) \cdot x + S_1 C_1 S_2 C_2}{S_1 C_1 S_2 C_2} - \\
 &- \left[\frac{(S_1 C_1 + S_2 C_2)^2 2K_4^2 \frac{S_2}{S_1} - S_2^2 C_2 (2K_3' + K_4 + 2K_2') K_3}{2K_2 K_3 K_4 [M_0] (S_1 C_1 - S_2 C_2)} + \right. \\
 &\left. + \frac{(K_3' + K_4) [S_1 S_2 K_2 C_2 + 2S_1 S_2 K_1' - S_2^2 C_1 K_2] - 8S_2^2 C_1 C_2 K_3^2}{2K_2 K_3 K_4 [M_0] (S_1 C_1 - S_2 C_2)} \right] \\
 \cdot \ln &\frac{(x - S_2 C_2) S_1 C_1}{(x - S_1 C_1) S_2 C_2} \tag{9.29}
 \end{aligned}$$

expresión final de la ecuación de velocidad de formación de epóxido integrada, que indica el tiempo t necesario para alcanzar una cierta concentración del mismo x , para concentraciones iniciales de reaccionantes y catalizador pre-fijadas.

IX.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 de D.V. Marquardt (108) 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 de \hat{Y}_i que toma una variable dependiente Y, en función de los correspondientes a m variables independientes X_{ij} ($j = 1, \dots, m$) y K parámetros b_k , entre los cuales no existe relación alguna, y dadas n observaciones (valores experimentales),

$$Y_i, X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{im} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

el programa de cálculo determina los valores de los K parámetros b_k , de forma que para estos valores de b_k sea mínima la función:

$$\phi = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

270

Dado el conjunto de datos y leídos los mismos por la computadora, para que ésta opere, el programa dispone de tres subrutinas denominadas FCODE, PCODE y SUBZ, con las misiones siguientes:

- FCODE permite evaluar la función \hat{Y}_1 para cada combinación específica de X_{1m} , b_k .
- PCODE permite evaluar las derivadas $\partial \hat{Y}_1 / \partial b_k$.
- SUBZ calcula las constantes necesarias para introducir las subrutinas anteriores, inmediatamente después de leer el conjunto de datos.

Para su proceso operativo el programa dispone de distintos criterios de convergencia.

Una vez elaborados los resultados, éstos se presentan acompañados de los valores correspondientes que toman las funciones ϕ y ϕ_{crit} . La función ϕ_{crit} , considera el valor mínimo de ϕ y la distribución estadística de student, debiéndose cumplir la condición $\phi < \phi_{crit}$, para que la función propuesta pueda ser considerada como modelo.

X.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Du Pont Bull., CP-105, "Glycidil Methacrylate".
- (2) BOGNAR, A. y PAULUSZ, M., Elektrotechnika, 67, 180 (1974); Chem. Abs., 82, 18095n (1975).
- (3) CALKINS, T.R., Ger. Offen. Pat. 2.402.367 (1974); Chem. Abs., 82, 17881 d (1975).
- (4) NAKATSUKA, R., TSUNETSUGU, T., KATO, R. et al., Japan. Kokai Pat. 7.457.042 (1974); Chem. Abs., 82, 17763s (1975).
- (5) KRONER, S.Z., POPOVA, E.M. y SHEVTSOVA, A.V., Lakokrasoch. Mater. Ikh. Primen., 3, 69 (1974); Chem. Abs., 82, 18702h (1975).
- (6) ZVEREV, M.P., BARASH, A.N. y KALYANOVA, N.F., 431.201 (1974) USSR.; Chem. Abs., 82, 18219 f (1975).
- (7) NAKAMURA, K., KOJIMA, T., INOUE, Y. y IKENAGA, S., Japan 7.407.118 (1974); Chem. Abs., 82, 18582 u (1975).
- (8) MEDINA-CASTELLANOS, S., "La Industria Química en España 1974", Madrid, 1975, pp. 284-285.
- (9) MIRO PLANS, P., Quim.Ind., 21, 669 (1975).
- (10) SWERN, D., Chem. Revs., 45, 1 (1949).
- (11) ITAKURA, J., Bull. Chem. Soc. J., 42, 1604 (1969).
- (12) WEITZ, E. y SCHEFLAR, A., Ber., 54, 2327 (1921).
- (13) RUS, E., "Epoxidación de olefinas"; tesis doctoral, Universidad Complutense, Madrid, 1973.
- (14) POLUEKTOV, P.T., GONSOVSKAYA, T.B., et al., Polim. Sci. USSR, 15, 686 (1973) (Publ. Engl. 1974).
- (15) D'ANS, J. y FREY, W., Ber., 45, 1845 (1912).
- (16) TERRY, D.E. y WHEELER, D.H., U.S. Pat. 2.458.484 (1949).

