

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA  
Departamento de Química Técnica

OXIDACION DE n-PARAFINAS EN FASE LIQUIDA

Octubre, 1977

José Fernández González





UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA TÉCNICA

FEDERICO DIAZ RODRIGUEZ, PROFESOR ADJUNTO DEL  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA DE LA  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA.

CERTIFICO: Que el presente trabajo  
sobre "Oxidación de n-parafinas en fase líquida"  
ha sido realizado bajo mi dirección, desde 1973  
hasta el momento, en los laboratorios de este  
Departamento por el Lcdo José Fernández González,  
para aspirar al grado de Doctor en Ciencias.

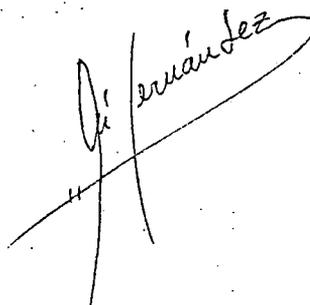
Y para que conste, firmo el presente  
certificado en La Laguna a nueve de Septiembre  
de mil novecientos setenta y siete.

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA TÉCNICA

La investigación objeto de esta memoria fué realizada en el Departamento de Química Técnica de la Universidad de La Laguna, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Fernando Camacho Rubio y del Profesor Adjunto Dr. D. Federico Díaz Rodríguez, en quienes siempre encontré el estímulo, ayuda y consejos que posibilitaron mi labor, y a quienes expreso aquí mi más sincero agradecimiento.

Así mismo quiero agradecer a todos mis compañeros del Departamento, su desinteresada ayuda en todo momento y de forma especial al Lcdo. Francisco Rodríguez de Armas, que colaboró conmigo directamente en la ejecución de parte de los experimentos.

Por último, he de agradecer a la Comisión Asesora de Investigación de la Presidencia de Gobierno por la ayuda facilitada al Departamento que ha posibilitado la realización del presente trabajo.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Dr. Fernando Camacho Rubio". The signature is written in a cursive style and is positioned at the bottom right of the page, overlapping the end of the text.

INDICE

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCION.....	8
2.1 Oxidación de hidrocarburos con oxígeno molecular.....	9
2.2 Oxidación de n-parafinas con oxígeno molecular.....	12
2.3 Oxidación de n-parafinas en fase gaseosa...	23
2.4 Oxidación de n-parafinas en fase líquida...	27
2.5 Objeto de la presente investigación.....	37
3. TECNICA EXPERIMENTAL.....	40
3.1 Productos utilizados.....	40
3.1.1 Purificación de los hidrocarburos....	41
3.2 Instalación y reactor.....	42
3.3 Procedimiento de trabajo.....	49
3.4 Métodos de análisis.....	50
3.4.1 Análisis de hexadecil, dodecil y decil hidropéroxido.....	50
3.4.2 Análisis de ácidos.....	51
3.4.3 Análisis de productos de oxidación...	52

	<u>página</u>
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	55
4.1 Oxidación de n-dodecano.....	56
4.1.1 Oxidación térmica de n-dodecano.....	56
4.1.2 Oxidación catalítica de n-dodecano...	65
4.2 Oxidación del n-hexadecano.....	90
4.3 Oxidación del n-decano.....	123
4.4 Influencia de la velocidad de transferencia de oxígeno.....	141
5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	148
5.1 Oxidación de n-dodecano.....	149
5.1.1 Oxidación térmica de n-dodecano.....	149
5.1.1.1 Primera etapa de oxidación, antes del máximo en la concen tración de hidroperóxido.....	149
a) Aparición de hidroperóxido	
b) Aparición de ácidos carbo- xílicos.....	159
5.1.1.2 Segunda etapa de oxidación, despues del máximo en la con- centración de hidroperóxido..	162

	<u>página</u>
5.1.2 Oxidación catalítica. Selección del catalizador.....	163
5.1.2.1 Influencia de la concentración de catalizador.....	165
5.1.2.2 Influencia de la temperatura	172
5.2 Oxidación térmica de n-hexadecano.....	177
5.2.1 Primera etapa de oxidación, antes del máximo en la concentración de hidroperóxido.....	177
a) Aparición de hidroperóxido.....	177
b) Aparición de ácidos carboxílicos.	187
5.2.2 Segunda etapa de oxidación, después del máximo en la concentración de hidroperóxido.....	188
5.3 Oxidación térmica de n-decano.....	190
5.3.1 Primera etapa de oxidación, antes del máximo en la concentración de hidroperóxido.....	190
a) Aparición de hidroperóxido.....	190
b) Aparición de ácidos carboxílicos.	195
5.3.2 Segunda etapa de oxidación, después del máximo en la concentración de hidroperóxido.....	197

	<u>página</u>
5.4 Influencia de la velocidad de transferencia de oxígeno.....	197
5.5. Resumen de la interpretación de los resultados de oxidación térmica de parafinas lineales.....	198
6. CONCLUSIONES.....	207
7. NOMENCLATURA.....	214
8. BIBLIOGRAFIA.....	

## 1. RESUMEN

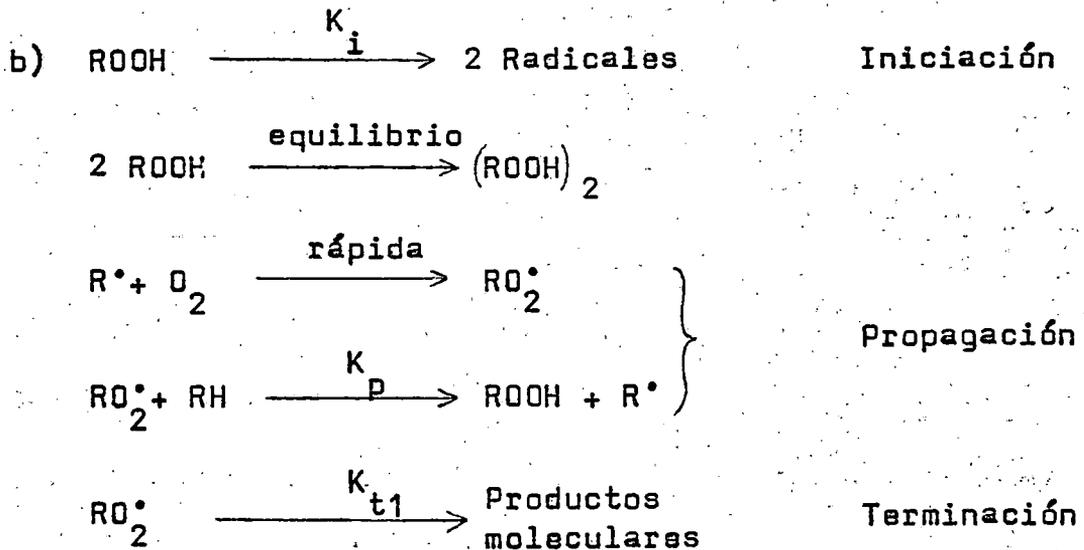
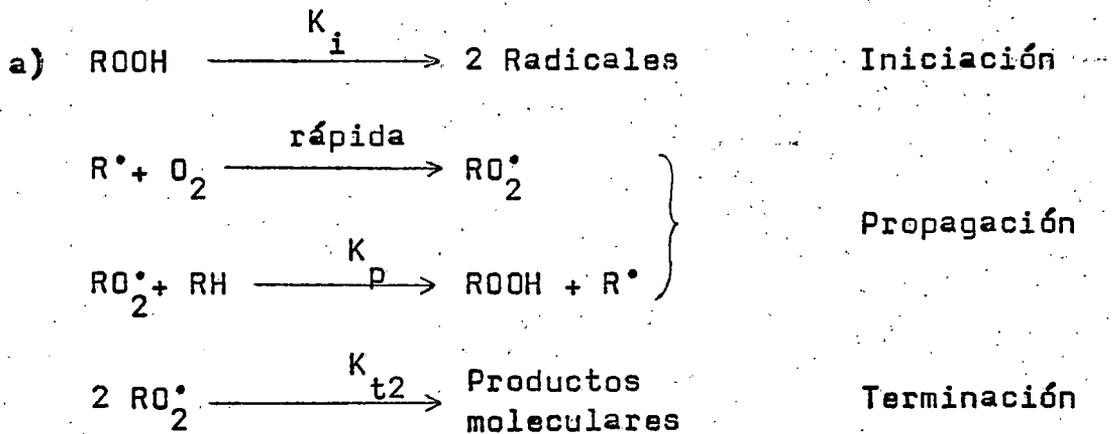
Los procesos de oxidación de parafinas lineales en fase líquida con oxígeno molecular son hoy día utilizados a escala comercial con vistas a la obtención de ácidos grasos y alcoholes secundarios lineales, fundamentalmente en los países de Europa del Este.

Aunque, desde un punto de vista cinético, estas reacciones parecen ajustarse al mecanismo en cadena con ramificación degenerada propuesto por SEMENOV, la cinética de esta oxidación no ha sido estudiada todavía cuantitativamente, y tampoco está establecida la importancia relativa de las distintas etapas que intervienen en el mecanismo en cadena.

En esta investigación se ha llevado a cabo el estudio experimental de la oxidación de n-decano, n-dodecano y n-hexadecano puros (de dos marcas comerciales FLUKA y BDH) y el estudio de la oxidación catalítica del n-dodecano usando naftenatos de cobalto, plomo y manganeso como catalizadores.

La interpretación de los experimentos realizados en la oxidación no catalítica, parece indicar que una vez pasado el periodo de inducción pueden distinguirse dos regímenes claramente diferenciados.

En el primero, que se denominará regimen cinético autocatalítico, la velocidad de absorción de oxígeno por la fase líquida viene controlada por las etapas del mecanismo en cadena y corresponde a concentraciones bajas de radicales. Los resultados obtenidos en este regimen son compatibles con cualquiera de los dos mecanismos en cadena siguientes



ambos con fuerte apoyo en el estudio bibliográfico realizado y que se diferencian fundamentalmente en la existencia o no del equilibrio monómero-dímero del hidropéroxido, muy desplazado hacia el dímero, y en el orden de la etapa de terminación.

En este régimen, las velocidades de formación de hidropéroxido y de ácidos carboxílicos vienen dadas por las ecuaciones

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K_1 \sqrt{[\text{ROOH}]}$$

$$\frac{d[\text{Acido}]}{dt} = K_2 [\text{ROOH}]$$

donde la constante cinética compleja  $K_1$  resulta independiente de la magnitud molecular para las tres parafinas lineales ensayadas y viene dada por

$$K_1 = 3,25 \cdot 10^{15} \exp.(-30800/RT) \frac{(\text{moles})^{\frac{1}{2}}}{(\text{lt.})^{\frac{1}{2}} (\text{hr.})}$$

en el intervalo de 120 a 160 °C; y la relación entre las dos constantes cinéticas anteriormente citadas es

$$\frac{K_2}{K_1} = 0,83 \text{ (litros/moles)}^{\frac{1}{2}}$$

independiente también de la magnitud molecular, así como de la temperatura en los intervalos investigados.

En el segundo, que se denominará régimen de transferencia de materia, la velocidad de absorción de oxígeno por la fase líquida viene controlada por la velocidad de transferencia de éste desde la fase gaseosa al seno de la fase líquida.

Este régimen se produce cuando debido a las altas concentraciones de radicales alcanzadas y a la rapidez de la etapa de combinación del oxígeno molecular con los radicales alquilo, el seno de la fase líquida queda prácticamente exento de oxígeno molecular libre. Estas circunstancias determinan un cambio rápido en la naturaleza de los radicales presentes, que pasan de ser preferentemente radicales alquil-peróxidos a ser preferentemente radicales alquilo. Los radicales alquilo provocan una descomposición en cadena del hidroperóxido y su concentración pasa por un máximo disminuyendo a continuación de una manera brusca.

En este periodo, como sería de esperar de acuerdo con lo indicado anteriormente, las velocidades de descom-

posición de hidropéroxido y de formación de ácidos carboxílicos son de orden cero siendo poco importante su variación con la temperatura.

En el estudio experimental de la oxidación catalítica del n-dodecano siguen observándose los dos regímenes indicados anteriormente, si bien a temperaturas altas puede llegar a desaparecer por completo el primero.

De los tres catalizadores ensayados, es el naftenato de manganeso el que determina una mayor velocidad de ácidos carboxílicos.

En todos los casos el catalizador elimina el periodo de inducción y la autocatálisis, siendo la velocidad de aparición de hidropéroxido en el régimen cinético de orden cero, lo que indica que es el catalizador el responsable de la etapa de iniciación. Recuérdese que la autocatálisis del régimen cinético en la oxidación no catalítica era debida exclusivamente a que era el propio hidropéroxido el responsable de la etapa de iniciación.

La constante cinética compleja de orden cero para la formación de hidropéroxidos, en el régimen cinético, viene dada por

$$K_1' = 4,74 \cdot 10^{17} \exp.(-34450/RT)$$

en el intervalo de 120 a 150 °C y resulta practicamente

independiente de la concentración de catalizador en el intervalo investigado de 0,05% a 0,5% en volumen de nafte-nato de manganeso. Este último resultado parece indicar que el catalizador interviene también en las etapas de terminación.

Por el contrario, la velocidad de formación de ácidos carboxílicos, en el régimen cinético de la oxidación catalítica, responde a la misma ecuación cinética que en la oxidación térmica, lo que parece indicar que el catalizador no cambia las etapas de propagación. La relación de constantes resulta ser:

$$\frac{K_2}{K_1} = 7,4 \text{ litros/mol}$$

prácticamente independiente de la concentración de catalizador y de la temperatura.

En el régimen controlado por la transferencia de materia de la oxidación catalítica, la velocidad de descomposición de hidróperóxido y de formación de ácidos carboxílicos resulta ser de orden cero, independientes de la concentración de catalizador y del mismo orden que las encontradas en la oxidación térmica, lo que confirma que en estas circunstancias las etapas químicas no influyen sobre la velocidad global de reacción.

## 2. INTRODUCCION

## 2.1 Oxidación de hidrocarburos con oxígeno molecular

La oxidación de hidrocarburos con oxígeno molecular constituye una de las ramas más importantes de la petroleoquímica, siendo muy numerosos los procesos comerciales que transforman por esta técnica miles de toneladas anuales de productos del petróleo en sustancias intermedias de la industria química para la fabricación de polímeros, fibras textiles, detergentes, etc.

Como agente oxidante se emplea usualmente aire, aunque el enorme abaratamiento del oxígeno de tonelaje, por economía de escala en su fabricación, puede hacer que resulte en muchos casos más conveniente. Tanto si se emplea aire como si se emplea oxígeno puro, el agente oxidante que ha de reaccionar con el hidrocarburo es el oxígeno molecular y, a pesar de la gran reactividad de este elemento, las reacciones de oxidación con él suelen ser más lentas que con otros tipos de oxidantes químicos, por lo que en general, es necesario recurrir al uso de catalizadores adecuados y a elevar la temperatura.

Cuando el hidrocarburo en cuestión es muy inerte a la oxidación, puede ser necesario emplear temperaturas tan elevadas que el proceso habrá de realizarse en fase

de vapor . La oxidación en fase de vapor implica la mezcla previa del vapor del hidrocarburo con aire u oxígeno y su paso posterior a través de un catalizador sólido en un lecho fijo o fluidizado. Estos procesos son muy adaptables al trabajo en continuo, pero requieren gran estabilidad térmica tanto del hidrocarburo de partida como de los productos obtenidos y, en general, es imposible evitar que una parte del hidrocarburo alimentado se oxide completamente a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Los procesos de oxidación en fase líquida presentan generalmente la ventaja de que es posible un mayor control de la oxidación, por lo que su selectividad es comparativamente más elevada. Es evidente, que la oxidación de hidrocarburos termicamente lábiles (muy reactivos o de elevado peso molecular) solo podrá llevarse a cabo comercialmente en fase líquida. En general, puede decirse que siempre que se disponga de catalizadores adecuados, la oxidación en fase líquida suele ser el proceso más idóneo y por tanto el aplicado comercialmente, Quintana Arteaga (1974).

En efecto los procesos comerciales de oxidación en fase líquida transformaban en 1976 unos 15 billones de libras de productos del petróleo, y esta cantidad se espera que continúe creciendo si la actual crisis de esta materia prima no se hace más aguda. Las principales oxidaciones comerciales en fase líquida incluyen:

- p-xileno a ácido tereftálico
- cumeno a hidroperóxido de cumeno y éste último a fenol y acetona
- ciclohexano a ciclohexanona y ciclohexanol, precursores del ácido adípico
- butano a ácido acético y productos relacionados
- n-alcanos de largas cadenas a alcoholes secundarios
- tolueno a ácido benzoico para la fabricación de fenol
- isobutano a hidroperóxido de terbutilo para la fabricación de óxido de propileno
- etilbenceno a su correspondiente hidroperóxido, también para la fabricación de óxido de propileno
- parafinas de alto peso molecular a ácidos grasos
- nafta a ácido acético

Las características más acusadas de estas reacciones de conducir generalmente a una multiplicidad de productos y de ser fuertemente exotérmicas, junto con su mecanismo de reacciones en cadena con ramificación degenerada, complican considerablemente el diseño de los reactores comerciales en que llevarlas a cabo. Así, aunque los reactores tubulares suelen ser más idóneos por algunas de las circunstancias indicadas suele ser necesario mantener un

cierto grado de mezcla para que la concentración de radicales y por tanto la velocidad de reacción sea la adecuada. La influencia del grado de mezcla en la distribución de productos es muy grande, así por ejemplo, en la oxidación en fase líquida de butano los dos productos principales son el ácido acético y la metil-etil-cetona y la relación entre ellos en el producto de la oxidación puede variar desde 10/1 en un reactor mezcla perfecta hasta 0,5/1 en un reactor flujo de pistón, Sanby y Kiff (1976).

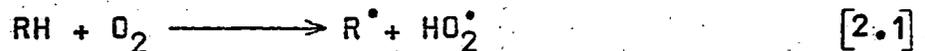
## 2.2 Oxidación de n-parafinas con oxígeno molecular

Como se ha indicado en el apartado anterior, la oxidación de hidrocarburos parafínicos lineales a los ácidos y alcoholes correspondientes es un proceso comercial de gran interés industrial, por la importancia de los productos obtenidos y el bajo coste y amplia disponibilidad de la materia prima, que hasta hace algunos años era un subproducto del refino de los productos del petróleo.

Este proceso fué explotado por primera vez en Alemania durante la segunda guerra mundial llegando a reemplazar cerca del 15% de las importaciones alemanas de grasas. Actualmente es ampliamente aplicado en Rusia, Alemania del Este, Checoslovaquia, Rumania, y en general en los países de Europa del Este. La viabilidad de los procesos de oxidación de parafinas en la Europa del Este ha sido produci-

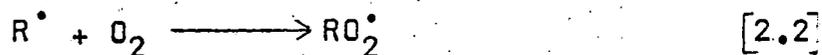
da por una combinación de circunstancias: gran demanda de grasas que provoca un alto precio de los ácidos grasos correspondientes y existencia de reservas de petróleo, que determina la aparición de parafinas de bajo precio en la fabricación de combustibles, Chandalia (1970).

Como ya se indicó anteriormente, es conocido que el mecanismo de estas reacciones transcurre por un proceso en cadena con ramificación degenerada. En ausencia de catalizadores, la reacción presenta un periodo de inducción durante el cual se inicia la aparición de radicales libres por reacción entre el hidrocarburo y el oxígeno molecular disuelto en la fase líquida, esta etapa se describe generalmente en la bibliografía en la forma:



la etapa anterior se da con mayor facilidad en un hidrógeno unido a un carbono terciario que en un hidrógeno unido a un carbono secundario y en este con más facilidad que en un hidrógeno unido a un carbono primario. Si se tiene en cuenta que en una parafina lineal todos los carbonos menos los dos extremos son secundarios, se comprende que puedan formarse tantos radicales alquilo distintos como átomos de carbono menos dos tiene la parafina de partida.

Los radicales alquilo inician la cadena combinándose con las moléculas de oxígeno disueltas para formar radicales alquil-peroxi

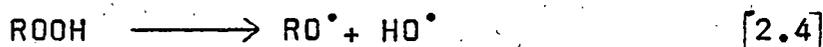


que regeneran los radicales alquilo por eliminación de hidrógeno de otra molécula de n-alcano



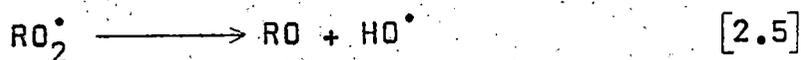
Estas dos últimas reacciones constituyen las etapas de propagación de la cadena y parece estar perfectamente demostrado que el hidroperóxido es el primer producto de oxidación sea cual sea el hidrocarburo de partida.

La ramificación degenerada de este mecanismo surge al ser más fácil la ruptura de la molécula de hidroperóxido por su enlace peroxídico que la del hidrocarburo original, etapa [2.1], con lo que en cuanto la concentración de hidroperóxido se hace apreciable la etapa [2.1] deja de ser la iniciación de la cadena para ser sustituida por:



esto determina la autocatálisis que se observa en las primeras etapas de estos procesos, Moreno Jimenez (1976).

Los radicales alquil-peroxi pueden estabilizarse conduciendo a cetona y liberando un radical hidroxilo



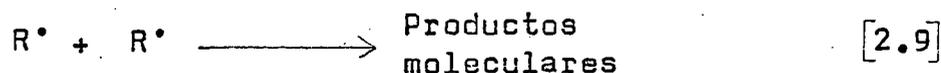
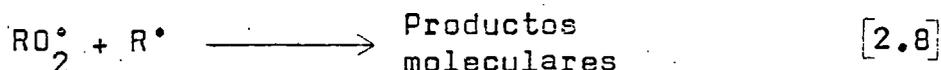
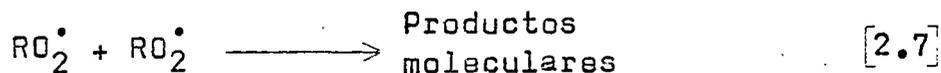
por otra parte los radicales alcoxi formados en [2.4] propagan la cadena eliminando el hidrógeno de una nueva molécula de alcano y formando el alcohol correspondiente.



Si bien las etapas [2.1] a [2.4] parecen estar perfectamente establecidas y son aceptadas por la mayor parte de los investigadores que trabajan en este campo; las etapas [2.5] y [2.6] son las más frecuentes en la bibliografía aunque se han propuesto muchas otras para explicar la formación de alcohol y cetona en la segunda etapa de oxidación.

Aunque tampoco existe un completo acuerdo con respecto a las etapas de terminación, en general se admite que los radicales alcoxi son muy reactivos por lo que la mayor parte de los radicales existentes en cada instante son radicales alquilo y alquil-peroxi y las etapas de

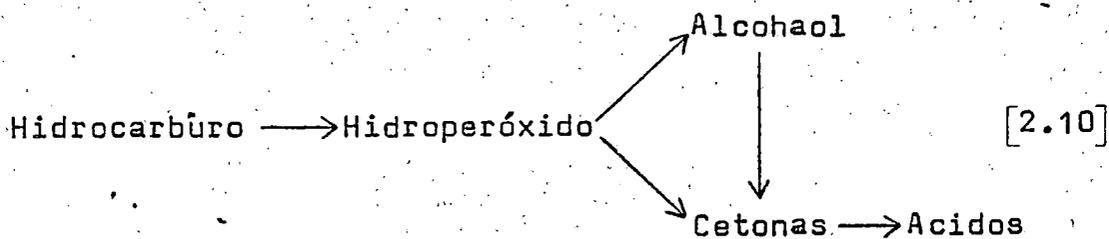
terminación se formulan



no estando bien establecida la naturaleza de los productos moleculares formados en las etapas de terminación.

Es interesante señalar que la proporción relativa de los dos tipos de radicales que intervienen en estas dos últimas etapas dependerá de la velocidad de la etapa [2.2], que a su vez depende de la concentración de oxígeno molecular disuelto.

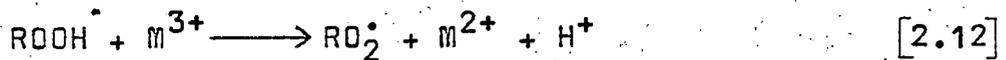
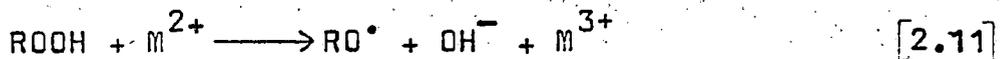
Si se piensa en el elevado número de radicales alquilo y por tanto de radicales alquil-peroxi presentes, en que probablemente el alcohol y la cetona se forman por varias etapas competitivas y que en cuanto la concentración de estos últimos sea apreciable podrán intervenir también en las etapas de propagación, se comprende que el tratamiento cinético del esquema



sea extraordinariamente complicado, hasta el punto de que son varios los trabajos de investigación que se ocupan exclusivamente de proponer un modelo matemático que haga asequible el tratamiento cuantitativo de estos procesos, como por ejemplo: Lucquin y col. (1970), Hobbs y col. (1972), Baldwin y Walker (1973) y Nemes y col. (1973).

