

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA

OXIDACION DE CICLOHEXANOL EN FASE LIQUIDA

Enero de 1.980

MANUELA TORRES SANCHEZ



La presente investigación se realizó en el Departamento de Química Técnica de la Universidad de La Laguna bajo la Dirección del Catedrático Dr. D. Fernando Camacho Rubio, en quien siempre encontré la ayuda que posibilitó mi labor.

También quiero expresar mi agradecimiento al Profesor Adjunto Dr. D. Federico Díaz Rodríguez por las orientaciones que de él recibí.

Asimismo, quiero expresar mi gratitud al Catedrático Dr. D. Manuel Bao Iglesias por su incondicional ayuda en este trabajo.

Por último, quiero agradecer a todos mis compañeros del Departamento su desinteresada ayuda en todo momento y de forma especial al Lcdo. - Juan González Martín que colaboró directamente conmigo en la realización de parte de los experimentos.



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA TÉCNICA

MANUEL BAO IGLESIAS, DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA TÉCNICA DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA.

CERTIFICO: Que el presente trabajo sobre "Oxidación de Ciclohexanol en Fase Líquida", ha sido realizado bajo la dirección del Catedrático Dr.D. Fernando Camacho Rubio, desde 1.973 hasta el momento, en los laboratorios de este Departamento por la Licenciada Manuela Torres Sánchez, para aspirar al grado de Dr. en Química.

Y para que conste, firmo el presente certificado, en la Laguna a cuatro de Diciembre de mil novecientos setenta y nueve.

O. I N D I C E

	<u>Página.</u>
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	6
2.1 Mecanismo de las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos con oxígeno molecular	9
2.2 Cinética de la oxidación iniciada	13
2.3 Oxidación de alcoholes secundarios	19
2.4 Interés industrial de la oxidación de ci- clohexano en fase líquida	25
2.5 Objeto de la presente investigación	26
3. TECNICA EXPERIMENTAL	29
3.1 Productos utilizados	30
3.2 Instalación y Reactor	31
3.3 Procedimiento de trabajo	35
3.4 Métodos de Analisis	37

3.4.1	Análisis del Hidroperóxido	37
3.4.2	Análisis de Ácidos carboxílicos	39
3.4.3	Análisis del ciclohexanol y ciclohexa- nona	39
4.	RESULTADOS	45
4.1	Oxidación térmica	46
4.2	Oxidación iniciada	46
5.	INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	79
5.1	Primera etapa de la oxidación. Influen- cia de las concentraciones de ciclohexa- nol y ADBN	81
5.2	Influencia de la temperatura	93
5.3	Segunda etapa de la oxidación	103
5.4	Resumen de la interpretación de los re- sultados	109
6.	CONCLUSIONES	114
7.	RECOMENDACIONES	118
8.	NOMENCLATURA	121

9. BIBLIOGRAFIA 123

1. RESUMEN

El trabajo de investigación de que se da cuenta en esta Memoria forma parte de una línea de investigación del Departamento de Química Técnica de la Universidad de La Laguna, sobre el tema:

"Oxidación de hidrocarburos en fase líquida con oxígeno molecular".

Con este trabajo se inicia el estudio de la oxidación de las cicloparafinas y derivados que es de un gran interés industrial. Dada la extraordinaria complejidad de estos procesos, su estudio desde un punto de vista teórico obliga al análisis, desglosando las distintas etapas que intervienen en el mismo.

La oxidación iniciada de ciclohexanol, utilizando α -azobisisobutironitrilo como iniciador y clorobenceno como disolvente se ha estudiado experimentalmente en los siguientes intervalos de las variables:

Concentración de ciclohexanol, de 0.5 a 3.0 mol/l

Concentración de iniciador, de 0.05 a 0.30 mol/l

Temperatura de 65 a 85°C .

A dos niveles de temperatura, 70 y 80°C, se analizó la influencia de las concentraciones de ciclohexanol e iniciador, encontrándose en ambos casos que la velocidad de desaparición de alcohol, practicamente igual a la de formación de hidroperóxido, venia dada por la siguiente ecuación:

$$-\frac{d[RH]}{dt} \approx \frac{d[ROOH]}{dt} = \frac{k_p}{k_t} r_i [RH]^{1/2}$$

en la primera etapa de la oxidación.

Sin embargo, al progresar la oxidación llega un momento en que la velocidad de formación de hidroperóxidos empieza a aumentar con el tiempo (autocatalisis), la concentración de ciclohexanona se mantiene constante e incluso empieza a disminuir, aumenta la velocidad de desaparición de ciclohexanol y se aprecia una intensificación considerable de la formación de ácidos carboxílicos. Aunque no ha sido posible analizar cuantitativamente esta segunda etapa de la oxidación, dado que solo se presenta en algunos experimentos y en los últimos momentos de los mismos, se ha podido llegar a la conclusión, utilizando los valores de las constantes cinéticas actualmente admitidos, de que és la ciclohexanona la que al empezar a oxidarse determina la aparición del α -cetohidroperóxido que provoca la ramificación degenerada de

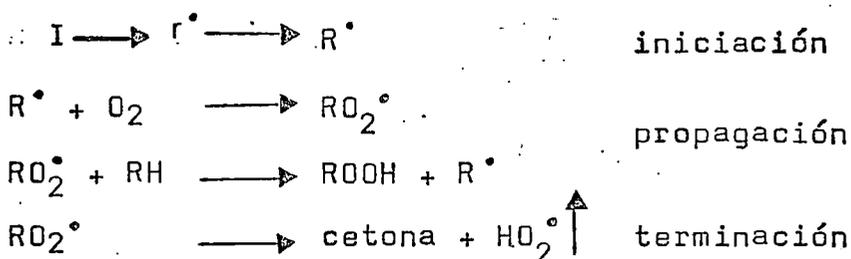
la cadena, al mismo tiempo que los ácidos carboxílicos formados catalizan la descomposición del peróxido de hidrogeno presente en la fase líquida.

La constante cinética compleja de la ecuación anterior,

$$\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$$

se ha encontrado que es prácticamente independiente de la temperatura en el intervalo investigado y que tiene un valor de $2.1 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2}$.

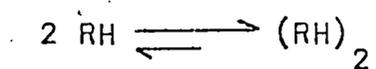
En conjunto, los resultados obtenidos en esta investigación parecen indicar que el mecanismo por el que tiene lugar la oxidación iniciada del ciclohexanol, es



y los radicales hidroperóxido terminarían en la pared o serían arrastrados fuera de la fase líquida. Esto permitiría explicar el primer orden con respecto a la velocidad de iniciación.

Por otra parte, el orden $1/2$ con respecto al ciclohexanol parece indicar que en el intervalo de temperaturas con

Considerado, este compuesto se encuentra en la fase líquida en la forma de dímero,



2. INTRODUCCION

La oxidación de compuestos orgánicos con oxígeno molecular conduce en una primera etapa a la formación de hidroperóxidos, como fue postulado por la teoría del peróxido de Bakh y Engler (1897) y desde entonces ha sido ampliamente confirmado de manera experimental, Emanuel (1965). Hoy día se admite que en estas reacciones la molécula de oxígeno se comporta como un birradical y la facilidad relativa de formación de peróxidos se debe a que esta formación implica la ruptura de un único enlace en la molécula de oxígeno. Por otra parte, es evidente que la formación de cualquier otro producto oxigenado estable implicaría la ruptura de los dos enlaces de la molécula de oxígeno, lo cual requiere demasiada energía (118 Kcal/mol) para que pueda realizarse en una etapa elemental. El hecho de que usualmente sean hidroperóxidos y no peróxidos, los primeros productos de oxidación está relacionado con la menor energía requerida para la ruptura de enlaces C-H con respecto a los enlaces C-C.

La formación de hidroperóxidos como productos de oxidación primarios se observa con facilidad en la oxidación en fase líquida de olefinas, hidrocarburos alquilaromáticos y compuestos orgánicos parcialmente oxidados que puede llevarse a cabo a temperaturas relativamente bajas. En las primeras etapas de la oxidación de estas sustancias la cantidad de oxígeno absorbido coincide prácticamente con la cantidad de hidroperóxido formado, Quintana Arteaga (1974), Padrón Pacheco (1979).

Sin embargo, las parafinas y los hidrocarburos nafténicos son más estables a la oxidación y requieren temperaturas más altas para que esta se lleve a cabo. Esta circunstancia determina que otros productos estables de oxidación aparezcan en el hidrocarburo oxidado, junto con el hidroperóxido, desde los primeros momentos de la oxidación. No obstante, los estudios cinéticos de estos procesos han demostrado que sigue siendo el hidroperóxido el producto de oxidación primario, si bien debido a la alta temperatura esta sustancia se descompone desde los primeros momentos de la reacción originando los restantes productos de oxidación Fernández González (1977).

Por otra parte, el aumento de la velocidad de reacción por la luz y las radiaciones ionizantes, así como los efectos fuertemente positivos y negativos de pequeñas can-

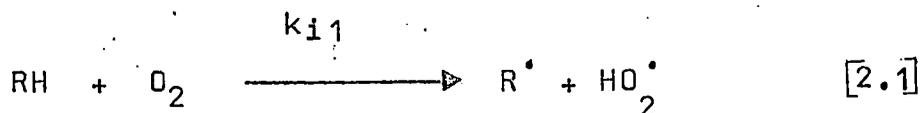
tidades de sustancias (iniciadores e inhibidores respectivamente) ponen claramente de manifiesto la naturaleza de reacciones en cadena de estos procesos, Enmanuel y col. (1967), Enmanuel y Lyaskovskaya (1967).

La posibilidad de llevar a cabo estas reacciones a temperatura baja mediante el empleo de iniciadores permite confirmar, con mayor facilidad, que los hidroperóxidos son los únicos productos de oxidación primarios.

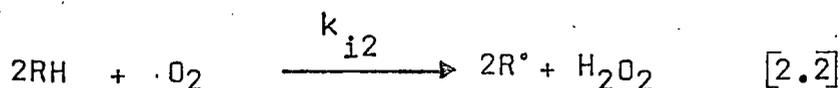
2.1 Mecanismo de las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos con oxígeno molecular.

Puesto que se trata de reacciones en cadena por radicales libres su mecanismo estará formado por etapas de iniciación, propagación y terminación respectivamente.

En ausencia de iniciadores, los radicales libres portadores de la cadena, se formarán por reacción del oxígeno molecular con el enlace C-H más débil del compuesto orgánico que se oxida. Este proceso que constituye la etapa de iniciación de la cadena puede llevarse a cabo por una reacción bimolecular

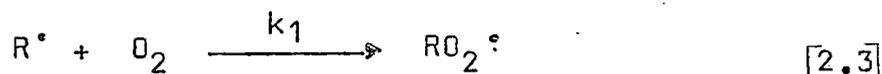


o por una reacción trimolecular.



En general, predomina una de estas dos reacciones, dependiendo de la estructura del compuesto orgánico que se oxida y de las condiciones de oxidación. La reacción bimolecular es la fundamental en la iniciación de la cadena, en la oxidación de parafinas e hidrocarburos alquilaromáticos y la trimolecular predomina en la oxidación de tetralina y olefinas.

La propagación de la cadena implica dos etapas elementales alternantes:



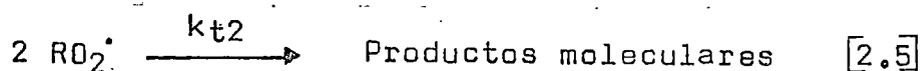
dado que el oxígeno reacciona muy rápidamente con los radicales hidrocarbonados, únicamente su ausencia, es decir, el control de la velocidad global de reacción por la transferencia de oxígeno puede determinar la existencia de una concentración apreciable de radicales R^\bullet en el seno de la mezcla reaccionante.

Si la presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa, el área interfacial y la turbulencia de la fase líquida son tales que la velocidad de transferencia de oxígeno no controla, la etapa [2.3] puede considerarse instantánea siendo la etapa [2.4] la controlante de la velocidad de propagación de la cadena.

La energía del enlace O-H en la molécula de hidropéroxido es del orden de 88 Kcal/mol, por lo que el calor de reacción de la etapa [2.4] será aproximadamente ese valor menos la energía del enlace C-H correspondiente. Dado que para un gran número de compuestos orgánicos esta última energía de enlace es menor de 88 Kcal/mol, la etapa [2.4] será exotérmica, en muchos casos.

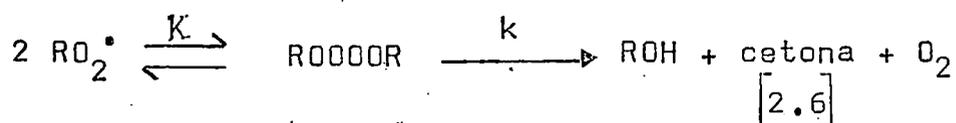
El radical peróxido, RO_2^\cdot , puede atacar no solo a las moléculas próximas o con las que se pone en contacto, sino también a los enlaces C-H de la propia molécula en que está situado, conduciendo entonces a la formación de dihidropéroxidos, si bien los enlaces C-H en posición α con respecto al radical son estéricamente inaccesibles para él.

En ausencia de inhibidores y en reactores de pequeña relación superficie/volumen la etapa de terminación suele consistir en el encuentro de dos radicales con formación de productos moleculares. Como se ha indicado anteriormente si la concentración de oxígeno en la fase líquida no es demasiado pequeña (mayor de 10^{-4} mol/l) la mayor parte de los radicales presentes serán radicales peróxido y la etapa de terminación será

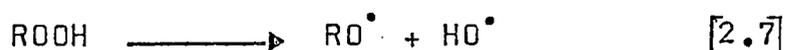


La naturaleza de los productos moleculares formados depende de la estructura de los radicales peróxido, en pri-

mer lugar se forma un tetróxido inestable que se descompone rápidamente. Para radicales peróxido secundarios los productos finales formados son alcohol, cetona y oxígeno molecular



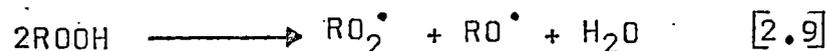
Sin embargo, el hidropéroxido formado no es solo un producto intermedio de la oxidación sino que en cuanto su concentración se hace apreciable se convierte en el verdadero iniciador de la cadena, originando radicales libres por una reacción unimolecular en la que se rompe el enlace peroxídico que es el más débil



reacción que requiere unos 35 Kcal/mol, o por reacciones bimoleculares



o

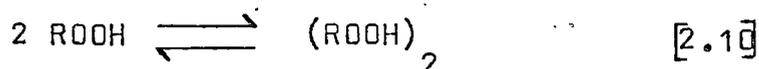


esta última etapa es también endotérmica y requiere unas 5 Kcal/mol.

Como ya se ha indicado, en cuanto la concentración de hidropéroxido en el seno de la fase líquida es aprecia-

ble las etapas [2.7] a [2.9] se convierten en la iniciación de la cadena sustituyendo a las etapas [2.13] y [2.2], en esto consiste precisamente la ramificación degenerada de estas reacciones en cadena, que determina un efecto autocatalítico en la velocidad de aparición de hidropéroxido y de absorción de oxígeno.

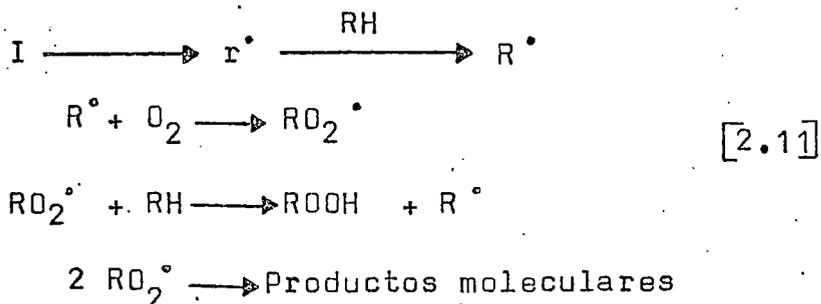
Las etapas en las que interviene el hidropéroxido como reactivo son complicadas desde el punto de vista cinético por el hecho de que en la fase líquida existe el equilibrio de dimerización,



por formación de puentes de hidrogeno entre dos moléculas de hidropéroxido, Bateman y Hughes (1952), Antovskii y col (1966)

2.2 Cinética de la oxidación iniciada

En presencia de un iniciador el mecanismo de la oxidación en fase líquida de compuestos orgánicos con oxígeno molecular es



siempre que sigan cumpliéndose las circunstancias indicadas

anteriormente: concentración de oxígeno en la fase líquida superior a 10^{-4} mol/l, terminación de segundo orden y que la velocidad de producción de radicales por la reacción [2.11] sea considerablemente superior a la de las etapas [2.7] a [2.9] a partir del hidroperóxido.

Si se denomina r_i a las velocidades de la etapa de iniciación, [2.11], el cambio en la concentración de radicales con el tiempo vendrá descrito por la ecuación diferencial

$$\frac{d [RO_2^\bullet]}{dt} = r_i - K_{t_2} [RO_2^\bullet]^2 \quad [2.12]$$

que por integración conduce a

$$[RO_2^\bullet] = \sqrt{\frac{r_i}{K_{t_2}}} \frac{e^{2\sqrt{r_i K_{t_2}} \cdot t} - 1}{e^{2\sqrt{r_i K_{t_2}} \cdot t} + 1} \quad [2.13]$$

el quebrado que aparece en el segundo miembro de [2.13] tiende rápidamente hacia 1 al aumentar el tiempo de manera que la concentración de radicales peróxido alcanza el valor,

$$[RO_2^\bullet] = \sqrt{\frac{r_i}{K_{t_2}}} \quad [2.14]$$

que constituye la llamada hipótesis de estado estacionario

para la concentración de radicales. En general, el tiempo necesario para que se alcance la concentración de radicales dada por la ecuación [2.14] es extremadamente pequeño y más aún en el caso de que la etapa de terminación sea de primer orden, por lo que se suele utilizar la hipótesis de estado estacionario para las ecuaciones cinéticas de la velocidad de oxidación.

Utilizando la ecuación [2.14] la velocidad de formación de hidroperóxido vendrá dada por

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2 [\text{RO}_2^\bullet] [\text{RH}] = k_2 \sqrt{\frac{k_i}{k_{t2}}} [\text{BH}] \quad [2.15]$$

que en las primeras etapas de la oxidación, mientras la velocidad de descomposición del hidroperóxido sea despreciable coincidirá prácticamente con la velocidad de desaparición del compuesto orgánico que se oxida

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \approx - \frac{d[\text{RH}]}{dt} \quad [2.16]$$

Es evidente, que si se quiere estudiar el mecanismo de la oxidación de un compuesto orgánico por oxígeno molecular sin que se produzca la ramificación degenerada de la reacción en cadena, debe elegirse un iniciador que produzca radicales libres a velocidad apreciable a una temperatura suficientemente baja para que no tenga lugar prácticamente la

homólisis térmica del hidroperóxido correspondiente.

Por otra parte, la velocidad de generación de radicales libres por el iniciador debe ser perfectamente conocida. Los iniciadores más utilizados generan radicales libres por una escisión homolítica unimolecular de primer orden

$$r_i = 2 K_i [I] \quad [2.17]$$

Sin embargo, se presenta generalmente un problema adicional, que consiste en que los radicales libres formados - pueden experimentar entre si reacciones de terminación que conduzcan a compuestos estables no susceptibles de homólisis térmica a la temperatura empleada, antes de que tengan tiempo de separarse lo suficiente. Esta circunstancia determina una disminución en la eficacia para la producción de radicales conocida generalmente con el nombre de efecto de jaula (cage effect) y que depende fundamentalmente de la velocidad de difusión de los radicales formados, por lo que la ecuación [2.17] se escribe generalmente en la forma Pryor (1966)

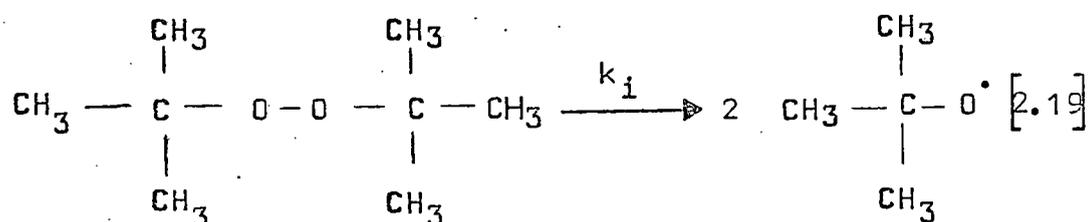
$$r_i = 2 e K_i [I] \quad [2.18]$$

siendo e un factor de efectividad de valor inferior a la unidad, que tiene en cuenta este efecto.

Los iniciadores más idoneos poseen en su molécula un enlace labil estericamente muy protegido, de manera que su

velocidad de descomposición es prácticamente independiente de las sustancias presentes en el medio en el que la descomposición tiene lugar. Además si la homólisis se produce sin separación de ninguna molécula ni reordenación de los radicales formados, el factor de efectividad es la unidad ya que la recombinación de los dos radicales volvería a regenerar el iniciador.

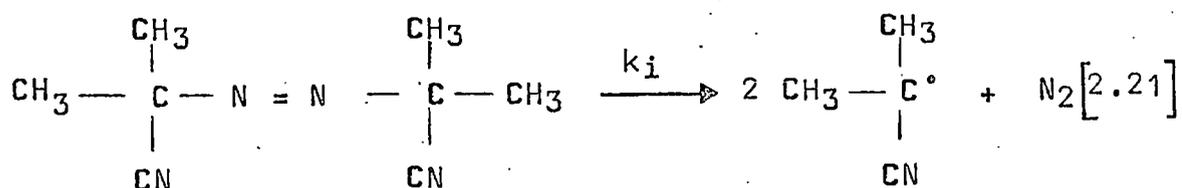
Por ejemplo, el di-*t*-butil peróxido



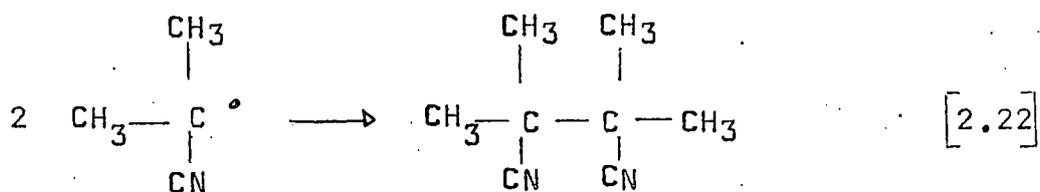
tiene una constante de velocidad de descomposición de

$$k_i = 10^{16} \exp\left(-\frac{37000}{RT}\right) \text{ seg}^{-1} \quad [2.20]$$

y un factor de efectividad prácticamente igual a 1. Sin embargo, el α, α' -azo-isobutironitrilo se descompone liberando una molécula de nitrógeno



si los radicales formados se recombinan, se origina un compuesto estable:



su constante de velocidad de descomposición es

$$K_i = 2,27 \cdot 10^{15} \exp \left(- \frac{31000}{RT} \right) \text{ seg}^{-1} \quad [2.23]$$

y tiene un factor de efectividad de aproximadamente 0,60, Moreno Jimenez (1976).

La cinética de la descomposición del iniciador viene dada por

$$- \frac{d[I]}{dt} = K_i [I] \quad [2.24]$$

que por integración conduce a

$$[I] = [I]_0 e^{-K_i t} \quad [2.25]$$

y sustituida en [2.18]

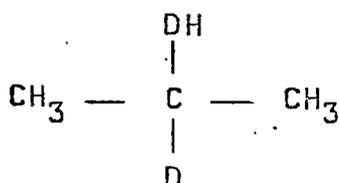
$$r_i = 2e [K_i] [I]_0 e^{-K_i t} \quad [2.26]$$

Para cada iniciador su constante de velocidad de descomposición determina el intervalo de temperaturas en que puede ser empleado, normalmente para que los experimentos no sean demasiado cortos ni demasiados largos en tiempo, se considera que un iniciador debe emplearse en el intervalo de temperaturas en que su vida media varia de 10 a 1 hr. Asi,

por ejemplo: el di-butilperoxido es util de 117 a 137°C; el α, α' -azoisobutironitrilo de 65 a 82°C; el di-t-butilperoxioxalato de 26 a 42°C, etc.

2.3 Oxidación de alcoholes secundarios

Los alcoholes son también oxidados por un mecanismo en cadena, la composición de los productos moleculares que se obtienen en esta oxidación indica, en el caso de alcoholes secundarios, que la oxidación prosigue con ruptura del enlace C-H del mismo átomo de carbono en que se encuentra el grupo hidroxí. Este hecho ha sido confirmado experimentalmente utilizando átomos marcados, así por ejemplo, en el caso del isopropanol deuterado



se ha comprobado la ruptura del enlace carbono-deuterio, Kharash y col. (1951).

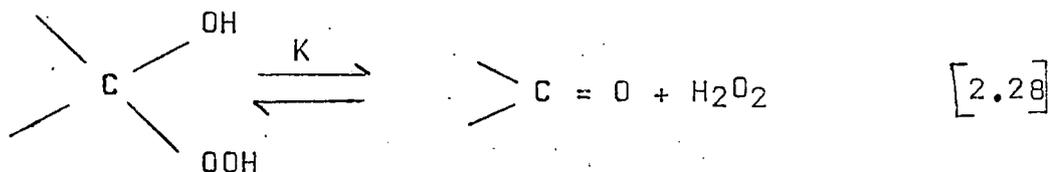
La velocidad de oxidación de un alcohol, RH, en presencia de un iniciador, I, se ha encontrado que viene dada por la expresión

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = \text{cte.} [\text{RH}] [\text{O}_2]^0 [\text{I}]^{1/2} \quad [2.27]$$

que corresponde al mecanismo desarrollado en el apartado an-

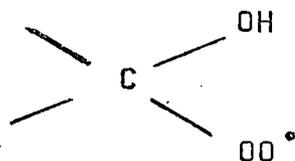
terior.