- (17) Du Pont Bull., P-61-454, "Hydrogen Peroxide-Resin Technique for Epoxidation of Unsaturated Fats, Oils and Derivatives".
- (18) SCHMITZ, W.R. y WALLACE, J.G., J. Am. Oil Chemist's Soc., 31, 363 (1954).
- (19) GREENSPAN, F.P. y GALL, R.J., U.S. Pat. 2.801.253 (1957).
- (20) D'ADDIECO, A.A., Can. Pat. 531.112 (1956).
- (21) D'ANS, J. y FREY, W., Z.Anorg.Chem., 84, 145 (1914).
- (22) NIEDERHAUSER, W.D. y KOROLY, J.E., U.S.Pat. 2.485.160 (1949).
- (23) PHILLIPS, B., FROSTICK, F.C. y STARCHER, P.S., U.S. Pat. 2.804.473 (1957).
- (24) MILAS, N.A. y SUSSMAN, S., J.Am.Chem.Soc., 58, 1302 (1936).
- (25) SWERN, D., FINDLEY, T.W. y SCANLAN, J.T., J.Am.Chem. Soc., 66, 1925 (1944).
- (26) CHAKRAVORTY, P.N. y LEVIN, R.H., J. Am. Chem. Soc. 64, 2317 (1942).
- (27) EMMONS, W.D. y PAGANO, A.S., J.Am.Chem.Soc., 77, 89 (1955).
- (28) McLURE, H.B. y BATEMAN, R.L., Chem.Eng.News, 25, 3286 (1947).
- (29) FILIPPOVA, T.V. y BLYUMBERG, E.A., Nefetkimiya, 13, 673 (1973); Chem. Abs., 80, 94963 t (1974).
- (30) ALKHAZOV, T.G., SENCHIKHINA, A.K. y ADZHAMOV, K., Uch. Zap. Azerb.Inst.Nefti.Khim., 9, 76 (1972).
- (31) CVETANOVIC, R.J., Can. J. Chem., 36, 623 (1958).
- (32) BIOLA, G. y SCHNEIDER, G., Ger. Offen. Pat. 2.403.018 (1974); Chem. Abs., 82, 17450 n (1975).

- (33) ROUCHAUD, J. y MANAKA, J., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 80, 447 (1971).
- (34) BRILL, W.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 141 (1963).
- (35) INDICTOR, N. y BRILL, W.F., *J. Org. Chem.*, 30, 2074 (1965).
- (36) LINN, W.J. y BENSON, R.E., Meeting Am. Chem. Soc., Enero 1964, Abstr. p.136; LINN, W.J., WEBSTER, O.W. y BENSON R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3651 (1965).
- (37) CAGLIOTTI, V., SITE, A.D., LENZI, M. y MELE, A., *J. Chem. Soc.*, 5430 (1964).
- (38) STOZHKOVA, G.A., KIRIK, T.M. et al., *Sb. Nauch. Tr., Yaroslav. Tekhnol. Inst.*, 22, 68 (1972); *Chem. Abs.*, 80, 121355 e (1974).
- (39) FARBEROV, M.I., BOBYLEV, B.N. y EPSHTEIN, D.I., *Ger. Offen. Pat.* 2.300.204 (1973); *Chem. Abs.*, 80, 27637 b (1974).
- (40) KIRIK, T.M., STOZHKOVA, G.A. et al., *Sb. Nauch. Tr., Yaroslav. Tekhnol. Inst.*, 22, 74 (1972); *Chem. Abs.*, 80, 36642 b (1974).
- (41) SHELDON, R.A., VAN DOORN, J.A., SCHRAM, C.W. y DE JONG, A.J., *J. Catal.*, 31, 438 (1973).
- (42) WATTIMENA, F. y SHELDON, R.A., *Offen. Pat.* 2.334.315 (1974); *Chem. Abs.*, 80, 95706 (1974).
- (43) LITVINTSEV, I. Yu., SAPUNOV, V.N. y LEBEDEV, N.N., *Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst.*, 74, 19 (1973); *Chem. Abs.*, 82, 31186 n (1975).
- (44) ASAHARA, T. y HATTORI, H., *Japan. Pat.* 7.319.609 (1973); *Chem. Abs.*, 79, 105060 d (1973).
- (45) MALCON DYSON, G., "Advanced Organic Chemistry", Vol. I (1950), p. 336.