Por otra parte, los procesos comerciales suelen llevarse a cabo en presencia de un catalizador, constituido generalmente por una sal orgánica de un metal de transición. El anión de la sal tiene como misión permitir la solubilización en la fase hidrocarburo y el metal que generalmente puede adoptar varios estados de valencia es el verdadero catalizador de la reacción.

Aunque parece estar demostrado totalmente que el metal puede intervenir en la etapa [2.1], formando radicales alquilo a partir del propio hidrocarburo, esta etapa debe ser mucho menos importante que la ruptura del hidroperóxido por el metal, en cualquiera de sus dos estados de valencia:



No parece estar claro sin embargo la intervención del catalizador en las etapas de propagación y terminación de la cadena. Aunque la naturaleza del metal puede determinar distintos tipos del mecanismo de catálisis, Taquikhan y Martell (1974).

Se han publicado también varios trabajos de investigación sobre la actividad catalítica de metales alcalinos, Ohkubo y col. (1970) y (1971), encontrándose que el litio es el más activo de ellos.

Hendry y Schuetzle (1969) estudian la catálisis por complejos de transición, fundamentalmente acetil-acetonatos de Cu, Ni, Fe, Co y Mn; sus resultados parecen indicar que el catalizador actúa fundamentalmente en las etapas de terminación. Tengase en cuenta que estos autores iniciaban la reacción fotoquímicamente.

Un catalizador particularmente importante con vista a la oxidación de parafinas lineales es el ácido bórico, siendo varios los procesos comerciales que actualmente lo utilizan. Por ejemplo, en la figura 2.1 se indica el esquema de fabricación de alcoholes secundarios por oxidación de parafinas lineales en presencia de ácido

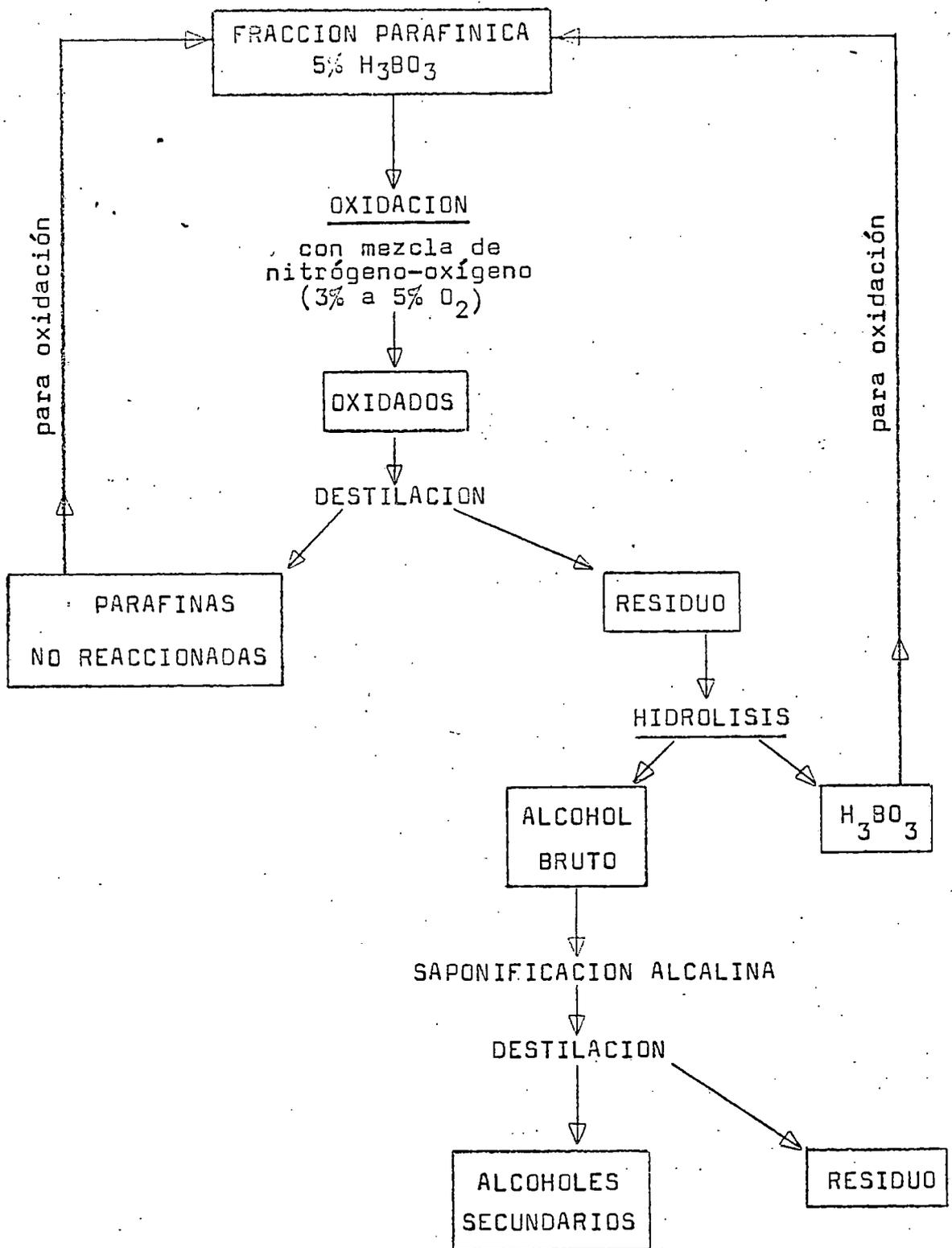


Figura 2.1

bórico, Davies J.B. (1969); Illingworth y Lester (1967); Russell, Landau y col. (1969).

Otro aspecto importante de estas reacciones es su extraordinaria susceptibilidad a la presencia en el hidrocarburo de determinadas impurezas aunque sean en cantidades de trazas. Esta circunstancia es lógica si se tiene en cuenta que transcurre por un mecanismo de radicales libres, como ya se ha indicado, y son por tanto muy sensibles a la inhibición. En la bibliografía se han propuesto varios mecanismos para explicar la acción de los inhibidores, Emanuel (1965).

El fenómeno de la inhibición es de un gran interés práctico, no solo por evitar su existencia en los procesos comerciales de oxidación, sino también para la preparación de antioxidantes adecuados, es decir, productos que en muy pequeña cantidad (aditivos) puedan evitar la oxidación por el aire de aceites lubricantes, productos alimenticios, etc, Emanuel y Lyaskovskaya.

La oxidación de parafinas lineales de bajo peso molecular puede realizarse en fase líquida o en fase vapor, e incluso en un solvente adecuado; por ejemplo la oxidación comercial de butano a ácido acético se realiza en fase líquida a pesar de que se trabaja a temperaturas superiores a la temperatura crítica del butano, utilizando el producto ácido acético como sol-

vente. En cualquier caso, no existen diferencias apreciables entre los mecanismos por el que la oxidación tiene lugar en fase líquida o en fase vapor a baja temperatura; así Lucquin y col. (1969) encuentran una semejanza total entre dos fenómenos observados en cada una de estas fases y cuya explicación habría resultado difícil hasta el momento.

En la oxidación en fase líquida, y en las etapas avanzadas de la oxidación se ha observado un fenómeno conocido en la bibliografía con el nombre "oxigen cut-off" o también "oxygen drop" es decir, desaparición de oxígeno que consiste en la desaparición de la luminiscencia en el intervalo visible o en el ultravioleta próximo en una cierta etapa de la oxidación. Esta luminiscencia es producida por el oxígeno muy energético que se libera en la etapa de terminación [2.7] y este fenómeno se ha explicado porque al disminuir la concentración de oxígeno disuelto cuando la velocidad de oxidación se hace alta debido a la gran concentración de radicales, pasaba a ser [2.9] la principal etapa de terminación.

Analogamente en las últimas etapas de la oxidación en fase gas de hidrocarburo es posible observar bajo condiciones favorables de temperatura, presión y concentración, un aumento repentino de la velocidad de reacción, denominado por Lucquin "pic d'arret" y que ha sido expli-

cado por este autor suponiendo que el tránsito desde que la etapa fundamental de terminación sea [2.7] hasta que la etapa fundamental de terminación es [2.9], interviene de manera decisiva [2.8]



siendo el peróxido formado en ésta, el que por descomposición determina un aumento instantáneo de la concentración de radicales y por consiguiente de la velocidad de reacción. Es evidente que ambos fenómenos son totalmente similares.

A un resultado semejante llegan Mill, Mayo y col. (1972) que estudian la oxidación de n-butano iniciada por peróxido de terbutilo comparativamente en fase gaseosa y en fase líquida. Estos autores encuentran que teniendo en cuenta el cambio de concentración, el efecto del cambio de fase sobre la cinética de la oxidación es sorprendentemente pequeño.

Por esta razón se revizaran a continuación, de una forma más completa, tanto los trabajos de investigación publicados sobre oxidación de parafinas en fase vapor como en fase líquida.

### 2.3 Oxidación de n-parafinas en fase gaseosa

Aunque en la oxidación en fase gaseosa no se detecta generalmente el hidroperóxido como primer producto de la oxidación, lo cual había llevado a pensar que tuviera lugar por un mecanismo distinto del de la fase líquida, Ol'man y Shirmer (1969) demuestran que en la oxidación de n-heptano a bajas temperaturas se forma el hidroperóxido correspondiente, aunque debido a su inestabilidad se descompone rápidamente.

Fish (1967) estudia la oxidación de 2-metil-pentano en fase vapor y encuentra que el mecanismo de la reacción parece cambiar con la temperatura de manera que, a temperaturas bajas la velocidad de propagación de la cadena es controlada por el ataque de los radicales alquilperoxi a moléculas de alcanos, mientras que a temperaturas altas son los radicales hidroxilo, generados por isomerización y descomposición de los radicales alquilperoxi (etapa [2.5]) los que pasan a ser propagadores de la cadena.

Wise y col. (1971) estudian la oxidación de alcanos en fase vapor sobre catalizadores de platino y paladio tratando de relacionar la estructura química de los reaccionantes con los parámetros cinéticos de la reacción

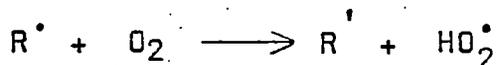
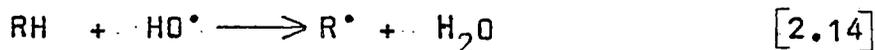
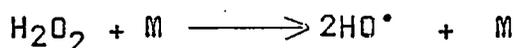
catalítica: energía y entropía de activación. Estos autores encuentran que el paladio es menos eficaz como catalizador que el platino, y que la quimisorción de oxígeno y eliminación de hidrógeno del compuesto orgánico parecen controlar la velocidad global de reacción. En la serie de los alcanos la energía de activación disminuye hasta alcanzar un valor prácticamente constante para el n-butano.

No obstante, algunas reacciones en fase vapor no transcurren claramente por el mecanismo indicado anteriormente, por ejemplo en presencia de pentóxido de vanadio como catalizador el n-butano se oxida preferentemente a anhídrido maleico, lo que parece descartar un mecanismo en que se formen radicales libres ya que en este caso los carbonos más fuertemente oxidados son los extremos, Laguerie y Angelino (1973).

Germain (1972) ha publicado una extensa revisión sobre la oxidación catalítica en fase vapor de hidrocarburos, en ella llega a la conclusión de que simultáneamente al proceso catalítico tiene lugar el proceso homogéneo en fase gaseosa, bien espontáneamente o bien iniciado por los productos de la catálisis. El proceso homogéneo es en todo semejante al proceso de oxidación en fase líquida; sin embargo el proceso catalítico es controlado fundamentalmente por las etapas superficiales de adsorción y desorción, hasta el punto de que la selec-

tividad de un catalizador para un determinado producto intermedio es controlada por la relación entre su velocidad de desorción y su velocidad de oxidación, de manera que si ninguna de las especies se desorbe con facilidad los únicos productos de reacción serían  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

No todos los autores están de acuerdo en que la oxidación de hidrocarburos en fase vapor con oxígeno molecular transcurre por un mecanismo en cadena, así Hucknall, Booth y Sampson (1975) estudian la oxidación de alcanos en presencia de peróxido de hidrógeno en un reactor tubular cuyas paredes habían sido tratadas con ácido bórico. Estos autores interpretan sus resultados por un mecanismo no en cadena, en que los radicales hidroxilo formados por descomposición del peróxido de hidrógeno atacan al alcano para formar un radical alquilo, que a continuación reacciona con oxígeno para dar el alqueno correspondiente,  $\text{R}'$ , y un radical hidroperóxi que no continúa la cadena:



la segunda etapa de las anteriores parece controlar la velocidad de reacción y estos autores dan en su trabajo

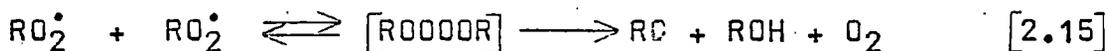
la razón entre las constantes de velocidad de los primeros componentes de la serie de los alcanos: metano, etano, propano, n-butano e isobutano. En el mismo sentido Lloyd y col. (1976) determinan las constantes de velocidad relativa para la reacción de los radicales hidroxilo con 14 alcanos, para la mayor parte de los mismos sus resultados coinciden con los de Sampson y col. .

Conviene señalar en este momento que los resultados de los dos últimos equipos comentados parecen estar de acuerdo con la idea de Fish de cambio en el mecanismo de la reacción al aumentar la temperatura, siendo los radicales hidroxilos los responsables a temperaturas altas de la propagación de la cadena. Aunque Sampson y col. indican que el mecanismo no es en cadena, existen muchos resultados que parecen indicar lo contrario, así por ejemplo Szabó, Galiba y Gál (1972) y Atherton, Brown y col. (1973) en el estudio de la oxidación de n-heptano los primeros y del n-butano, isobutano, n-pentano y 2-metil-pentano los segundos, encuentran que la cinética del proceso es aceptada de manera importante por la naturaleza de la superficie del reactor en que se lleva a cabo, este efecto pared parece indicar claramente una reacción en cadena por radicales libres. Conviene destacar que Sampson y col. describen que sus experimentos han sido realizados en un reactor cuyas paredes habían sido tratadas con ácido bórico, lo que de ser nece-

sario indica ya un efecto de pared, y por otra parte proponen un mecanismo por radicales libres claramente en cadena, aunque con longitud de cadena igual a la unidad puesto que indican que el radical hidroperoxi formado en la última etapa de [2.14] no continua la cadena.

#### 2.4 Oxidación de n-parafinas en fase líquida

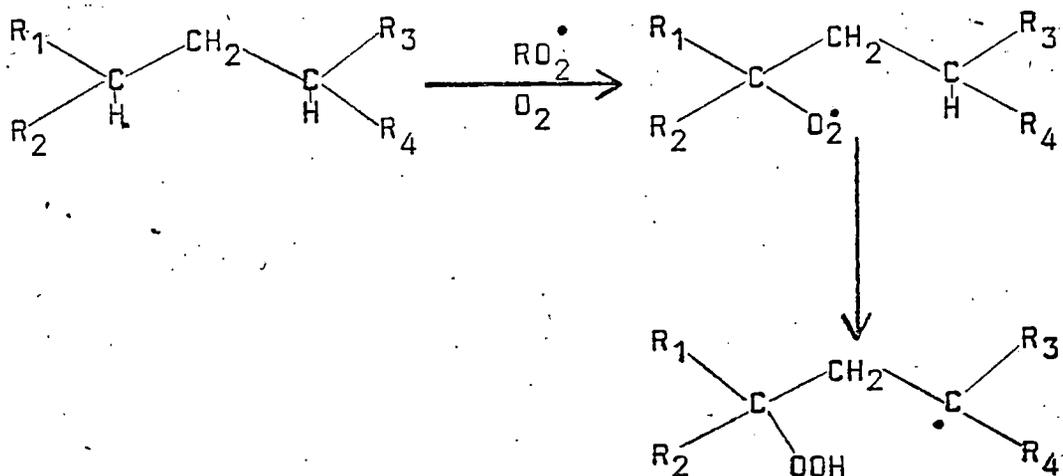
Si bien, como se deduce del apartado anterior el mecanismo en cadena con ramificación degenerada parece no estar perfectamente establecido para los procesos de oxidación en fase vapor homogéneos, no ocurre así con los procesos en fase líquida en los que la unanimidad en aceptar las etapas [2.1] a [2.4] es prácticamente total, con respecto a las etapas de terminación se admite generalmente que a temperaturas no demasiado elevadas y presiones de oxígeno próximas a una atmosfera la etapa [2.2] es muy rápida y por tanto la terminación tiene lugar mediante la etapa [2.7]. Esta etapa parece transcurrir por el mecanismo propuesto por Russell en 1957 para los radicales alquil peroxi secundarios (que son los que se forman en la oxidación de las parafinas lineales), Howard e Ingold (1968)



Entre los trabajos de investigación sobre la oxidación de parafinas de bajo peso molecular cabe destacar los de Rouchaud y Lutete (1968) que estudian la oxidación de n-hexano y 2,3-dimetil-butano, conjunta y separadamente, en fase líquida con oxígeno molecular a 160°C y 25 atmosferas de presión en presencia de un 0,3% en peso de nafte-nato de manganeso. Estos autores explican sus resultados por el mecanismo indicado anteriormente.

Allara, Edilson e Irwin (1972) explican también la oxidación de n-butano, isopentano e isobutano por el mismo mecanismo anterior, resumiendo todas las etapas elementales publicadas en la bibliografía y proponiendo un modelo matemático para el tratamiento cinético del sistema.

Mill, Mayo y col. (1973) estudian la oxidación de n-pentano y n-heptano iniciada con peróxido de terbutilo, con vistas fundamentalmente a tratar de encontrar entre los productos de reacción, componentes bifuncionales que indicaran que la etapa [2.3] puede tener lugar también intramolecularmente. Sin embargo, sus resultados son negativos en este sentido, lo que indica, que si bien se ha demostrado la formación de dihidroperóxidos alternados en las parafinas con ramificaciones alternadas



este proceso no tiene lugar en las parafinas lineales.

Brown y Fish (1969) estudian la oxidación en fase líquida de 2-metil-hexadecano con oxígeno molecular en el intervalo de temperaturas de 145 a 230°C y analizan los productos de oxidación por cromatografía gaseosa y métodos químicos. Detectan y miden la concentración en función del tiempo de más de 160 productos que incluyen hidroperóxidos, alcanos, alcoholes, compuestos carbonílicos y ácidos. En cada experimento miden también la concentración de oxígeno disuelto.

Los resultados de estos autores parecen indicar que la propagación de la cadena ocurre predominantemente por la reacción de radicales alquilperóxidos con moléculas de alcanos, etapa [2.3], seguida de la adición de oxígeno a los radicales alquilo así formados, etapa [2.2]. A bajas temperaturas la primera reacción es controlante de la velocidad global del proceso, sin embargo, un in-

cremento de la temperatura aumenta la velocidad de esta reacción y reduce la concentración de oxígeno disuelto en el alcano; el efecto combinado de estos dos factores provoca que la adición de oxígeno a los radicales alquilo se haga etapa controlante de la velocidad a temperaturas por encima de los 210°C. Como resultado de este cambio la relación de concentraciones de radicales alquilo a radicales alquilperoxi aumenta continuamente con la temperatura.

Según estos autores el cambio de etapa controlante anteriormente indicado es el responsable de la ineficacia de muchos antioxidantes convencionales cuando trabajan a altas temperaturas; es decir, un antioxidante eficaz a altas temperaturas debería ser un compuesto que reaccionara específicamente con los radicales alquilo en vez de con los radicales alquilperoxi.

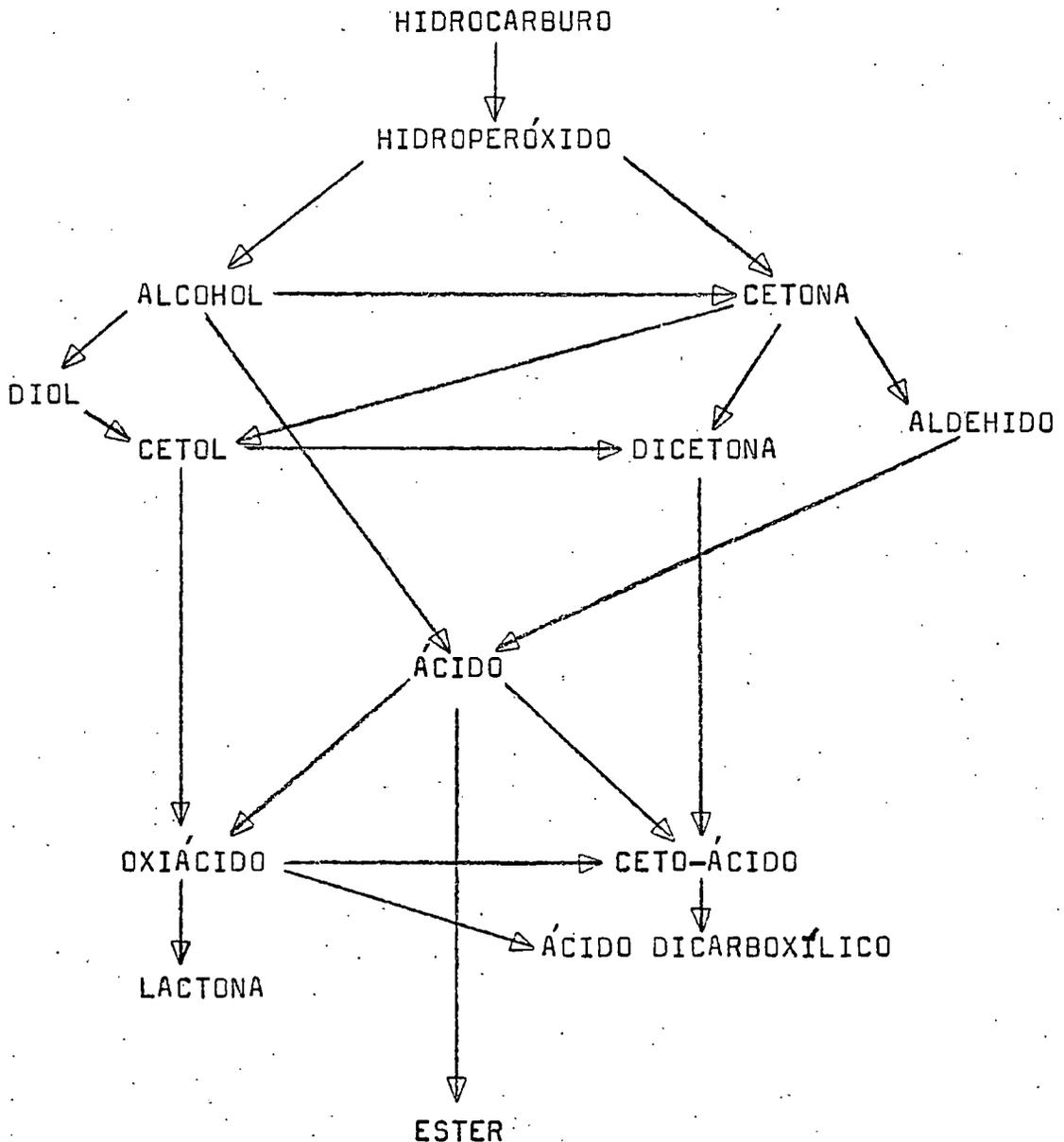
Boss y Hazlett (1969) confirman los resultados de los investigadores anteriores al encontrar en el estudio experimental de la oxidación de n-dodecano a 200°C con aire a una atmosfera que la velocidad del proceso era controlada por la velocidad de difusión del oxígeno desde la fase gaseosa, debido al rápido consumo por reacción química del oxígeno disuelto. Estos autores hacen también un análisis exhaustivo de los productos de reacción, determinando la distribución de isómeros de los dodecenos, dodecanoles y dodecanonas formados y detectando también tres

clases de productos de reacción intramoleculares: éteres cíclicos, hidrocarburos cíclicos y lactonas.

Estos mismos autores en un trabajo posterior (1975) estudian la oxidación conjunta de n-dodecano, 6-undecanol y 2-undecanona con objeto de poder seguir separadamente las velocidades de oxidación de un alcano, un alcohol secundario y una cetona pero de manera que sus productos de oxidación sean distintos. En la oxidación con aire a 164,5°C encuentran que las velocidades relativas de oxidación del alcohol al alcano y de la cetona al alcano son 5,2 y 1,3 respectivamente. La baja velocidad relativa de oxidación de la cetona y el hecho de que el principal producto de la oxidación del alcohol sea la correspondiente cetona, no permite explicar las grandes cantidades de ácidos producidas en la oxidación de los n-alcenos, por lo que estos autores llegan a la conclusión de que los ácidos carboxílicos son producidos fundamentalmente por algún otro camino no determinado hasta ahora que no implique el paso a través de la cetona.