Sin embargo, en este caso la oxidación se complica considerablemente por la existencia en el seno de la mezcla reaccionante del siguiente equilibrio:



encontrándose que la relación entre el hidroxihidroperóxido y la cetona depende de las condiciones de oxidación, siendo mayor cuanto menor es la temperatura y más alta la concentración de alcohol, Jallageas y col. (1969).

Debido a la existencia de este equilibrio la propagación de la cadena será realizada por los radicales hidroxiperóxido,



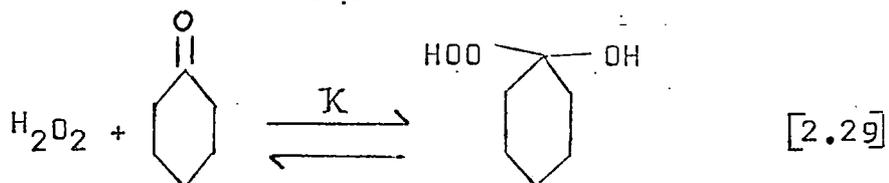
o por los radicales hidroperóxido



Según que la etapa de iniciación esté formada fundamentalmente por la ruptura del hidroxihidroperóxido o del peroxi-

do de hidrógeno. Experimentalmente puede comprobarse cual de los dos radicales anteriores intervienen mayoritariamente en la propagación de la cadena, por adicción de peróxido de hidrogeno a la mezcla reaccionante, que actua desplazando el equilibrio [2.28] ; Denisov y col. (1.977).

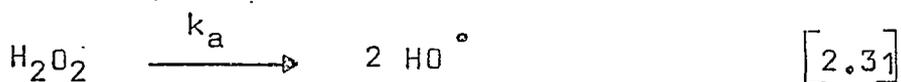
La constante de equilibrio de la reacción [2.28] calculada a partir de datos cinéticos en medio ciclohexanol y en el intervalo 110 a 130°C



viene dada por

$$K = 2.2 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{6700}{RT}\right) \text{ l/mol} \quad [2.30]$$

El peróxido de hidrógeno forma radicales libres por una reacción de primer orden con respecto al H_2O_2 y en una constante de velocidad

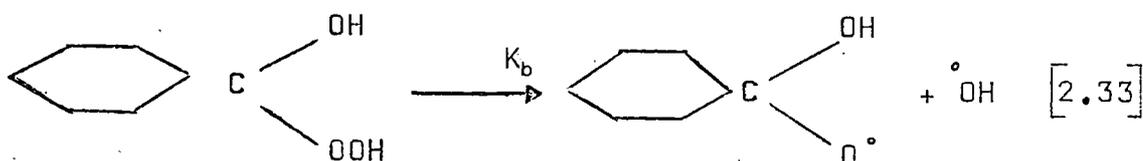


$$k_a = 8,9 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-23.500}{RT}\right) \text{ seg}^{-1} \quad [2.32]$$

Si bien esta reacción es influenciada de manera compleja por el ciclohexanol y ciclohexanona presentes en el medio, y además catalizada por los ácidos que aparecen a etapas avanza-

das de la oxidación.

Por otra parte el hidroxihidroperóxido puede iniciar también la ramificación degenerada de la cadena mediante la ruptura homolítica



donde

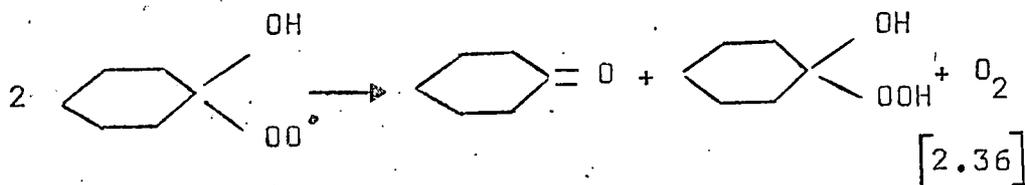
$$k_b = 2.2 \cdot 10^4 \exp \left(-\frac{16200}{RT} \right) \text{ seg}^{-1} \quad [2.34]$$

Por consiguiente, en la oxidación no iniciada del ciclohexanol la oxidación se inicia por una reacción trimolecular - ecuación [2.2], cuya constante cinética vale

$$K_{i_2} = 8,3 \exp \left(-\frac{16,000}{RT} \right) \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{seg}. \quad [2.35]$$

Cuando la concentración de oxígeno activo, es decir, hidroxihidroperóxido mas peróxido de hidrogeno, es apreciable se inicia la ramificación degenerada siendo las etapas - [2.31] ó [2.22] las que inician la cadena, dependiendo de la temperatura y de la concentración de ciclohexanona en el medio.

La etapa de terminación tendrá lugar por



o por

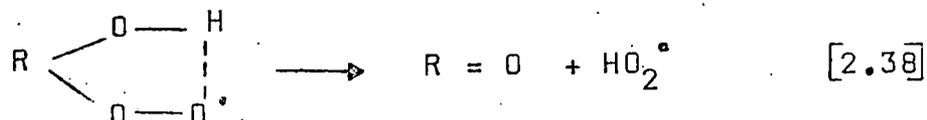


dependiendo de cual de los dos tipos de radicales predomine.

En la oxidación iniciada de ciclohexanol, se cumple generalmente la ecuación [2.27] siempre que la velocidad de generación de radicales por el iniciador sea considerablemente superior a la de las etapas [2.31] y [2.33], Balaceanu y col. (1963 y 1964).

También ha sido muy estudiada la oxidación del isopropanol, Robertson y Waters (1948) y Denisov y col. (1947) con resultados semejantes, es decir, en la oxidación no iniciada y una vez que ha transcurrido el periodo de inducción compiten las etapas [2.31] y [2.33] para la generación de radicales; y en la oxidación iniciada se cumple aproximadamente la ecuación [2.27]. Sin embargo Gal y col (1974) que estudian la oxidación iniciada del fenil-metil-carbinol interpretan sus resultados sobre la base de que son los radicales hidroperóxidos HO_2^\cdot , los portadores de la cadena. Estos autores consideran que además del equilibrio [2.28] se produce una ruptura intramolecular de los radicales hidroxiperóxidos pasando a través de un compuesto intermedio por

formación de puentes de hidrogeno.



Cuando la concentración de ciclohexanona en la mezcla reaccionante se hace importante, este compuesto empieza a intervenir en la propagación de la cadena originando como producto primario de oxidación el α -cetohiperóxido



que posteriormente puede conducir a dicetonas ciclicas o al monoaldehido del ácido adípico, Pritzkow (1954 y 1955) - Mayo y col. (1976).

El α -cetohiperóxido se descompone a gran velocidad originando radicales libres



$$k_c = 6.7 \cdot 10^7 \exp \left(- \frac{20.400}{RT} \right) \text{ seg}^{-1} \quad [2.40]$$

si bien el valor de k_c parece depender de manera importante de la concentración de ciclohexanona, lo que indica que la ecuación [2.39] no es tan simple como se indica, Denisov

y col. (1977).

2.4 Interés industrial de la oxidación de ciclohexano en fase líquida

Los procesos comerciales que se han desarrollado por oxidación del ciclohexano, con vistas a la obtención de: ciclohexanol, ciclohexanona, caprolactama y ácido adipico - son muy numerosas Samby y Kiff (1976).

Por ejemplo, el proceso desarrollado por la Scientific Design CO (1973) consiste en la oxidación en fase líquida de ciclohexano con aire en presencia de ácido metabórico para obtener ciclohexanol y ciclohexanona, y en 1.975 existían ocho plantas montadas con una capacidad anual total de un millón de toneladas. El proceso Du Pont (1970) también - para obtener ciclohexanol y ciclohexanona emplea como catalizador naftenato de cobalto (III). La mayor parte de la mezcla ciclohexanol- ciclohexanona producida mediante estos procesos se emplea en las mismas plantas como materia prima para la obtención de caprolactama.

Por otra parte, todo el ácido adipico fabricado hoy - día, materia prima básica para la obtención de nylon 6/6, se obtiene por oxidación del ciclohexano mediante los siguientes procesos comerciales: Proceso Du Pont, consistente en la oxidación con aire del hidrocarburo a ciclohexanol-

ciclohexanona y posterior oxidación con nitrilo de esta mezcla, y el proceso I.G. Farben de oxidación con aire en las dos etapas. Actualmente se ha abandonado casi por completo el proceso de fabricación de ácido adipico a partir de fenol por hidrogenación previa del mismo a ciclohexanol, dado su mayor coste.

Debe tenerse presente que el ácido adípico es a su vez la materia prima más idónea para la obtención de hexametilendiamina por formación de adiponitrilo y posterior hidrogenación catalítica del mismo, y que es este último producto el que copolimerizado con el propio ácido adípico conduce al nylon 6/6.

2.5 Objeto de la presente investigación

Teniendo en cuenta el gran interés industrial de la oxidación de hidrocarburos en fase líquida, en general, y de la oxidación de ciclohexano en particular, es evidente que cualquier avance en el conocimiento del mecanismo por el que estas reacciones tiene lugar se traducirá no solo en una aportación científica de carácter teórico sino que también puede repercutir en un diseño más racional y económico de los aparatos en los que se llevan a cabo estos procesos a escala industrial.

Sin embargo, la extraordinaria complejidad de estas reacciones en cadena en las que participan gran número de

etapas, obliga para su análisis a simplificar al máximo los sistemas estudiados. Es decir, el mecanismo global por el que el ciclohexanol se oxida hasta a ácido adípico, requerirá para su estudio el análisis independiente de la cinética de oxidación de cada uno de los productos intermedios. Aún así el sistema sigue siendo demasiado complejo y el estudio de las distintas etapas competitivas requerirá el empleo de iniciadores e inhibidores que pueden simplificar el proceso por eliminación de alguna de estas etapas.

En la presente investigación se ha tratado de estudiar la cinética de la oxidación iniciada del ciclohexanol, con vistas a determinar de influencia sobre la velocidad de oxidación de las concentraciones de ciclohexanol y de iniciador, y de la temperatura.

Para evitar la ramificación degenerada de la reacción en cadena se ha escogido un iniciador que permite trabajar a temperatura suficientemente baja: el *l-l'* azobisisobutironitrilo. La variación de la concentración de ciclohexanol se consiguió utilizando clorobenceno como disolvente.

Para llevar a cabo la investigación se elaboró un plan de trabajo formado por las siguientes etapas:

- a) puesta a punto de la instalación experimental
- b) puesta a punto de los métodos de análisis

- c) realización de un plan de experimentos que implicaba la variación de la concentración de ciclohexanol desde 0,15 a 3,0 mol/l y la variación de la concentración de iniciador 0,05 a 0,30 mol/l a dos niveles de temperatura.
- d) Estudio experimental de la influencia de la temperatura en el intervalo de 65 a 85°C.

3. TECNICA EXPERIMENTAL

3.1 Productos utilizados

Las características garantizadas de los productos utilizados en la presente investigación se detallan a continuación:

- 1) Propanol-2 (MERCK) pro-analisis pureza 99,6% minimo
- 2) Ioduro sódico (M & B)
- 3) Acido Acético glacial (MERCK), pro-analisis pureza 99,8% minimo.
- 4) Tiosulfito sódico 0,1N (MERCK), titrisol (ampollas)
- 5) Hidróxido sódico 0,1N (MERCK) titrisol (ampollas)
- 6) Ciclohexanol (M&B) pureza 95% minimo
- 7) Fenolftaleína (M&B).
- 8) Clorobenceno (MERCK) para síntesis: pureza 99%
- 9) α - α ' azobisisobutisonitrilo (MERCK), para síntesis, pureza 95%
- 10) Oxígeno (OXICAN) envasado en balas de acero de 150 atm de presión, riqueza superior al 99%
- 11) Nitrógeno (OXICAN), envasado en balas de acero de 150 atm de presión, riqueza superior al 99%
- 12) Ciclohexanona (Merck) pro-analisis pureza 99%

3.2 Instalación y reactor

Todas las series de experimentos fueron realizados en un reactor de aproximadamente 250 ml de capacidad, dotado de camisa de calefacción y agitación mecánica, construido totalmente de vidrio por la casa AFORA y representado en la figura 3.1.

La tapa del reactor que se adaptaba a éste mediante una superficie esmerilada, estaba provisto de cinco bocas que se utilizaron como se indica a continuación:

- 1) Para colocar un termómetro que permita conocer en cada momento la temperatura de la mezcla reaccionante.
- 2) Para colocar un burbujeador por el que se hacia pasar continuamente el oxígeno a través de la mezcla. Este provenia de una bala de acero y su caudal era controlado con una válvula de aguja y medido en un rotámetro previamente calibrado según datos de la tabla 3.1 y figura 3.2.
- 3) Por ella se adaptó al reactor un condensador de reflujo, enfriado por agua, que permitia condensar y devolver al reactor cualquier producto volatil arrastrado por el oxígeno.
- 4) Permitted el paso de una varilla agitadora de espital a través de un cierre de mercurio. Esta varilla era movida por un pequeño motor eléctrico y

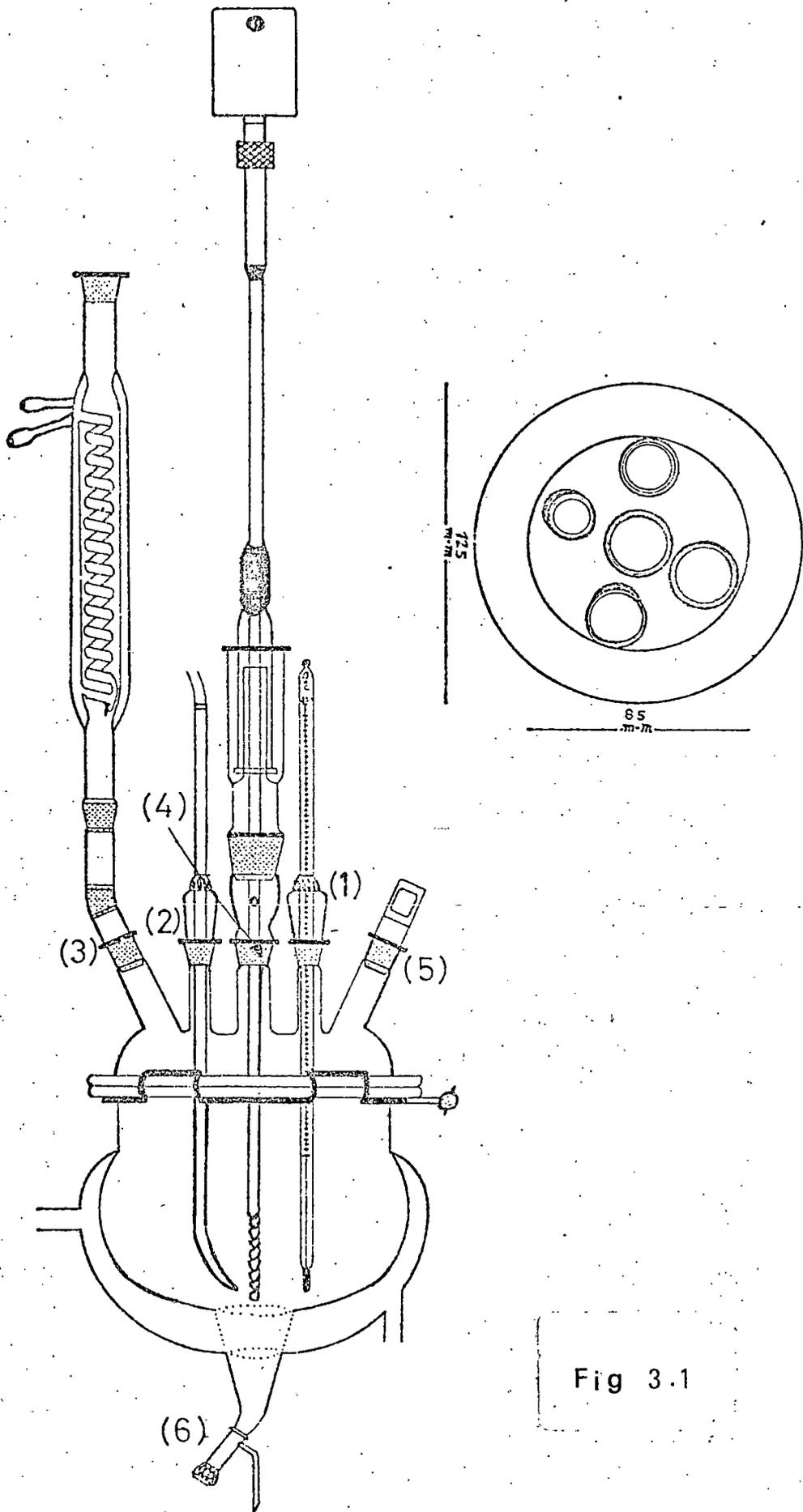


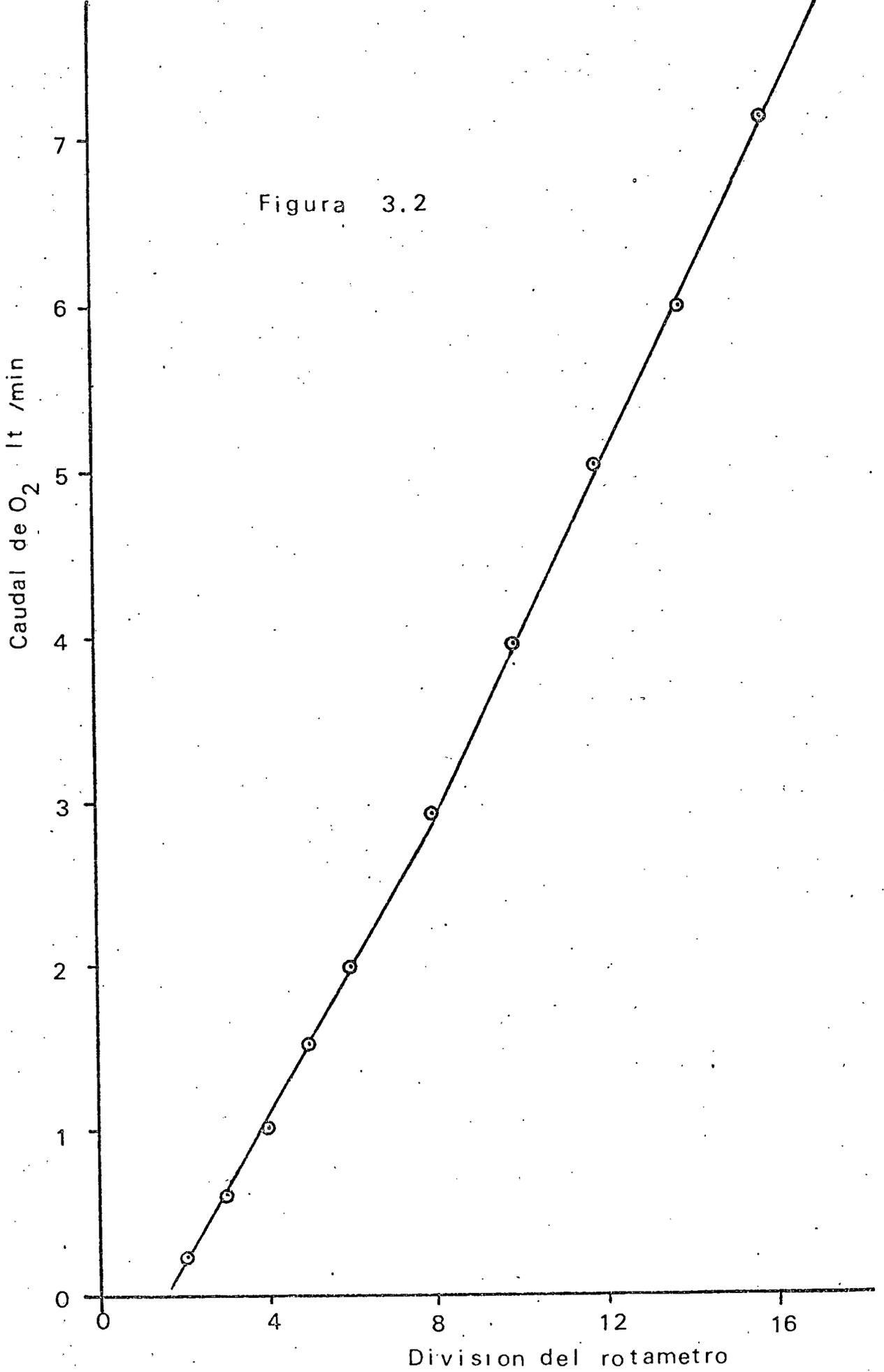
Fig 3.1

Tabla 3.1

<u>Escala del rotámetro</u>	<u>Tiempo medio(min)</u>	<u>Caudal(l/min)</u>
2	8,4667	0,23620
3	3,2800	0,60970
4	1,9483	1,02650
5	1,3058	1,53160
6	1,0083	1,98950
8	0,6800	2,94120
10	0,5050	3,96040
12	0,3980	5,02510
14	0,3330	6,00600
16	0,2800	7,14290

Las medidas fueron realizadas en condiciones ambientales, $P = 715,5$ mmHg y $T = 21^{\circ}\text{C}$.

Figura 3.2



tenia por objeto asegurar mezcla perfecta dentro del reactor, a la que además contribuía el burbujeo del oxígeno.

Ensayos previos con mezclas agua-tetracloruro de carbono demostraron que no existían zonas estancadas dentro del reactor.

- 5) Se utilizó para cargar el reactor con la mezcla previamente preparada.

Además, el reactor poseía en su parte inferior una válvula de aguja, de teflón 6 que permitía la extracción periódica de las muestras.

La temperatura de la mezcla de reacción era mantenida haciendo circular a través de la camisa del reactor el aceite bombeado por un termostato, marca Haake, que estaba provisto de un termómetro de contacto de mercurio para controlar la temperatura del aceite de calefacción.

3.3. Procedimiento de trabajo

El procedimiento de trabajo fue el siguiente:

Inicialmente se termostataba el aceite de calefacción a una temperatura aproximada a la de reacción, a continuación la mezcla de reacción previamente preparada se introducía en el reactor a la temperatura ambiente haciendo burbujear nitrógeno al mismo tiempo en la mezcla reaccionan-

te, luego se hacia pasar al aceite de calefacción hasta tener la mezcla a la temperatura de reacción constante deseada, correspondiendo este tiempo al periodo de precalentamiento.

Una vez alcanzada dicha temperatura de reacción se cortaba el caudal de nitrogeno y se hacia burbujear oxigeno, poniendo simultaneamente en marcha un cronómetro, se tomaba la primera muestra, comenzando asi la oxidación.

El caudal de gas utilizado, tanto en el periodo de precalentamiento (N_2) como en el desarrollo de la reacción (O_2) fué de 1,5 l/min. medido en condiciones ambiente (720 mmHg y $25^{\circ}C$).

Las muestras sucesivas se recogian a intervalos regulares de tiempo y se enfriaban con hielo para evitar que la reacción prosiguiese, guardandose en un refrigerador.

A continuación, de la muestra extraida, se tomaban dos alicuotas (cada una de 1 ml), determinandose en una de ellas la concentración de hidroperóxido por el método iodométrico de Wagner-Smith-Peters (1947) y en la otra se analizaban los ácidos producto final de la oxidación, como se describe más adelante, guardandose el resto de la muestra para posteriores analisis y comprobaciones, como eran la determinación cualitativa y cuantitativa de productos resultantes en la reacción de oxidación, a medida que transcurre el tiempo.

3.4 Métodos de análisis

3.4.1 Análisis del hidroperóxido

Aún cuando en la bibliografía se citan varios métodos volumétricos para efectuar el análisis del hidroperóxido e incluso cromatográficos Cervený y col. (1972), se utilizó el método iodométrico de Waguer-Smith-Peters (1947) que era el que conducía a resultados más reproducidos.

El aparato utilizado para la valoración del hidroperóxido figura 3.3 consistía en una matríz de fondo redondo con capacidad de 250 ml, agitación magnética, provisto de tres bocas esmeriladas que admitían un refrigerante de reflujo, un burbujeador y una bureta.

El método de valoración consiste en introducir en el matraz 40 ml de propanol-2 seco, 2 ml de ácido acético glacial y la muestra a analizar (1 ml), con un pedazo de porcelana para lograr ebullición homogénea.

Se calienta a reflujo durante 5 minutos, y a continuación se enfria hasta que cese la ebullición, se añade 10 ml de INA en isopropanol (62,5 grs. de INA en 250 ml de propanol-2), a continuación se calienta a reflujo durante 5 minutos, se enfria y se diluye con 5 ml de agua destilada; el yodo liberado se valora lentamente (dando a la solución un calentamiento suave, mientras se realiza la valoración, con solución de tiosulfato sódico 0,1N, hasta la desapari-

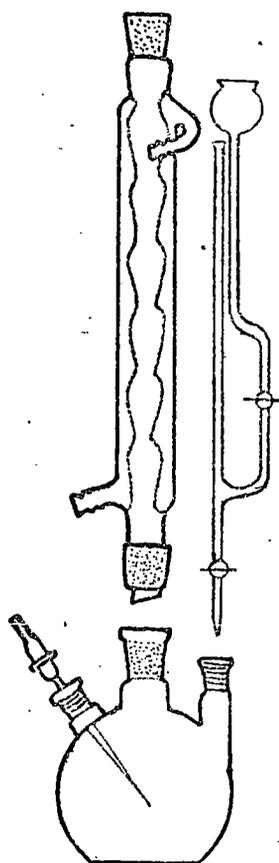


Figura 3.3

ción del color amarillo.

Durante el análisis se burbujea CO_2 a través de la mezcla con objeto de desplazar el oxígeno que pueda alterar los resultados del mismo.

Al ser los equivalentes de tiosulfato iguales a los de yodo liberados, podemos conocer la concentración de hidroperóxido, ya que los equivalentes de éste son a la vez igual a los de yodo liberados.

3.4.2 Análisis de ácidos carboxílicos

La muestra a analizar se diluía en 5 ml de alcohol, se añaden 2 gotas de fenoltaleína y se valora con NaOH 0.1N hasta el cambio de indicador a rojo. Experimentos previos permitieron comprobar que el hidroperóxido, también presente, no consume NaOH 0,1N.