- (46) MORRISON, R.T. y BOYD, R.N., "Preparation of Epoxides", 2ª ed., Allyn y Bacon Inc., Boston, 1966, p. 885.
- (47) BRÖNSTED y KIRKPATRICK, J. Am. Chem. Soc., 51, 428 (1929).
- (48) SCHRADE, J., "Les Résines Epoxy", Dunod, Paris, 1957, p. 14.
- (49) SAKAN, T. y WAKABAYASHI, T., Japan. Pat. 7.106.408 (1971); Chem. Abs., 75, 63588s (1971).
- (50) TANAKA, K. y WATANABE, I., Japan. Kokai Pat. 7.413.104 (1974); Chem.Abs., 80, 120731 n (1974).
- (51) KRUSE, W.M., U.S. Pat. 3.641.067 (1972); Chem.Abs., 76, 141500 u (1972).
- (52) BONDARENKO, A.V., TSILYURIK, T.V. et al., Neftekhimiya, 12, 250 (1972); Chem. Abs., 77, 75081 a (1972).
- (53) PRUITT, M.E. y BAGGETT, J.M., U.S. Pat. 2.706.181 (1955).
- (54) MARTINEZ, P.J., "Oxidación en fase líquida de hidrocarburos aril-alifáticos"; tesis doctoral, Universidad Complutense, Madrid, 1971.
- (55) WALLIN, C. y BUCKLER, S.A., J.Am.Chem.Soc., 77, 6032 (1955).
- (56) HOCH, H. y ERNST, F., Chem. Ber., 92, 2716 (1959).
- (57) HOCH, H., KROPP, H. y ERNST, F., Angew.Chem., 71, 541 (1959).
- (58) Anónimo, Hydroc. Process, 46, 141 (1967).
- (59) SHENG, M.N. y ZAJACEK, J.G., Advan.Chem.Ser., 76, 418 (1968).
- (60) SHELDON, R.A., Rec.Trav.Chim. Pays Bas, 92, 253 (1973).
- (61) SHENG, M.N. y ZAJACEK, J.G., J.Org.Chem., 35, 1839 (1970).
- (62) HASSALL C., "Organic Reactions", Vol. 9, cap. 3, J. Wiley, N.Y., 1957.

- (63) LAWESON, S. y YANG, N., J.Am.Chem.Soc., 81, 4230 (1959).
- (64) GUMEROVA, V.S., LIAKUMOVICH, A.G., POPOV, B.I. et al., Neftekhimiya, 13, 682 (1973); Chem.Abs., 80, 94962 s (1974).
- (65) HOWE, G.R. y HIATT, R.R., J.Org. Chem., 36, 2493 (1971).
- (66) SHENG, M.N. y ZAJACEK, J.G., International Oxidation Symposium, San Francisco, Calif., 1967; Adv.in Chem. Series, No. 75, Am.Chem.Soc., Washington, D.C., 1968.
- (67) GOULD, E.S., HIATT, R.R., IRWIN, K.C., J.Am.Chem.Soc., 90, 4573 (1968).
- (68) HAWKINS, E.G.E., "Organic Peroxides", Butterworth and Co., London, 1961, p. 114.
- (69) RICHARDSON, W.H., J.Am.Chem.Soc., 87, 1096 (1965).
- (70) TRIFINO, F., FORZATTI, P., PREITE, S., y PASQUION, I., Chem. Uses Molybdenum, Proc. Conf. 1st, 1973 (Pub.1975).
- (71) SHELDON, R.A. y Van DOORN, J.A., J.Catal., 31, 427(1973).
- (72) COMINGS, E.W., "High Pressure Technology", Mc.Graw Hill, N.Y., 1956, p. 104 y 108.
- (73) McQUILLAN y McQUILLAN; "Metallurgy of the Rarer Metals", № 45 "Titanium", Butterworths Scientific Publ., London, 1956.
- (74) "Le titane". Cat. de Ugine Aciers, Paris.
- (75) "Metals Handbook", Vol. I: "Properties and Selection of Metals", 8^a ed., Am. Soc. for Metals.
- (76) JORDAN, T.E., "Vapor Pressure of Organic Compounds" . Interscience, Pub. N.Y., 1954.
- (77) GALLANT, R.W., Hydroc.Process., 46, 155 (1967).
- (78) STEMMARK, G.A., Anual. Chem., 29, 1367 (1957).
- (79) SMITH, I.T., Polymer, 2, 95 (1961).