Tsyskovsky, Freidin y Moskovich (1968) estudian la oxidación de n-tetradecano, n-octadecano y n-dodecano tratando fundamentalmente de esclarecer la segunda etapa de la oxidación, es decir, la conversión de los hidroperóxidos secundarios en alcoholes y cetonas. Utilizan catalizadores combinados de varios metales, fundamentalmente Na y Mn en el intervalo de temperaturas

de 125 a 155°C y detectan una elevada concentración de es-  
teres, probablemente formados por reacción entre los áci-  
dos y los alcoholes, entre los productos de reacción. La  
extraordinaria multiplicidad de productos les lleva a pro-  
poner el siguiente esquema para la formación de los pro-  
ductos de oxidación:



considerablemente complejo.

Tanaka y col. (1971) estudian la oxidación de una parafina formada por una mezcla de dodecano 10,6%, tri-decano 49,5% y tetradecano 39,9% en peso, en presencia de naftenatos de cobalto, molibdeno, cobre y plomo. Las energías de activación para la velocidad de absorción de oxígeno fueron 11,4; 24,6; 14,2 y 15,1 Kcal./mol respectivamente, lo que parece indicar al cobalto como el mejor catalizador de los estudiados para la oxidación de parafinas.

Dimitrov y col. (1974) han publicado una serie de trabajos sobre oxidación de n-hexadecano en fase líquida con vistas a la obtención de alcoholes y en el intervalo de 150 a 180°C, en presencia de tri-n-butil-borato. En primer lugar estos autores demuestran que la reacción transcurre en la zona cinética, es decir, que la velocidad de aporte de oxígeno es suficiente para que en todo instante la fase líquida esté saturada del mismo. Determinan la energía de activación de la velocidad de formación de hidroperóxido que resulta ser de 28 Kcal/mol y por comparación con los resultados de un trabajo anterior de estos mismos autores llegan a la conclusión de que los esteres bóricos no cambian el mecanismo de reacción. En un trabajo posterior estudian la oxidación de n-hexadecano en presencia de ácidos inorgánicos, sin encontrar efecto

apreciable de los mismos salvo quizás el ácido nítrico en concentración 0,1 M parece aumentar ligeramente la velocidad de oxidación.

Es también interesante un trabajo de oxidación de n-hexadecano realizado por estos autores en presencia de tri-n-butilborato y en el que detectan efecto de pared en la velocidad y en la orientación del proceso de oxidación. Evidentemente, este resultado no es sorprendente puesto que se trata de un proceso en cadena, aunque dada la mayor concentración de la fase líquida, a no ser que se trate de reactores muy pequeños es difícil detectar efectos de pared.

Una de las escuelas que mayor atención ha dedicado a la oxidación de parafinas de elevado peso molecular es la de Drimus e Ionescu (1972-1973-1974). En uno de sus trabajos de investigación estudian la influencia de los naftenatos de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr y Ba sobre la oxidación de n-dodecano en fase líquida con oxígeno molecular a 155°C. Encuentran que los naftenatos de K, Rb y Cs impiden la iniciación de la reacción mientras que los restantes no; los naftenatos de los metales alcalinos resultan ser catalizadores negativos para la formación de peróxidos y de ácidos siendo este efecto proporcional al peso atómico del metal correspondiente, mientras que los naftenatos de los metales alcalino-térreos no influyen de una

manera sensible ni en la formación de peróxidos ni en la de ácidos.

En otro trabajo de investigación estudian la oxidación de las 5-dodecanonas y de los 6-dodecanoles isómeros, llegando a las siguientes conclusiones:

- 1) en el caso de 1-dodecanol la oxidación continua por el carbono ya oxidado conduciendo a ácido láurico;
- 2) en el caso del 2-dodecanol y de la 2-dodecanona la oxidación ocurre preferentemente por el carbono contiguo al que tiene el grupo funcional y más próximo al centro de la cadena, lo que determina que cuando se produzca la ruptura por oxidación se formen dos trozos de 2- y 10 átomos de carbono respectivamente;
- 3) en el caso de la oxidación del 3-dodecanol, 4-dodecanol, 5-dodecanol y de las correspondientes cetonas el ataque tiene lugar preferentemente en el carbono contiguo al grupo funcional pero más próximo al extremo de la cadena.

Un estudio semejante realizan con los n-alcános de 12, 13, 14, 16, 17, 18, 20, 21 y 24 átomos de carbono y analizan la composición de los ácidos monocarboxílicos formados con vistas también a determinar los puntos por donde se rompen preferentemente las cadenas de los n-alcános en función del número de átomos de carbono de estos.

Drimus e Ionescu proponen para la oxidación de n-alcános desde C<sub>10</sub> a C<sub>35</sub>, y en el intervalo de temperaturas

de 130 a 140°C, una ecuación cinética empírica en la que la velocidad de absorción de oxígeno resulta proporcional al tiempo de reacción y al número de átomos de carbono del n-alcáno a través de una constante específica del aparato usado. Es evidente que esta ecuación no parece estar directamente relacionada con un mecanismo dado y únicamente la constante del aparato parece sugerir un posible efecto de pared que indicaría un mecanismo por radicales libres.

Rumbea, Lanchec y Blouri (1975) estudian la oxidación con aire de n-decano, n-dodecano y n-hexadecano, en fase líquida y en el intervalo de 140 a 180°C. Analizan la influencia de la temperatura y del caudal de aire y determinan la composición de los productos de reacción agrupando los hidroperóxidos, ácidos, esteres, cetonas y alcoholes; sin embargo no interpretan cinéticamente sus resultados y se limitan a dar la composición de los productos de reacción en función de las variables de operación. Es interesante, sin embargo, destacar que la apreciable influencia del caudal de aire que se observa en los resultados de estos investigadores solo puede explicarse admitiendo que no se encuentran en el régimen cinético y que la transferencia de oxígeno desde la fase gaseosa influye apreciablemente en la velocidad global de reacción.

## 2.5 Objeto de la presente investigación

En el Departamento de Química Técnica de la Universidad de la Laguna se inició en 1970 una línea de investigación sobre la oxidación de hidrocarburos en fase líquida con oxígeno molecular. Hasta el momento se han realizado dos tesis doctorales en esta línea, referidas ambas a los hidrocarburos aromáticos.

Con objeto de extender los posibles resultados sobre la cinética y el mecanismo de este proceso a otros tipos de hidrocarburos, se decidió iniciar el estudio de la oxidación en fase líquida de parafinas de elevado peso molecular. Por otra parte, el interés de esta oxidación con vista a la obtención de ácidos grasos y alcoholes lineales justificaba desde un punto de vista aplicado este trabajo.

Dada la multiplicidad de productos que se producen en esta oxidación se decidió partir de parafinas puras con objeto de no complicar más la composición de los productos resultantes. Se seleccionaron las parafinas lineales de 10, 12 y 16 átomos de carbono.

Para el estudio de la oxidación catalítica, se escogieron de acuerdo con la revisión bibliográfica realizada los naftenatos de Co, Pb y Mn como cataliza-

dores a ensayar. Este estudio se realizó exclusivamente con el n-dodecano.

Aunque las parafinas utilizadas eran de elevada pureza; si se tiene en cuenta que por la naturaleza en cadena de estos procesos, muy pequeñas cantidades de impurezas pueden alterar completamente el curso de la reacción, se realizaron experimentos con parafinas puras de dos marcas comerciales distintas: Fluka y BDH; particularmente en el estudio de la oxidación del n-hexadecano.

En el estudio de la oxidación de cada una de estas parafinas se analizaba la concentración de hidropéroxido y de ácidos carboxílicos totales en función del tiempo; y en cada caso se analizó la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

En el estudio de la oxidación catalítica del n-dodecano se compararon los tres catalizadores seleccionados por el estudio bibliográfico y con el más idóneo se analizó el efecto de la concentración de catalizador y de la temperatura.

### 3. TECNICA EXPERIMENTAL

### 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-análisis, pureza 99.6% mínimo.
- (2) Ioduro sódico (M&B)
- (3) Acido acético glacial (MERCK) pro-análisis, pureza 99.8% mínimo. Acido acético glacial (Rieser) quim. puro.
- (4) Tiosulfato sódico 0.1N (MERCK), titrisol (ampollas).
- (5) Carbonato sódico anhidro (MERCK) pro-análisis, pureza 99.5% mínimo.
- (6) Hidróxido sódico 0.1N (MERCK), titrisol (ampollas)
- (7) Fenolftaleína (M&B)
- (8) Hexadecano (Fluka) purum  $\geq 99\%$  (GC), olefin frei, punto de fusión 18-19°, punto ebullición (298-300° C)  
 $M=226.45$   $d_4^{20}=0.77$   $n_D^{20}=1.435$ .
- (9) Hexadecano (BDH) punto fusión 17.5-18.5 °C  
 $d^{20}=0.772-0.774$   $n=1.434-1.435$
- (10) Dodecano (Fluka), pureza libre olefinas  $\geq 99\%$  (GC),  
P. ebull. 216.3°C  $M=170.34$   $d_4^{20}=0.749$   $n_D^{20}=1.421$ .
- (11) Dodecano BDH pureza 99%  $d^{20}=0.748-0.749$   $n=1.421$   
 $M=170.34$ .
- (12) Decano (Fluka) pureza libre olefinas  $\geq 99\%$  (GC)  
P. ebull. (174.9°C)  $M=142.29$   $d_4^{20}=0.730$   $n_D^{20}=1.412$

- (13) Naftenato de Mn (Noudex) conteniendo en Mn garantizado 6% en peso.
- (14) Naftenato de Co (Noudex) conteniendo en Co garantizado 6% en peso.
- (15) Naftenato de Pb (Noudex) conteniendo en Pb garantizado 24% en peso.
- (16) Oxígeno (OXICAN), envasado en balas de acero de 150 atm de presión; riqueza superior al 99%.
- (17) Nitrógeno (OXICAN), envasado en balas de acero de 150 atm de presión; riqueza superior al 99%.
- (18) Acaite parafínico Delfín 2.
- (19) Eter dietílico (M&B)  $M = 74.12$   $d^{20} = 0.714$  P.ebull. 34-35°C.
- (20) Propanol de uso industrial.

### 3.1.1 Purificación de los hidrocarburos

En los hidrocarburos objeto de oxidación, se observó por volumetría que contenían vestigios de concentraciones de hidroperóxido y ácido, entre otras impurezas; por lo que se hizo un intento de purificar estos productos.

El tratamiento seguido fué el siguiente:

Hexadecano BDH fué agitado varias veces con pequeñas porciones de ácido sulfúrico concentrado "MerK" hasta que la capa de ácido se hacía sólo ligeramente amarillo claro después de larga agitación. Después fué lavado con agua, solución de bicarbonato sódico y agua de nuevo. La solución fué luego secada con cloruro cálcico y destilada en un rotavapor despreciando las primeras y últimas fracciones, siendo la temperatura del baño de aceite unos 150-160 °C.

La fracción purificada fué almacenada en las propias botellas topacio de origen, para evitar la autooxidación, y colocada sobre sodio en atmosfera de nitrógeno conservándose estas a 0 °C y en la oscuridad en un frigorífico.

Dado el elevado punto de ebullición de estos hidrocarburos (hasta 300 °C) se usó un "rotavapor" con vacío, consiguiéndose así un destilado que debido a la alta temperatura a que se someten los hidrocarburos, y a que son de cadena larga, aparecen productos de craqueo, aumentando las impurezas como se manifiesta en los resultados de análisis cualitativos y en los cromatogramas como el de la fig. 3.1 en que se trabajó con hexadecano BDH.

En vista de los resultados se optó por trabajar con producto de fábrica sin tratamiento alguno, comprobando posteriormente la influencia en los resultados del contenido en impurezas de distintas marcas.

### 3.2 Instalación y reactor

El esquema de la instalación utilizada está representado en la fig. 3.2 y consta de los siguientes accesorios:

- (1) Reactor
- (2) Dispositivos para análisis de hidroperóxidos.
- (3) Dispositivos para análisis de ácidos.
- (4) Botellas de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.
- (5) Monorreductores del O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.
- (6) Válvula de aguja de regulación del caudal de gas
- (7) Rotámetro de medida de caudales.
- (8) Termostato.
- (9) Control automático de temperatura.
- (10) Motor agitador.

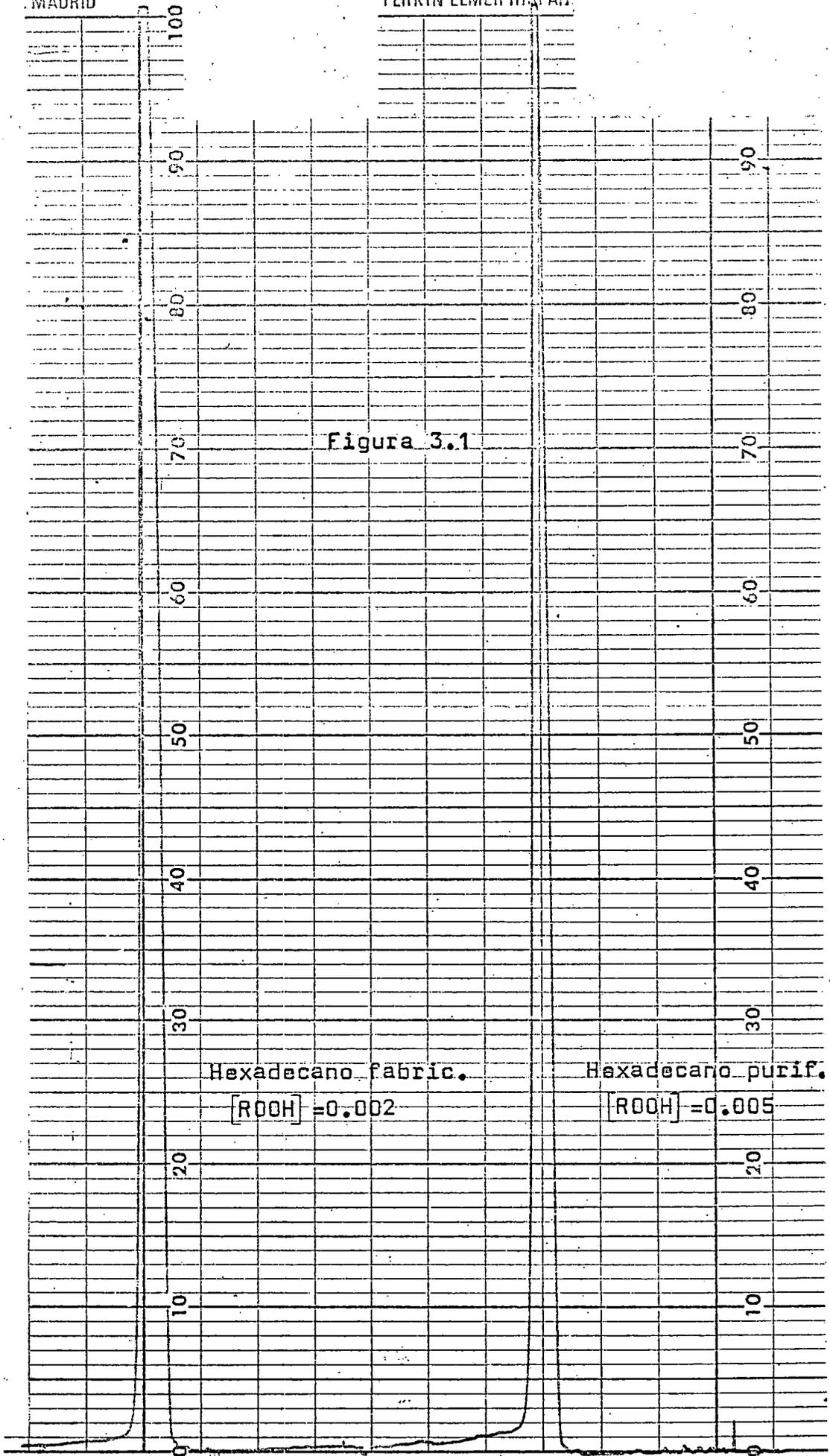


Figura 3.1

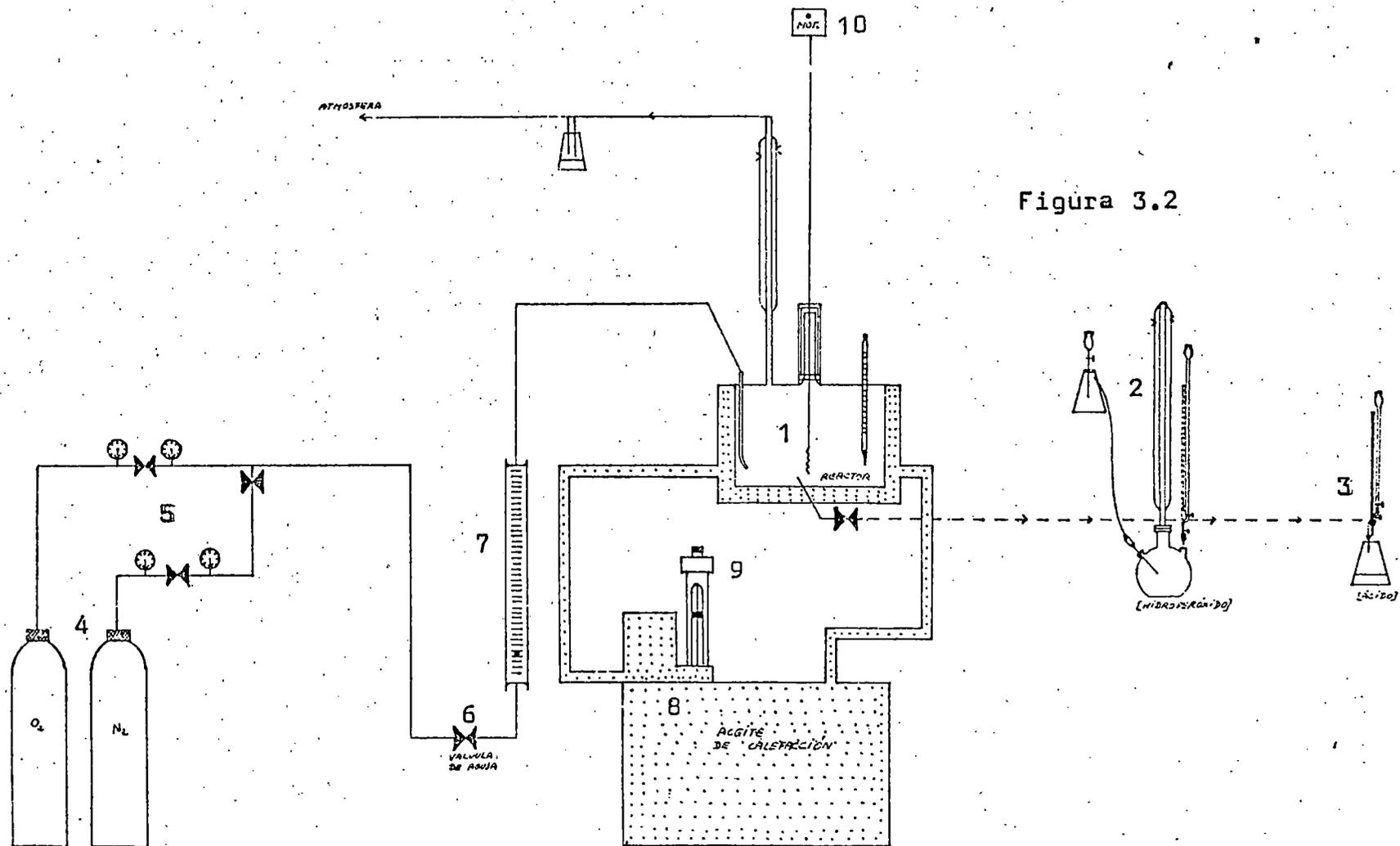


Figura 3.2

La serie de experimentos que se realizaron en ésta instalación fueron efectuados en un reactor encamisado para circulación del aceite de calefacción, marca (Quickit), con una capacidad aproximada de 250 ml., provisto de tapa con cinco bocas esmeriladas y de una válvula de aguja de teflón en su parte inferior, representada en la figura 3.3.

La tapa permitió el montaje de las siguientes piezas:

- a) Termómetro, que nos indica la temperatura del hidrocarburo de reacción.
- b) Burbujeador, por medio del cual se hacía pasar primeramente nitrógeno para asegurar atmósfera inerte en el interior del reactor y después oxígeno para provocar la oxidación del hidrocarburo. Sendos caudales eran medidos en rotámetro previamente calibrado, según datos de la tabla 3.1 y fig. 3.4.
- c) Condensador de reflujo, con el objeto de condensar cualquier producto volátil arrastrado por el oxígeno a la atmósfera.  
A continuación del condensador, en la conducción que lleva el oxígeno y gases de productos volátiles a la atmósfera, se intercalaba una trampa para recoger algún producto que condensara después del condensador.
- d) Agitador mecánico de tipo tornillo, movido por un pequeño motor eléctrico y provisto de cierre de mercurio. Así obtenemos mezcla perfecta en el interior del reactor, contribuyendo también el burbujeo de oxígeno con la agitación que provoca.

La temperatura constante de la mezcla reaccionante se conseguía haciendo circular aceite por la camisa del reactor, bombeada desde un termostato marca Haake, provisto de termómetro de contacto de mercurio.

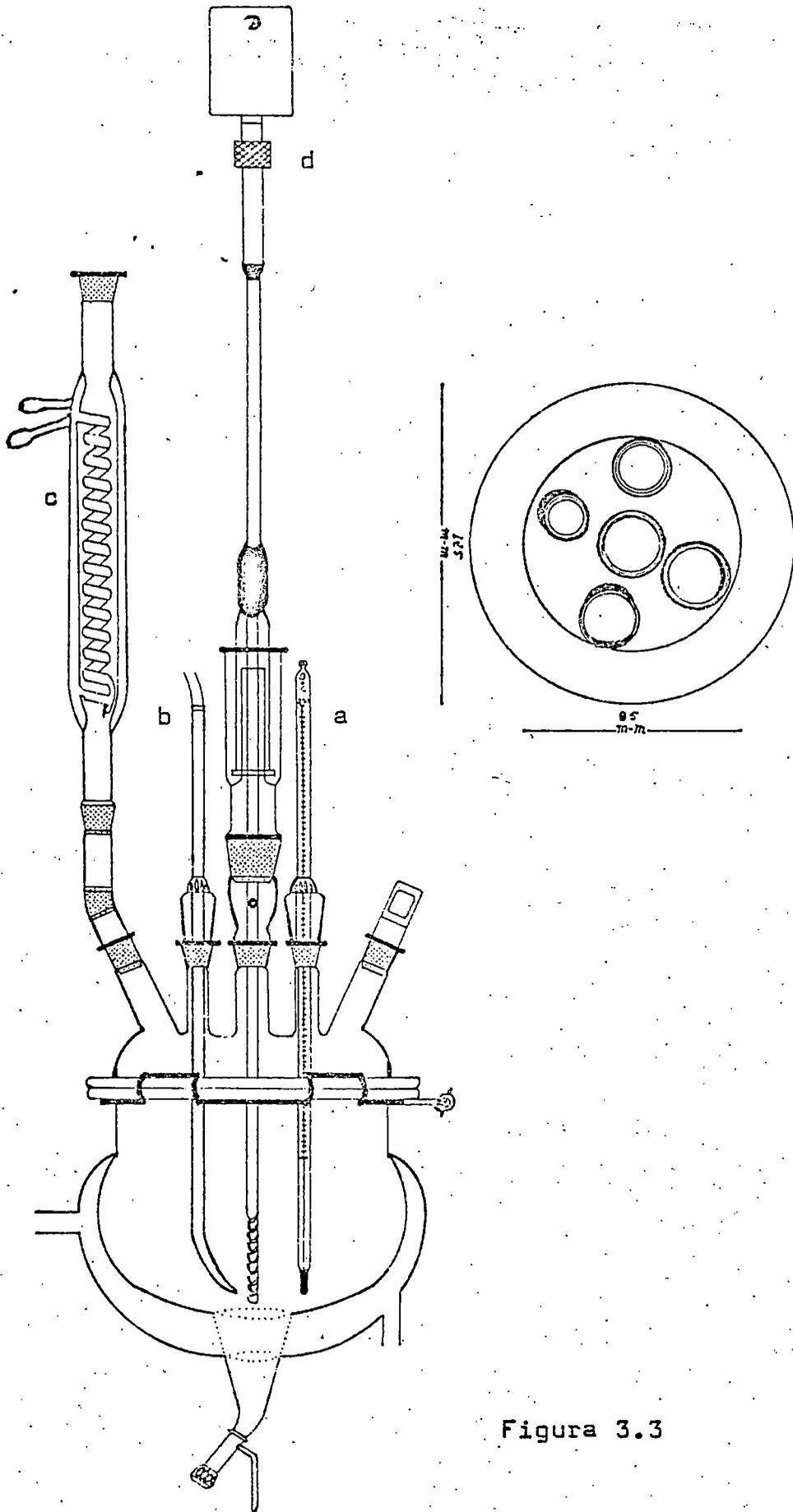


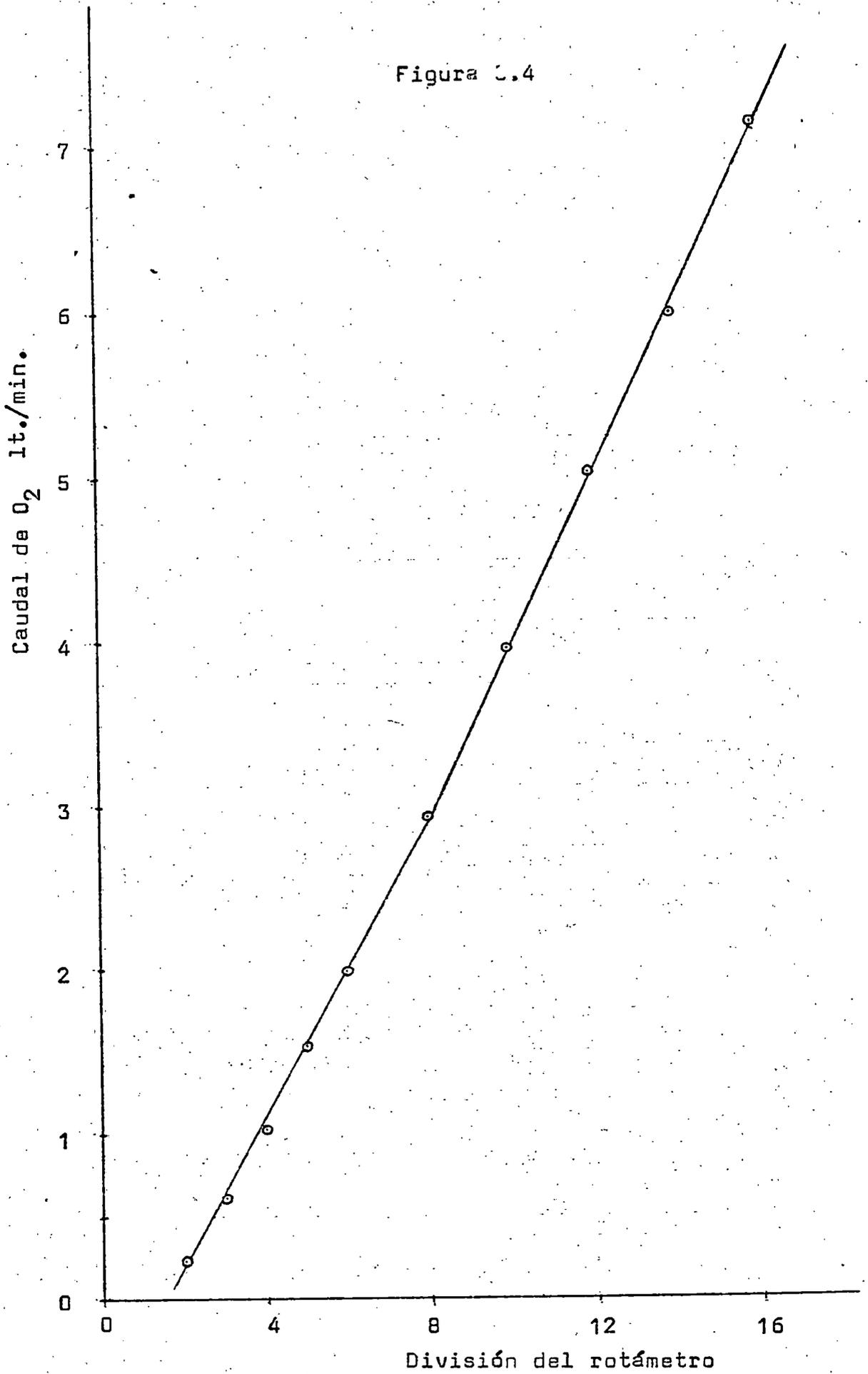
Figura 3.3

TABLA 3.1

Escala del rotámetro	Tiempo medio para 2 l.	Caudal(l./m.)
2	8.4667 minutos	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 las condiciones ambientales, P=715.5 mm de Hg y T=21° C.