3.4.3 Análisis del ciclohexanol y ciclohexanona

El análisis de estos dos productos, se llevó a cabo por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo Perkin-Elmer F-II con detector de llama (FID). Después de varios ensayos se seleccionó como más idónea una columna que tenía la siguiente fase estacionaria: 8% carbowax 20M + 2% KOH on Chromosorb W80-100 mesh. Las condiciones de trabajo del cromatógrafo fueron:

Temperatura de inyección: 175°C

Temperatura del horno: 150°C

Presión de argón: 28 psi

Se utilizó etilbenceno como patrón interno y en estas condiciones los picos cromatográficos correspondientes al patrón interno y a los dos productos indicados se separaban perfectamente, siendo los análisis reproducibles, como se observa en la figura 3.4.

Dada la esbeltez de los picos se decidió hacer un calibrado (por alturas, los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 3.2 y se han representado en las figuras 3.5 y 3.6, en los que se indica la relación de moles frente a la relación de alturas de los picos cromatográficos para el ciclohexanol y ciclohexanona frente al patrón interno respectivamente.

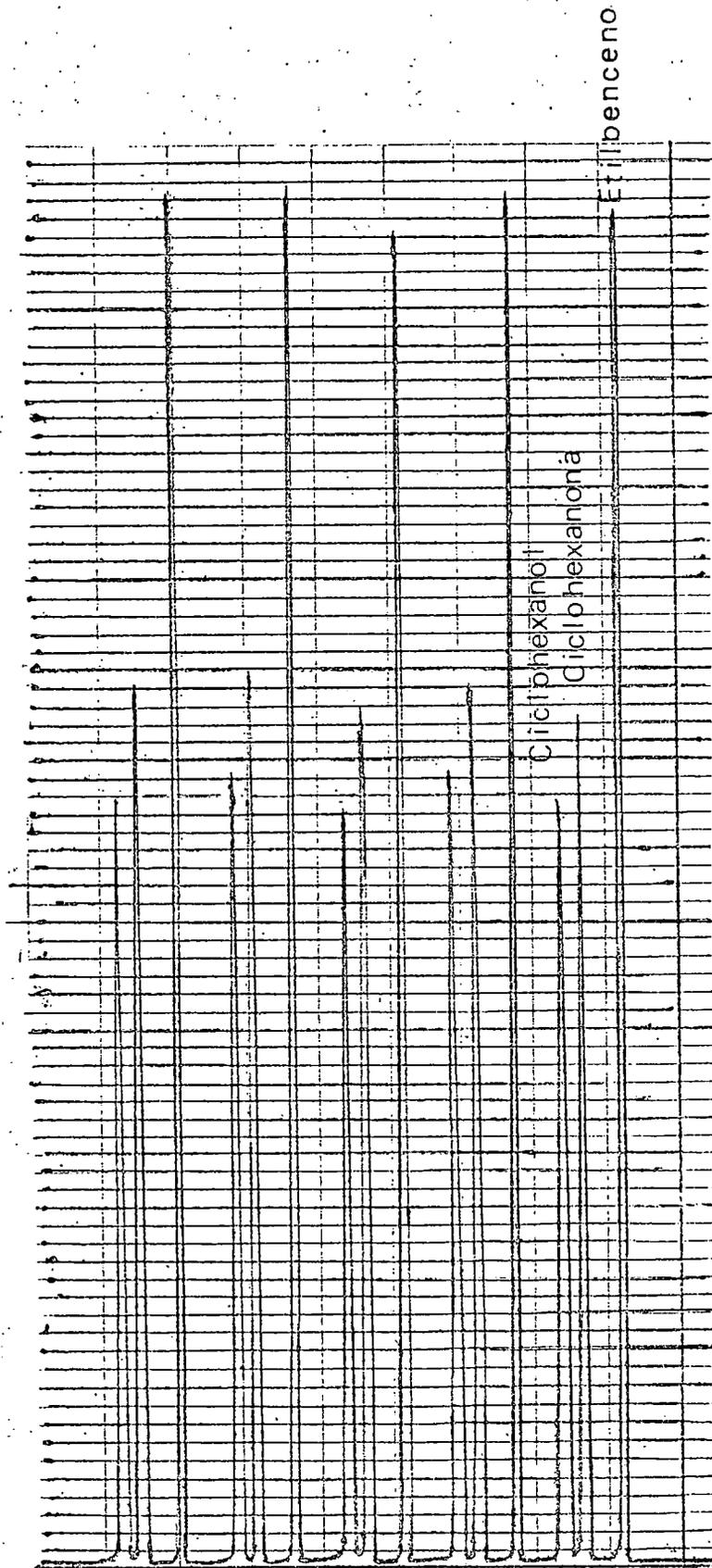


Figura 3.4

TABLA 3.2

Calibrado del cromatógrafo

Ciclohexanol		Ciclohexanona	
<u>h_{OL}</u>	<u>m_{OL}</u>	<u>h_{ONA}</u>	<u>m_{ONA}</u>
<u>h_{EB}</u>	<u>m_{EB}</u>	<u>h_{EB}</u>	<u>m_{EB}</u>
0,000	0,000	0,000	0,000
0,076	0,244	0,014	0,027
0,191	0,563	0,032	0,076
0,342	1,009	0,039	0,123
0,531	1,526	0,046	0,150
0,734	2,076	0,083	0,249
0,819	2,355	0,105	0,291
0,942	2,761	0,124	0,377
0,975	2,776	0,156	0,486
1,129	3,478	0,202	0,596
1,396	4,043	0,211	0,643
1,494	4,459	0,275	0,784
1,527	4,605	0,285	0,856
1,921	5,657		

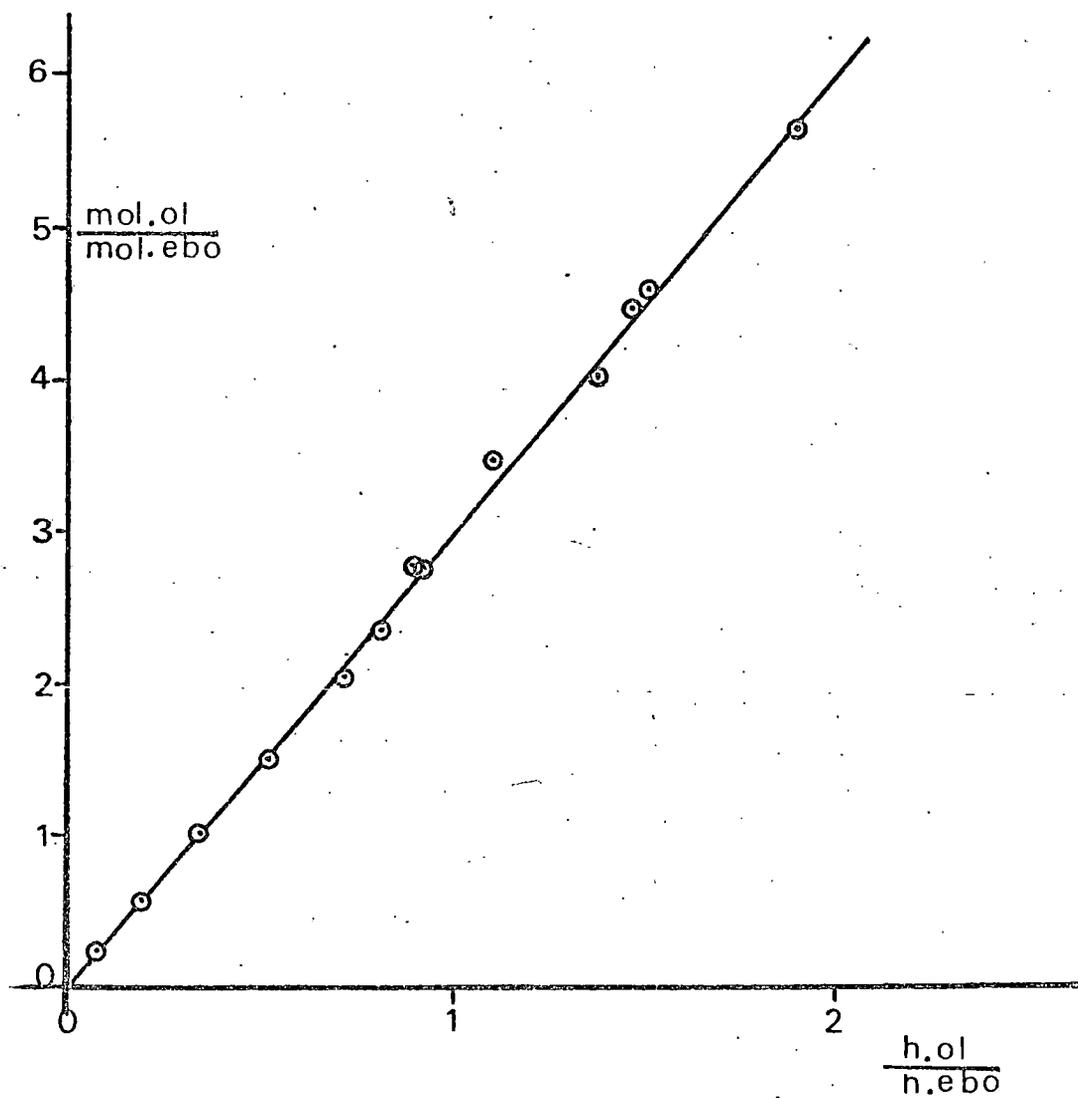


Figura 3.5

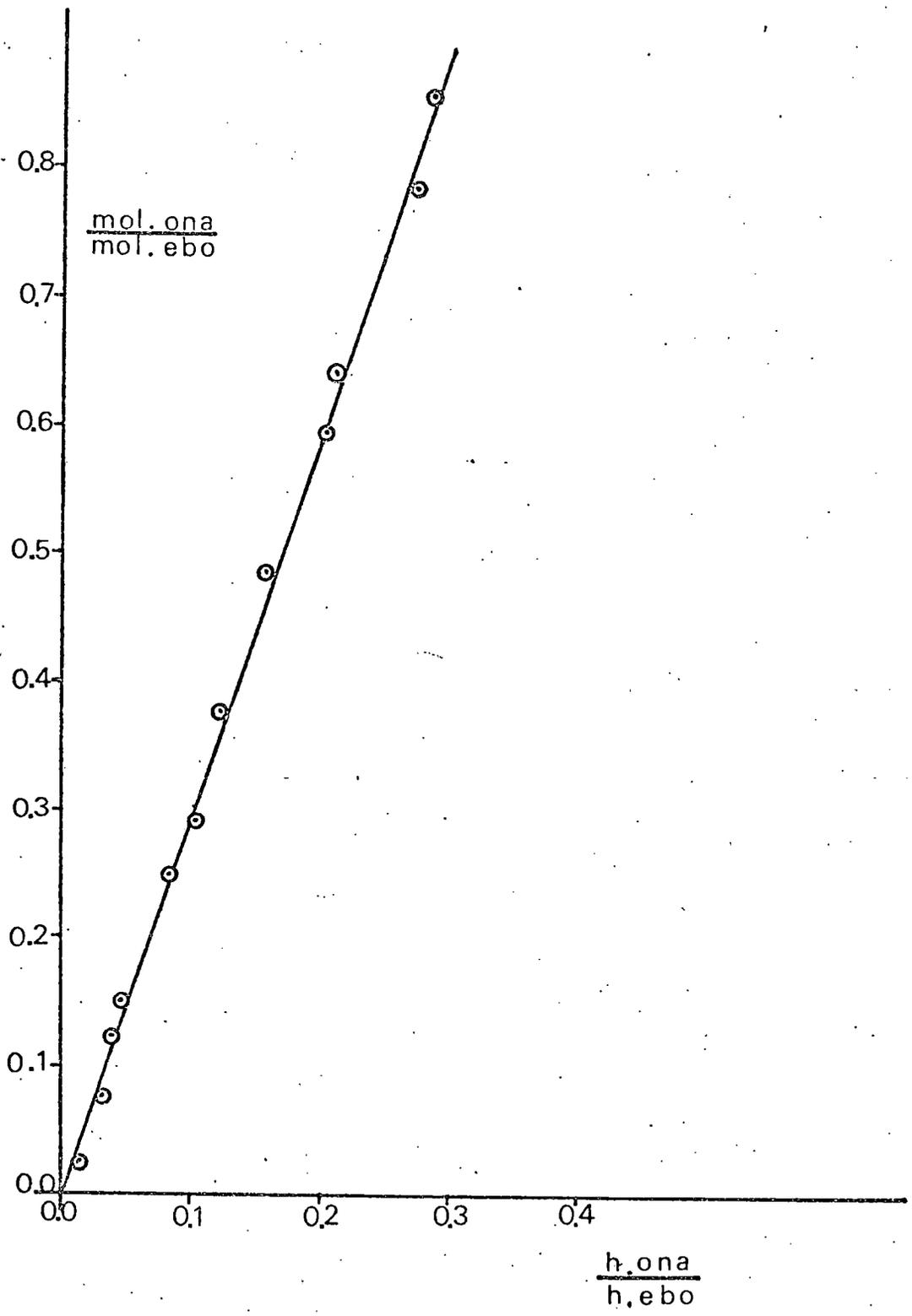


Figura 3.6

4. RESULTADOS

4.1 Oxidación térmica

En el intervalo de temperaturas en que se ha trabajado en esta investigación, de 65 a 85°C, no se detectó hidropéroxidos ni productos estables de oxidación en los experimentos de oxidación térmica durante las cinco horas que fué la duración media de los experimentos realizados.

4.2 Oxidación iniciada

Se ha utilizado como iniciador el α -azobisisobutiritrilo (A DBN) y como disolvente clorobenceno.

Para estudiar la influencia de las concentraciones de ciclohexanol y de iniciador sobre la cinética de la oxidación se realizaron dos series de experimentos a 80°C: en la primera se mantuvo constante la concentración inicial de A DBN (0,20 mol/l) y se varió la concentración de ciclohexanol de 0,5 a 3,0 mol/l y en la segunda se mantuvo constante la concentración de ciclohexanol (1,0 mol/l) y se varió la concentración de ini-

ciador de 0,05 a 0,30 mol/l.

En todos estos experimentos se midieron las concentraciones de ciclohexanol, hidroperoxidos, ciclohexanona y acidos carboxilicos a distintos tiempos durante el desarrollo de las mismas. Los resultados obtenidos en la primera serie se encuentran en las Tablas 4.1 a 4.4 y se han representado en las figuras 4.1 a 4.4. Analogamente los resultados obtenidos en los experimentos en que se varió la concentración de iniciador se encuentran en las Tablas 4.5 a 4.8 y se han representado en las figuras 4.5 a 4.8.

TABLA 4.1

Temperatura: 80°C

[Ciclohexanol]_o = 0,5 mol/l

[ADBN]_o = 0,2 mol/l

<u>Tiempo</u> <u>minutos</u>	<u>[ciclohexanol]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ROOH]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ciclohexanona]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ácidos]</u> <u>mol/l</u>
0	0,453	0,045	0,000	0,005
20	0,394	0,065	0,034	0,015
40	0,351	0,081	0,056	0,023
60	0,339	0,101	0,048	0,025
80	0,292	0,117	0,076	0,029
100	0,267	0,132	0,086	0,029
120	0,251	0,146	0,086	0,034
140	0,231	0,159	0,092	0,036
160	0,214	0,169	0,099	0,036
180	0,208	0,173	0,100	0,038
210	0,192	0,189	0,092	0,046
240	0,186	0,187	0,103	0,047
270	0,180	0,193	0,104	0,046
300	0,174	0,200	0,103	0,046
330	0,167	0,208	0,101	0,048
360	0,154	0,216	0,105	0,050
390	0,147	0,225	0,101	0,054
420	0,142	0,234	0,097	0,054
480	0,127	0,253	0,090	0,060
540	0,110	0,273	0,083	0,067

TABLA 4.2

Temperatura: 80°C

[Ciclohexanol]₀ = 1 mol/l
 [ADBN]₀ = 0,20 mol/l

<u>Tiempo</u> <u>minutos</u>	<u>[ciclohexanol]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ROOH]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ciclohexanona]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ácidos]</u> <u>mol/l</u>
0	0,912	0,055	0,027	0,011
20	0,856	0,087	0,049	0,015
41	0,793	0,121	0,077	0,017
61	0,756	0,150	0,084	0,019
80	0,713	0,180	0,095	0,023
100	0,680	0,197	0,109	0,027
120	0,644	0,218	0,121	0,033
141	0,617	0,249	0,116	0,036
161	0,590	0,262	0,130	0,036
180	0,575	0,284	0,117	0,047
210	0,524	0,327	0,123	0,052
240	0,439	0,412	0,119	0,060
270	0,250	0,625	0,075	0,100

TABLA 4.3

Temperatura: 80 °C

$[Ciclohexanol]_0 = 2,0 \text{ mol/l}$

$[ADBN]_0 = 0,20 \text{ mol/l}$

Tiempo <u>minutos</u>	<u>[ciclohexanol]</u> mol/l	<u>[ROOH]</u> mol/l	<u>[ciclohexanona]</u> mol/l	<u>[ácidos]</u> mol/l
0	1,937	0,043	0,015	0,009
20	1,825	0,091	0,075	0,017
40	1,733	0,139	0,118	0,019
60	1,666	0,185	0,139	0,020
80	1,601	0,223	0,166	0,020
100	1,557	0,250	0,183	0,020
120	1,510	0,275	0,203	0,024
150	1,462	0,295	0,228	0,030
180	1,420	0,315	0,253	0,033
211	1,384	0,345	0,254	0,034
240	1,340	0,380	0,262	0,036
270	1,291	0,425	0,265	0,037
300	1,235	0,472	0,270	0,045

TABLA 4.4

Temperatura: 80 °C

$[Ciclohexanol]_0 = 30 \text{ mol/l}$

$[ADBN]_0 = 0,20 \text{ mol/l}$

Tiempo minutos	[ciclohexanol] mol/l	[ROOH] mol/l	[Ciclohexanona] mol/l	[ácidos] mol/l
0	2,933	0,044	0,016	0,014
20	2,829	0,080	0,081	0,020
40	2,727	0,134	0,128	0,022
60	2,628	0,197	0,162	0,026
80	2,565	0,233	0,189	0,026
100	2,519	0,249	0,219	0,026
120	2,495	0,247	0,244	0,027
140	2,423	0,304	0,258	0,030
162	2,364	0,343	0,278	0,030
180	2,324	0,371	0, 87	0,036
210	2,313	0,371	0,300	0,032
240	2,277	0,390	0,315	0,035
270	2,252	0,398	0,332	0,036
300	2,232	0,411	0,339	0,036
330	2,234	0,407	0,341	0,036
363	2,202	0,408	0,372	0,036