- (80) JUNGnickel, J.L. y PETERS, E.D., "Organic Analysis", Vol.I, Interscience, N.Y., 1953, p. 127.
- (81) JULLIEN, J., et al., Bull.Soc.Chim.France, 1093 (1958).
- (82) SAMOILOX, S.M., et al., Izvest, Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk., 201 (1962).
- (83) DURBETAKI, A.J., Anal.Chem., 29, 1666 (1957).
- (84) SULLY, B.O., Analyst, 85, 895 (1960).
- (85) SWAN, J.D., Anal.Chem., 26, 878 (1954).
- (86) GUDZINOWICZ, B.J., Anal.Chem., 32, 1520 (1960).
- (87) HILTON, F., Trans. Inst. Rubber Ind., 17, 319 (1942).
- (88) EASTHAM, A.M. y LATREMONILLE, G.A., Can. J.Res., 28, 264 (1950).
- (89) POKROVSKII, V.A. y ALISHINA, G.P., Chem. Abs., 49, 14577h (1955).
- (90) URBANSKI, J. y KAINZ, G., Microchim. Acta, 60 (1965).
- (91) DURBETAKI, A.J. Anal.Chem., 28, 2000 (1956).
- (92) WILLITS, C., et al., Anal.Chem., 24, 785 (1952).
- (93) SWERN, D., et al., J. Am.Chem. Soc., 81, 3244 (1959).
- (94) KIETA, E., et al., Anal. Chem., 32, 1060 (1960).
- (95) MINKOFF, G., Proc. Roy.Soc., 224, A-176 (1954).
- (96) SWERN, D., et al., J.Am.Chem.Soc., 77, 5537 (1955).
- (97) GRIEGGE, R., Annalen, 565, 7 (1949).
- (98) BARE, M., Anal. Chem., 31, 1987 (1959).
- (99) BERMEJO, E., "Tratado de Química Analítica Cuantitativa", 1958, p. 706.
- (100) BEVERIDGE, G.S.G. y SCHECHTER, R.S., "Optimization: Theory and Practice", Mc.Graw-Hill Co., N.Y., 1970.

- (101) SHAHBENDARIAN, A.P., Chem.Proc. Eng., 45, 647 (1964).
- (102) VAN KREVELEN, D.W. y HOFTYZER, P.J., Trans.Inst. Chem. Eng., 40, 337 (1962).
- (103) HORN, F.J.M., Z. Elektrochem., 65, 209 (1961).
- (104) DENBIGH, K.G., Chem.Eng.Sci., 8, 125 (1958).
- (105) SPENDLEY, W., HEXT, G.R. y HIMSWORTH, F.R., Technometrics, 4, 441 (1962).
- (106) MARGENAU, H. y MURPHY, G.M., "The Mathematics of Physics and Chemistry", 2^a ed., Vol. 1, Van Nostrand Co. Inc., Princeton, N.J., 1961.
- (107) HIMSWORTH, F.R., Trans. Inst. Chem. Eng., 40, 345 (1962).
- (108) MARGUARDT, D.V., Engineering Dept., E.I. Du Pont de Nemours.