Figura 3.4



### 3.3 Procedimiento de trabajo

El procedimiento de trabajo fué el siguiente:

Inicialmente se termostataba el aceite de calefacción a una temperatura aproximada a la de reacción, a continuación el hidrocarburo se introducía en el reactor haciendo burbujear nitrógeno al mismo tiempo en la mezcla reaccionante, luego se hacía pasar el aceite de calefacción hasta tener la mezcla a la temperatura de reacción constante deseada, correspondiendo éste tiempo al período de precalentamiento.

Una vez alcanzada dicha temperatura de reacción que se leía en el termómetro (a), se cortaba el caudal de nitrógeno y se hacía burbujear oxígeno, comenzando la oxidación de la mezcla reaccionante, poniendo en ese instante el cronómetro en marcha y tomándose muestras de 5 c.c. cada 0.125, 0.250 ó cada 0.50 horas según fuese el experimento programado, así hasta completar el tiempo total de reacción. Estas muestras se enfriaban a la temperatura ambiente tan pronto se extraían, para evitar que la reacción prosiguiese.

A continuación, de la muestra extraída, se tomaban dos alícuotas (cada una de 1 ml.), determinándose 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, guardándose el resto de la muestra para posteriores comprobaciones, como era la determinación cualitativa de productos resultantes en la reacción de oxidación, a medida que transcurre el tiempo.

### 3.4 Método de análisis

#### 3.4.1 Análisis del hexadecil, dodecil y decil-hidroperóxido

Aún cuando en la bibliografía se citan varios métodos volumétricos para efectuar el análisis del hidroperóxido, se utilizó el método iodométrico de Wagner-Smith-Peters (1947) que era el que conducía a resultados más reproducibles.

El aparato utilizado para la valoración del hidroperóxido, fig. 3.2 consistía en un matraz 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 enfría hasta que cese la ebullición, se añaden 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 enfría 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 desaparición del color amarillo, adquiriendo cierta transparencia.

A lo largo del análisis se burbujea  $\text{CO}_2$  a través de la mezcla, con objeto de desplazar el oxígeno que pueda alterar los resultados de los análisis.

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

El método de análisis cualitativo de ácidos fué el siguiente:

Poco después de extraída la muestra conteniendo ácido e hidroperóxido se disolvía en un volumen de 5 ml. de alcohol, se añaden unas cuantas gotas de fenolftaleína y se valora con NaOH 0.1N, hasta el cambio de indicador a rojo. Determinándose así el índice de acidez (nº de mgrs. de NaOH necesarios para neutralizar un gramo de sustancia grasa).

Algunos autores aconsejan usar propanol y éter etílico en proporción 1:1.

Dado que la concentración de NaOH es pequeña, no reacciona con el hidroperóxido; aunque cabe la posibilidad de que algo del hidroperóxido reaccione y consuma NaOH.

Se comprobó que el hidroperóxido no consume NaOH 0.1N, para ello se valoró una mezcla de hidroperóxido de cumeno y ácido oleico, como se ha explicado anteriormente, observándose que sólo consumía sosa el ácido graso y no el hidroperóxido, aunque esto mismo no se pudo efectuar con otros hidroperóxidos, éste es el caso del hexadecil-hidroperóxido, dado que no es estable a la temperatura ambiente, y no es aislable debido a su inestabilidad.

De este modo, se puso a punto el método recomendado en la bibliografía para el análisis de ácidos grasos.

### 3.4.3 Análisis de productos de oxidación

En un intento de identificación de productos de oxidación se realizó un cromatograma de las muestras tomadas. Los cromatogramas fueron realizados en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer F-11 con detector de ionización de llamas. Se utilizó una columna de uso general no polar, cuya fase estacionaria era grasa de silicona al 15% sobre Chromosorb-P, 20-100 mesh con las siguientes condiciones de operación:

Temperatura del horno.....	240° C.
Temperatura de inyección.....	300° C. (7.5 en escala)
Presión de hidrógeno.....	140 KNew./m <sup>2</sup>
Presión del aire purificado.....	170 KNew./m <sup>2</sup>
Presión del gas portador (Ar)...	140 KNew./m <sup>2</sup>

Los cromatogramas realizados, tales como los de las figuras 3.5 y 3.6 correspondientes a la solución resultante de oxidar n-hexadecano (BDH), n-dodecano (BDH), n-decano (Fluka) todos ellos a 160° C, nos sirvieron para que de una forma cualitativa se aprecie la abundancia de productos de reacción obtenidos, así como la secuencia de aparición y cantidad relativa de algún producto de reacción al cambiar las condiciones de operación, Watanabe y col (1973); Di Corcia y Samperi (1974).

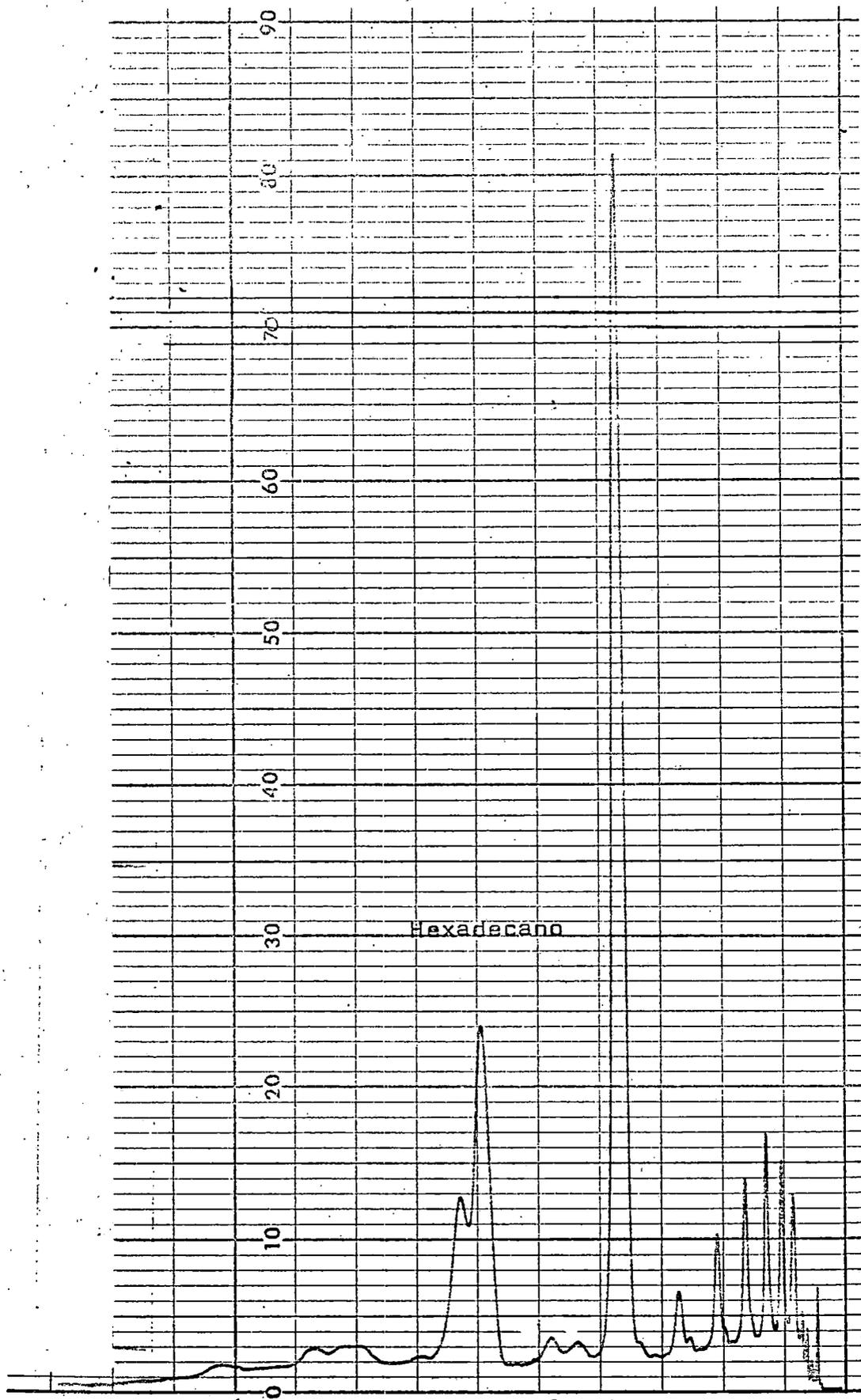


Figura 3.5

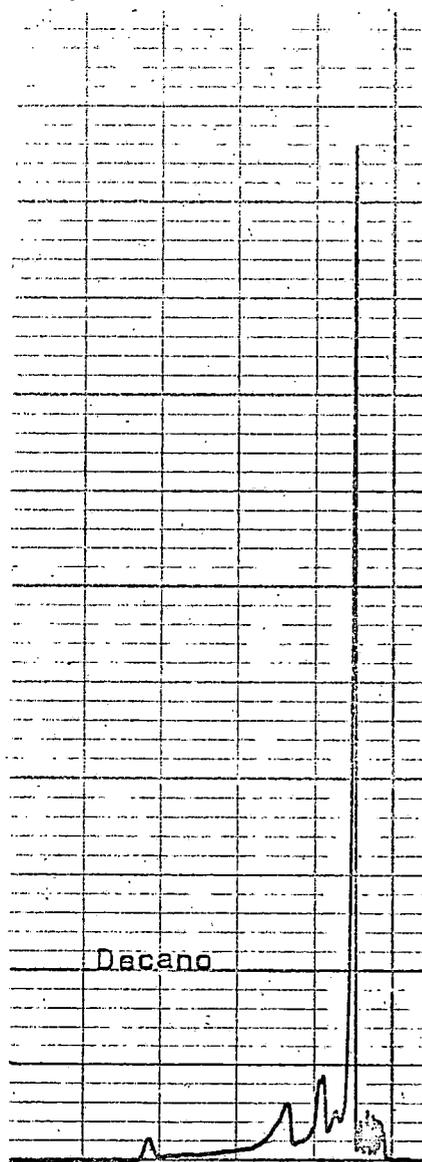
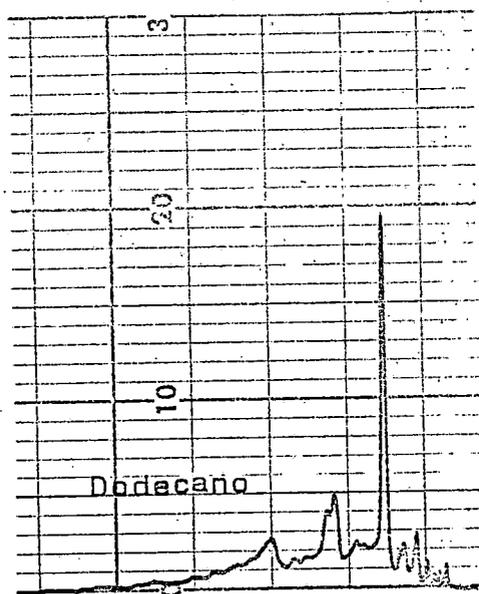


Figura 3.6

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 4.1 Oxidación de n-dodecano

En el estudio experimental de la oxidación en fase líquida de esta parafina, con oxígeno molecular, se consideró la oxidación térmica y la oxidación catalítica, utilizando en esta última naftenatos de metales de transición como catalizadores.

##### 4.1.1 Oxidación térmica de n-dodecano

Se han realizado ocho experimentos con n-dodecano, BDH, en el intervalo de temperaturas de 130 a 160°C; los resultados primarios obtenidos se indican en las tablas 4.1 a 4.8.

Como se observa en las citadas tablas, en cada experimento se determinaba la concentración de hidroperóxido y de ácidos carboxílicos totales a distintos tiempos, mediante los métodos de análisis que se han indicado en la parte 3 de esta memoria. En el experimento a 130°C la concentración de ácidos carboxílicos era despreciable en el intervalo de tiempo investigado y por eso no se indica en la tabla 4.1.

La concentración de hidroperóxido se ha represen-

TABLA 4.1

Exp. 128130

Presión atmosférica .....	717 mm de Hg
Temperatura .....	130 °C
Caudal de O <sub>2</sub> .....	1.316 l/m.
Muestra (ml.) .....	5 c.c. cada ½ hr.
Duración .....	8 hr.
Volumen inicial .....	150 c.c. de dodecano BDH
Período de precalentamiento ....	--
Análisis .....	1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]
0,0	0.00	0.0000
0.5	0.03	0.0015
1.0	0.06	0.0030
1.5	0.08	0.0040
2.0	0.13	0.0065
2.5	0.16	0.0080
3.0	0.23	0.0110
3.5	0.32	0.0160
4.0	0.41	0.0207
4.5	0.51	0.0250
5.0	0.64	0.0320
5.5	0.68	0.0340
6.0	0.74	0.0370
6.5	0.91	0.0450
7.0	1.04	0.0520
7.5	1.14	0.0570
8.0	1.34	0.0670

TABLA 4.2

Exp. 12B135A

Presión atmosférica..... 720.5 mm de Hg  
 Temperatura..... 135 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 8 hr.  
 Volumen inicial..... 125 c.c. de dodecano BDH  
 Período de precalentamiento... —  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls.S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.01N	moles/l. [ROOH]	mls.NaOH 0.01N	moles/l. [Acido]
0.0	0.03	0.00015	0.22	0.0022
0.5	0.07	0.00035	0.25	0.0025
1.0	0.09	0.00045	0.34	0.0034
1.5	0.16	0.00080	0.36	0.0036
2.0	0.59	0.00295	0.42	0.0042
2.5	1.40	0.00700	0.44	0.0044
3.0	2.20	0.01100	0.47	0.0047
3.5	3.50	0.01750	0.50	0.0050
4.0	4.80	0.02400	0.56	0.0056
4.5	6.28	0.03140	0.48	0.0048
5.0	8.40	0.04200	0.61	0.0061
5.5	10.40	0.05010	0.78	0.0078
6.0	13.40	0.06700	1.06	0.0106
6.5	14.60	0.07300	1.45	0.0145
7.0	17.50	0.08750	2.00	0.0200
7.5	19.40	0.09700	2.61	0.0261
8.0	22.80	0.11400	3.08	0.0308

TABLA 4.3

Exp. 12B135B  
 Presión atmosférica..... 717 mm de Hg  
 Temperatura..... 135 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 5 hr.  
 Volumen inicial..... 75 c.c. de dodecano BDH  
 Período de precalentamiento..... —  
 Análisis..... 1 ml. de muestra:

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.01N	moles/l. [Acido]
0.0	0.05	0.0025	0.30	0.0030
0.5	0.08	0.0040	0.27	0.0027
1.0	0.10	0.0050	0.36	0.0036
1.5	0.17	0.0085	0.32	0.0032
2.0	0.24	0.0120	0.35	0.0035
2.5	0.33	0.0165	0.40	0.0040
3.0	0.44	0.0220	0.44	0.0044
3.5	0.59	0.0295	0.48	0.0048
4.0	0.81	0.0405	0.57	0.0057
4.5	1.05	0.0520	0.72	0.0072
5.0	1.35	0.0675	0.95	0.0095

TABLA 4.4

Exp. 12B140

Presión atmosférica..... 718 mm de Hg  
 Temperatura..... 140 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 8 hr.  
 Volumen inicial..... 150 c.c. de dodecano BDH  
 Periodo de precalentamiento.... --  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.0	0.04	0.0020	0.11	0.011
0.5	0.14	0.0070	0.11	0.011
1.0	0.35	0.0175	0.11	0.011
1.5	0.61	0.0305	0.14	0.014
2.0	0.90	0.0450	0.16	0.016
2.5	1.18	0.0559	0.19	0.019
3.0	1.42	0.0710	0.23	0.023
3.5	1.52	0.0760	0.34	0.034
4.0	1.98	0.0990	0.42	0.042
4.5	2.63	0.1310	0.50	0.050
5.0	3.26	0.1630	0.65	0.065
5.5	3.74	0.1870	0.83	0.083
6.0	4.47	0.2230	1.04	0.104
6.5	5.17	0.2580	1.19	0.119
7.0	5.95	0.2970	1.50	0.150
7.5	6.46	0.3230	1.74	0.174
8.0	7.10	0.3550	2.05	0.205

TABLA 4.5

Exp. 12B145  
 Presión atmosférica..... 720 mm de Hg  
 Temperatura..... 145 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 4 hr.  
 Volumen inicial..... 75 c.c. de dodecano BDH  
 Período de precalentamiento... --  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.0	0.06	0.0030	--	--
0.5	0.16	0.0080	0.03	0.003
1.0	0.46	0.0230	0.05	0.005
1.5	1.00	0.0500	0.07	0.007
2.0	1.61	0.0805	0.13	0.013
2.5	2.61	0.1305	0.21	0.021
3.0	3.47	0.1780	0.32	0.032
3.5	4.70	0.2350	0.57	0.057
4.0	6.07	0.3030	0.98	0.098

TABLA 4.6

Exp. 128150  
 Presión atmosférica..... 716 mm de Hg  
 Temperatura..... 150 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 8 hr.  
 Volumen inicial..... 150 c.c. de dodecano BDH  
 Período de precalentamiento... --  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.0	0.03	0.0015	0.07	0.007
0.5	0.15	0.0075	0.09	0.009
1.0	0.66	0.0330	0.12	0.012
1.5	1.53	0.0760	0.24	0.024
2.0	2.63	0.1315	0.32	0.032
2.5	4.07	0.2035	0.61	0.061
3.0	5.85	0.2925	0.92	0.092
3.5	7.84	0.3920	2.42	0.242
4.0	7.76	0.3880	4.70	0.470
4.5	7.15	0.3575	5.90	0.590
5.0	6.87	0.3435	7.17	0.717
5.5	5.85	0.2925	8.20	0.820
6.0	5.17	0.2580	10.63	1.063
6.5	4.47	0.2235	11.73	1.173
7.0	3.73	0.1865	13.85	1.385
7.5	3.35	0.1675	14.68	1.468
8.0	2.96	0.1480	17.00	1.700

TABLA 4.7

Exp. 128155A

Presión atmosférica..... 718 mm de Hg  
 Temperatura..... 155 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 2 hr.  
 Volumen inicial..... 50 c.c. de dodecano BDH  
 Período de precalentamiento... --  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls.S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls.NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.00	0.02	0.0010	0.04	0.004
0.25	0.28	0.0140	0.11	0.011
0.50	0.87	0.0435	0.11	0.011
0.75	1.65	0.0825	0.16	0.016
1.00	2.57	0.1285	0.25	0.025
1.25	3.73	0.1815	0.36	0.036
1.50	5.04	0.2520	0.50	0.050
1.75	6.63	0.3315	0.81	0.081
2.00	8.10	0.4050	1.29	0.129

TABLA 4.8

Exp. 12B160A  
 Presión atmosférica ..... 727 mm de Hg  
 Temperatura ..... 160 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub> ..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.) ..... 5 c.c. cada 1/4 hr.  
 Duración ..... 4 hr.  
 Volumen inicial ..... 150 c.c. de dodecano BDH  
 Período de precalentamiento .. --  
 Análisis ..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.00	0.03	0.0015	0.08	0.008
0.25	0.53	0.0250	0.08	0.008
0.50	1.71	0.0850	0.16	0.016
0.75	3.37	0.1685	0.35	0.035
1.00	5.57	0.2785	0.78	0.078
1.25	7.13	0.3565	1.61	0.161
1.50	7.48	0.3740	2.63	0.263
1.75	6.38	0.3190	3.70	0.370
2.00	4.60	0.2300	4.47	0.447
2.25	3.22	0.1610	4.92	0.492

tado en función del tiempo, para los experimentos indicados, en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3; y la concentración de ácidos carboxílicos en las figuras 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8.

#### 4.1.2 Oxidación catalítica de n-dodecano

En este estudio experimental se ensayaron tres catalizadores:

Naftenato de manganeso

Naftenato de plomo

Naftenato de cobalto

Con objeto de comparar su influencia en la oxidación, se realizó con cada uno de ellos un experimento a 140°C, con n-dodecano Fluka y con una concentración de catalizador del 0,1% en volumen. Los datos correspondientes a estos experimentos se indican en las tablas 4.9, 4.10 y 4.11.