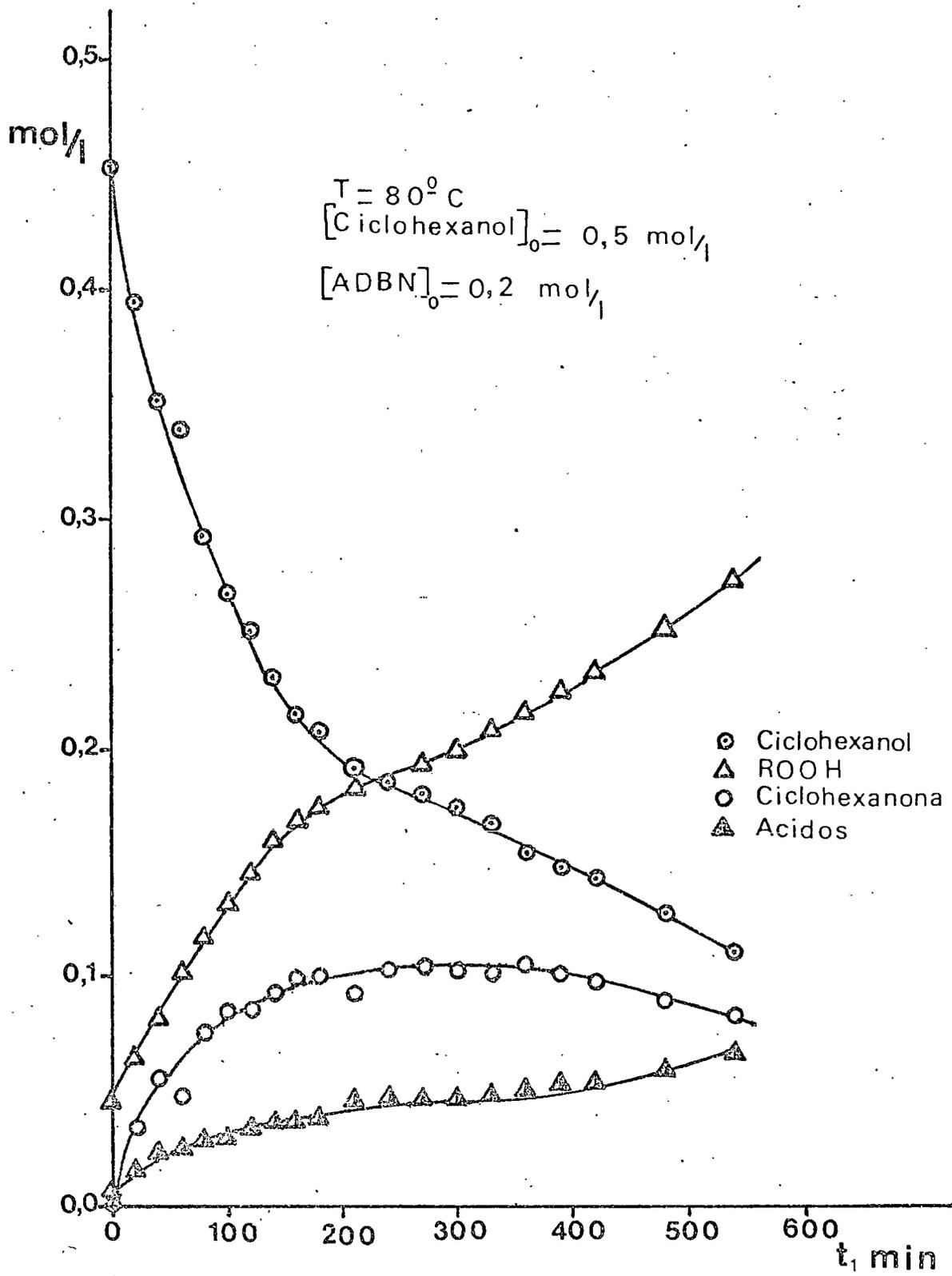


Figura 4.1

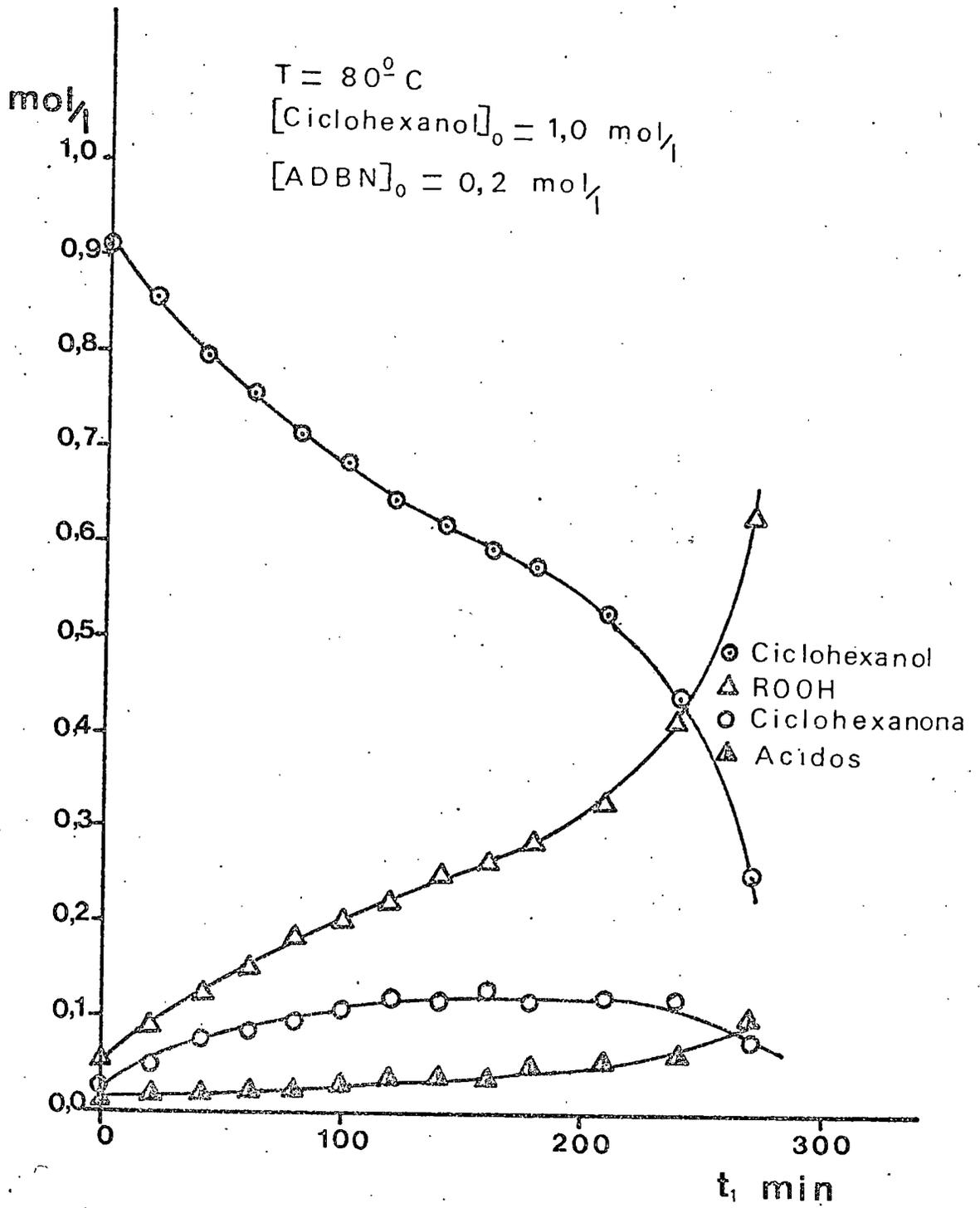


Figura 4.2

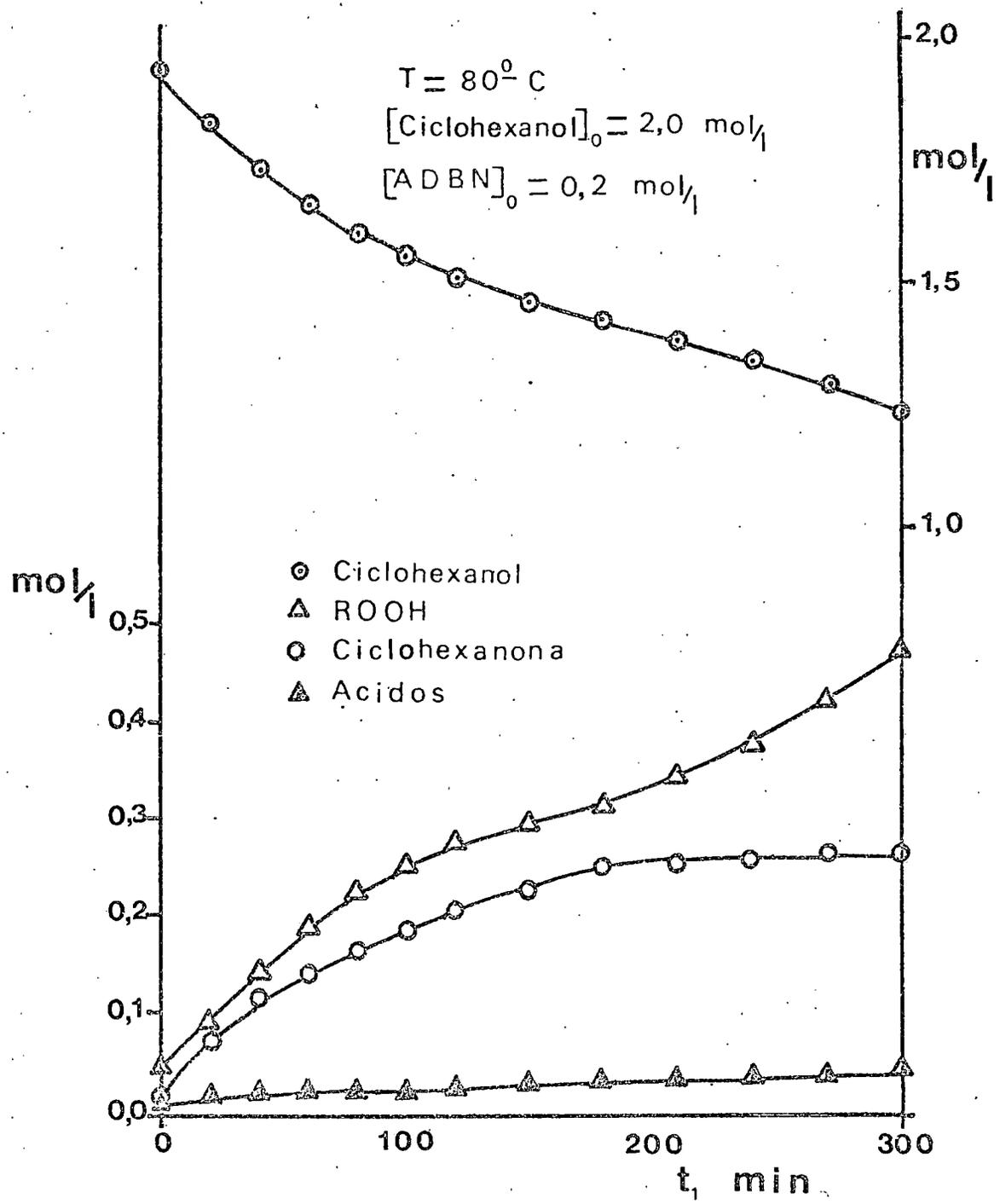


Figura 4.3

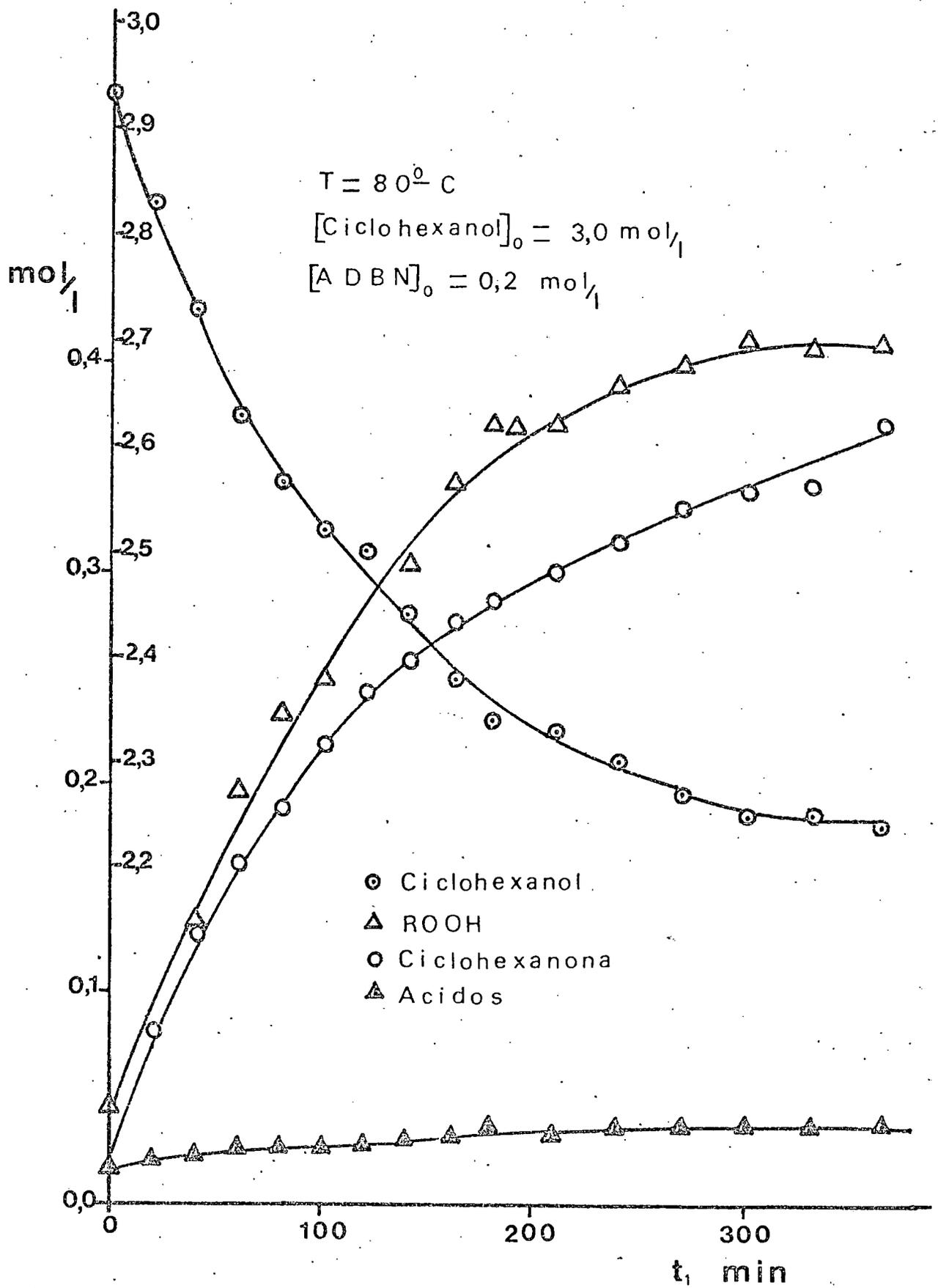


Figura 4.4

TABLA 4.5

Temperatura: 80 °C

$[\text{Ciclohexanol}]_0 = 1,0 \text{ mol/l}$

$[\text{ADBN}]_0 = 0,05 \text{ mol/l}$

<u>Tiempo</u> <u>minutos</u>	<u>[ciclohexanol]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ROOH]</u> <u>mol/l</u>	<u>[Ciclohexanona]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ácidos]</u> <u>mol/l</u>
0	0,975	0,014	0,007	0,007
20	0,957	0,023	0,016	0,007
40	0,950	0,033	0,012	0,009
60	0,924	0,043	0,027	0,011
80	0,915	0,048	0,031	0,012
100	0,901	0,056	0,036	0,013
120	0,887	0,058	0,048	0,013
140	0,886	0,060	0,046	0,015
160	0,885	0,063	0,045	0,014
180	0,872	0,067	0,046	0,029
200	0,862	0,074	0,047	0,033
221	0,838	0,087	0,053	0,044
241	0,802	0,108	0,056	0,068
271	---	0,146	---	---

TABLA 4.6

Temperatura: 80 °C

$[\text{Ciclohexanol}]_0 = 1,0 \text{ mol/l}$
 $[\text{ADBN}]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$

<u>Tiempo</u> <u>minutos</u>	<u>[ciclohexanol]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ROOH]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ciclohexanona]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ácidos]</u> <u>mol/l</u>
0	0,926	0,036	0,032	0,012
20	0,902	0,051	0,041	0,012
40	0,881	0,068	0,039	0,024
60	0,863	0,081	0,038	0,035
80	—	0,092	—	0,031
100	—	0,105	—	0,020
120	0,798	0,112	0,077	0,025
150	0,779	0,125	0,083	0,025
180	0,749	0,139	0,094	0,035
210	0,730	0,159	0,090	0,041
240	0,705	0,183	0,090	0,044
270	0,670	0,211	0,087	0,063
300	0,629	0,246	0,086	0,077
330	0,523	0,357	0,080	0,080

TABLA 4.7

Temperatura: 80 °C

$[\text{ciclohexanol}]_0 = 10 \text{ mol/l}$
 $[\text{ADBN}]_0 = 0,25 \text{ mol/l}$

<u>Tiempo</u> <u>minutos</u>	<u>[ciclohexanol]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ROOH]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ciclohexanona]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ácidos]</u> <u>mol/l</u>
0	0,927	0,055	0,014	0,007
20	0,883	0,100	0,011	0,012
45	0,768	0,150	0,072	0,021
61	0,697	0,188	0,097	0,035
80	0,653	0,219	0,110	0,036
100	0,628	0,243	0,111	0,037
120	0,596	0,265	0,121	0,037
150	0,564	0,287	0,128	0,041
180	0,516	0,323	0,132	0,058
210	0,476	0,360	0,135	0,058
240	0,428	0,412	0,126	0,067
260	0,373	0,475	0,116	0,071
270	0,251	0,563	0,147	0,077

TABLA 4.8

Temperatura: 80 °C

$[\text{ciclohexanol}]_0 = 1.0 \text{ mol/l}$
 $[\text{ADBN}]_0 = 0,30 \text{ mol/l}$

Tiempo minutos	[ciclohexanol] mol/l	[ROOH] mol/l	[ciclohexanona] mol/l	[ácidos] mol/l
0	0,911	0,075	0,011	0,006
20	0,790	0,130	0,070	0,021
40	0,725	0,173	0,088	0,028
60	0,659	0,220	0,104	0,033
80	0,619	0,247	0,117	0,034
100	0,589	0,260	0,134	0,035
120	0,538	0,298	0,143	0,041
140	0,527	0,310	0,138	0,050
160	0,501	0,333	0,140	0,053
180	0,481	0,355	0,139	0,050
210	0,444	0,393	0,128	0,070
240	0,371	0,452	0,133	0,087
270	0,259	0,565	0,115	0,122

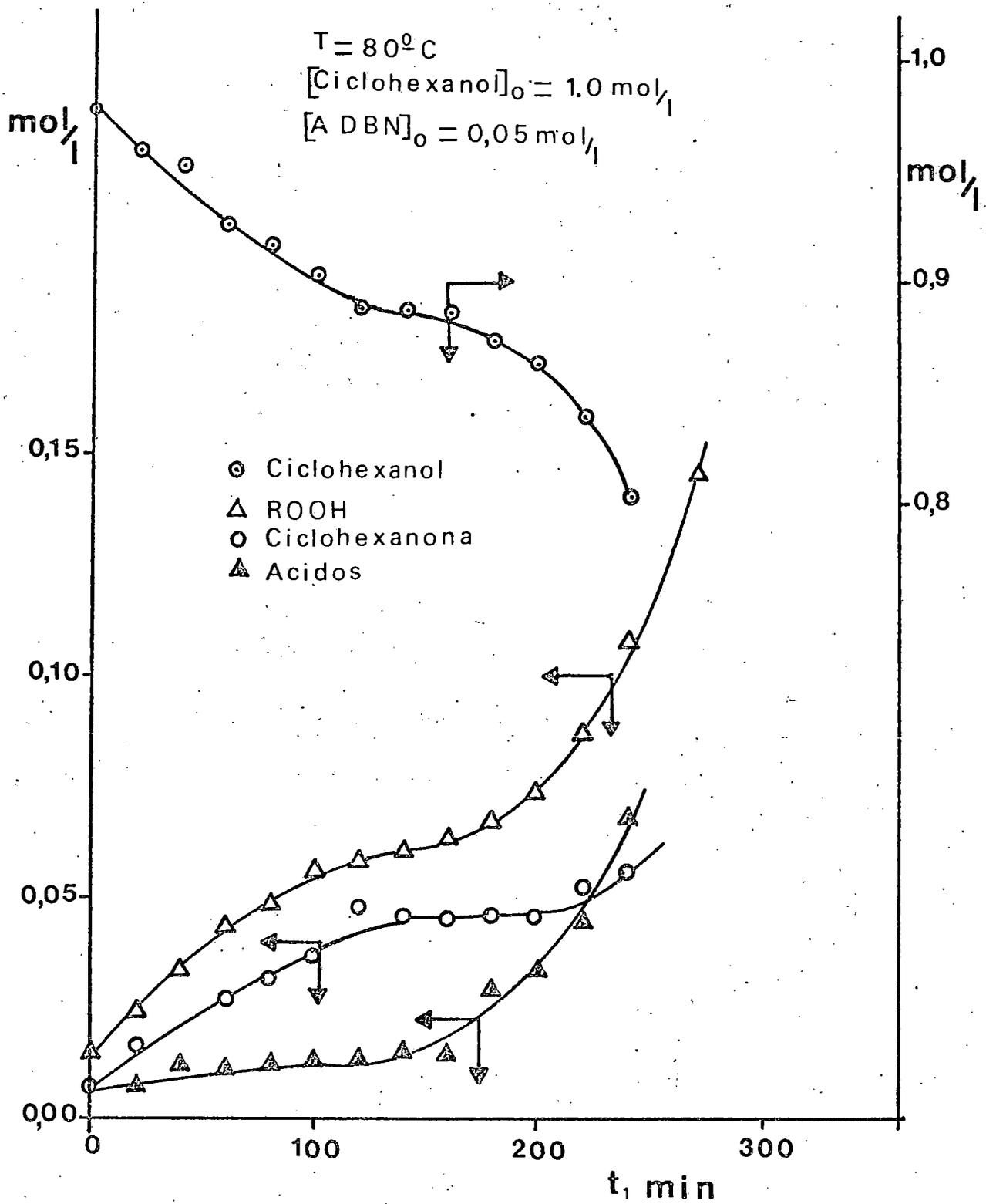


Figura 4.5

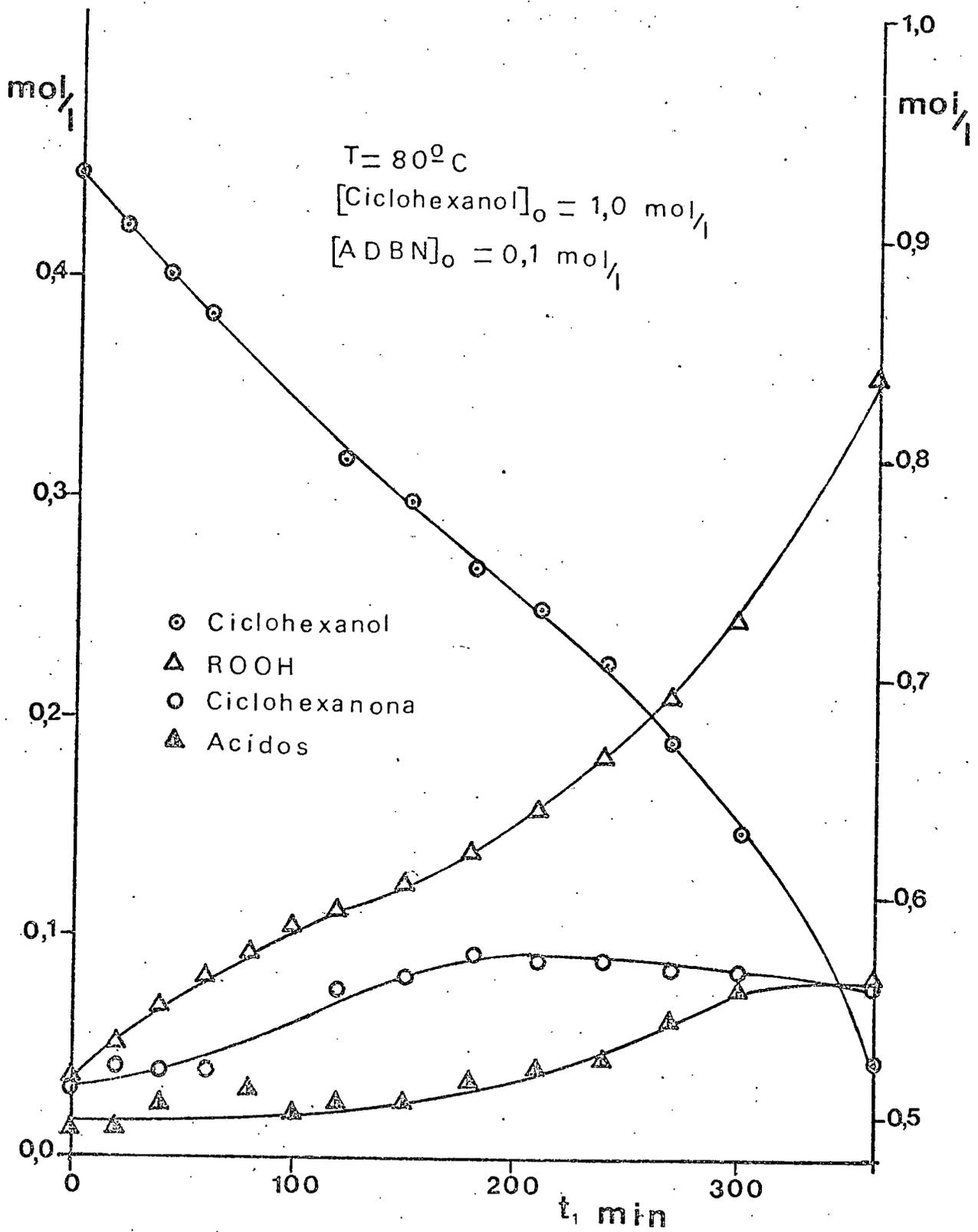


Figura 4.6

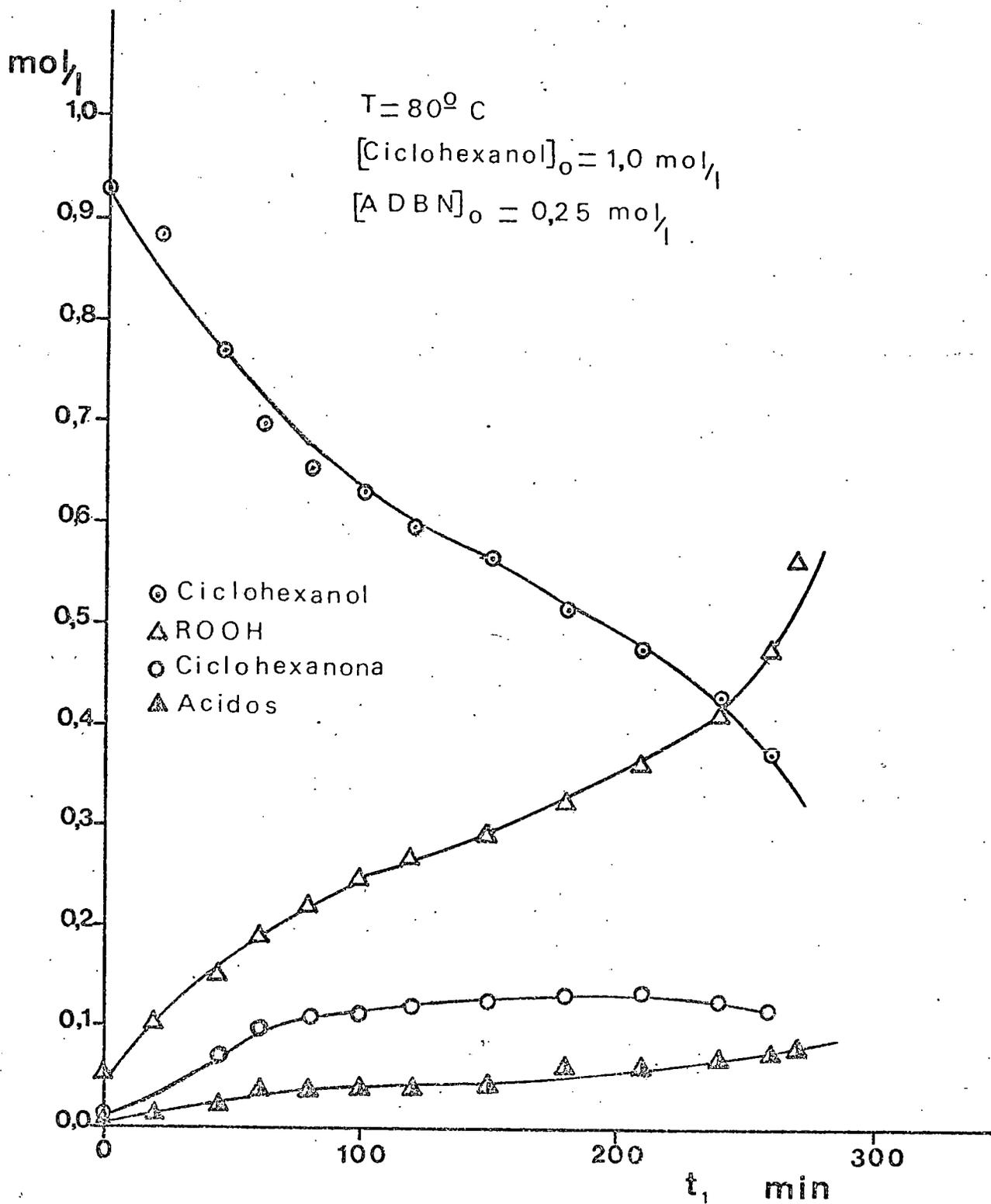


Figura 4.7

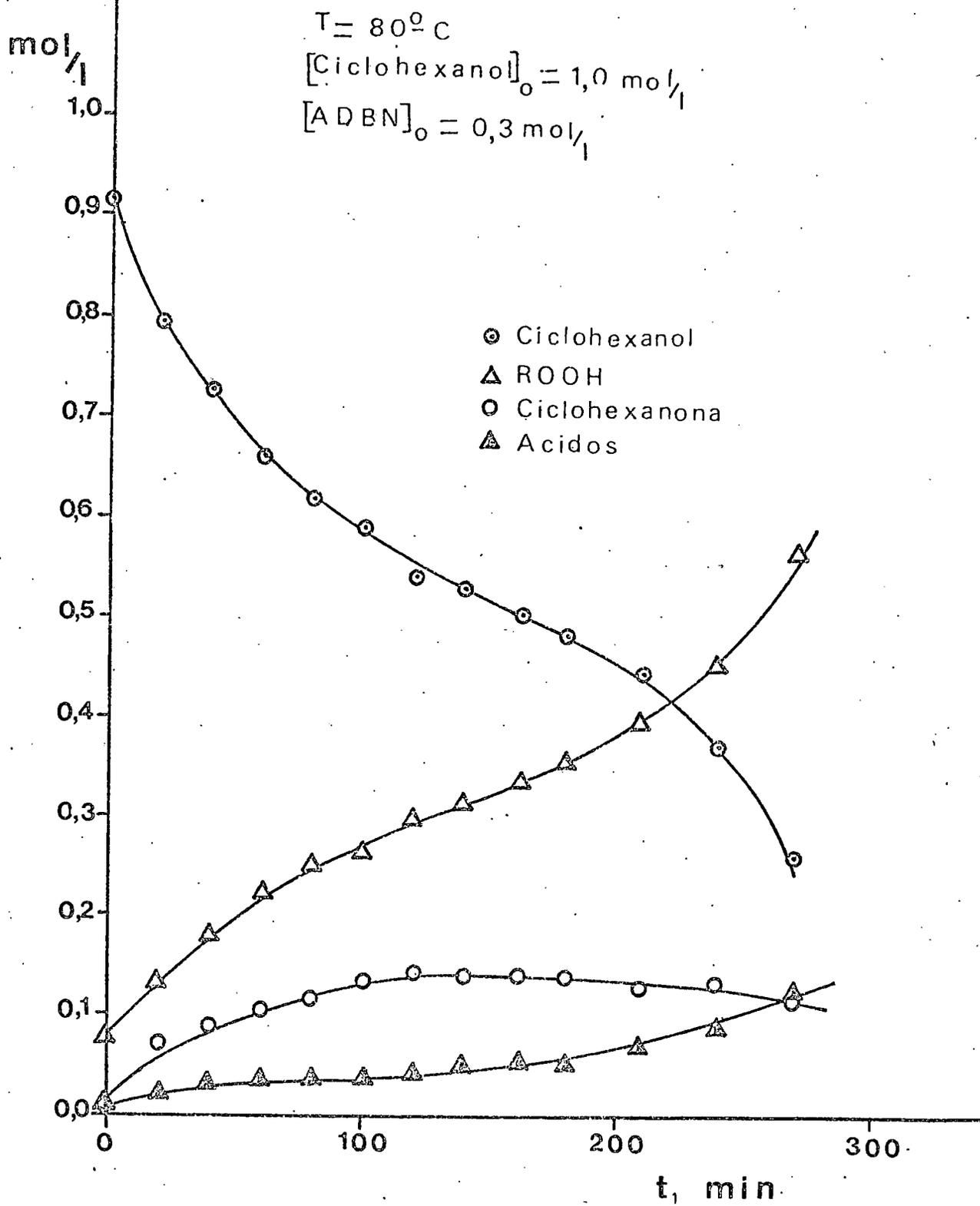


Figura 4.8

La influencia de las concentraciones de ciclohexanol y de iniciador se analizó también a 70°C, si bien en esta temperatura al ser muy pequeñas las concentraciones de productos estables de oxidación se midió solamente la concentración total de hidroperóxidos y de ácidos carboxílicos. Manteniendo constante las concentraciones de ciclohexanol e igual a 1.0 mol/l se realizaron tres experimentos con 0,05, 0,20 y 0,25 mol/l de ADBN. Los resultados de estos experimentos se encuentran en las Tablas 4.9 a 4.11 y se han representado conjuntamente en la figura 4.9. Manteniendo constante la concentración de iniciador e igual a 0,20 mol/l se realizaron dos experimentos con 2.0 y 3.0 mol/l de ciclohexanol, sus resultados se encuentran en las Tablas 4.12 y 4.13 y se han representado conjuntamente en la figura 4.10.