En la figura 4.9 se han representado la concentración de hidroperóxido frente al tiempo para estos tres experimentos, indicándose también en ellas los datos correspondientes al experimento de esta misma temperatura sin catalizador, como término de comparación; la misma representación se ha realizado en la figura

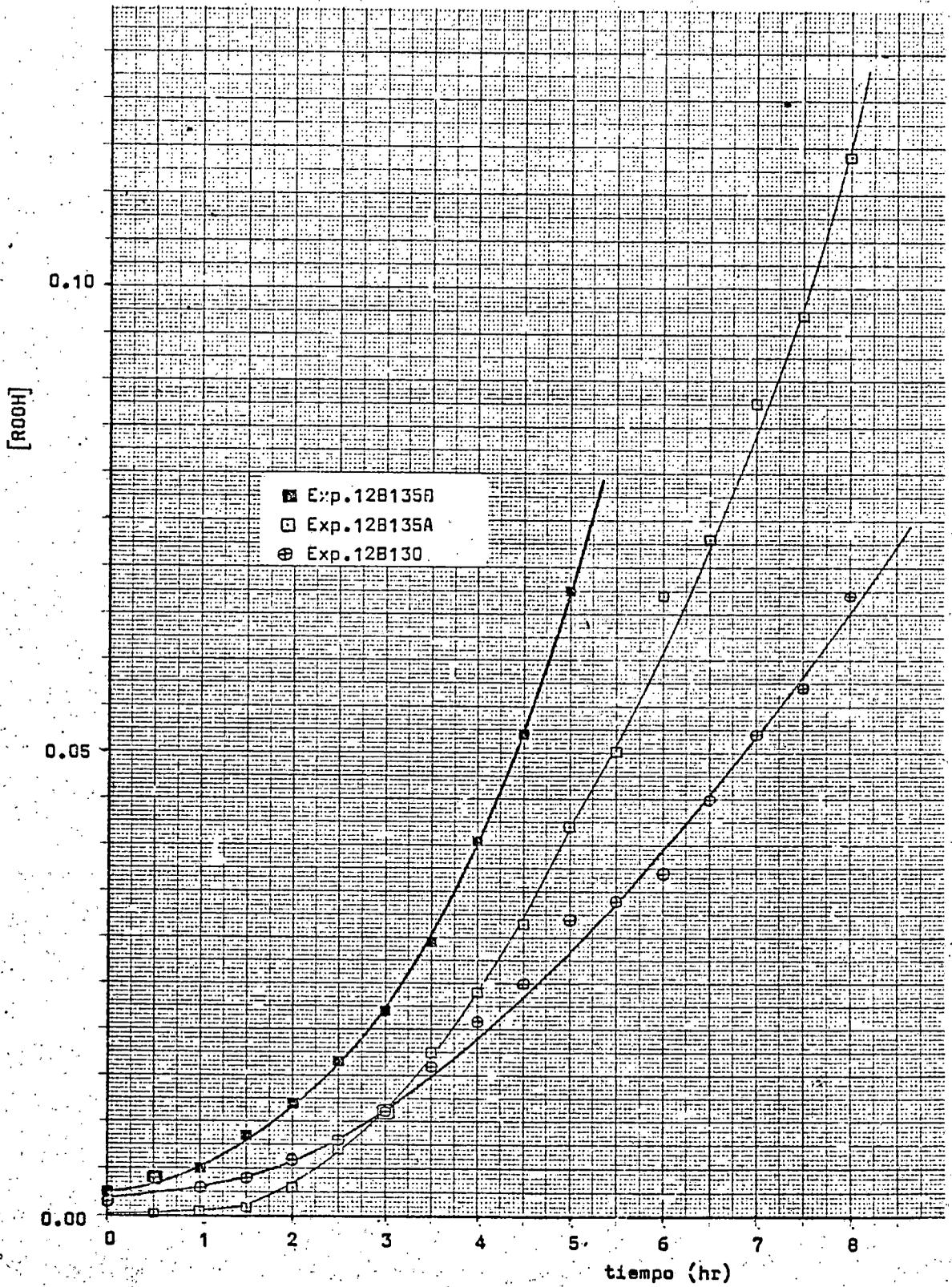


Figura 4.1

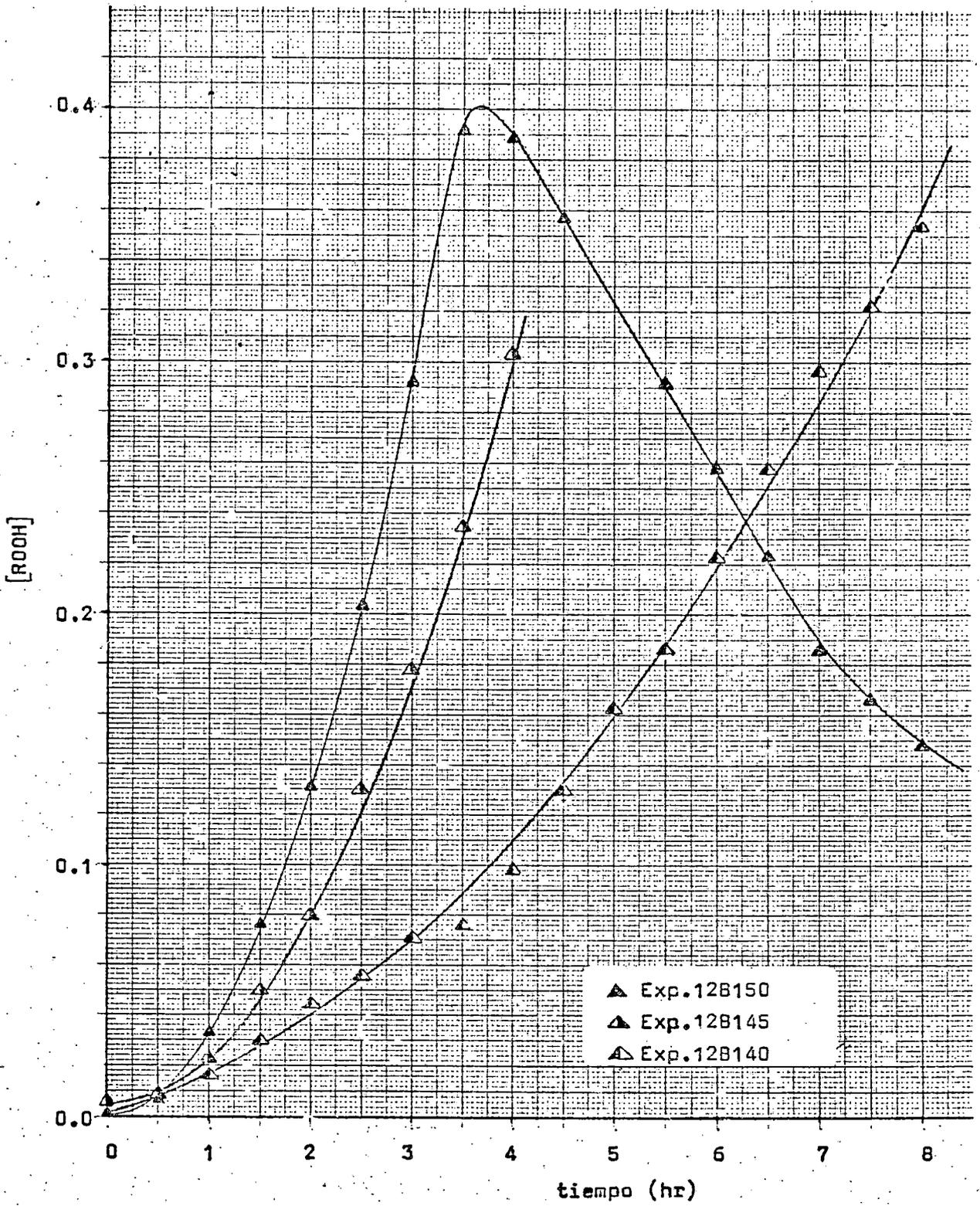


Figura 4.2

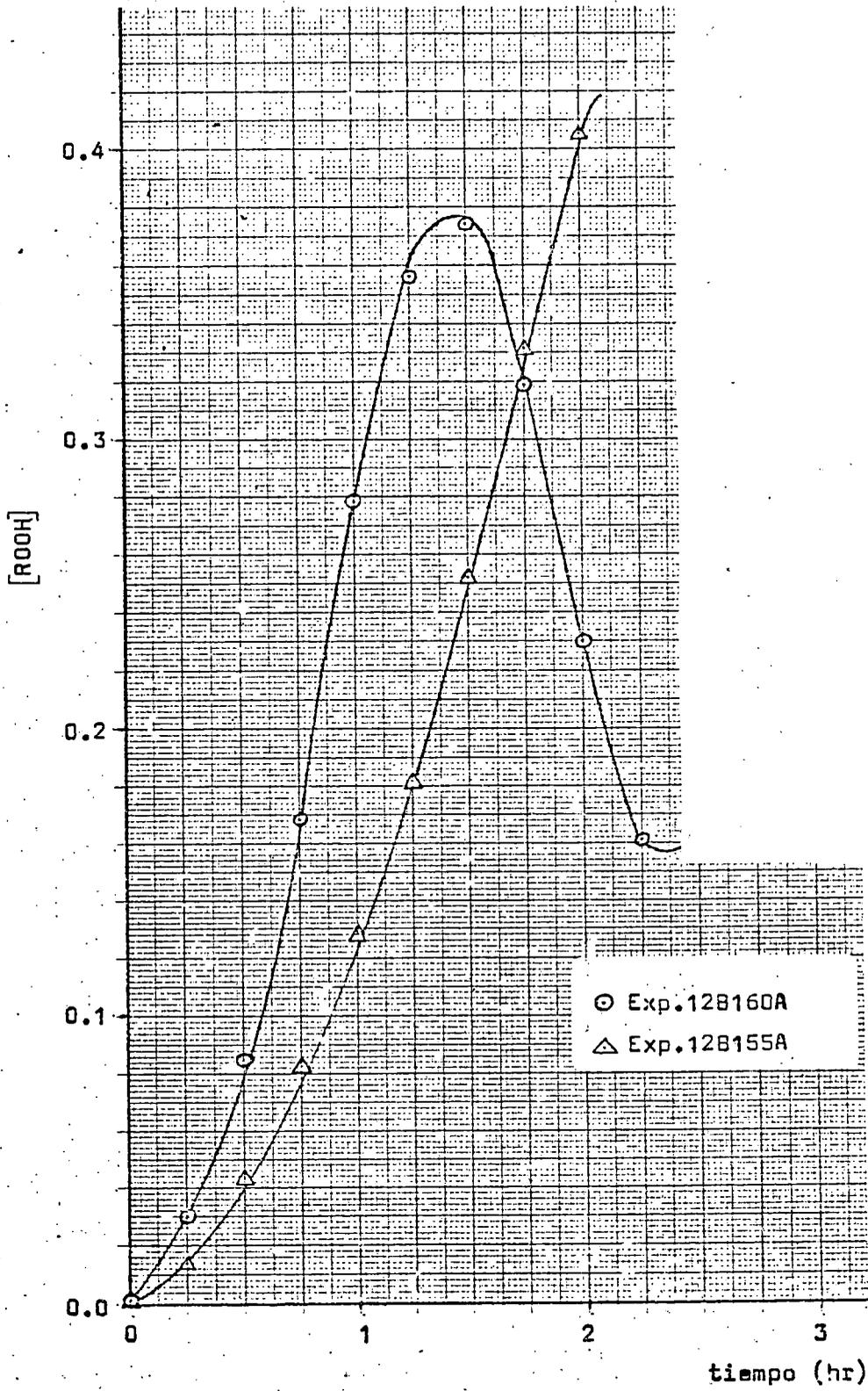
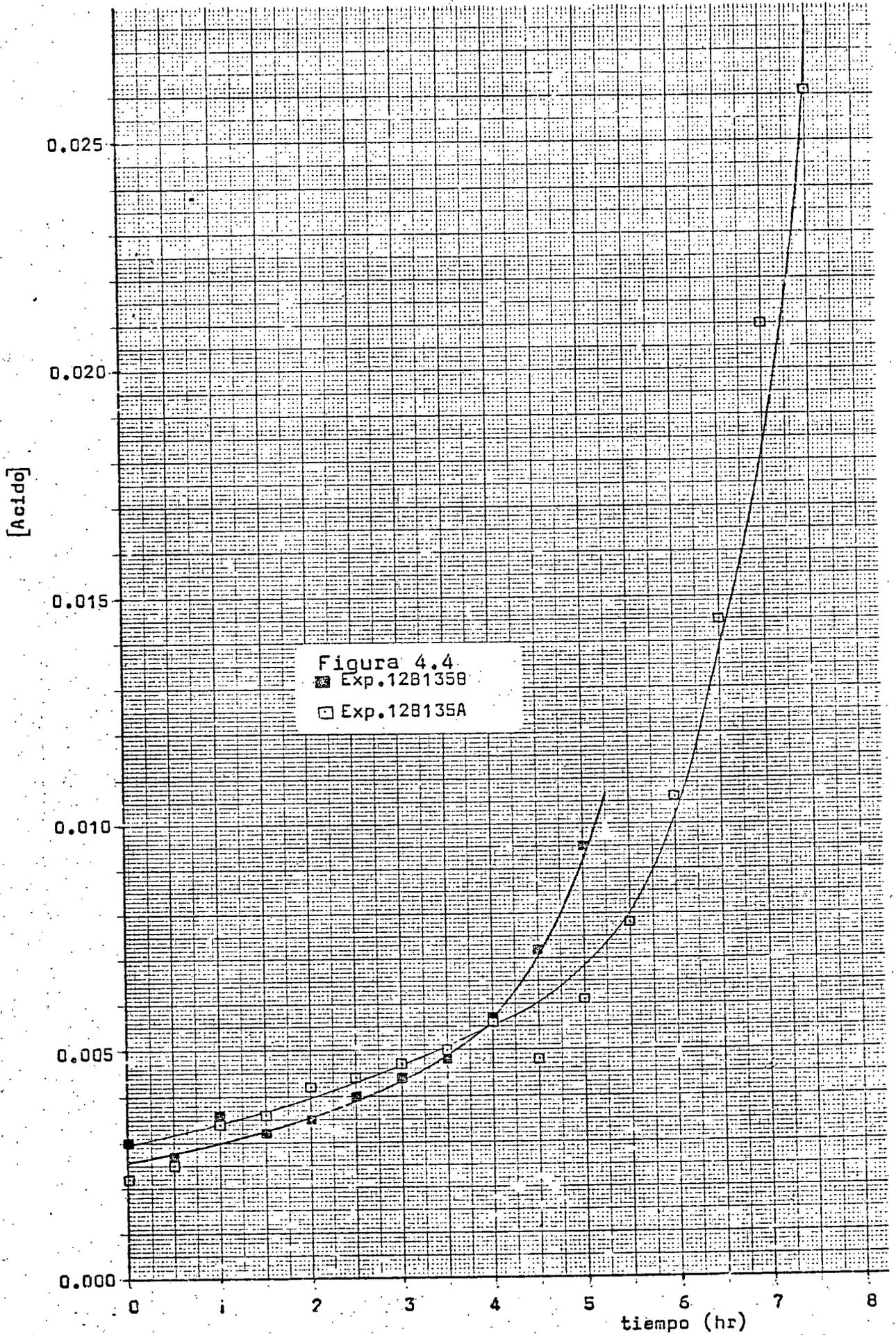
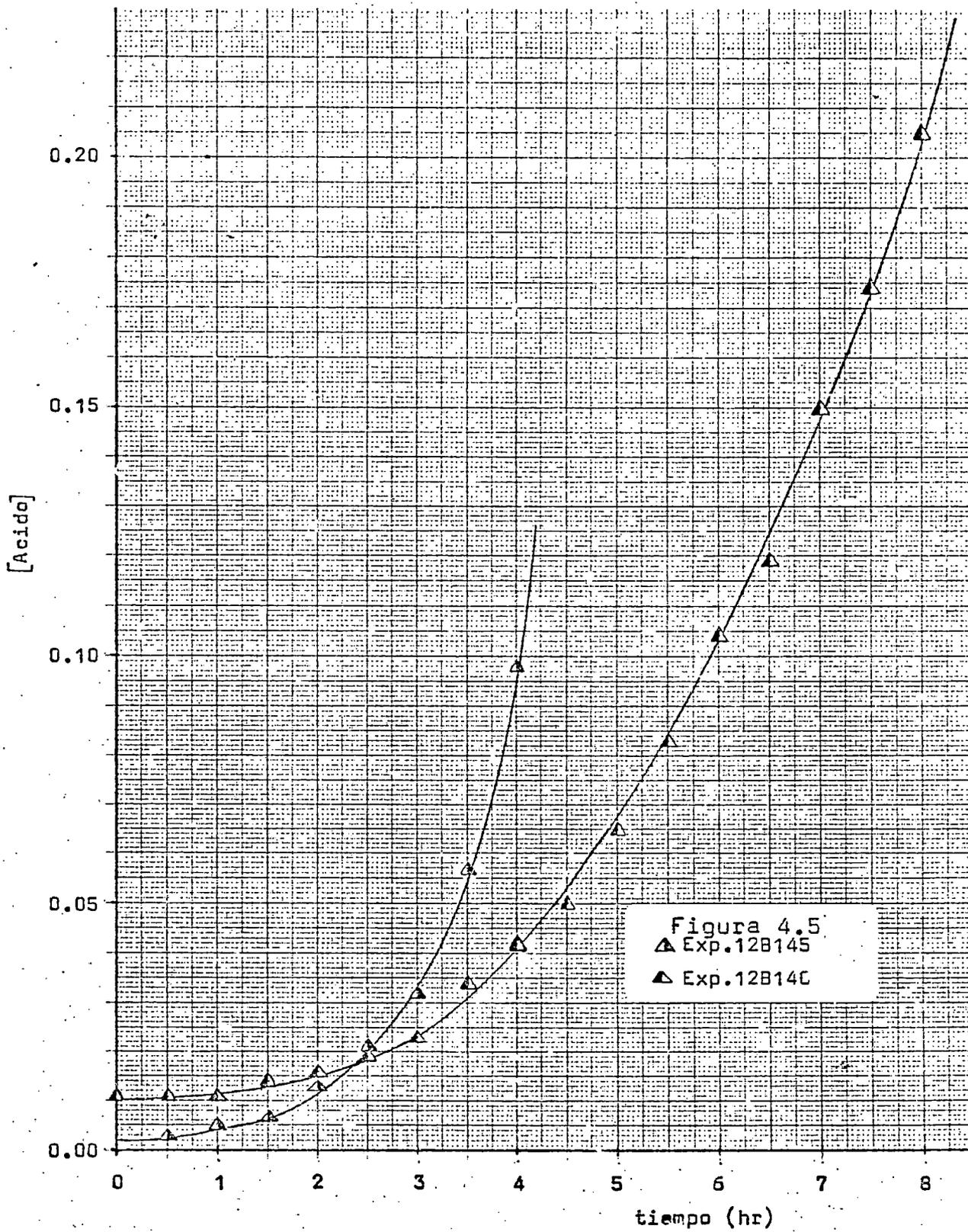


Figura 4.3





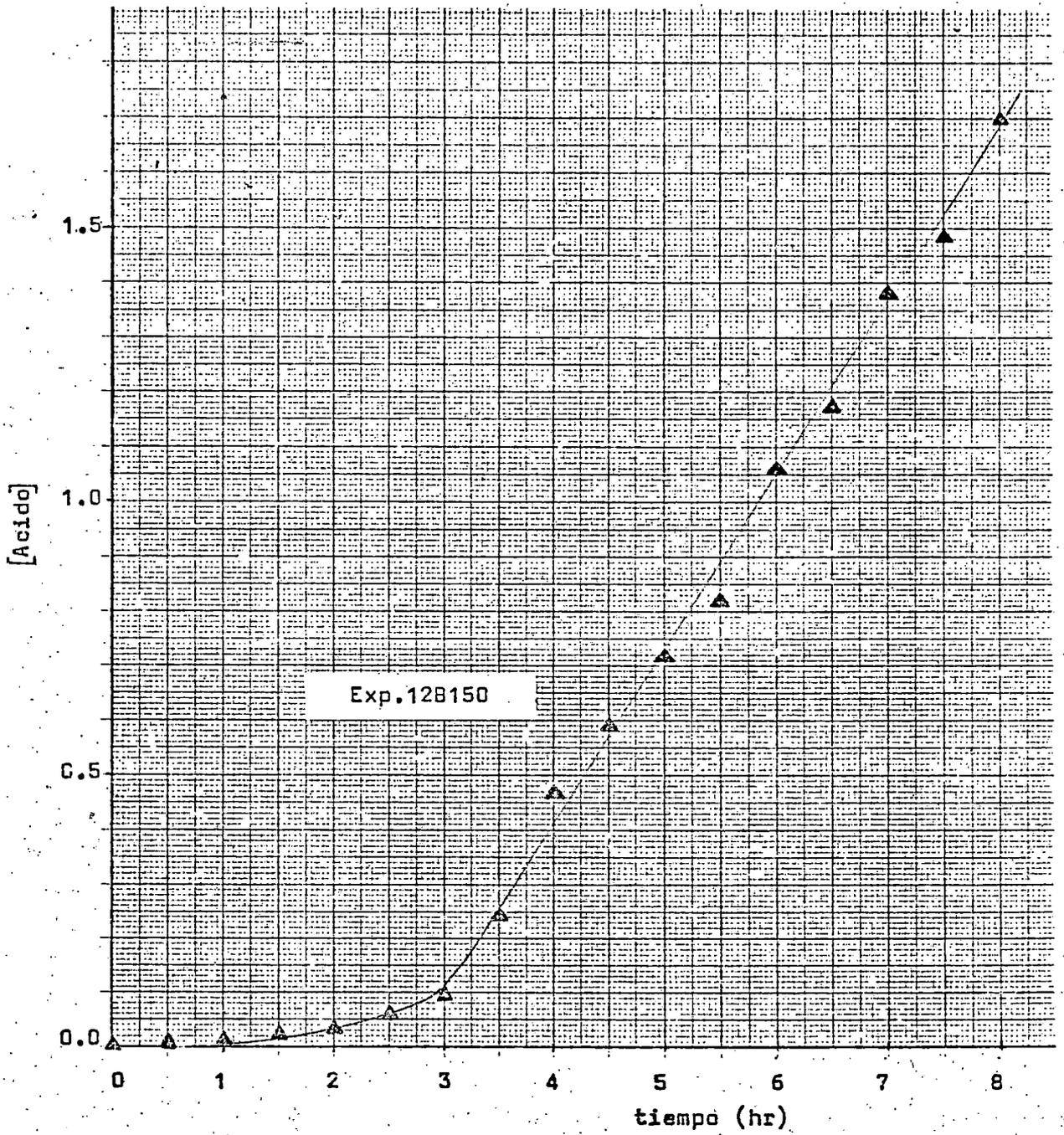


Figura 4.6

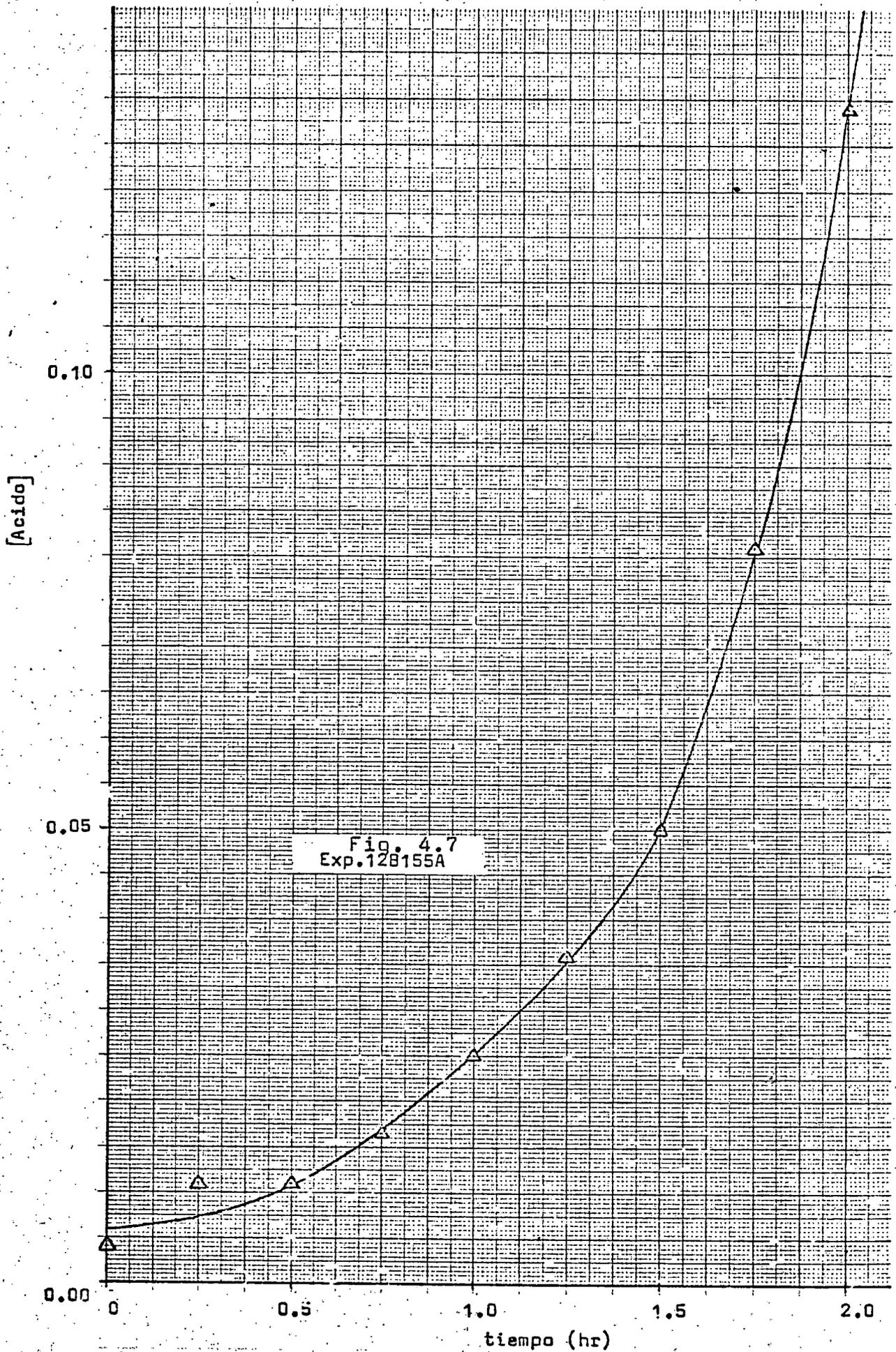


Fig. 4.7  
Exp. 128155A

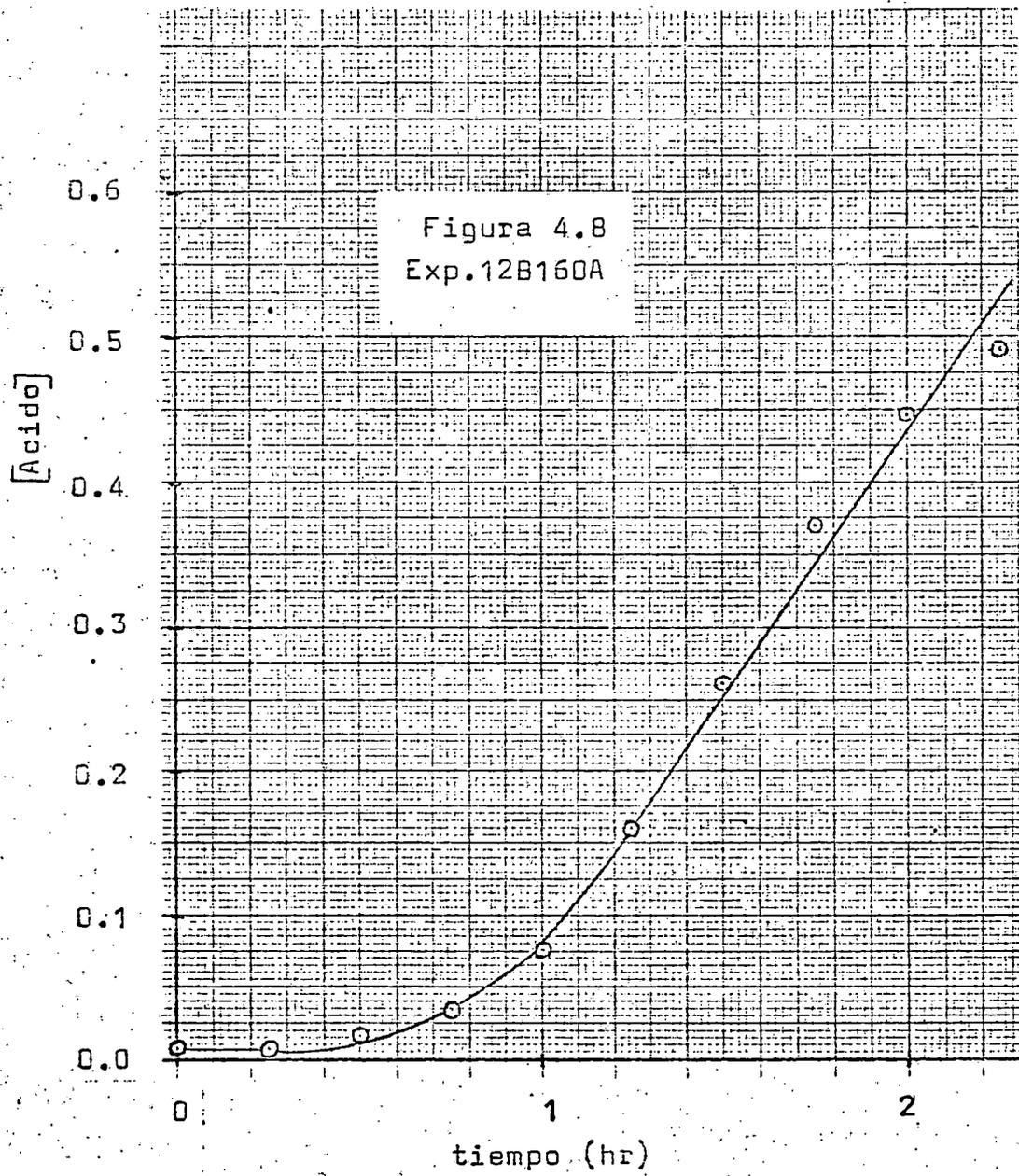


TABLA 4.9

Exp. 140Mn01%B

Presión atmosférica..... 716.5 mm de Hg  
 Temperatura..... 140 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 8 hr.  
 Volumen inicial..... 125 c.c. de dodecano Fluka  
 Período de precalentamiento... 7 min.  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls.S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls.NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.0	0.025	0.0012	0.14	0.014
0.5	1.02	0.0510	0.26	0.026
1.0	1.85	0.0925	0.46	0.046
1.5	2.65	0.1325	0.77	0.077
2.0	3.35	0.1675	1.17	0.117
2.5	3.90	0.1950	1.78	0.178
3.0	4.35	0.2175	2.56	0.256
3.5	4.65	0.2325	3.58	0.358
4.0	4.25	0.2125	5.13	0.513
4.5	4.23	0.2115	6.70	0.670
5.0	3.90	0.1950	7.62	0.762
5.5	3.50	0.1750	9.60	0.960
6.0	3.07	0.1535	11.20	1.120
6.5	2.66	0.1330	13.40	1.340
7.0	2.34	0.1170	15.00	1.500
7.5	1.90	0.0950	15.87	1.587
8.0	1.43	0.0715	16.85	1.685

TABLA 4.10

Exp. 140Pb0.1%

Presión atmosférica..... 718 mm de Hg

Temperatura..... 140 °C

Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.

Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.

Duración..... 8 hr.

Volumen inicial..... 150 c.c. de dodecano Fluka

Período de precalentamiento... 6 min.

Análisis..... 1 ml. de muestra

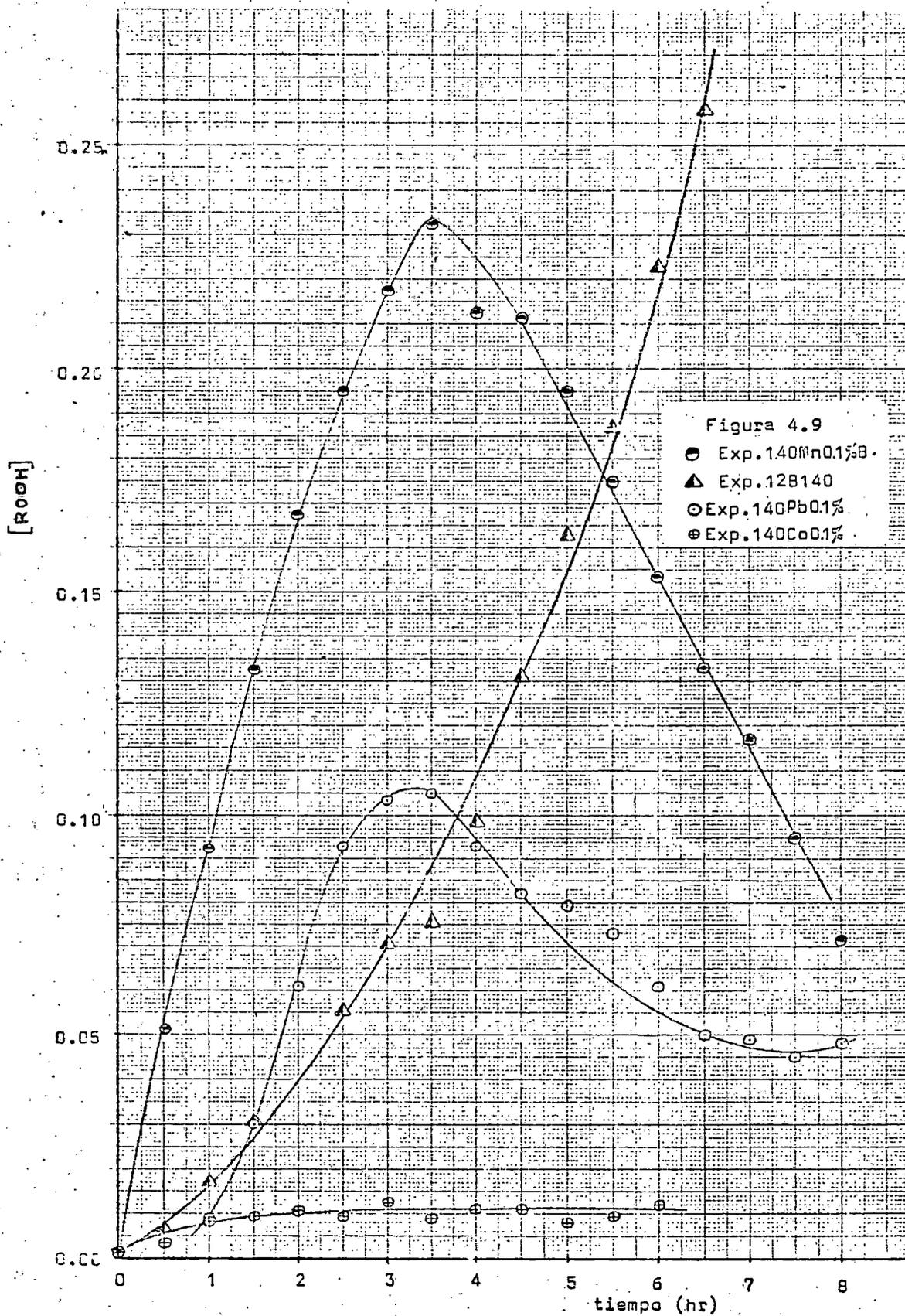
tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.0	---	---	0.16	0.016
0.5	---	---	0.30	0.030
1.0	0.18	0.009	0.48	0.048
1.5	0.60	0.030	0.92	0.092
2.0	1.22	0.061	1.56	0.156
2.5	1.86	0.093	2.32	0.232
3.0	2.07	0.103	3.25	0.325
3.5	2.10	0.105	4.28	0.428
4.0	1.86	0.930	4.95	0.495
4.5	1.63	0.082	5.70	0.570
5.0	1.59	0.079	6.40	0.640
5.5	1.46	0.073	6.82	0.682
6.0	1.22	0.061	7.50	0.750
6.5	1.00	0.050	8.07	0.807
7.0	0.98	0.049	8.52	0.852
7.5	0.90	0.045	9.00	0.900
8.0	0.96	0.048	9.46	0.946

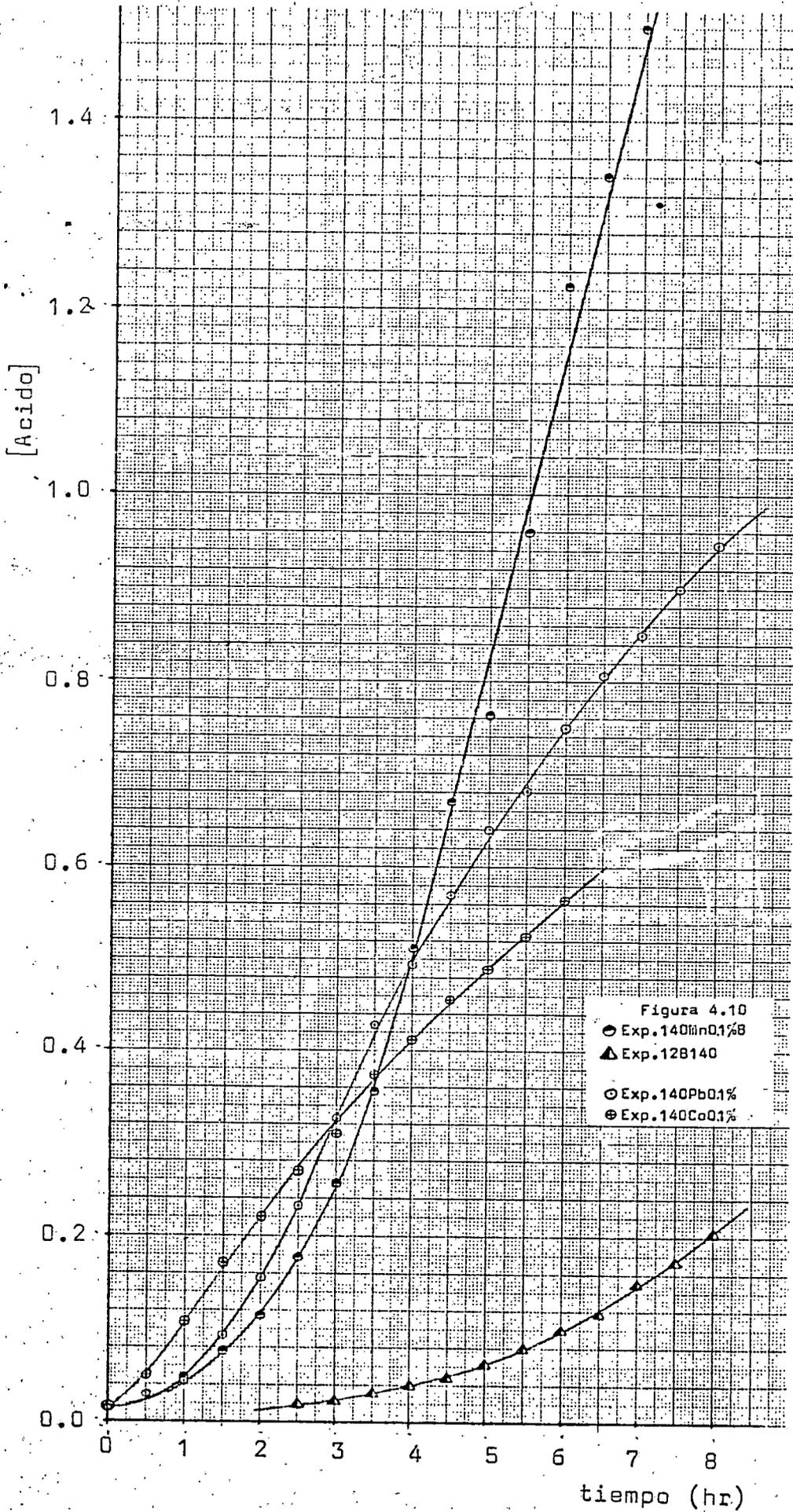
TABLA 4.11

Exp. 140Co0.1%

Presión atmosférica..... 719 mm de Hg  
 Temperatura..... 140° C.  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 6 hr.  
 Volumen inicial..... 150 c.c. de dodecano Fluka.  
 Período de precalentamiento... 12.5 min.  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.0	0.025	0.00125	0.18	0.018
0.5	0.07	0.0035	0.51	0.051
1.0	0.17	0.0085	1.08	0.108
1.5	0.19	0.0095	1.70	0.170
2.0	0.21	0.0105	2.20	0.220
2.5	0.19	0.0095	2.68	0.268
3.0	0.25	0.0125	3.11	0.311
3.5	0.175	0.0088	3.76	0.376
4.0	0.22	0.0110	4.15	0.415
4.5	0.22	0.0110	4.58	0.458
5.0	0.16	0.0080	4.90	0.490
5.5	0.19	0.0095	5.25	0.525
6.0	0.24	0.0120	5.65	0.565





4.10 para la concentración de ácidos carboxílicos en función del tiempo.

Teniendo en cuenta esta última figura, se seleccionó para seguir el estudio de la oxidación catalítica del n-dodecano el naftenato de manganeso como catalizador más idóneo, ya que en ella se observa que pasados los primeros momentos de la oxidación suministra una velocidad de formación de ácidos carboxílicos muy superior a la de los otros dos catalizadores ensayados. También se observa en la figura 4.9, que este catalizador, permite obtener concentraciones de hidroperóxido apreciables.

Para analizar la influencia de la concentración de catalizador, se realizaros dos experimentos más, uno a menor concentración de catalizador (0,05% en volumen) y otro a mayor (0,5% en volumen) que la ensayada anteriormente. Los datos correspondientes a estos experimentos se indican en las tablas 4.12 y 4.13.

En la figura 4.11 se ha representado la concentración de hidroperóxido frente al tiempo para los tres experimentos realizados a 140°C y concentración variable de naftenato de manganeso, indicandose también en la misma como anteriormente, los datos correspondientes

TABLA 4.12

Exp. 140Mn005%

Presión atmosférica..... 716 mm de Hg  
 Temperatura..... 140 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.) ..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 8 hr.  
 Volumen inicial..... 125 c.c. de dodecano Fluka  
 Período de precalentamiento... 8 min.  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

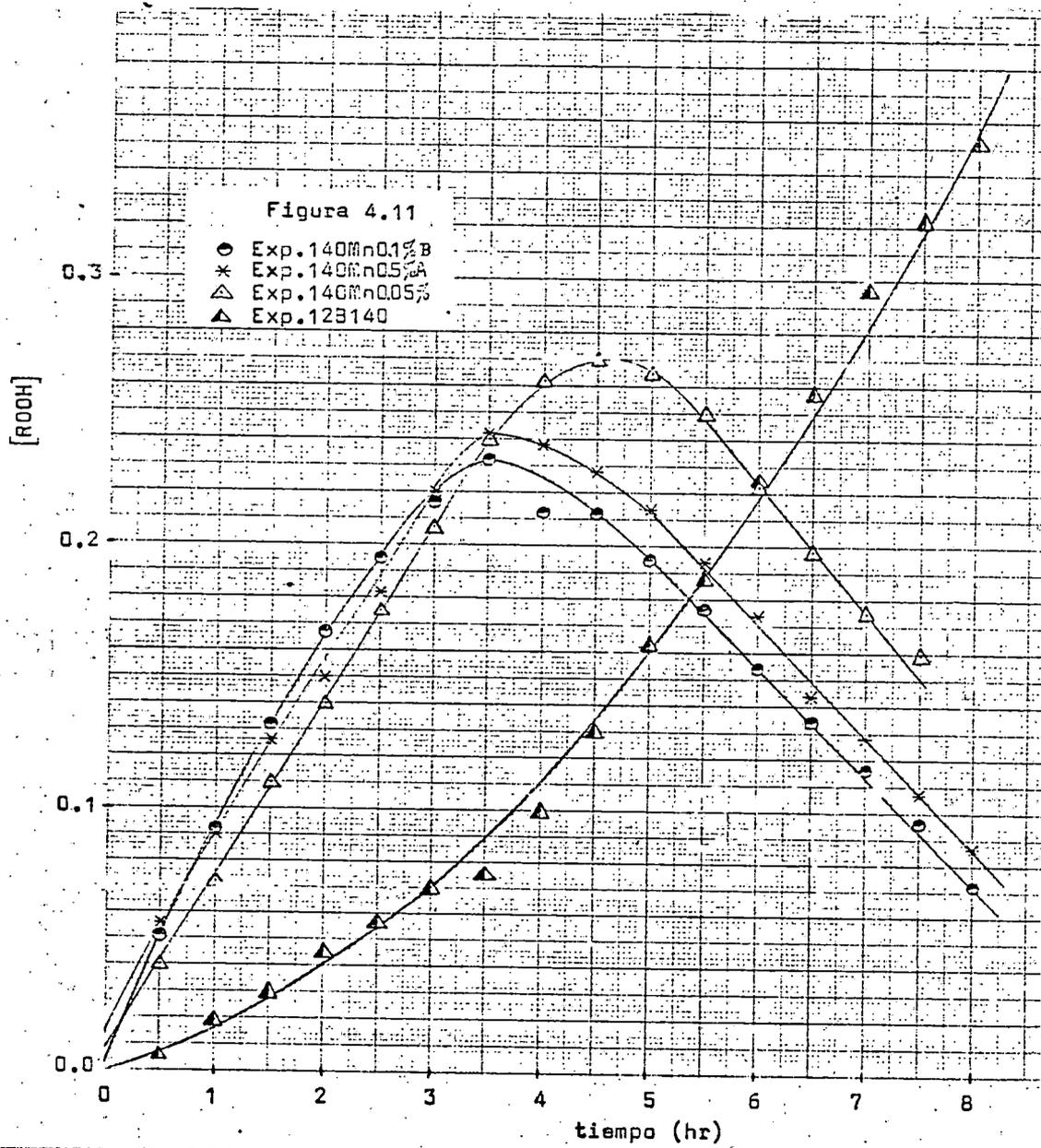
tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.0	0.02	0.0010	0.050	0.0050
0.5	0.80	0.0400	0.125	0.0125
1.0	1.45	0.0725	0.222	0.0222
1.5	2.20	0.1100	0.411	0.0411
2.0	2.80	0.1400	0.585	0.0585
2.5	3.50	0.1750	0.890	0.0890
3.0	4.15	0.2070	1.300	0.1300
3.5	4.80	0.2400	1.860	0.1860
4.0	5.25	0.2625	2.592	0.2592
4.5	5.40	0.2700	3.580	0.3580
5.0	5.31	0.2650	5.140	0.5140
5.5	5.01	0.2500	6.500	0.6500
6.0	4.50	0.2250	8.175	0.8175
6.5	3.95	0.1975	9.470	0.9470
7.0	3.50	0.1750	11.530	1.1530
7.5	3.18	0.1590	12.960	1.2960
8.0	2.88	0.1440	14.660	1.4660

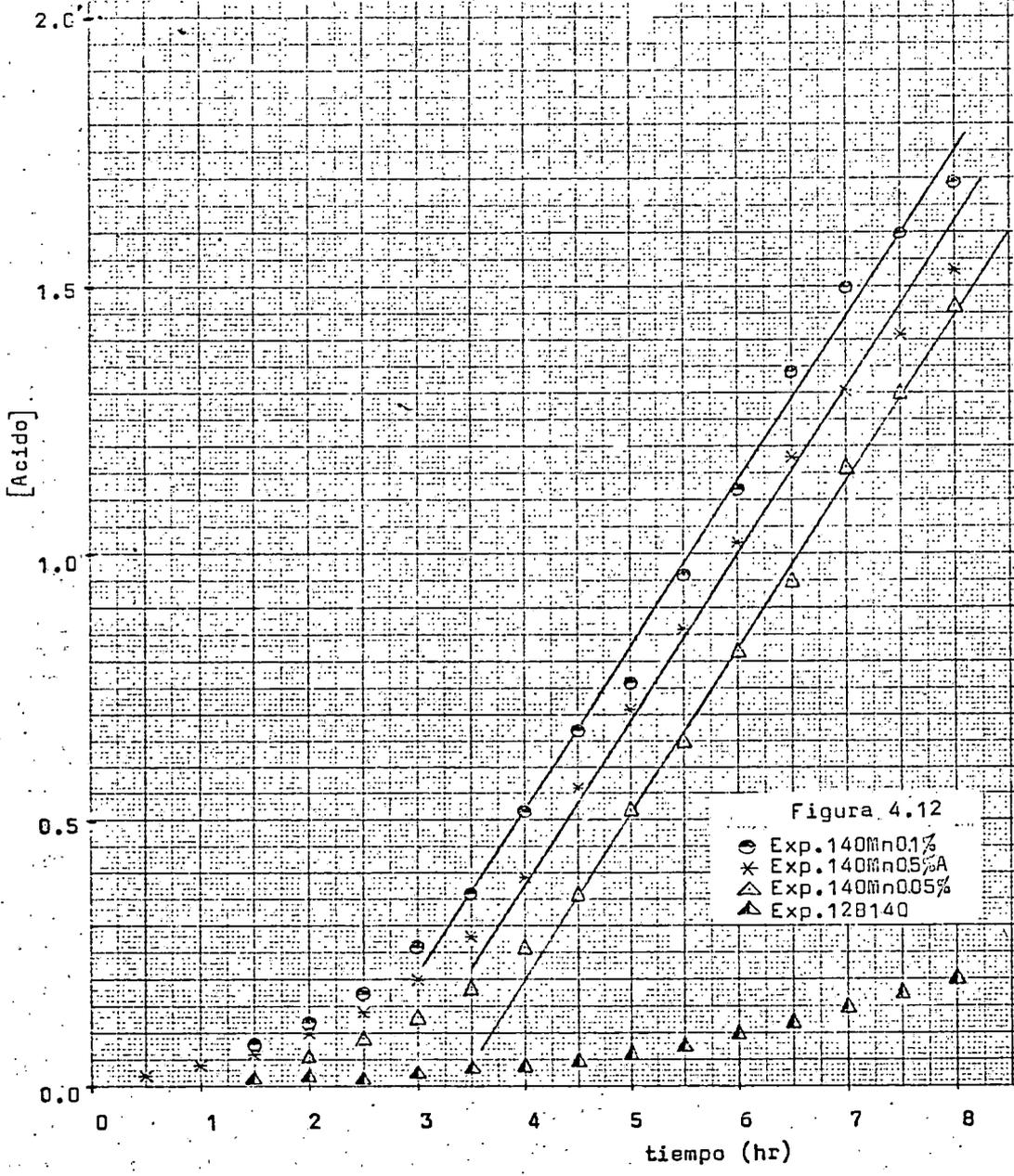
TABLA 4.13

Exp. 140Mn05%A

Presión atmosférica..... 718.8 mm de Hg  
 Temperatura..... 140 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra(ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 8 hr.  
 Volumen inicial..... 125 c.c. de dodecano Fluka  
 Período de precalentamiento... 5 min.  
 Análisis..... 1 ml de muestra

tiempo horas	mls.S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls.NaOH 0.1N	móles/l. [Acido]
0.0	0.02	0.0010	0.05	0.005
0.5	1.12	0.0560	0.24	0.024
1.0	1.80	0.0900	0.42	0.042
1.5	2.55	0.1275	0.64	0.064
2.0	3.00	0.1500	1.02	0.102
2.5	3.65	0.1825	1.43	0.143
3.0	4.40	0.2200	2.02	0.202
3.5	4.85	0.2425	2.80	0.280
4.0	4.75	0.2375	3.95	0.395
4.5	4.55	0.2275	5.52	0.552
5.0	4.28	0.2140	7.17	0.717
5.5	3.88	0.1940	8.60	0.860
6.0	3.47	0.1740	10.23	1.023
6.5	2.88	0.1440	11.85	1.185
7.0	2.57	0.1285	13.05	1.305
7.5	2.14	0.1070	14.14	1.414
8.0	1.74	0.0870	15.23	1.523





al experimento sin catalizador; y en la figura 4.12 la misma representación para la concentración de ácidos carboxílicos.