Para completar el estudio de la influencia de la temperatura se realizaron tres experimentos a 65°, 75 y 85°C, cuyos resultados se encuentran en las Tablas 4.14 a 4.16 y se han representado en las figuras 4.11 a 4.13.

A la temperatura más baja por las razones apuntadas anteriormente solo se midieron las concentraciones totales de hidroperóxidos y ácidos carboxílicos.

TABLA 4.9

Temperatura: 70°C

$[\text{ciclohexanol}]_0 = 1,0 \text{ mol/l}$

$[\text{ADBN}]_0 = 0,25 \text{ mol/l}$

<u>Tiempo</u> <u>minutos</u>	<u>[ROOH]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ácidos]</u> <u>mol/l</u>
0	0,055	0,005
40	0,079	0,012
80	0,100	0,012
100	0,117	0,014
120	0,126	0,015
140	0,133	0,020
162	0,158	0,019
180	0,167	0,019
215	0,175	0,020
240	0,190	0,020
270	0,205	0,020
300	0,223	0,020
330	0,230	0,020

TABLA 4.10

Temperatura: 70 °C [ciclohexanol]₀ = 1,0 mol/l
 [ADBN]₀ = 0,20 mol/l

<u>Tiempo</u> <u>minutos</u>	<u>[ROOH]</u> <u>mol/l</u>	<u>[Acidos]</u> <u>mol/l</u>
0	0,042	0,005
20	0,057	0,010
40	0,080	0,010
82	0,100	0,015
100	0,097	0,015
120	0,108	0,015
140	0,124	0,015
160	0,130	0,015
180	0,136	0,015
212	0,149	0,015
240	0,171	0,015
270	0,172	0,020
300	0,173	0,020

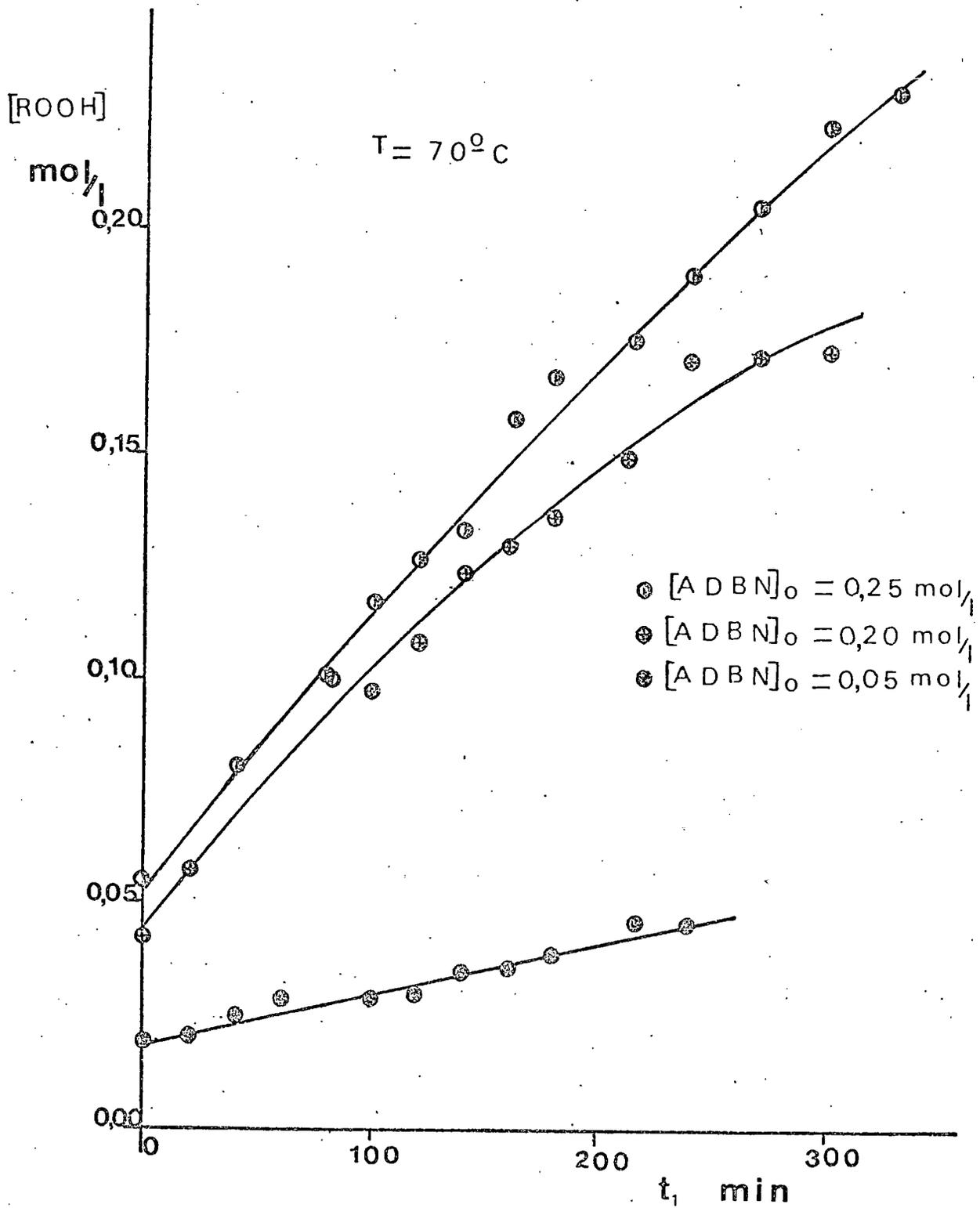


Figura 4.9

TABLA 4.13

Temperatura: 70°C

$[\text{Ciclohexanol}]_0 = 3,0 \text{ mol/l}$

$[\text{ADBN}]_0 = 0,20 \text{ mol/l}$

<u>Tiempo</u> <u>minutos</u>	<u>[ROOH]</u> <u>mol/l</u>	<u>[ácidos]</u> <u>mol/l</u>
0	0,052	0,005
20	0,055	0,010
40	0,096	0,010
60	0,100	0,010
80	0,140	0,010
100	0,143	0,010
120	0,185	0,015
140	0,200	0,015
160	0,241	0,015
180	0,255	0,020
210	0,307	0,020
240	0,373	0,020
270	0,444	0,020
300	0,528	0,020

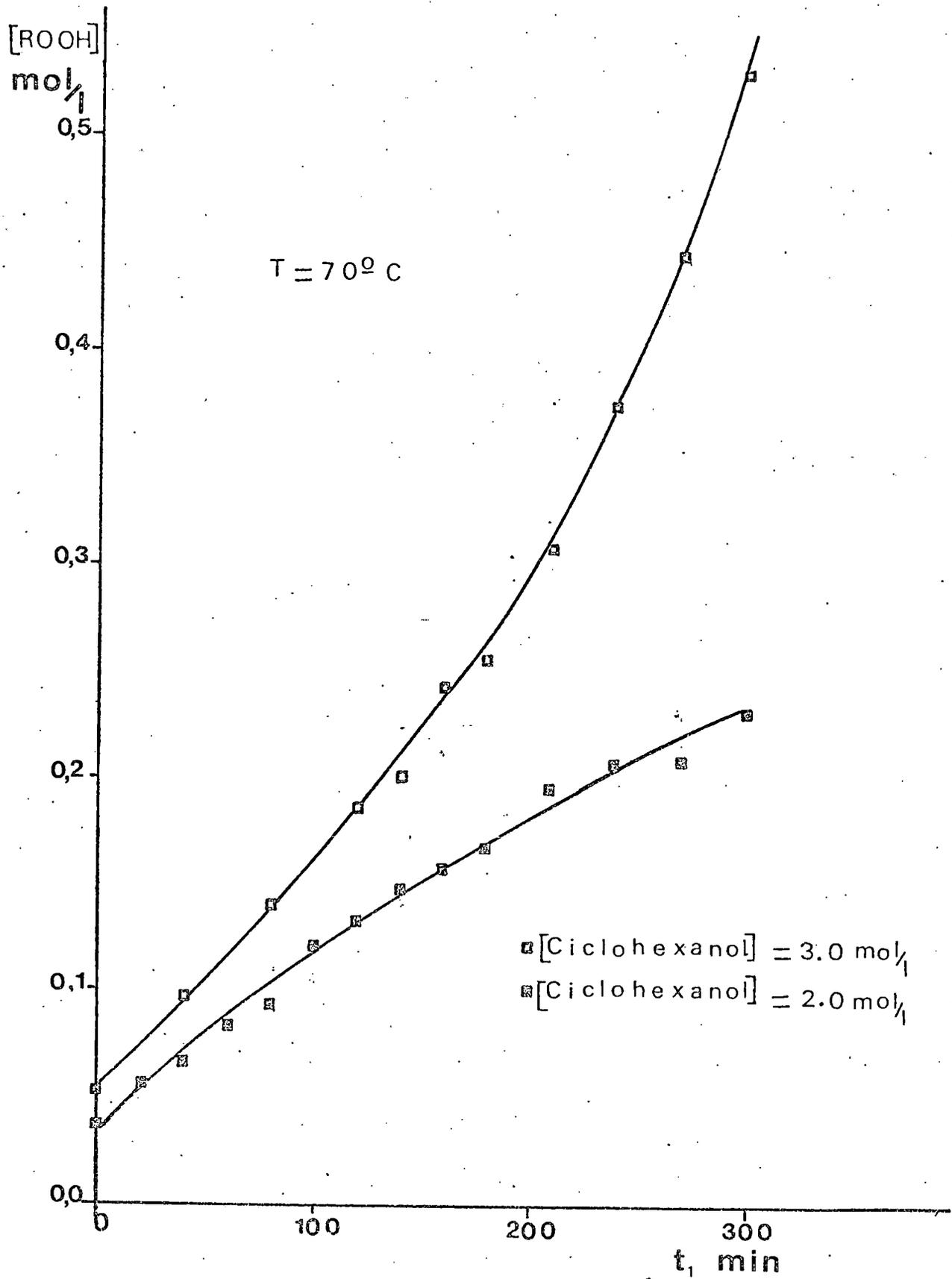


Figura 4.10

TABLA 4.14

Temperatura: 65°C

[Ciclohexanol]₀ = 1,00 mol/l

[ADBN]₀ = 0,20 mol/l

<u>Tiempo</u> <u>minutos</u>	<u>ROOH</u> <u>mol/l</u>	<u>Ácidos</u> <u>mol/l</u>
0	0,023	0,005
20	0,036	0,005
40	0,045	0,010
60	0,053	0,015
---	---	0,010
---	---	0,014
---	---	0,013
150	0,094	0,018
180	0,112	0,020
210	0,125	0,021
---	---	0,025

TABLA 4.15

Temperatura: 75 °C

[ciclohexanol]₀ = 0,40 mol/l
[ADBN]₀ = 0,08 mol/l

<u>Tiempo</u> minutos	<u>[ciclohexanol]</u> mol/l	<u>[ROOH]</u> mol/l	<u>[ciclohexanona]</u> mol/l	<u>[ácidos]</u> mol/l
0	0,373	0,025	0,000	0,005
23	0,342	0,023	0,030	0,010
41	0,336	0,028	0,031	0,010
60	0,336	0,028	0,030	0,011
80	0,320	0,028	0,044	0,015
100	0,292	0,047	0,054	0,015
120	0,293	0,045	0,055	0,015
140	0,281	0,054	0,057	0,015
160	0,280	0,056	0,057	0,015
180	0,263	0,066	0,062	0,019
210	0,257	0,073	0,061	0,019
240	0,251	0,069	0,069	0,022
270	0,245	0,076	0,068	0,022
300	0,247	0,072	0,071	0,021
360	0,236	0,080	0,074	0,020
390	0,235	0,088	0,068	0,022
450	0,227	0,090	0,071	0,025
510	0,206	0,100	0,079	0,030
540	0,214	0,095	0,076	0,030

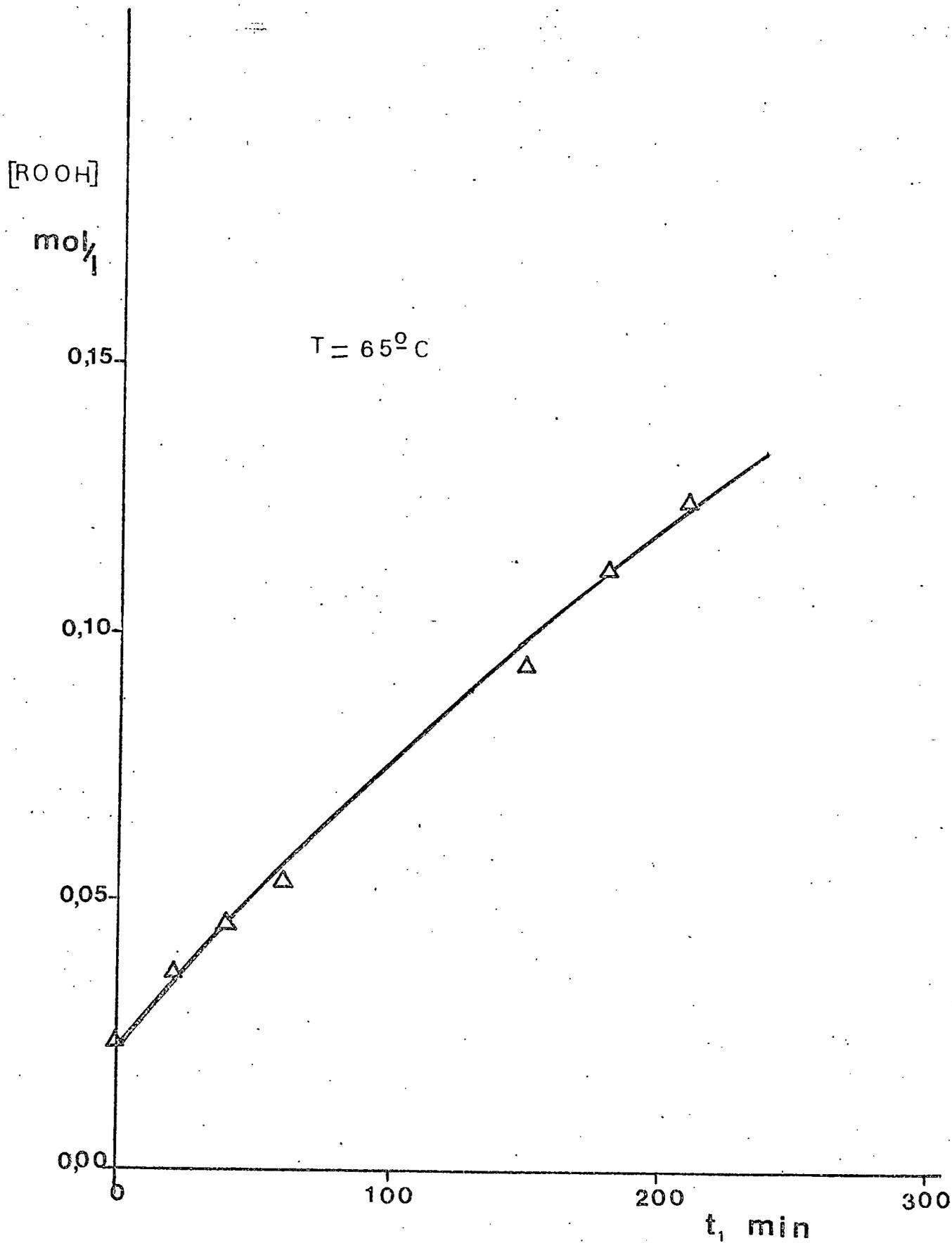


Figura 4.11

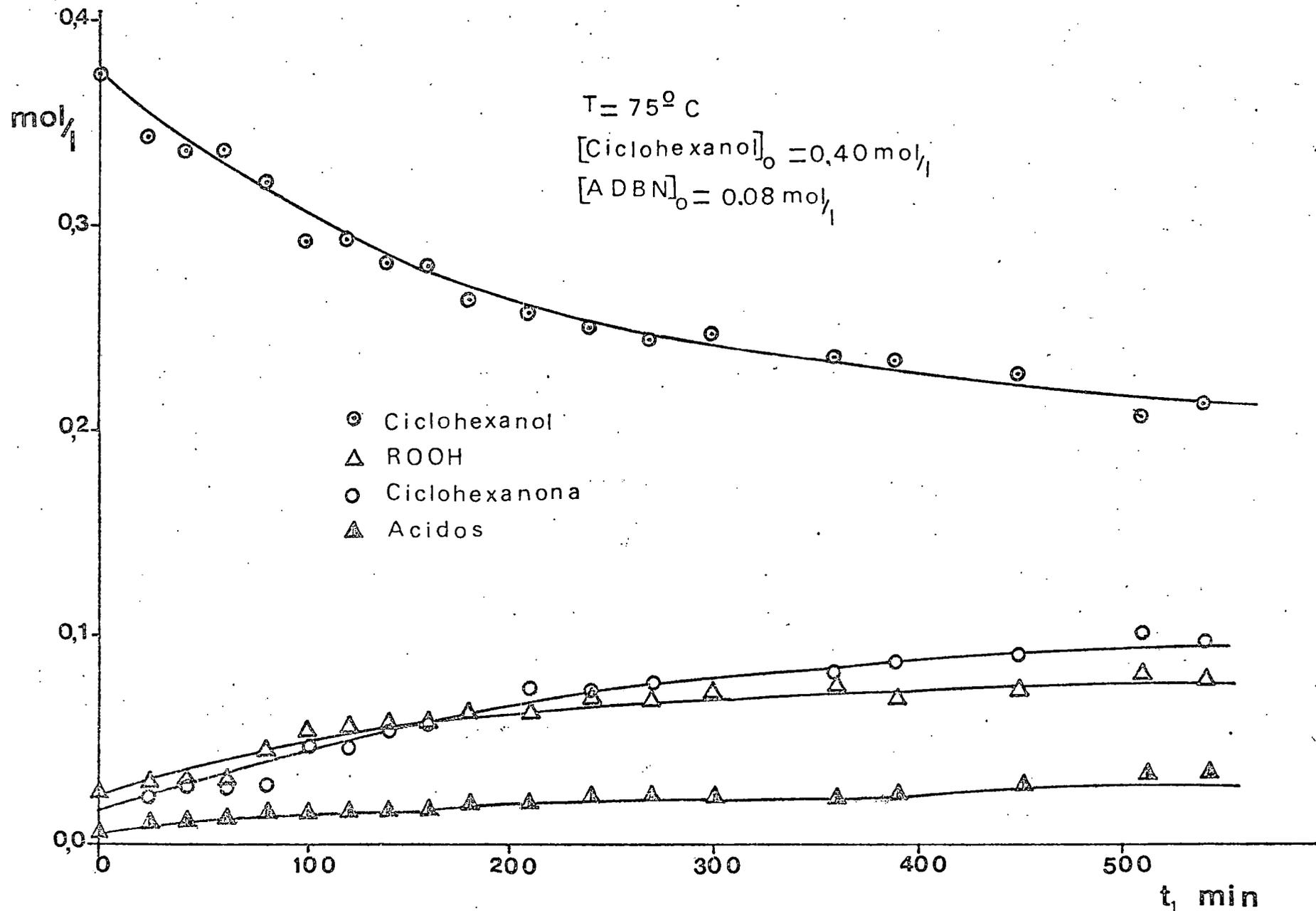


Figura 4.12

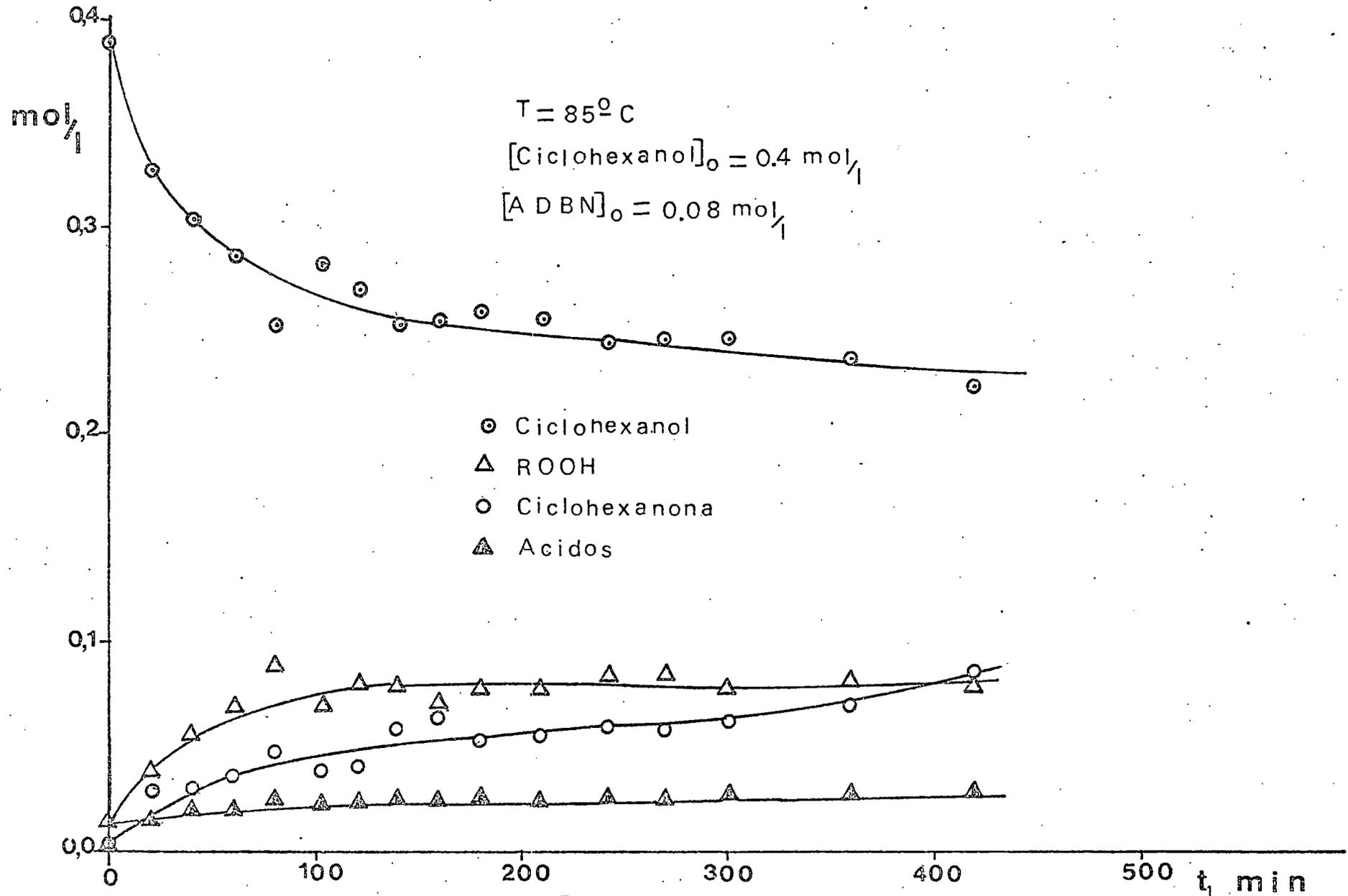


Figura 4.13

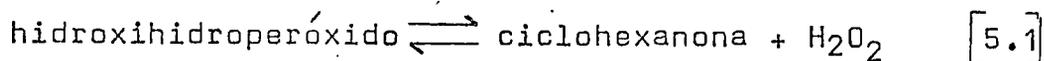
5. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

De la observación de las curvas de distribución de productos que se encuentran en la parte cuatro de esta memoria se deducen los siguientes hechos:

Es evidente la existencia de dos etapas claramente diferenciadas con el desarrollo de la oxidación, en la primera la velocidad de desaparición de ciclohexanol y las velocidades de formación de hidroperóxidos totales y de ciclohexanona disminuyen con el tiempo, como corresponde a una reacción en cadena con iniciador, ya que la concentración de este último disminuye continuamente con el tiempo. En esta etapa la concentración total de ácidos carboxílicos se mantiene muy pequeña y prácticamente constante y por otra parte las concentraciones de hidroperóxidos totales y de ciclohexanona experimentan cambios similares.

Estos hechos parecen indicar que en esta etapa la oxidación sólo progresa prácticamente hasta la formación de hidroperóxido y que la ciclohexanona surge como conse-

cuencia del establecimiento del equilibrio



ya comentado en la introducción de esta memoria. Sin embargo, al progresar la oxidación llega un momento en que la velocidad de formación de hidroperóxidos empieza a aumentar con el tiempo (tal como ocurre en la oxidación térmica de naturaleza autocatalítica), la concentración de ciclohexanona se mantiene constante e incluso empieza a disminuir, aumenta la velocidad de desaparición de ciclohexanol y se aprecia una intensificación considerable de la formación de ácidos carboxílicos.

Es evidente, como se discutirá más adelante que en esta etapa no solo empieza a oxidarse la ciclohexanona sino que incluso el mecanismo de la etapa de iniciación de las cadenas debe haber cambiado.

En primer lugar se tratará de interpretar los resultados obtenidos en la primera de las dos etapas descritas, que en general es la más extensa en el tiempo de duración de los experimentos, y que como ya se ha indicado responde a las características de una oxidación iniciada.

5.1 Primera etapa de la oxidación. Influencia de las concentraciones de ciclohexanol y ADBN

Mientras el iniciador sea el único responsable de la influencia de radicales, la velocidad de la etapa de iniciación vendrá dada por: (ver introducción)

$$r_i = 2 e K_i [ADBN]_0 e^{-K_i t} \quad [5.2]$$

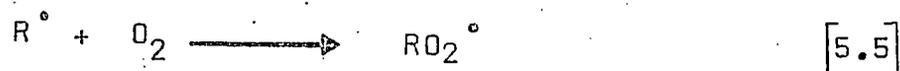
y admitiendo la hipótesis de estado estacionario, la concentración total de radicales en cada instante vendrá dada por

$$[\text{Radicales}] = \sqrt[n]{\frac{r_i}{K_{tn}}} \quad [5.3]$$

Siendo n el orden de la etapa de terminación, sustituyendo [5.1] en [5.2].

$$[\text{Radicales}] = \sqrt[n]{\frac{2 e K_i [ADBN]_0 e^{-K_i t}}{K_{tn}}} \quad [5.4]$$

Como ya se ha indicado en la introducción, cuando la oxidación se realiza en régimen cinético, es decir, cuando la presión parcial de oxígeno es apreciable y no controla su velocidad de transferencia, la etapa



puede considerarse instantánea, de manera que la mayor par-

te de los radicales presentes en la fase líquida serán RO_2^\bullet , por tanto

$$[RO_2^\bullet] \simeq [\text{Radicales}] \quad [5.6]$$

Estos radicales al reaccionar con las moléculas de ciclohexanol presentes en el medio serán los responsables de su transformación en hidroperóxido y por consiguiente en ciclohexanona. Por tanto la velocidad de desaparición de ciclohexanol será de la forma general

$$\frac{d[RH]}{dt} = K_p [RO_2^\bullet]^a [RH]^b \quad [5.7]$$

donde RH representa al ciclohexanol. Teniendo en cuenta [5.6] y [5.4] la ecuación [5.7] queda en la forma

$$\frac{d[RH]}{dt} = K_p \left(\frac{2 e K_i [ADBN]_0}{K_{tn}} \right)^{a/n} e^{-\frac{a}{n} K_i t} [RH]^b \quad [5.8]$$

separando variables e integrando, se obtiene

$$\frac{RH^{1-b}}{1-b} = \frac{n \alpha}{a K_i} e^{-\frac{a}{n} K_i t} + cte \quad (\text{para } b \neq 1) \quad [5.9]$$

y

$$\ln [RH] = \frac{n \alpha}{a K_i} e^{-\frac{a}{n} K_i t} + cte \quad (\text{para } b = 1) \quad [5.10]$$

siendo

$$\alpha = K_p \left(\frac{2 e k_i [ADBN]_0}{K_{tn}} \right)^{a/n} \quad [5.11]$$

Con objeto de comparar las ecuaciones [5.9] y [5.10] con

los resultados experimentales obtenidos se utilizaron en primer lugar los experimentos realizados a 80°C y con concentración constante de iniciador igual a 0,20 mol/l, por tanto el valor de α debería ser constante ya que solo depende de estas dos variables.

El método utilizado para esta comparación fue suponer valores de $\frac{a}{n}$ y de b y comprobar gráficamente si se cumplía la ecuación correspondiente. Por ejemplo, si se toma $b = 1$ y $\frac{a}{n} = 1$ la ecuación [5.10] se reduce a

$$\ln [RH] = \frac{\alpha}{K_i} e^{-K_i t} + \text{cte} \quad [5.12]$$

y representado el $\ln [RH]$ frente a $e^{-K_i t}$ para los cuatro experimentos indicados se obtiene la figura 5.1, en la que se observa que si bien los puntos experimentales parecen ajustarse a rectas como prevee [5.12] (en la primera etapa de la oxidación que es la que se está considerando) sin embargo la pendiente de estas rectas aumentan con la concentración inicial de ciclohexanol cuando de acuerdo con [5.12] solo debería depender de la temperatura y la concentración inicial de ADBN.

En la figura 5.2 se indican los resultados obtenidos con los siguientes valores

$$\left. \begin{array}{l} b = 1/2 \\ \frac{a}{n} = 1 \end{array} \right\} \text{ y } \left. \begin{array}{l} b = 1/2 \\ \frac{a}{n} = 1/2 \end{array} \right\}$$

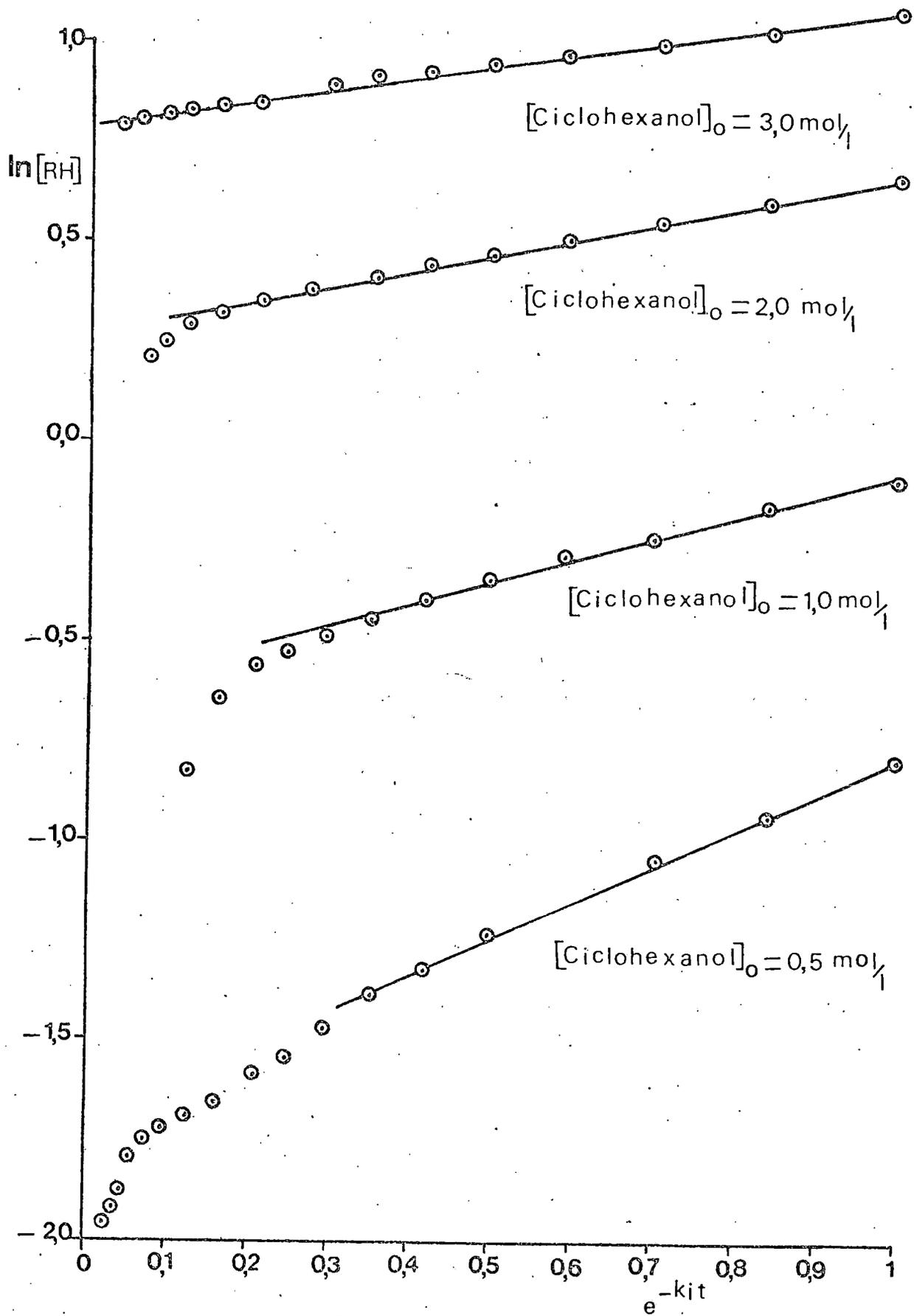


Figura 5.1

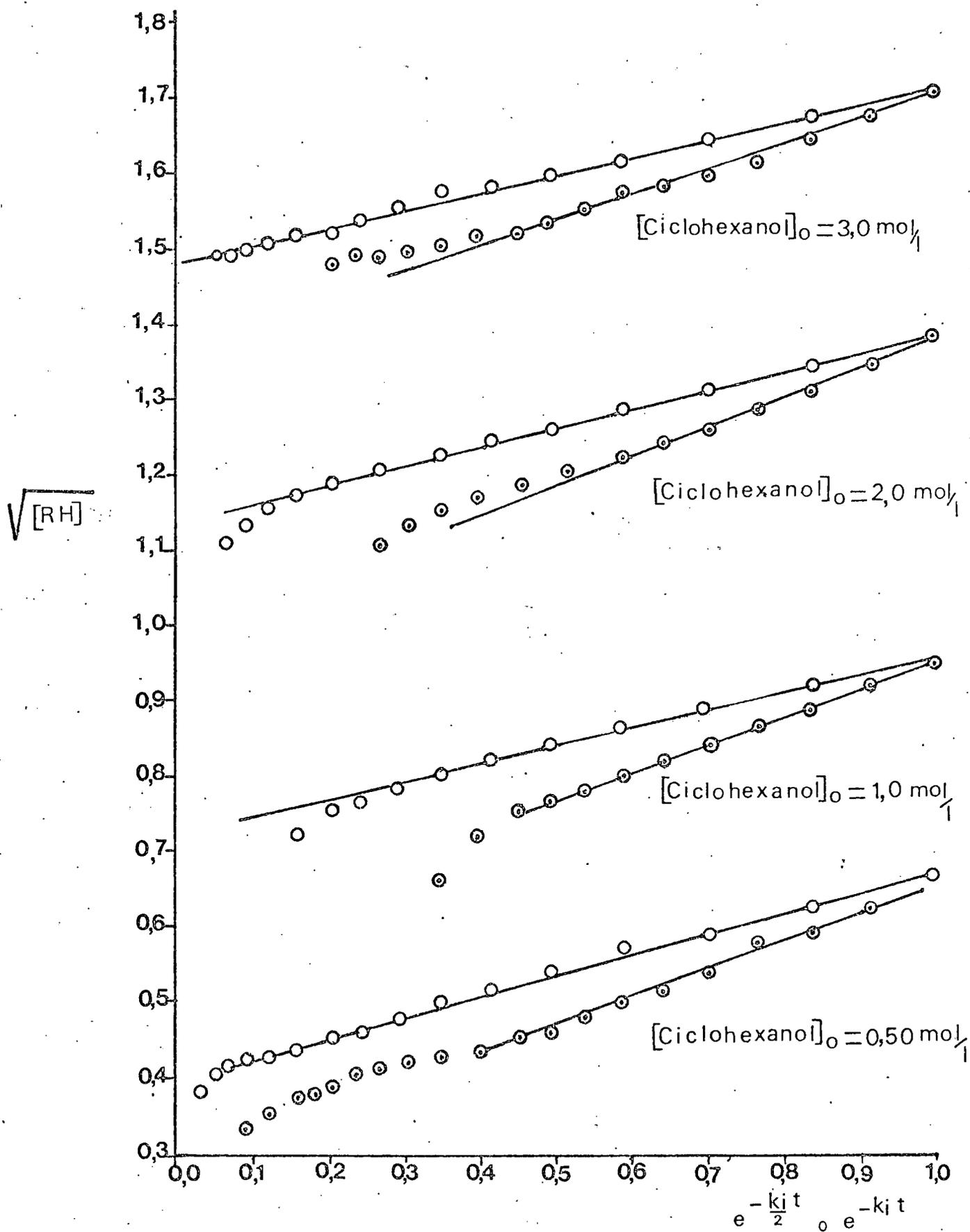


Figura 5.2

Se observa en esta figura que la primera pareja de valores considerados es la que mejor se ajusta a lo que prevee la ecuación [5.9] separándose de ella únicamente los últimos puntos de cada experimento en los que como se ha indicado anteriormente el mecanismo y las sustancias que intervienen en la oxidación han cambiado.

De todas las parejas de parámetros $\frac{a}{n}$ y b ensayados los valores 1 y 1/2 fueron los que mejor se ajustaron a los resultados experimentales obtenidos. Con estos valores la ecuación [5.9] se reduce a

$$2\sqrt{[RH]} = \frac{\alpha}{K_i} e^{-K_i t} + \text{cte} \quad [5.13]$$

y por regresión lineal de los resultados obtenidos de los experimentos a 80°C y $ADBN_0 = 0,20 \text{ mol/l}$, excluyendo los últimos puntos correspondientes a la segunda etapa se obtiene:

$$[RH]_0 = 3,00 \text{ mol/l}$$

$$\sqrt{[RH]} = 1,481 + 0,240 e^{-K_i t} \quad r^2 = 0,994$$

Ecuación que ajustaba todos los puntos experimentales

$$[RH]_0 = 2,0 \text{ mol/e}$$

$$[RH] = 1,141 + 0,251 e^{-K_i t} \quad r^2 = 0,999$$

válida hasta los 180 minutos.

$$[RH]_0 = 1.0 \text{ mol/l}$$

$$\sqrt{[RH]} = 0,721 + 0,240 e^{-Kit} \quad r^2 = 0,993$$

válida hasta los 150 minutos

$$[RH]_0 = 0,5 \text{ mol/l}$$

$$\sqrt{[RH]} = 0,398 + 0,280 e^{-Kit} \quad r^2 = 0,995$$

válida hasta los 300 minutos.

Observese, figura 5,4, que en el experimento realizado con 3,0 mol/l de concentración inicial de ciclohexanol no se aprecia la segunda zona de oxidación en las cinco horas y media de la duración del experimento, por esta razón la ecuación [5.13] ha permitido ajustar todos los puntos experimentales del mismo.

De acuerdo con [5.13] las pendientes de la representación de $\sqrt{[RH]}$ frente a e^{-Kit} debe ser $\frac{\alpha}{2 \cdot Ki}$ por lo que teniendo en cuenta que para 80°C el valor de K_i para el iniciador utilizado será (ver introducción)

$$K_i = 1,36 \cdot 10^{17} \exp(-31000/R \cdot 353) = 0,0087 \text{ min.}^{-1}$$

los valores de α obtenidos en los cuatros experimentos citados serán

$$\begin{aligned}
 [R H]_0 &= 3,0 \text{ mol/l} \longrightarrow \alpha = 0,00418 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{1/2} \text{ l}^{-1/2} \\
 [RH]_0 &= 2,0 \text{ mol/l} \longrightarrow \alpha = 0,00437 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{1/2} \text{ l}^{-1/2} \\
 [RH]_0 &= 1,0 \text{ mol/l} \longrightarrow \alpha = 0,00418 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{1/2} \text{ l}^{-1/2} \\
 [RH]_0 &= 0,5 \text{ mol/l} \longrightarrow \alpha = 0,00487 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{1/2} \text{ l}^{-1/2}
 \end{aligned}$$

que coinciden aceptablemente, dando un valor medio de α para esta temperatura y concentración de iniciador de $0,0044 \text{ min}^{-1}$. Para los valores encontrados de los órdenes de reacción, $\frac{a}{n}$ y b , α vendrá dado por:

$$\alpha = K_p \left(\frac{2 e K_i [ADBN]_0}{K_{tn}} \right) \quad [5.14]$$

Para confirmar estos resultados se aplicó el mismo tratamiento anterior a los experimentos realizados a 80°C con una concentración inicial de ciclohexanol de $1,0 \text{ mol/l}$ y concentración variable de iniciador, Tablas 4.5 a 4.8, que se han representado en las figuras 5.3 y 5.4.

La ecuación [5.13] continua siendo válida en la primera etapa de la oxidación como se aprecia en estas figuras y por regresión lineal se obtiene

$$\begin{aligned}
 [ADBN]_0 &= 0,05 \text{ mol/l} \\
 \sqrt{[RH]} &= 0,922 + 0,067 e^{-K_i t} \quad r^2 = 0,976
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [ADBN]_0 &= 0,10 \text{ mol/l} \\
 \sqrt{[RH]} &= 0,856 + 0,111 e^{-K_i t} \quad r^2 = 0,978
 \end{aligned}$$

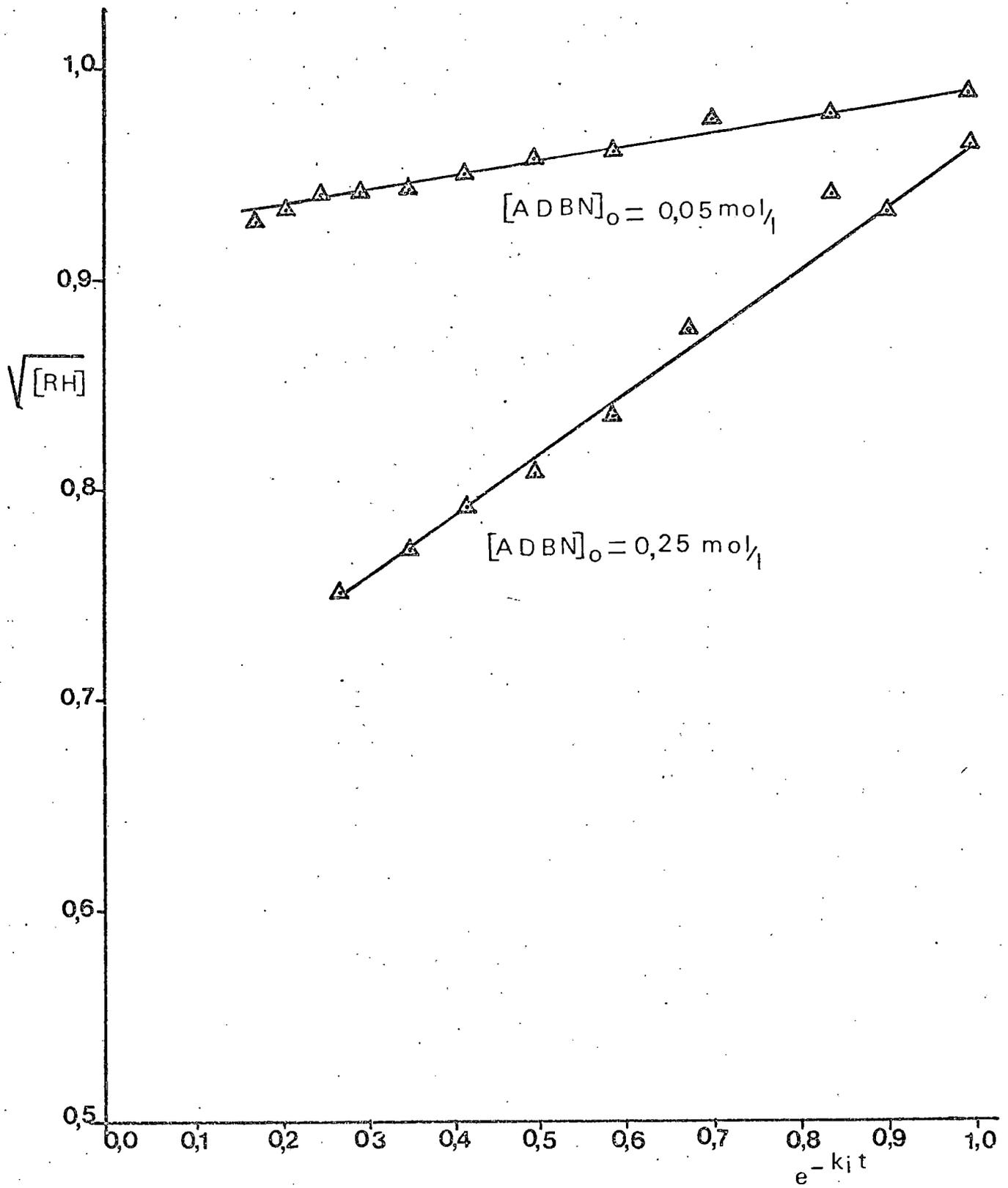


Figura 5.3

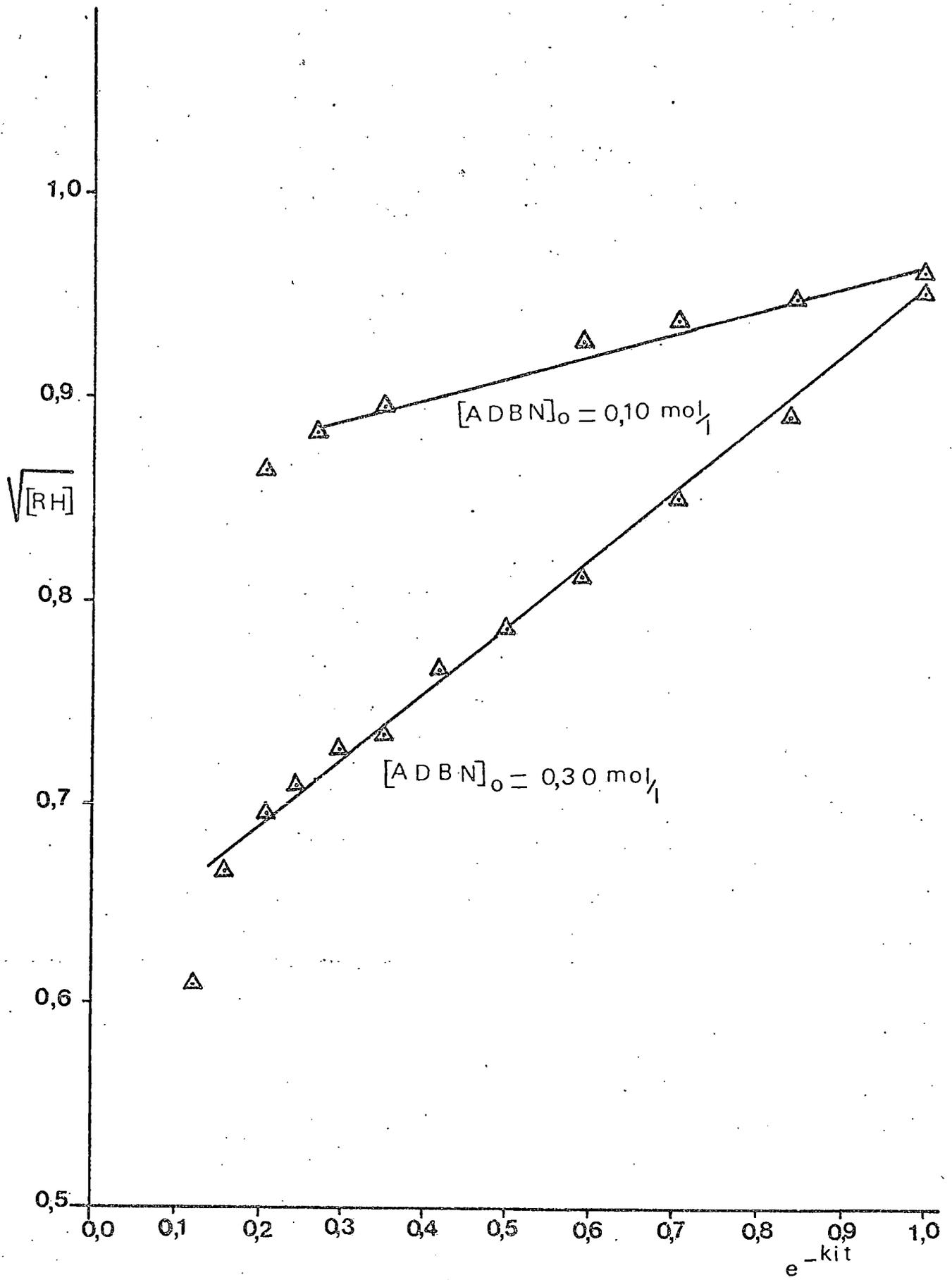


Figura 5.4

$$[\text{ADBN}]_0 = 0,25 \text{ mol/l}$$

$$\sqrt{[\text{RH}]} = 0,662 + 0,310e^{-K_i t} \quad r^2 = 0,986$$

$$[\text{ADBN}]_0 = 0,30 \text{ mol/l}$$

$$\sqrt{[\text{RH}]} = 0,624 + 0,325 e^{-K_i t} \quad r^2 = 0,995$$

Mediante un cálculo similar al anteriormente indicado se han obtenido los valores de α para las distintas concentraciones de iniciador utilizadas, que se indican en la Tabla 5.1

TABLA 5.1

$[\text{ADBN}]_0$ mol/l	α $\text{min}^{-1} \text{mol}^{1/2} \text{l}^{-1/2}$	$\frac{K_p}{K_{tn}}$ $\text{mol}^{-1/2} \text{l}^{1/2}$
0,05	0,00117	2,24
0,10	0,00193	1,85
0,20	0,00440	2,11
0,25	0,00539	2,07
0,30	0,00566	1,81

Estos valores se han representado en la figura 5.5 en la que se observa que α es aproximadamente una función potencial de la concentración inicial de ADBN con exponente

α
 $\text{min}^{-1} \text{mol}^{\frac{1}{2}} \text{l}^{-\frac{1}{2}}$

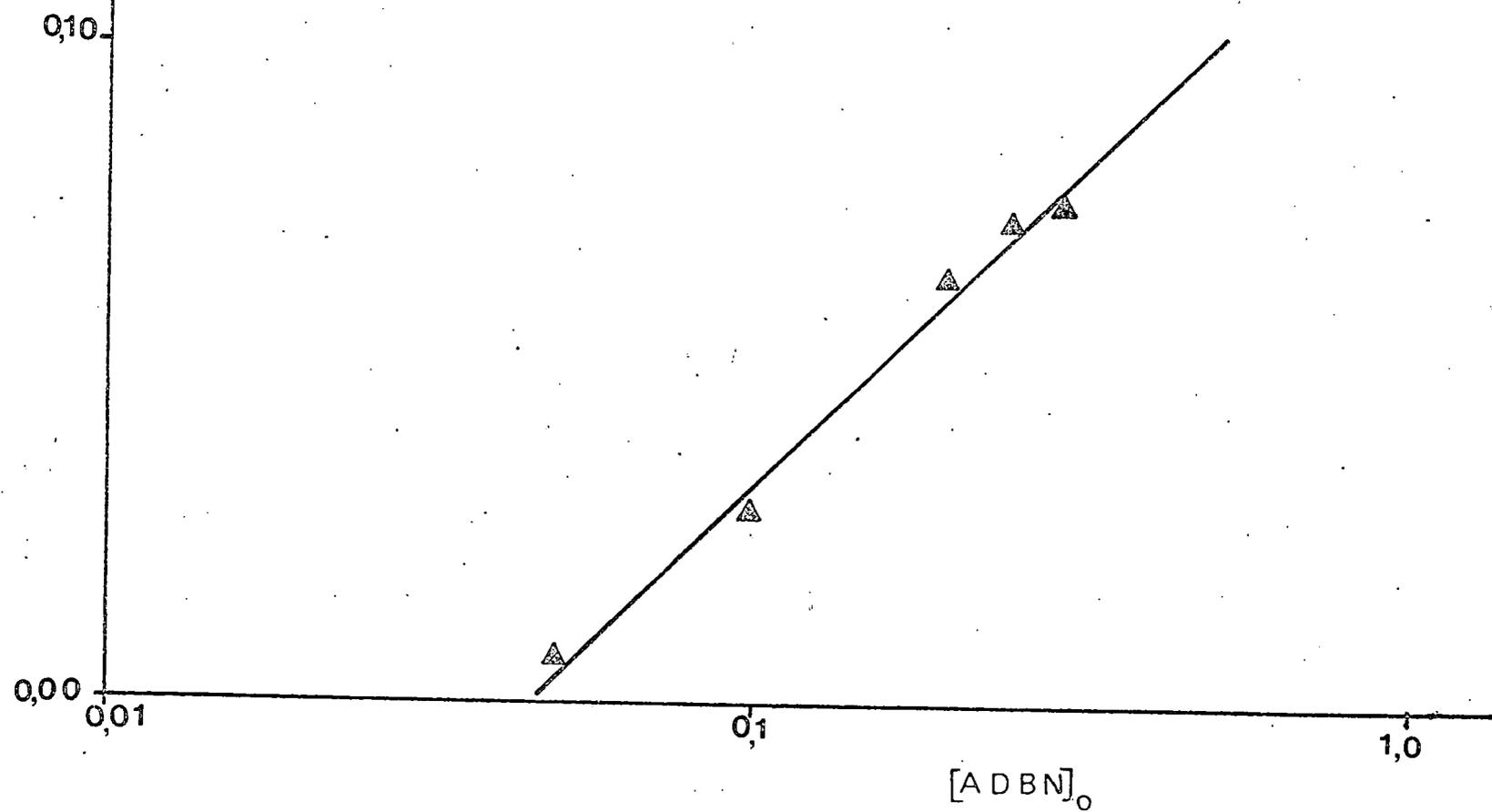


Figura 5.5

1 como prevee la ecuación [5.14].

Teniendo en cuenta esta última ecuación se han calculado los valores de la relación k_p/k_{tn} utilizando para la efectividad, e , del iniciador el valor normalmente aceptado en la bibliografía, Hammond y col. (1955) y Moreno Jimenez (1976), los valores obtenidos se indican también en la Tabla 5.1. Como se ve, estos valores confirman también la ecuación [5.14] ya que la relación de constantes mencionada tiene aproximadamente un valor constante de $2,0 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2}$

5.2 Influencia de la temperatura

En los experimentos realizados a 70°C , la concentración de ciclohexanol en esta primera etapa de la oxidación podrá representarse por

$$[\text{RH}] = [\text{RH}]_0 - [\text{ROCH}] \quad [5.15]$$

Dadas las pequeñas concentraciones de los productos estables de la oxidación que se producen en esta primera etapa y teniendo en cuenta que la concentración total de hidroperóxidos medida experimentalmente $[\text{ROOH}]$ engloba no solo el hidroxihidroperóxido sino también el peróxido de hidrogeno y por tanto tiene en cuenta la concentración de ciclohexanona presente debida al equilibrio representado por la ecuación [5.1]

En esta primera etapa la velocidad de desaparición de ciclohexanol coincide prácticamente con la velocidad de formación de hidroperóxidos

$$\frac{-d[\text{RH}]}{dt} \approx \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \quad [5.16]$$

por lo que podría escribirse

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_p \left(\frac{2 e^{k_i [\text{ADBN}]_0}}{k_{tn}} \right) e^{-k_i t} [\text{RH}]^{1/2} \quad [5.17]$$

y teniendo en cuenta las ecuaciones [5.14] y [5.15]

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = \alpha e^{-k_i t} \left([\text{RH}]_0 - [\text{ROOH}] \right)^{1/2} \quad [5.18]$$

Separando variables e integrando

$$2 \sqrt{[\text{RH}]_0 - [\text{ROOH}]} = \frac{\alpha}{k_i} e^{-k_i t} + \text{cte} \quad [5.19]$$

ecuación susceptible de comprobación gráfica a partir de los resultados experimentales, Tablas 4.9 a 4.13.

En la figura 5.6 se han representado los valores de $\sqrt{[\text{RH}]_0 - [\text{ROOH}]}$ frente a $e^{-k_i t}$ para los tres experimentos realizados a 70°C con concentración inicial de ADBN constante e igual 0,20 mol/l, se observa en ella que se obtienen

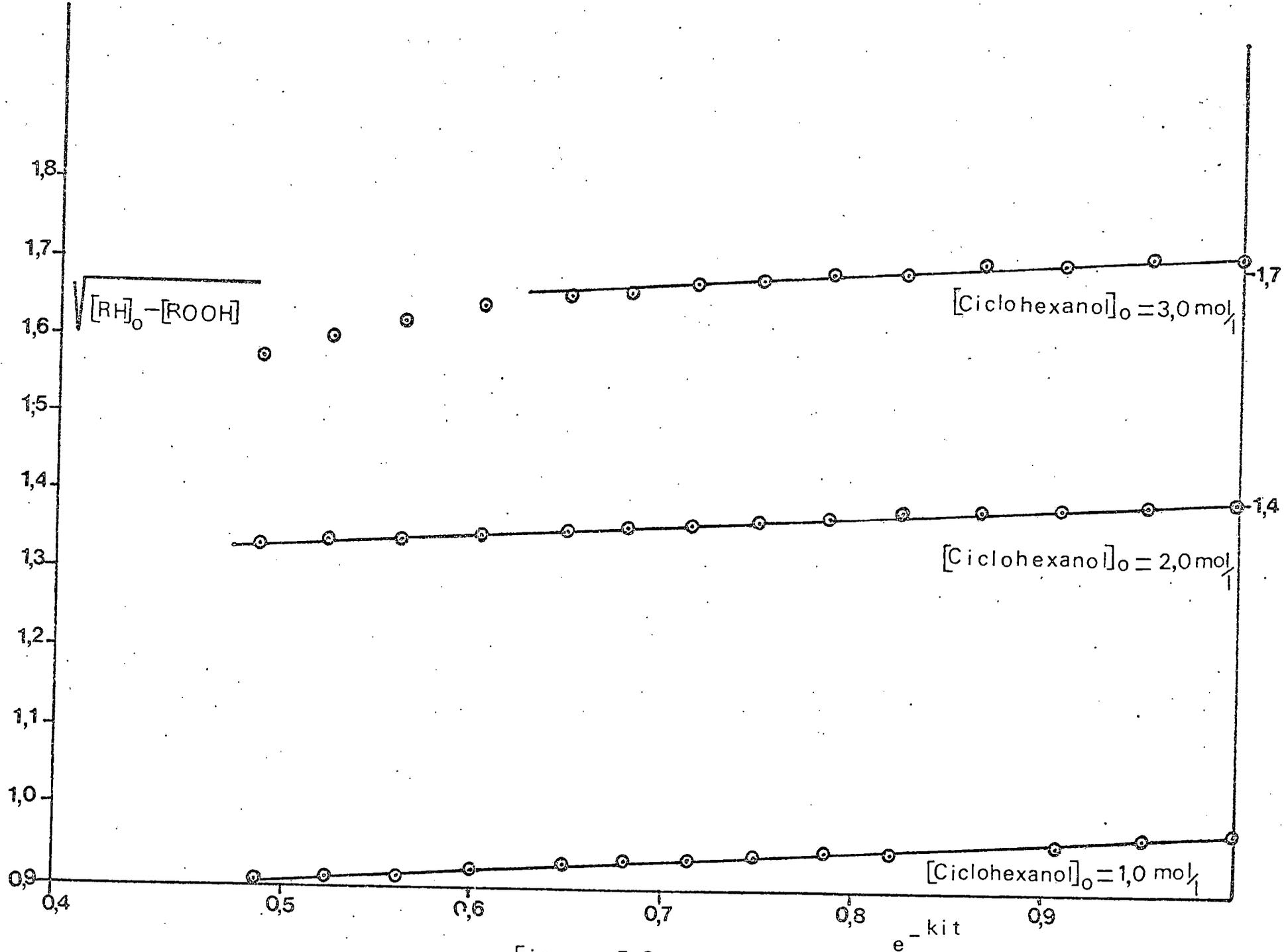


Figura 5.6

rectas practicamente paralelas para las tres concentraciones iniciales de ciclohexanol utilizadas, 1.0, 2.0 y 3.0 mol/l respectivamente, lo que está de acuerdo con la ecuación [5.19]. En la figura 5.7 se ha realizado la misma representación para los experimentos de 70°C con concentración inicial constante de ciclohexanol de 1,0 mol/l y concentración de ADBN variable, que también se ajustan a la ecuación [5.19] aunque en este caso la pendiente cambia ya que de acuerdo con [5.14] el valor de α depende de $[ADBN]_0$.

Los valores obtenidos para α y para la relación de constantes $\frac{K_p}{K_{tn}}$ se indican en la Tabla 5.2, teniendo en cuenta que para esta temperatura

$$K_i = 1,36 \cdot 10^{17} \exp \left(- \frac{31000}{R \cdot 343} \right) = 0,0024 \text{ min}^{-1}$$

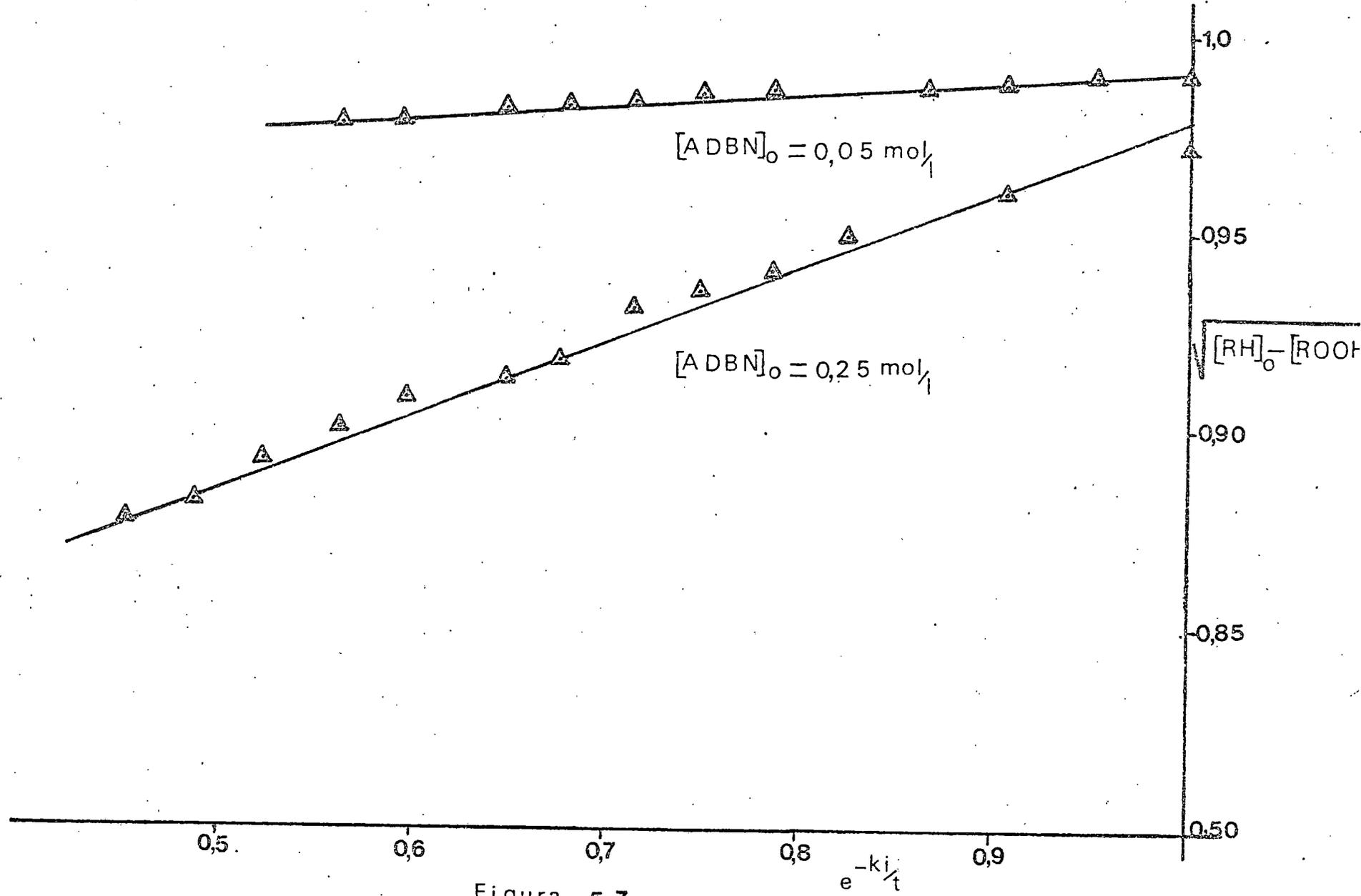


Figura 5.7

TABLA 5.2

Temperatura: 70°C

$[\text{ciclohexanol}]_0$ mol/l	$[\text{ADBN}]_0$ mol/l	α $\text{min}^{-1} \text{mol}^{1/2} \text{l}^{-1/2}$	K_p/K_{tn} $\text{mol}^{-1/2} \text{l}^{1/2}$
3,0	0,20	0,00075	1,30
2,0	0,20	0,00068	1,18
1,0	0,20	0,00066	1,15
1,0	0,05	0,00015	1,04
1,0	0,25	0,00086	1,19

Al igual que a 80°C se observa que el valor de α es prácticamente independiente de la concentración inicial de ciclohexanol y varia aproximadamente en la primera potencia de la concentración inicial de ADBN, figura 5.8.

Estos resultados son confirmados también por los valores de la relación de constantes $\frac{K_p}{K_{tn}}$ que oscilan alrededor de $1,2 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2}$.

El mismo tratamiento se ha realizado con los experimentos de 65, 75 y 85°C. Para la primera de estas temperaturas se han representado la $\sqrt{[\text{RH}]_0 - [\text{ROOH}]}$ frente a $e^{-K_i t}$ en la figura 5.9, ecuación [5.19], y para los otros dos se

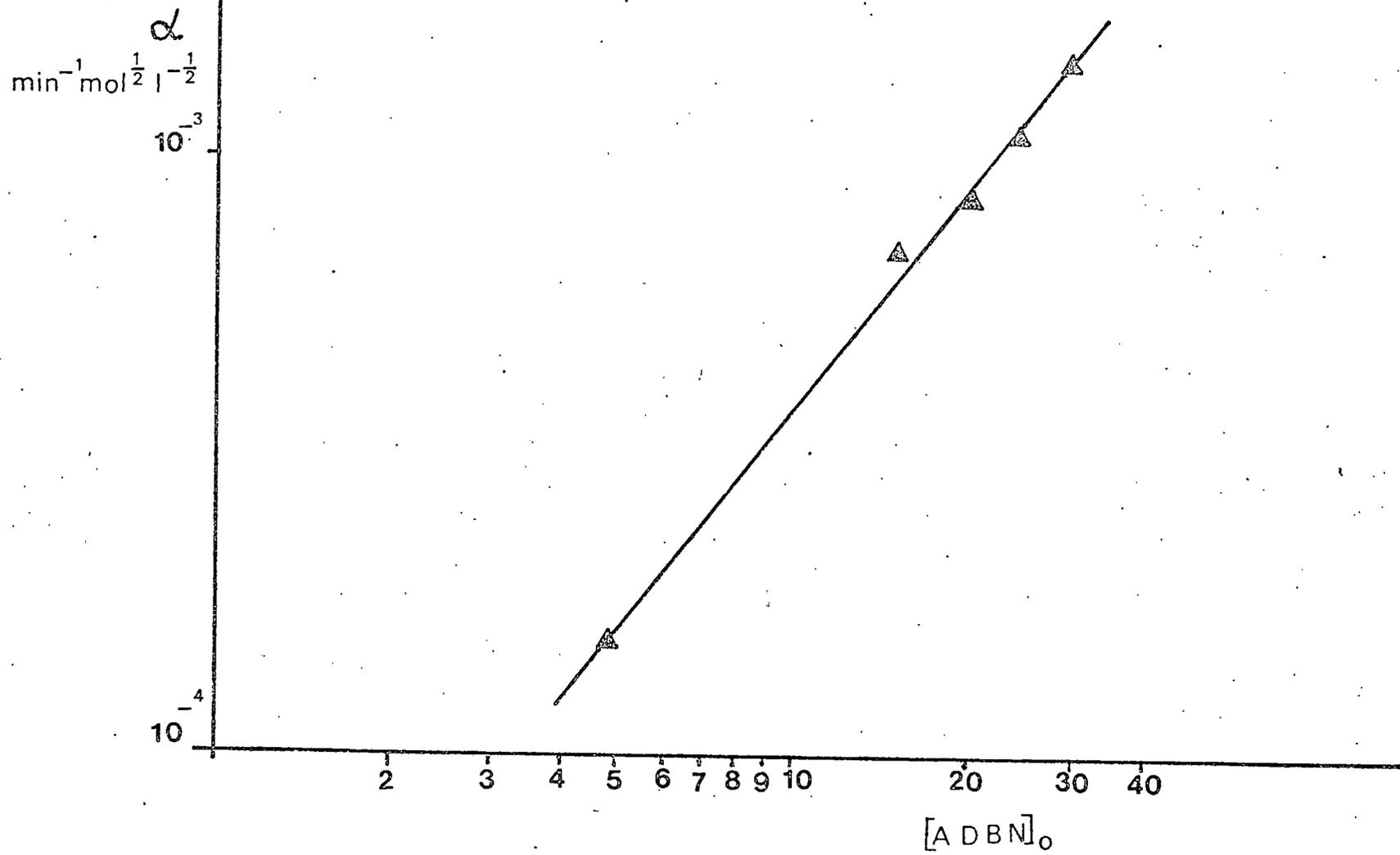


Figura 5.8

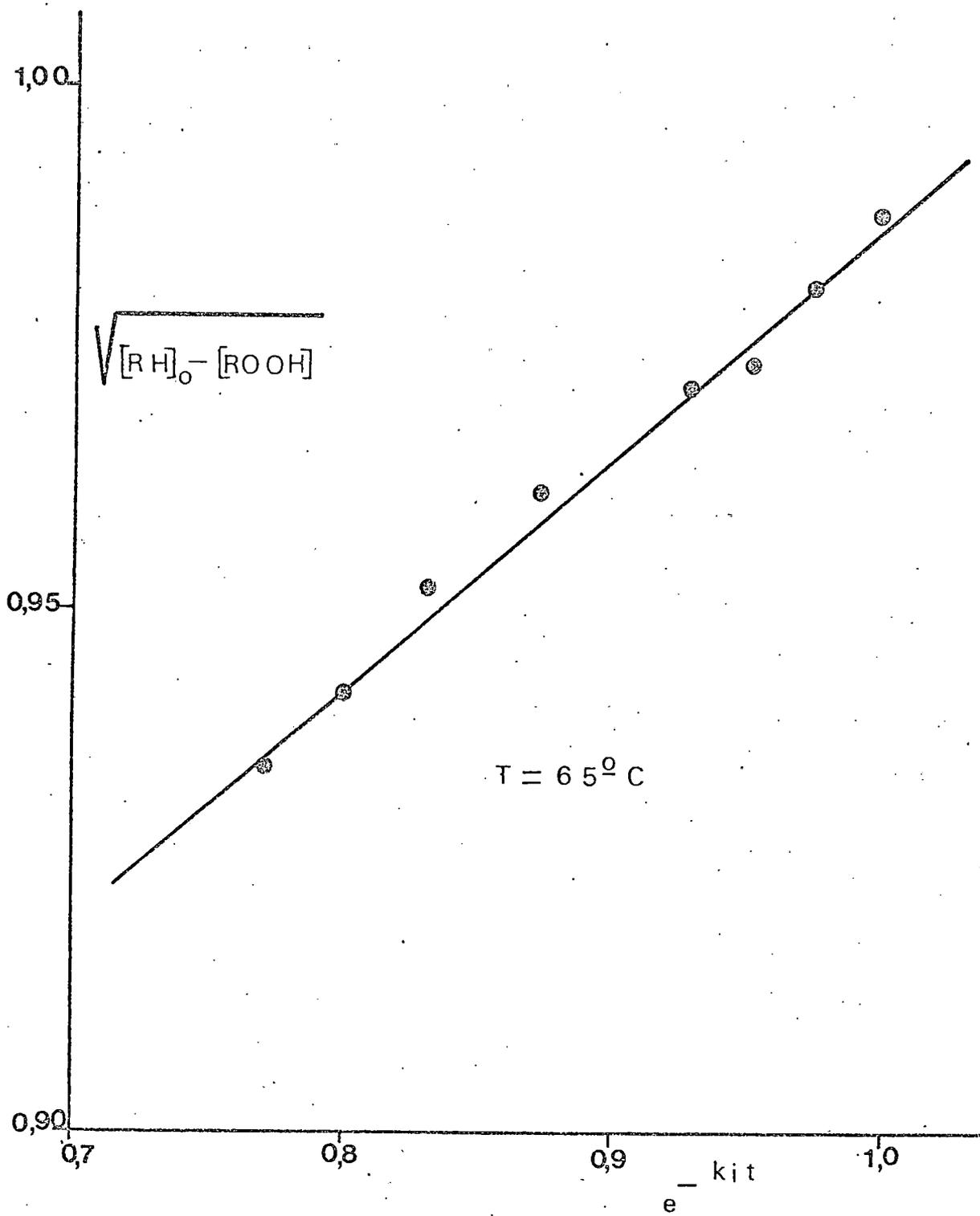


Figura 5.9

ha representado la $\sqrt{[RH]}$ frente a $e^{-K_i t}$ en la figura 5.10, ecuación [5.13].

Si bien a las dos temperaturas más altas la dispersión de los puntos experimentales es ya mayor, las ecuaciones anteriormente citadas que son equivalentes parecen seguir cumpliéndose.

Los valores de α y de la relación de constantes $\frac{K_p}{K_{tn}}$ obtenidos se indican en la Tabla 5.3.

TABLA 5.3

Temp. °C	K_i min. ⁻¹	$[ADBN]_0$ mol/l	α min. ⁻¹ mol ^{1/2} l ^{-1/2}	$\frac{K_p}{K_{tn}}$ mol ^{-1/2} l ^{1/2}
65	0,00123	0,20	0,00056	1,90
75	0,0046	0,08	0,00144	3,26
85	0,0161	0,08	0,00341	2,21

Observando los valores de la relación de constantes $\frac{K_p}{K_{tn}}$ obtenidas en el intervalo de temperaturas de 65 a 85°C se deduce que esta relación es prácticamente independiente de la temperatura y que en ese intervalo tiene un valor medio de 2.1 mol^{-1/2} l^{1/2}, lo que indica que la etapa de terminación debe ser de primer orden, ya que si fuera de

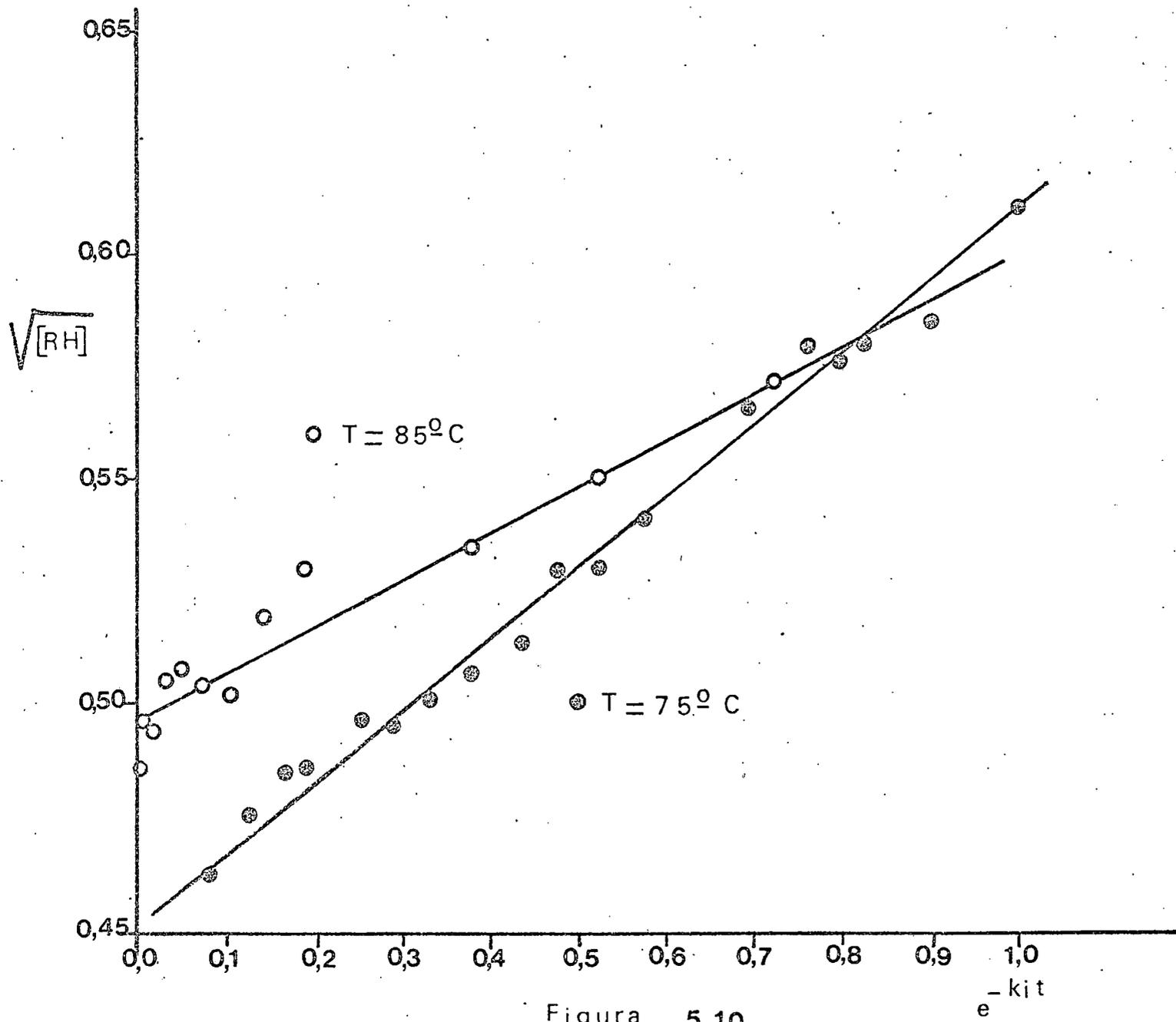


Figura 5.10

segundo orden su energía de activación sería prácticamente cero y la relación anterior debería aumentar de manera apreciable con la temperatura. Por tanto si n es igual a uno y $\frac{a}{n}$ también, el orden de la etapa de propagación con respecto a los radicales, a , debe ser también uno.

5.3 Segunda etapa de la oxidación

De acuerdo con lo que se ha indicado al comentar las curvas de distribución de productos, cuando la concentración de iniciador disminuye apreciablemente llega un momento en que la velocidad de aparición de hidroperóxidos se hace autocatalítica. Este momento coincide aproximadamente con un máximo en la concentración de ciclohexanona.

Es evidente, que la última consideración indica que la ciclohexanona está ya interviniendo en la etapa de propagación de la cadena, sin embargo esta intervención sola no podría explicar la autocatalisis observada ya que la concentración de ciclohexanona se mantiene prácticamente constante e incluso llega a disminuir en los últimos instantes.

La autocatalisis tiene que ser debida a la intervención de los hidroperóxidos en la etapa de iniciación de la cadena. De manera general si se supone que la terminación de primer orden se mantiene y también el orden de reacción con respecto al ciclohexanol la velocidad de aparición de -

hidroperóxidos vendria dada por

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = (\alpha e^{-K_i t} + \beta [\text{ROOH}]) (\sqrt{[\text{RH}]} + \gamma [\text{cetona}]^c) \quad [5.20]$$

suponiendo que el segundo parentesis del segundo miembro - pueda considerarse aproximadamente constante, ya que la concentración de cetona lo es practicamente, la ecuación [5.20] podria escribirse en la forma

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = \alpha' e^{-K_i t} + \beta' [\text{ROOH}] \quad [5.21]$$

ecuación diferencial lineal no homogenea que puede integrarse, su solución general es

$$[\text{ROOH}] = c_1 e^{\beta' t} - \frac{\alpha'}{K_i + \beta'} e^{-K_i t} \quad [5.22]$$

la constante de integración. c_1 dependerá de la condición inicial, si esta fuera

$$t = 0 \longrightarrow [\text{ROOH}] = 0 \quad [5.23]$$

Se obtendria

$$[\text{ROOH}] = \frac{\alpha}{K_i + \beta'} (e^{\beta' t} - e^{-K_i t}) \quad [5.24]$$

ecuación que puede comprobarse facilmente quedaria una forma semejante a las observadas en las curvas de distribución

de productos. En efecto, la ecuación [5.24] presenta un punto de inflexión que viene caracterizado por un valor nulo de su segunda derivada

$$t_{in} = \frac{2 \ln \frac{K_i}{\beta'}}{\beta' + K_i} \quad [5.25]$$

siendo t_{in} el tiempo al cual se produce la inflexión. Para valores del tiempo inferiores a t_{in} la segunda derivada es negativa, es decir, la velocidad de formación de hidropéroxido disminuye con el tiempo, mientras que valores del tiempo superiores a t_{in} la segunda derivada es positiva, lo que indica que la velocidad de formación de hidropéroxido aumenta con el tiempo (autocatalisis).

Sin embargo, aunque se ha tratado de reproducir por tanteos las curvas experimentales probando con distintos valores de los parámetros, α' y β' el ajuste no ha sido posible para la segunda parte de aparición de hidropéroxido, ya que la autocatalisis que puede explicar la ecuación [5.21] es menor que la que se observa experimentalmente, a pesar de que en esta ecuación se ha supuesto prácticamente constante la concentración de ciclohexanol, como realmente esta concentración disminuye la diferencia entre el modelo representado por la ecuación [5.21] y los resultados experimentales es realmente mayor que la observada anteriormen-

te.

Por otra parte, si se considera el equilibrio representado por la ecuación [5.1] y los valores de las constantes cinéticas encontrados en la bibliografía que se indican en la parte dos de esta memoria, la velocidad de iniciación total vendría dada por

$$r_i = 2 e K_i [I] + K_a \frac{[H_2O_2]}{[\text{hidroxihidroperóxido}] + K_b} \quad [5.26]$$

y los valores de las concentraciones de peróxido de hidrógeno e hidroxihidroperóxido podrían determinarse mediante el sistema de ecuaciones

$$[ROOH] = [H_2O_2] + [\text{hidroxihidroperóxido}] \quad [5.27]$$

$$\frac{[\text{hidroxihidroperóxido}]}{[H_2O_2] [cetona]} = K \quad [5.28]$$

que conduce a

$$[H_2O_2] = \frac{[ROOH]}{1 + K [cetona]} \quad [5.29]$$

$$[\text{hidroxihidroperóxido}] = \frac{K [ROOH] [cetona]}{1 + K [cetona]} \quad [5.30]$$

Sustituyendo [5.29] y [5.30] en [5.26]

, quedaría

$$r_i = 2 e K_i [I]_0 e^{-K_i t} + (K_a + K_b K [\text{cetona}]) \cdot$$

$$\frac{[\text{ROOH}]}{1 + K [\text{cetona}]} \quad [5.31]$$

donde el primer término del segundo miembro representa la velocidad de generación de radicales a partir del iniciador y el segundo miembro la velocidad de generación de radicales a partir de los hidróperóxidos formados por oxidación del ciclohexanol.

Esta ecuación puede aplicarse a los experimentos realizados con objeto de ver la importancia relativa de los dos mecanismos de iniciación de la cadena. Si, por ejemplo, se realiza este cálculo con el experimento cuyos resultados se encuentran en la Tabla 4.5, que corresponde a una temperatura alta (80°C) y a la mínima concentración de iniciador empleada (0,05 mol/l) y por tanto en él que mas importante será el segundo término del segundo miembro de [5.31], se obtiene:

$$t = 20 \text{ minutos} \longrightarrow r_i = 4.37 \cdot 10^{-4} + 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l min.}$$

$$t = 100 \text{ minutos} \longrightarrow r_i = 2.18 \cdot 10^{-4} + 2.84 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l min.}$$

$$t = 200 \text{ minutos} \longrightarrow r_i = 0,91 \cdot 10^{-4} + 3.24 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l min.}$$

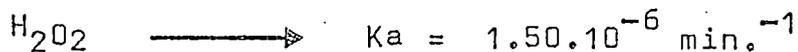
$$t = 241 \text{ minutos} \longrightarrow r_i = 0,64 \cdot 10^{-4} + 3.57 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l min.}$$

Resultados que indican que aunque la velocidad de iniciación a partir del peróxido de hidrogeno y del hidroxihidroperóxido van aumentando con el tiempo, puesto que la concentración de hidroperóxidos totales aumenta, y la velocidad de generación de radicales por el iniciador va disminuyendo al disminuir la concentración de este, ésta última se mantiene siempre considerablemente superior a la primera, que solo en los últimos momentos de cada experimento llega a representar aproximadamente el 5% de la velocidad total de generación de radicales.

Por consiguiente, el cambio de comportamiento tan brusco que se observa a etapas avanzadas de la oxidación en algunos de los experimentos realizados, no puede explicarse - suponiendo que el peróxido de hidrogeno o él hidroxihidroperóxido empiecen a intervenir activamente en la etapa de iniciación.

Ahora bien, como ya se ha comentado anteriormente al mismo tiempo que empieza a observarse la autocatalisis, la concentración de ciclohexanona deja de aumentar manteniéndose constante y disminuyendo a continuación, al mismo tiempo que aumenta considerablemente la velocidad de formación de ácidos carboxílicos. Esto significa que la ciclohexanona - empieza a oxidarse y por consiguiente que empieza a formarse el α -ceto-hidroperóxido, cuya velocidad de descomposi-

ción en radicales libres es muy grande, como se observa en los siguientes valores de las constantes cinéticas para 80°C (ver introducción).



Parece evidente por tanto, que el cambio de mecanismo observado en la segunda etapa de la oxidación es debido a la participación del α -cetohidroperóxido en la etapa de iniciación, al mismo tiempo que los ácidos carboxílicos formados catalizan la descomposición del peróxido de hidrogeno; sin embargo, ambos hechos son consecuencia de la oxidación de la ciclohexanona por lo que puede considerarse a este proceso como el responsable de los cambios observados en la segunda etapa de oxidación.

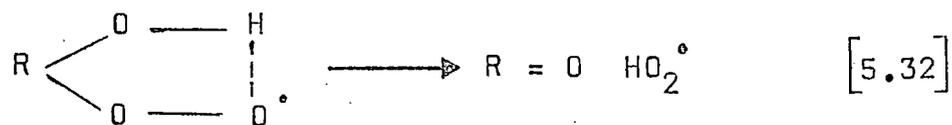
5.4 Resumen de la interpretación de los resultados

Se ha visto que en la primera etapa de la oxidación es decir en la oxidación iniciada del ciclohexanol la velocidad de reacción ha resultado ser de primer orden con respecto al iniciador y de orden 1/2 con respecto al alcohol.

El orden uno con respecto al iniciador solo puede expli-

carce admitiendo que la etapa de terminación es de primer orden lo que implica terminación en la pared del reactor, arrastre de radicales de pequeño tamaño por la corriente gaseosa o formación de radicales inactivos. Si se considera que en el reactor utilizado la agitación es muy intensa y que la relación superficie/volumen es apreciable (si se tiene en cuenta no solo la pared del reactor sino también el agitador mecánico) se comprende que pueden darse estas circunstancias, si bien para ello sería necesario que el radical portador de la cadena mayoritario fuera el radical hidropéroxido HO_2° , ya que sería imposible una terminación de primer orden para un radical tan voluminoso como el hidroxiperóxido.

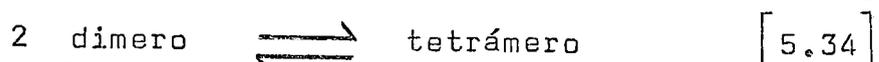
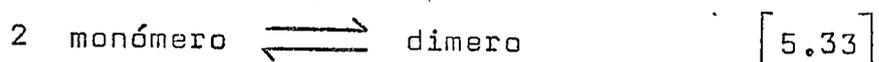
Por otra parte, el hecho de que la relación de constantes $\frac{k_p}{k_t}$ sea prácticamente independiente de la temperatura, confirma como ya se ha indicado, que la etapa de terminación debe tener una energía de activación apreciable, por lo que podría considerarse como tal la ecuación [2.38] ya propuesta por algunos autores



El orden $1/2$ con respecto al alcohol puede explicarse si se tiene en cuenta la gran tendencia del ciclohexanol a formar polímeros lineales o cíclicos por formación de puen-

tes de hidrogeno, Liszi y Naray (1974) Kirchenerová y Cave (1976).

Por ejemplo, Liszi y Naray encuentran que para el ciclohexanol disuelto en ciclohexano, a 45°C y concentraciones tan pequeñas como 0,005 de fracción molar de ciclohexanol, los constantes de los equilibrios



expresados en fracciones molares son respectivamente 56 y 1460. Un cálculo sencillo podría demostrar que en estas condiciones la mayor parte del ciclohexanol se encuentra en forma de tetramero.

En nuestros experimentos, la temperatura es considerablemente más alta, lo que favorece las especies más simples, pero también son más altas las concentraciones lo que favorece la polimerización.

Si en la fase líquida existiera el equilibrio monomero-dimer desplazado hacia el dimer la concentración del ciclohexanol medida por analisis vendria dada por $[\text{ciclohexanol}] = [\text{monomero}] + 2[\text{dimer}] \simeq 2 [\text{dimer}]$ [5.35] y teniendo en cuenta el equilibrio de dimerización

$$[\text{monómero}] \simeq \sqrt{\frac{[\text{ciclohexanol}]}{2 K}} \quad [5.36]$$

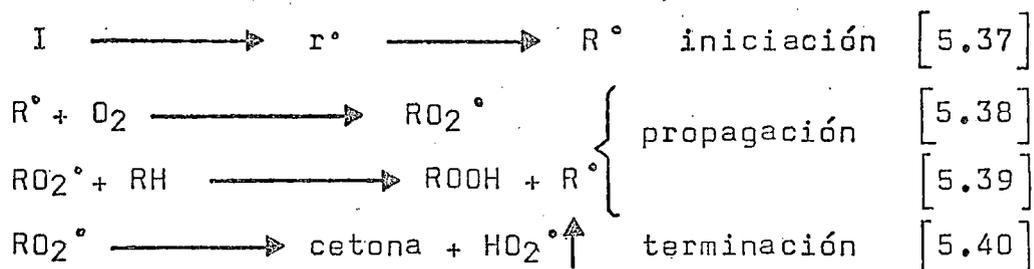
Logicamente los radicales libres atacarán fundamentalmente al monómero, por razones estéricas, por lo que la ecuación [5.35] podría explicar el orden $1/2$ observado experimentalmente con respecto al ciclohexanol. Es este sentido - Rust y Youngman (1962) señalan la gran influencia de los enlaces por puente de hidrogeno en la oxidación de alcoholes en fase líquida.

Sin embargo, Balaceanu y col. (1963) utilizando un reactor estático (medida de la velocidad de absorción de oxígeno), azo-diciclohexanonitrilo como iniciador a 100°C y como disolvente clorobenceno encuentran que la oxidación iniciada del ciclohexanol es de orden uno con respecto a este. En nuestra opinión es posible que la diferencia de temperatura explique esta discrepancia con nuestros resultados.

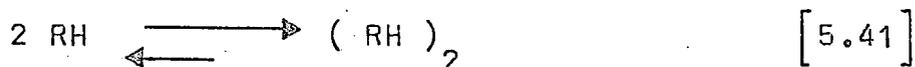
Por otra parte en el estudio cinético de la descomposición del hidroperóxido de cumeno, iniciada por ABDN, en el mismo intervalo de temperaturas y en una instalación semejante a la utilizada en esta investigación, Moreno Jimenez (1976) se llegó a un resultado semejante, la velocidad de descomposición del hidroperóxido de cumeno resultó ser de primer orden con respecto al iniciador y orden $1/2$ con respecto al hidroperóxido.

Estas consideraciones parecen indicar que el mecanismo por el que tiene lugar la oxidación iniciada del ciclohexanol

es el siguiente:



donde la flecha al lado del radical hidropéroxido indica que este se pierde por reacción en la pared o por cualquier otra causa. Y además que en el seno de la fase líquida se mantiene el siguiente equilibrio



6. CONCLUSIONES

Como resultado de la presente investigación se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1ª) En la oxidación iniciada de ciclohexanol con oxígeno molecular la velocidad de oxidación de éste es de orden $1/2$ con respecto al ciclohexanol y orden 1 con respecto al iniciador (ADBN)

$$-\frac{d[RH]}{dt} = \frac{k_p}{k_{t1}} \cdot r_i [RH]^{1/2}$$

para

concentraciones de ciclohexanol de 0,50 a 3,0 mol/l
 concentraciones de ADBN de 0,05 a 0,30 mol/l y
 en el intervalo de temperaturas de 65 a 85°C.

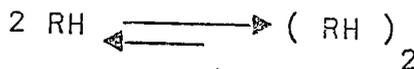
2ª) Mientras el iniciador es el responsable de la generación de radicales libres que determina la reacción en cadena, la velocidad de desaparición de ciclohexanol coin-

cide practicamente con la velocidad de aparición de hidroperoxidos en sus dos formas (peróxido de hidrogeno e hidroxihidroperóxido).

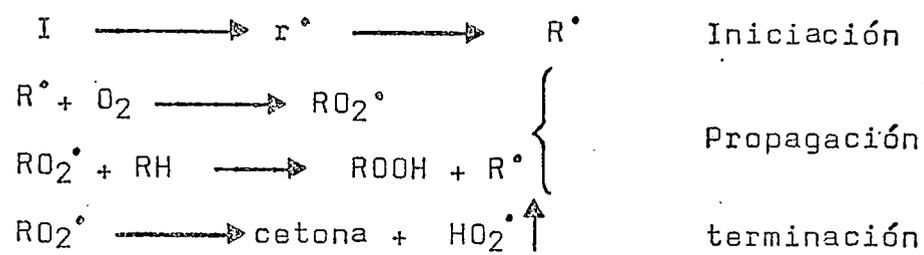
3a) La constante cinética compleja $\frac{k_p}{k_{t1}}$ es practicamente independiente de la temperatura en el intervalo investigado y tiene un valor de $2,1 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2}$

4a) Cuando la concentración de ciclohexanona se hace del mismo orden de magnitud que la del ciclohexanol, empieza a intervenir en las etapas de propagación de la cadena, lo que debe determinar la aparición del α -ceto-hidroperóxido correspondiente que hace cambiar el mecanismo de la oxidación, apareciendo la ramificación degenerada de la cadena y haciendose la oxidación autocatalítica.

5a) El orden $1/2$ encontrado con respecto al ciclohexanol parece indicar que, en el intervalo de temperatura considerado, este compuesto se encuentra en la fase líquida fuertemente dimerizado



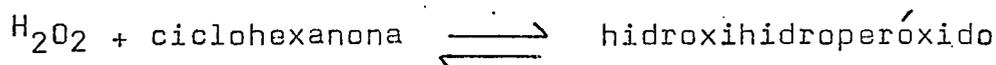
6a) Los resultados obtenidos parecen indicar que el mecanismo por el que tiene lugar la oxidación iniciada del ciclohexanol, en los intervalos de las variables indicadas en la conclusión 1a, es



7. RECOMENDACIONES

Con objeto de continuar el estudio de las distintas etapas de la oxidación de ciclohexanol hasta ácido adipico creemos de interés las siguientes recomendaciones:

1ª) La oxidación de ciclohexanol iniciada añadiendo previamente a la mezcla reaccionante peróxido de hidrógeno permitiría prolongar el intervalo de tiempo en que la ciclohexanona no interviene en la oxidación, ya que desplazaría el equilibrio



hacia la formación del hidroxihidroperóxido. En estas condiciones podría trabajarse a mayor temperatura para tratar de analizar en un intervalo más amplio el orden de reacción con respecto al ciclohexanol.

2ª) Para estudiar la oxidación iniciada de ciclohexanona sería conveniente utilizar indicadores de muy baja temperatura, como por ejemplo el di-t-butilperóxido oxalato que permite trabajar prácticamente a la temperatura ambiente, ya

que sino la alta velocidad de descomposición en radicales libres del α -cetohiperóxido determinaría la ramificación degenerada de la cadena.

3a) El estudio de la oxidación iniciada de ciclohexanol utilizando como iniciador el di-t-butilperoxalato permitiría confirmar la influencia de la asociación del alcohol en el mecanismo de la oxidación, ya que en el intervalo de temperaturas en que funciona este iniciador el orden de reacción con respecto al alcohol debería ser $1/4$ o incluso más pequeño.

.8. NOMENCLATURA

RH	hidrocarburo en general, ciclohexanol en particular
k	constante cinética
K	constante de equilibrio
r_i	velocidad de generación de radicales libres mol/(l)(s)
e	factor de efectividad de la producción de radicales por un iniciador
I	iniciador
t	tiempo
T	temperatura
ADBN	α - α' azo-bisisobutinonitrilo
ROOH	hidroperóxidos totales medidos por análisis (yodometría)

subíndices

o	valor inicial de la concentración
i	etapa de iniciador
t	etapa de terminación
p	etapa de propagación

9. BIBLIOGRAFIA

- Antonovskii, V.L.; Denisov, E.T. y Solntseva, L.V.:
Chem. Abs 64 1923 d (1966)
- Bateman, L y Hughes, H.: J.Chem Soc., 4594 (1952)
- Cervený, L.; Marhoul, Ay Ruzicka, V.: J.Chromatogr.,
74, 118 (1972)
- Denisov, E.T.; Mitskevich, N.I y Agabekov, V.E.:
"Liquid-Phase oxidation of oxygen-containing compounds"
Consultans Bureau (1977)
- Emanuel, N.M.: "The oxidation of hydrocarbons in the
liquid phase" Pergamon Press (1965)
- Emanuel, N.M. y Lyaskovskaya, Yu. N.:
"The inhibition of fat oxidation Processes". Pergamon
Press (1967)
- Emanuel, N.M.; Denisov, E.T. y Maizus, Z.K.:
"Liquid-phase oxidation of hydrocarbons" Plenum Press
(1967)
- Fernández González, J.: "Oxidation de n-parafinas en
fase líquida" Tesis, La Laguna (1977)

- Hammond, G.S.; Sen I.N. y Boozer, C.E.:
J. Am. Chem. Soc., 77 3244 (1955)
- Hendry, D.G.; Gould, C.W.; Schwetzie, D.; Syz, M.G. y Mayo F.R.: Journal of Org. Chem., 41, 1 (1976)
- Hydrocarbon Proc.; "1973 Petrochemical Handbook Issue"
52, 91-198 (1973)
- Jallageas, J.C.; Casa deval, A. y Casedeval, E.:
Bull. Soc. Chim. Franco, 12, 4321 (1969)
- Kharash, M.S.; Rowe, J.L. y Urry W.H.: J. Org. Chem.
16, 905 (1951)
- Kirchenerová, J. y Cave G. C.B.: Can I. Chem. 54, 3929
(1976)
- Liszi, J y Naray, M.: Acta Chimica Academiae Scientiarum
Hungarical, 81, 25 (1974)
- Moreno Jimenez, V.: "Estudio cinético de la descomposición del hidropéroxido de cumeno" Tesis, La Laguna (1976)
- Naray. M. y Liszi, I.: Acta Chimica Academiae Scientiarum
Hungaricae, 81, 25 (1974)
- Naray. M. y Liszi, I.: Acta Chimica Academiae Scientiarum
Hungaricae, 81, 1 (1974)
- Padrón Pacheco, P.: "Oxidación de cumeno en cumeno en fase líquida" Tesis, La Laguna (1979)
- Parlant, C.; Sere de Roch, I y Balaceanu, J.C.: Bull, Soc.
Chim. France 2452 (1963)

- Parlant, C.; Sereede Roch, I. y Balaceanu, I.C.:
Bull..Soc. Chim. France, 3161 (1964)
- Prengle, H.W. y Barona, N.: Hydrocarbon Proc., 49, 106-18
(1970).
- Pryor, W.A.: "Free Radicals" McGraw.Hill (1966)
- Pritzkow, W.: Berichte, 87, 1668 (1954)
- Pritzkow, W.: Berichte 88 572 (1955)
- Quintana Arteaga, J.: Oxidación de etilbenceno en fase
líquida Tesis, La Laguna (1974)
- Robertson, A y Waters, W.A.: J. Chem.Soc. 1578 (1948)
- Rust, F.F. y Youngman, E.A.: J.Org.Chem, 27 3778 (1962)
- Samby, J.B. y Kiff, B.W.: Hydrocarbon Processing, 247
(1976)
- Wagner, C.D.; Smith, R.H. y Peters, E.D.: Anal Chem 19,
976 (1947)
- Vidoczy, F.; Danoczy, E. y Gal, D.: Journal of Phys Chem,
78, 828 (1974)

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado por Dr. D. Federico López Mateos (Presidente), Dr. D. Joaquín Acán Garcia, Dr. D. Fernando Comacho Rubio, Dr. D. Manuel Bas Iplaris, (Vocals) y el Dr. D. Federico Díaz Rodríguez (Secretario)

mereciendo la calificación de SOBRESALIENTE COM LAUDE

La Laguna, 15 de Enero de 1980

Federico Lopez M

F. Camacho

J. Acán
Federico

~~Manuel Bas Iplaris~~