Para analizar la influencia de la temperatura en la oxidación catalítica, se realizaron tres experimentos más con la concentración mínima de naftenato de manganeso ensayada, 0,05% en volumen, y en el intervalo de temperaturas de 120 a 150°C. Los datos correspondientes a estos experimentos se indican en las tablas 4.14, 4.15 y 4.16; y las representaciones correspondientes en las figuras 4.13 y 4.14.

TABLA 4.14

Exp. 120Mn0.05%

Presión atmosférica..... 717 mm de Hg  
 Temperatura..... 120 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1. 316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 8 hr.  
 Volumen inicial..... 125 c.c. de dodecano Fluka  
 Período de precalentamiento... 3 min.  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.0	0.02	0.0010	0.09	0.009
0.5	0.18	0.0090	0.11	0.011
1.0	0.34	0.0170	0.13	0.013
1.5	0.50	0.0250	0.13	0.013
2.0	0.58	0.0290	0.13	0.013
2.5	0.60	0.0300	0.13	0.013
3.0	0.72	0.0360	0.16	0.016
3.5	0.88	0.0440	0.16	0.016
4.0	0.85	0.0425	0.17	0.017
4.5	0.90	0.0450	0.18	0.018
5.0	0.97	0.0485	0.20	0.020
5.5	1.15	0.0575	0.24	0.024
6.0	1.17	0.0585	0.25	0.025
6.5	1.165	0.0580	0.26	0.026
7.0	1.20	0.0600	0.30	0.030
7.5	1.23	0.0615	0.31	0.031
8.0	1.28	0.0640	0.33	0.033

TABLA 4.15

Exp. 130Mn0.05%

Presión atmosférica..... 716 mm de Hg  
 Temperatura..... 130 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 8 hr.  
 Volumen inicial..... 125 c.c. de dodecano Fluka  
 Período de precalentamiento... 9 min.  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.0	0.02	0.0010	0.06	0.006
0.5	0.45	0.0225	0.14	0.014
1.0	0.75	0.0375	0.20	0.020
1.5	1.14	0.0570	0.22	0.022
2.0	1.35	0.0675	0.25	0.025
2.5	1.75	0.0875	0.32	0.032
3.0	2.00	0.1000	0.38	0.038
3.5	2.25	0.1125	0.45	0.045
4.0	2.42	0.1210	0.55	0.055
4.5	2.67	0.1335	0.65	0.065
5.0	2.89	0.1445	0.73	0.073
5.5	3.09	0.1545	0.90	0.090
6.0	3.29	0.1640	1.05	0.105
6.5	3.46	0.1730	1.22	0.122
7.0	3.61	0.1800	1.37	0.137
7.5	3.75	0.1875	1.60	0.160
8.0	3.66	0.1830	1.82	0.182

TABLA 4.16

Exp. 150Mn005%

Presión atmosférica..... 717 mm de Hg  
 Temperatura..... 150 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 8 hr.  
 Volumen inicial..... 125 c.c. de dodecano Fluka  
 Período de precalentamiento... 11 min.  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.0	0.02	0.0010	0.09	0.009
0.5	1.07	0.0535	0.80	0.080
1.0	0.95	0.0475	2.05	0.205
1.5	0.90	0.0450	3.40	0.340
2.0	0.76	0.0380	4.30	0.430
2.5	0.75	0.0375	5.35	0.535
3.0	0.65	0.0325	6.75	0.675
3.5	0.60	0.0300	7.50	0.750
4.0	0.52	0.0260	8.55	0.855
4.5	0.52	0.0260	9.60	0.960
5.0	0.48	0.0240	11.50	1.150
5.5	0.60	0.0300	13.06	1.306
6.0	0.44	0.0220	14.58	1.458
6.5	0.50	0.0250	15.50	1.550
7.0	0.18	0.0090	16.41	1.641
7.5	0.30	0.0150	18.06	1.806
8.0	-	-	-	-

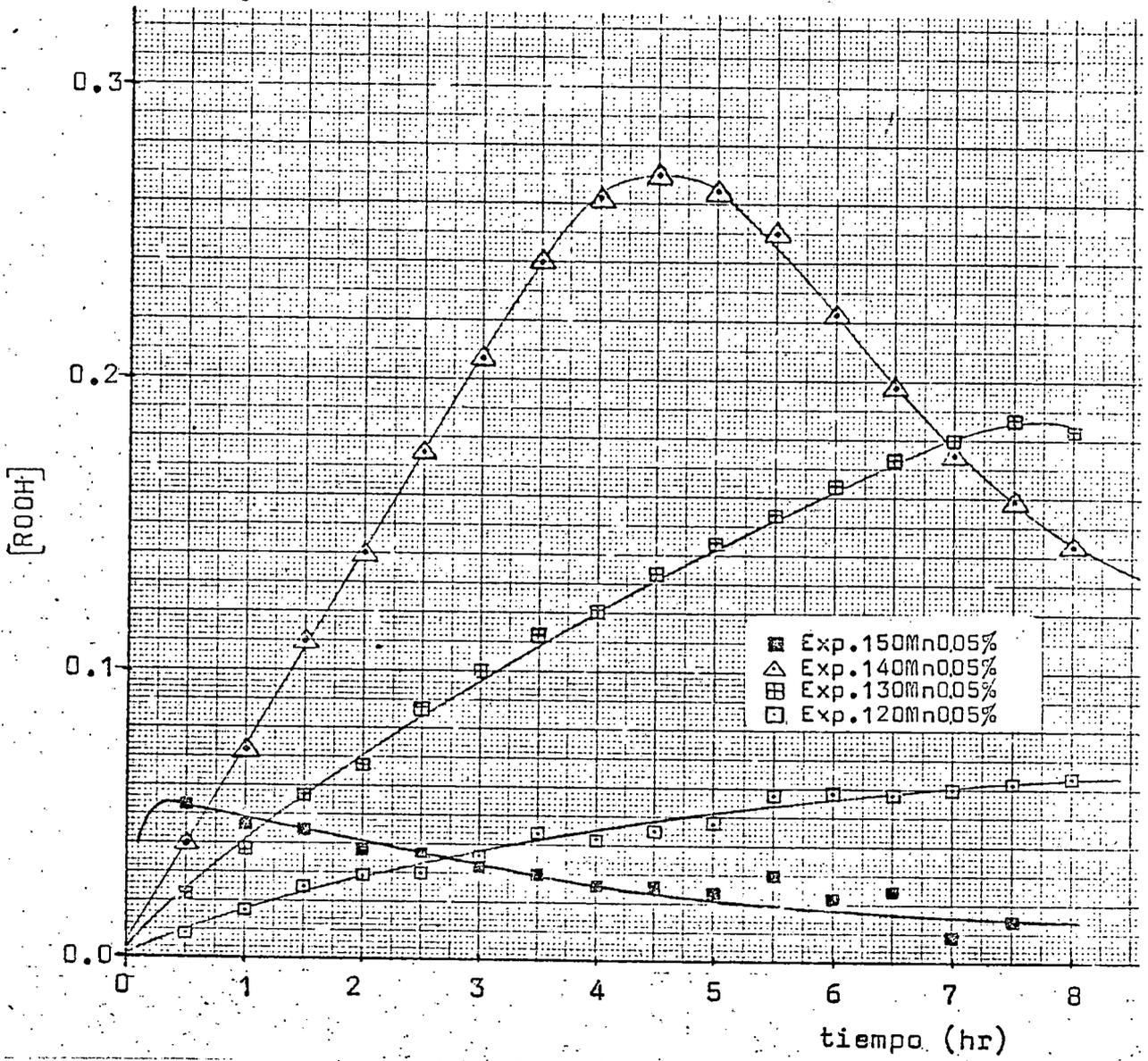


Figura 4.13

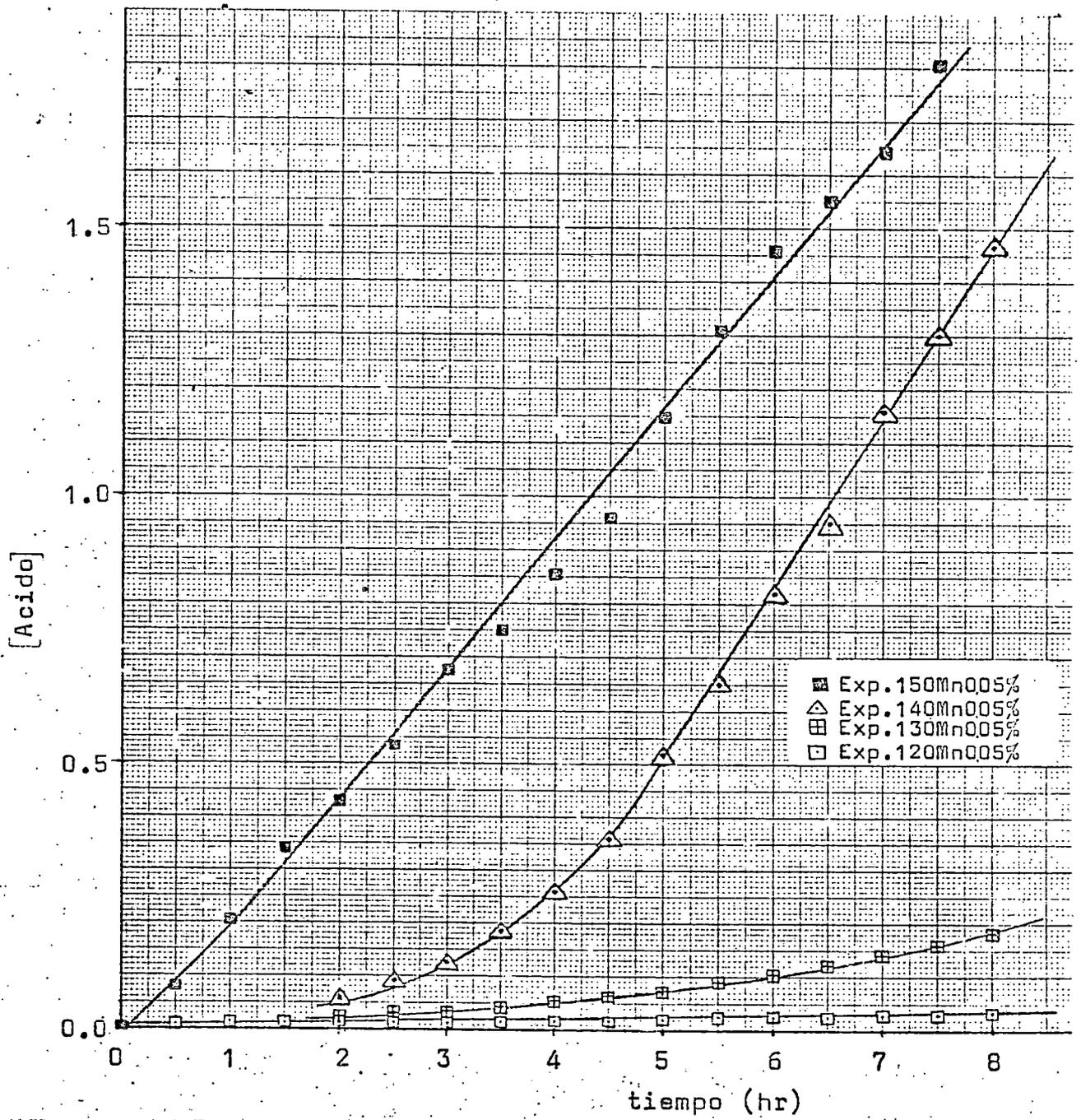


Figura 4.14

#### 4.2 Oxidación de n-hexadecano

En el estudio experimental de la oxidación de esta parafina, se trató también de analizar la posible influencia de las impurezas existentes en el hidrocarburo, dada la extraordinaria sensibilidad de estas reacciones en cadena a la presencia de trazas que puedan actuar como inhibidores, catalizadores o iniciadores. Con este objeto, se realizaron experimentos por duplicado con n-hexadecano BDH y Fluka respectivamente.

Se realizaron experimentos en el intervalo de 125 a 160°C analizándose la concentración de hidroperóxido en las muestras tomadas a diferentes tiempos. Salvo en los experimentos a las temperaturas más bajas, se midió también la concentración total de ácidos carboxílicos; ya que hasta 130°C aproximadamente, esta concentración era muy pequeña y estaba dentro del margen del error analítico.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se indican en las tablas 4.17 a 4.31 ambas inclusive. Las concentraciones de hidroperóxido se han representado en función del tiempo para cada uno de ellos en las figuras 4.15 a 4.23 y las concentraciones de ácidos en las figuras 4.24 a 4.31.

TABLA 4.17

Exp. 168125

Presión atmosférica .....	722 mm de Hg
Temperatura .....	125 °C.
Caudal de O <sub>2</sub> .....	1.316 l/m.
Muestra (ml) .....	5 c.c. cada ½ hr.
Duración .....	8 hr.
Volumen inicial .....	125 c.c. de hexadecano BDH
Período de precalentamiento ...	10 min.
Análisis .....	1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.01N	moles/l. [ROOH]
0.0	0.05	0.00025
0.5	0.08	0.00042
1.0	0.25	0.00125
1.5	0.38	0.00190
2.0	0.63	0.00315
2.5	1.03	0.00515
3.0	1.23	0.00615
3.5	1.85	0.00925
4.0	2.15	0.01075
4.5	2.76	0.01380
5.0	3.20	0.01600
5.5	3.77	0.01885
6.0	4.72	0.02360
6.5	5.54	0.02770
7.0	6.22	0.03112
7.5	7.10	0.03550
8.0	7.98	0.03990

TABLA 4.18

Exp: 16F125

Presión atmosférica .....	717 mm. de Hg
Temperatura .....	125 °C.
Caudal de O <sub>2</sub> .....	1.316 l./m.
Muestra (ml.) .....	5 c.c. cada ½ hora
Duración .....	8 horas
Volumen inicial .....	125 c.c. de hexadecano Fluka
Período de precalentamiento ..	8 minutos
Análisis .....	1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.01N.	moles/l. [ROOH]
0.0	0.06	0.00030
0.5	0.10	0.00050
1.0	0.21	0.00105
1.5	0.55	0.00275
2.0	0.88	0.00440
2.5	1.15	0.00575
3.0	1.66	0.00830
3.5	2.18	0.01090
4.0	2.90	0.01450
4.5	3.26	0.01630
5.0	4.10	0.02050
5.5	4.73	0.02367
6.0	5.60	0.02800
6.5	6.35	0.03175
7.0	7.20	0.03600
7.5	8.05	0.04025
8.0	8.45	0.04220

TABLA 4.19

Exp. 16B130

Presión atmosférica .....	718 mm. de Hg
Temperatura .....	130 °C.
Caudal de O <sub>2</sub> .....	1.316 l./m.
Muestra (ml.) .....	5 c.c. cada ½ hora
Duración .....	8 horas
Volumen inicial .....	150 c.c. de hexadecano BDH
Periodo de precalentamiento ..	--
Análisis .....	1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N.	moles/l. [ROOH]
0.0	0.07	0.0035
0.5	0.17	0.0085
1.0	0.26	0.0130
1.5	0.35	0.0175
2.0	0.45	0.0225
2.5	0.55	0.0275
3.0	0.69	0.0345
3.5	0.83	0.0415
4.0	0.97	0.0485
4.5	1.11	0.0555
5.0	1.27	0.0635
5.5	1.40	0.0700
6.0	1.59	0.0785
6.5	1.72	0.0860
7.0	1.98	0.0990
7.5	2.17	0.1085
8.0	2.36	0.1180

TABLA 4.20

Exp.16F130

Presión atmosférica.....719 mm de Hg  
 Temperatura.....130° C.  
 Caudal de O<sub>2</sub>.....1.316 l./m.  
 Muestra(ml.).....5 c.c. cada 0.50 horas  
 Duración.....8 horas  
 Volumen inicial.....150 c.c. de hexadecano Fluka  
 Periodo de precalentamiento...7 minutos  
 Análisis.....1 ml. de muestra

tiempo horas	mls.S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N.	moles/l. [ROOH]	mls.NaOH 0.01N.	moles/l. [Acido]
0.0	0.02	0.00175	0.66	0.0066
0.5	0.07	0.00375	0.57	0.0057
1.0	0.16	0.00800	0.51	0.0051
1.5	0.27	0.01350	0.61	0.0061
2.0	0.36	0.01800	0.55	0.0055
2.5	0.46	0.02300	0.69	0.0069
3.0	0.63	0.03150	0.62	0.0062
3.5	0.72	0.03625	0.58	0.0058
4.0	0.89	0.04450	0.72	0.0072
4.5	1.05	0.05250	0.75	0.0075
5.0	1.21	0.06075	0.86	0.0086
5.5	1.43	0.07150	1.22	0.0122
6.0	1.59	0.07850	1.45	0.0145
6.5	1.81	0.09075	1.80	0.0180
7.0	2.07	0.10350	1.92	0.0192
7.5	2.33	0.11670	2.05	0.0205
8.0	2.61	0.13050	2.15	0.0215

TABLA 4.21

Exp.16F135

Presión atmosférica..... 720 mm.de Hg  
 Temperatura..... 135° C.  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l./m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hora  
 Duración..... 8 horas  
 Volumen inicial..... 130 c.c. de hexadecano Fluka  
 Periodo precalentamiento..... 7½ minutos  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls.S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N.	moles/l. [ROOH]	mls.NaOH 0.01N.	moles/l. [Ácido]
0.0	0.01	0.0005	0.34	0.0034
0.5	0.06	0.0030	0.34	0.0034
1.0	0.16	0.0080	0.34	0.0034
1.5	0.30	0.0150	0.34	0.0034
2.0	0.46	0.0230	0.37	0.0037
2.5	0.69	0.0345	0.51	0.0051
3.0	0.95	0.0475	0.71	0.0071
3.5	1.17	0.0587	0.77	0.0077
4.0	1.48	0.0740	0.95	0.0095
4.5	1.86	0.0930	1.27	0.0127
5.0	2.21	0.1107	1.55	0.0155
5.5	2.59	0.1290	2.00	0.0200
6.0	3.03	0.1515	2.40	0.0240
6.5	3.43	0.1715	2.81	0.0281
7.0	3.88	0.1940	3.40	0.0340
7.5	4.38	0.2190	3.90	0.0390
8.0	4.97	0.2487	4.28	0.0428

TABLA 4.22

Exp.168140

Presión atmosférica..... 720 mm. de Hg

Temperatura..... 140° C.

Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l./m.

Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hora

Duración..... 8 horas

Volumen inicial..... 150 c.c. de hexadecano BDH

Periodo de precalentamiento... —

Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls.S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N.	moles/l. [ROOH]	mls.NaOH 0.1N.	moles/l. [Ácido]
0.0	0.04	0.0020	0.02	0.002
0.5	0.27	0.0135	0.16	0.016
1.0	0.53	0.0265	0.15	0.015
1.5	0.79	0.0395	0.13	0.013
2.0	1.20	0.0600	0.35	0.035
2.5	1.67	0.0835	0.32	0.032
3.0	1.90	0.0950	0.27	0.027
3.5	2.67	0.1335	0.35	0.035
4.0	3.37	0.1685	0.48	0.048
4.5	4.14	0.2070	0.63	0.063
5.0	4.45	0.2220	0.78	0.078
5.5	5.14	0.2570	0.94	0.094
6.0	5.46	0.2780	1.22	0.122
6.5	6.67	0.3380	1.66	0.166
7.0	7.52	0.3760	2.21	0.221
7.5	8.04	0.4020	2.75	0.275
8.0	9.20	0.4600	3.88	0.388

TABLA 4.23

Exp. 16F140

Presión atmosférica..... 716mm de Hg  
 Temperatura..... 140º C.  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l./m.  
 Muestra(ml.)..... 5 c.c. cada 0.50 horas  
 Duración..... 8 horas  
 Volumen inicial..... 130 c.c. de hexadecano Fluka  
 Periodo de precalentamiento... 7 minutos  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N.	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N.	moles/l. [Acido]
0.0	0.01	0.0005	0.03	0.003
0.5	0.08	0.0047	0.03	0.003
1.0	0.30	0.0150	0.03	0.003
1.5	0.60	0.0300	0.06	0.006
2.0	0.90	0.0450	0.07	0.007
2.5	1.40	0.0700	0.08	0.008
3.0	1.82	0.0910	0.14	0.014
3.5	2.40	0.1200	0.19	0.019
4.0	3.01	0.1505	0.25	0.025
4.5	3.64	0.1820	0.34	0.034
5.0	4.31	0.2155	0.43	0.043
5.5	5.12	0.2560	0.57	0.057
6.0	5.95	0.2965	0.75	0.075
6.5	6.78	0.3390	0.97	0.097
7.0	7.48	0.3740	1.25	0.125
7.5	7.98	0.3990	1.53	0.153
8.0	8.66	0.4330	1.83	0.183

TABLA 4.24

Exp.16B145

Presión atmosférica..... 725 mm. de Hg  
 Temperatura..... 145º C.  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l./m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hora  
 Duración..... 8 horas  
 Volumen inicial..... 200 c.c. de hexadecano BDH  
 Perido de precalentamiento..... —  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls.S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N.	moles/l. [ROOH]	mls.NaOH 0.1N.	moles/l. [Ácido]
0.0	0.05	0.0025	0.06	0.006
0.5	0.65	0.0325	0.08	0.008
1.0	1.31	0.0650	0.12	0.012
1.5	2.10	0.1050	0.21	0.021
2.0	3.11	0.1550	0.38	0.038
2.5	4.34	0.2170	0.56	0.056
3.0	5.96	0.2980	1.00	0.100
3.5	7.48	0.3740	2.09	0.209
4.0	7.26	0.3630	3.76	0.376
4.5	5.94	0.2970	5.38	0.538
5.0	4.86	0.2430	7.10	0.710
5.5	3.82	0.1910	8.50	0.850
6.0	3.64	0.1820	10.50	1.050
6.5	3.80	0.1900	12.36	1.236
7.0	3.28	0.1640	13.70	1.370
7.5	2.88	0.1440	15.80	1.580
8.0	2.64	0.1320	18.00	1.800

TABLA 4.25

Exp.16F145

Presión atmosférica..... 718 mm de Hg  
 Temperatura..... 145° C.  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l./m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hora  
 Duración..... 8 horas  
 Periodo de precalentamiento... 5 minutos  
 Volumen inicial..... 150 c.c. de hexadecano Fluka  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls.S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N.	moles/l. [ROOH]	mls.NaOH 0.1N.	moles/l. [Ácido]
0.0	0.01	0.0007	0.01	0.0017
0.5	0.20	0.0100	0.02	0.0017
1.0	0.69	0.0345	0.04	0.0037
1.5	1.28	0.0640	0.08	0.0080
2.0	2.08	0.1040	0.14	0.0137
2.5	3.18	0.1590	0.23	0.0230
3.0	4.15	0.2075	0.40	0.0401
3.5	5.47	0.2735	0.58	0.0585
4.0	6.95	0.3470	1.02	0.1020
4.5	7.96	0.3980	1.45	0.1450
5.0	8.34	0.4170	2.11	0.2115
5.5	7.95	0.3975	2.95	0.2950
6.0	6.48	0.3240	3.51	0.3510
6.5	5.46	0.2730	4.32	0.4320
7.0	4.78	0.2390	5.32	0.5320
7.5	3.92	0.1960	5.95	0.5950
8.0	4.10	0.2050	6.58	0.6580

TABLA 4.26

Exp.168150

Presión atmosférica..... 718 mm. de Hg

Temperatura..... 150° C.

Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l./m.

Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hora

Duración..... 8 horas

Volumen inicial..... 150 c.c. de hexadecano BDH

Periodo de precalentamiento... ---

Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N.	moles/l. [ROOH]	mls.NaOH 0.1N.	moles/l. [Ácido]
0.0	0.05	0.0025	0.15	0.015
0.5	0.77	0.0385	0.15	0.015
1.0	2.24	0.1120	0.29	0.029
1.5	4.60	0.2300	0.78	0.078
2.0	5.65	0.2820	-	-
2.5	5.61	0.2805	3.75	0.375
3.0	4.87	0.2485	4.00	0.400
3.5	4.32	0.2160	6.15	0.615
4.0	1.15	0.0575	7.21	0.721
4.5	0.71	0.0355	8.35	0.835
5.0	0.74	0.0370	10.88	1.088
5.5	0.75	0.0375	11.62	1.162
6.0	0.86	0.0430	13.28	1.328
6.5	0.77	0.0380	14.95	1.495
7.0	0.80	0.0400	17.06	1.706
7.5	0.57	0.0280	-	-
8.0	0.69	0.0350	-	-

TABLA 4.27

Exp.16F150

Presión atmosférica..... 718 mm de Hg  
 Temperatura..... 150° C.  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l./m.  
 Muestra(ml.)..... 5 c.c. cada 0.25 horas  
 Duración..... 4 horas  
 Volumen inicial..... 130 c.c. de hexadecano Fluka  
 Periodo de precalentamiento... 7 minutos  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls.S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N.	moles/l. [ROOH]	mls.NaOH 0.1N.	moles/l. [Acido]
0.00	0.01	0.0007	0.07	0.007
0.25	0.21	0.0107	0.08	0.008
0.50	0.58	0.0290	0.09	0.009
0.75	1.10	0.0550	0.10	0.010
1.00	1.61	0.0805	0.16	0.016
1.25	2.33	0.1165	0.23	0.023
1.50	3.19	0.1595	0.29	0.029
1.75	4.06	0.2030	0.42	0.042
2.00	4.97	0.2485	0.61	0.061
2.25	5.80	0.2900	0.82	0.082
2.50	6.87	0.3435	1.03	0.103
2.75	6.86	0.3430	1.32	0.132
3.00	6.47	0.3235	1.61	0.161
3.25	5.45	0.2725	1.86	0.186
3.50	4.55	0.2275	2.03	0.203
3.75	3.76	0.1880	2.26	0.226
4.00	3.43	0.1710	2.37	0.237

TABLA 4.28

Exp.168155.

Presión atmosférica..... 717 mm. de Hg  
 Temperatura..... 155<sup>o</sup> C.  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l./m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada 1/4 de hora  
 Duración..... 3 horas  
 Volumen inicial..... 100 c.c. de hexadecano BDH  
 Periodo de precalentamiento... 30 minutos  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls.S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N.	moles/l. [ROOH]	mls.NaOH 0.1N.	moles/l. [Ácido]
0.00	0.08	0.0040	0.06	0.006
0.25	0.38	0.0190	0.06	0.006
0.50	1.07	0.0535	0.11	0.110
0.75	1.51	0.0750	0.20	0.020
1.00	2.15	0.1075	0.35	0.035
1.25	3.98	0.1990	0.55	0.055
1.50	6.49	0.3245	0.95	0.095
1.75	7.76	0.3880	1.66	0.166
2.00	-	-	-	-
2.25	8.06	0.4030	2.40	0.240
2.50	5.56	0.2780	3.82	0.382
2.75	4.83	0.2415	4.72	0.472
3.00	4.45	0.2225	5.25	0.525

TABLA 4.29

Exp.16F155

Presión atmosférica..... 719 mm. de Hg  
 Temperatura..... 155º C.  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l./m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada 1/4 de hora  
 Duración..... 3 horas  
 Volumen inicial..... 100 c.c. de hexadecano Fluka  
 Periodo de precalentamiento... 7 minutos  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N.	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N.	moles/l. [Ácido]
0.00	0.02	0.00125	0.03	0.003
0.25	0.48	0.02425	0.04	0.004
0.50	1.27	0.06350	0.08	0.008
0.75	2.33	0.11650	0.17	0.017
1.00	3.54	0.17700	0.28	0.028
1.25	5.02	0.25100	0.50	0.050
1.50	6.00	0.30000	0.76	0.076
1.75	5.84	0.29200	0.98	0.098
2.00	4.82	0.24100	1.24	0.124
2.25	3.85	0.19250	1.44	0.144
2.50	3.31	0.16550	1.64	0.164
2.75	3.25	0.16250	1.94	0.194
3.00	3.22	0.16100	2.15	0.215

TABLA 4.30

Exp.16B160

Presión atmosférica..... 720 mm de Hg

Temperatura..... 160° C.

Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l./m.

Muestra(ml.)..... 5 c.c. cada 0.125 horas

Duración..... 2.50 horas

Volumen inicial.....130 c.c. de hexadecano BDH

Periodo de precalentamiento... 20 minutos

Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls.S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N.	moles/l. [ROOH]	mls.NaOH 0.1N.	moles/l. [Acido]
0.000	0.08	0.00425	0.04	0.004
0.125	0.37	0.01850	0.04	0.004
0.250	0.81	0.04050	0.12	0.012
0.375	1.37	0.06850	0.17	0.017
0.500	2.15	0.10700	0.26	0.026
0.625	2.64	0.13200	0.38	0.038
0.750	3.62	0.18130	0.49	0.049
0.875	4.80	0.24000	0.55	0.055
1.000	4.90	0.24500	0.68	0.068
1.125	4.42	0.22100	0.85	0.085
1.250	3.40	0.17000	0.93	0.093
1.375	3.28	0.16400	1.04	0.104
1.500	2.83	0.14200	1.14	0.114
1.625	-	-	-	-
1.750	2.17	0.10850	1.15	0.115
1.875	-	-	-	-
2.000	1.93	0.09650	1.48	0.148
2.125	-	-	-	-
2.250	2.02	0.10100	1.61	0.161
2.375	2.38	0.11900	1.74	0.174
2.500	2.40	0.12000	1.82	0.182

TABLA 4.31

Exp.16F160.

Presión atmosférica..... 720 mm. de Hg

Temperatura..... 160° C.

Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.

Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada 7½ minutos

Duración..... 2 horas

Volumen inicial..... 130 c.c. de hexadecano Fluka

Periodo de precalentamiento... 7 minutos

Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	nº de muestra	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N.	moles/l. [ROOH]
0.000	0	0.01	0.0005
0.125	1	0.35	0.0175
0.250	2	0.89	0.0445
0.375	3	1.59	0.0795
0.500	4	2.40	0.1200
0.625	5	3.33	0.1665
0.750	6	4.32	0.21620
0.875	7	4.72	0.2360
1.000	8	5.19	0.2595
1.125	9	4.98	0.2490
1.250	10	4.68	0.2340
1.375	11	4.45	0.2225
1.500	12	4.17	0.2085
1.625	13	3.66	0.1830
1.750	14	3.51	0.1755
1.875	15	3.12	0.1560
2.000	16	2.95	0.1475

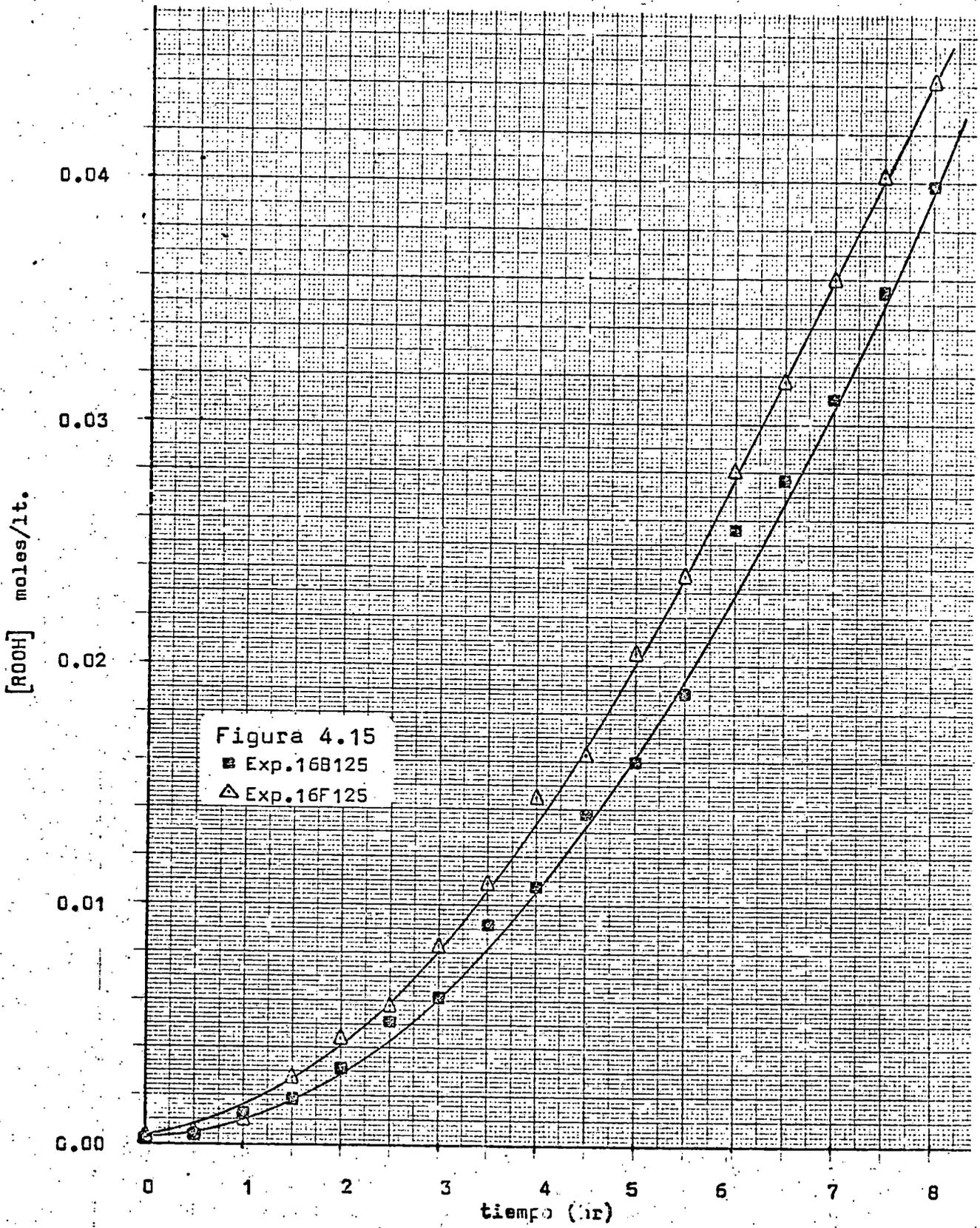
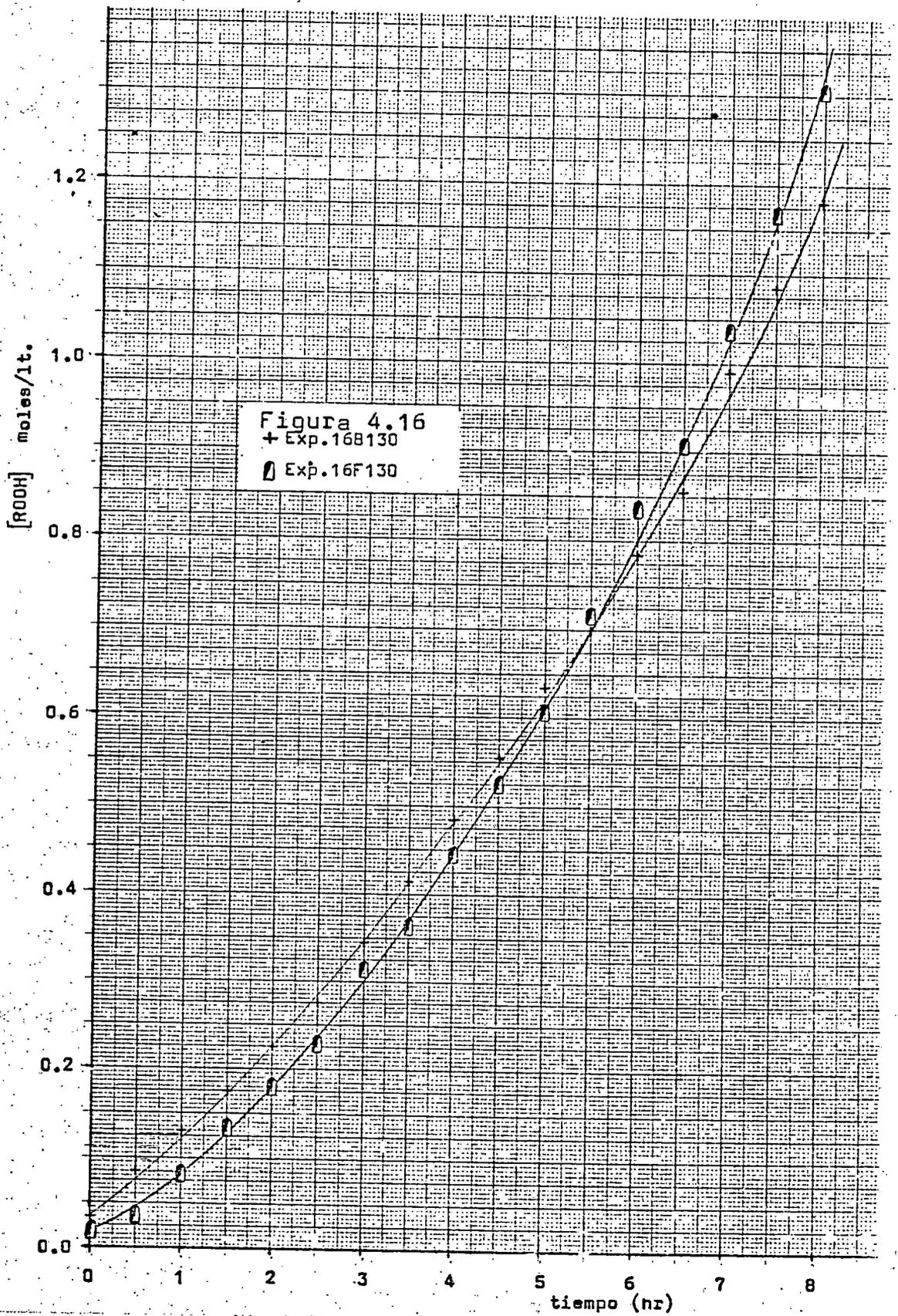
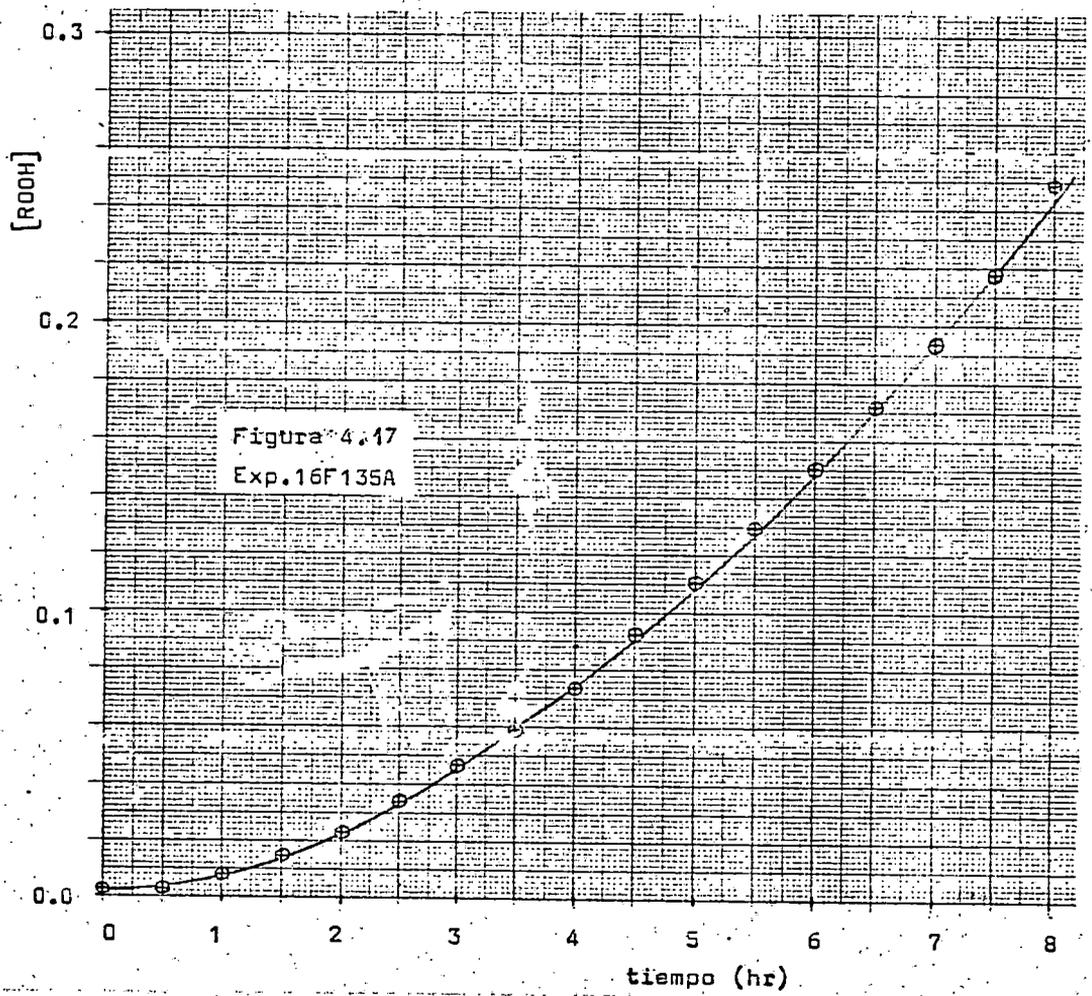
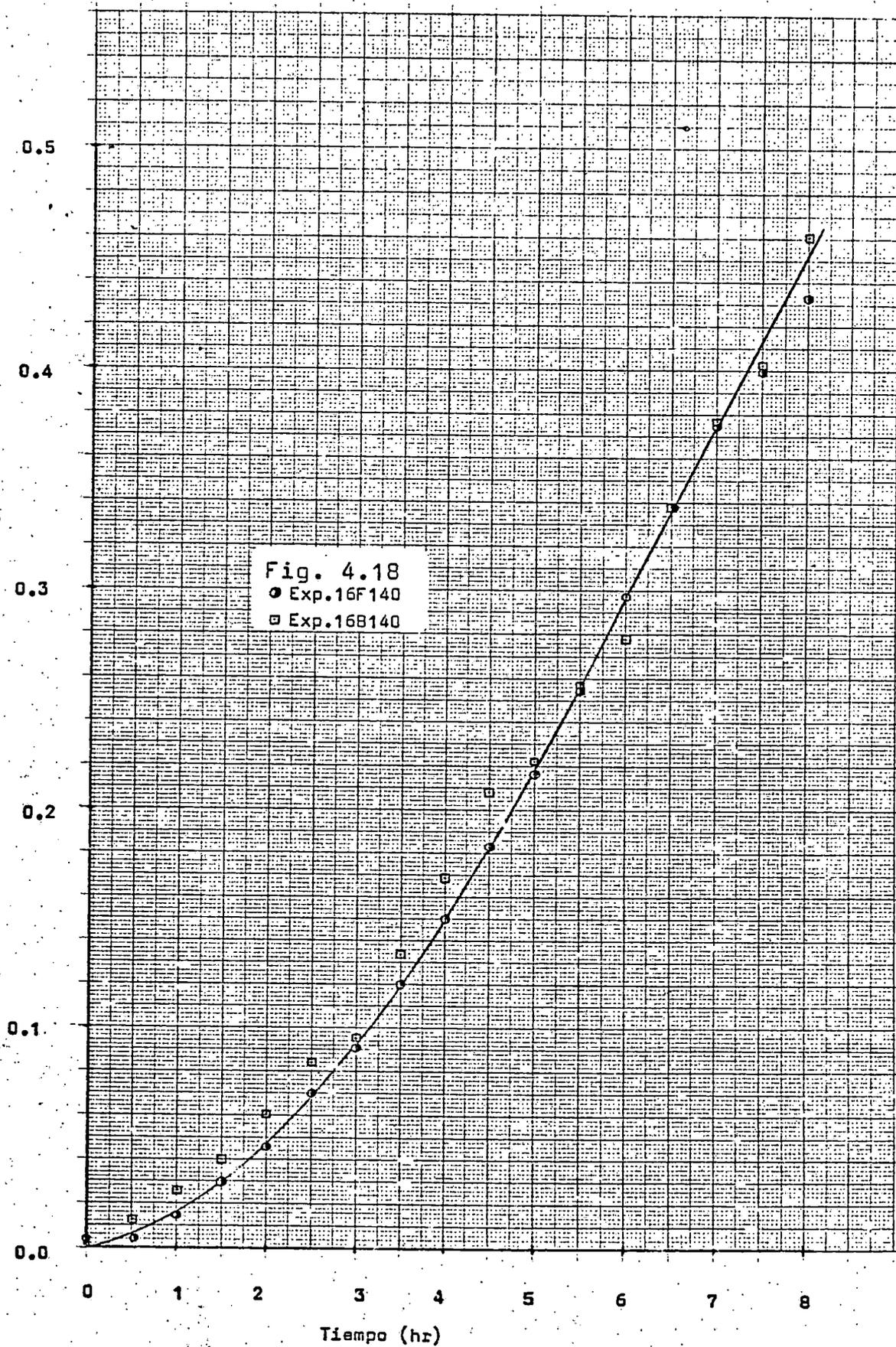


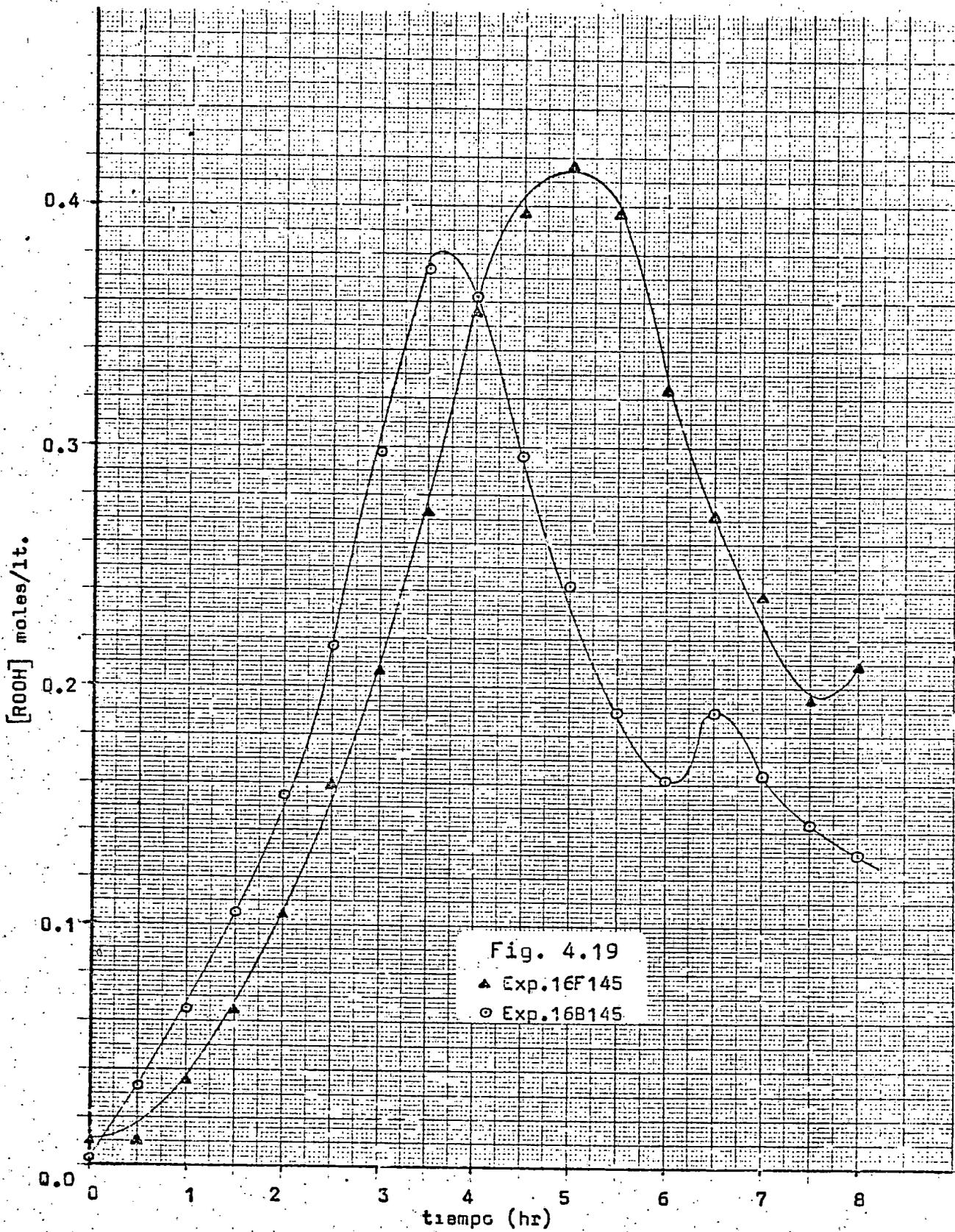
Figura 4.15  
■ Exp.16B125  
△ Exp.16F125

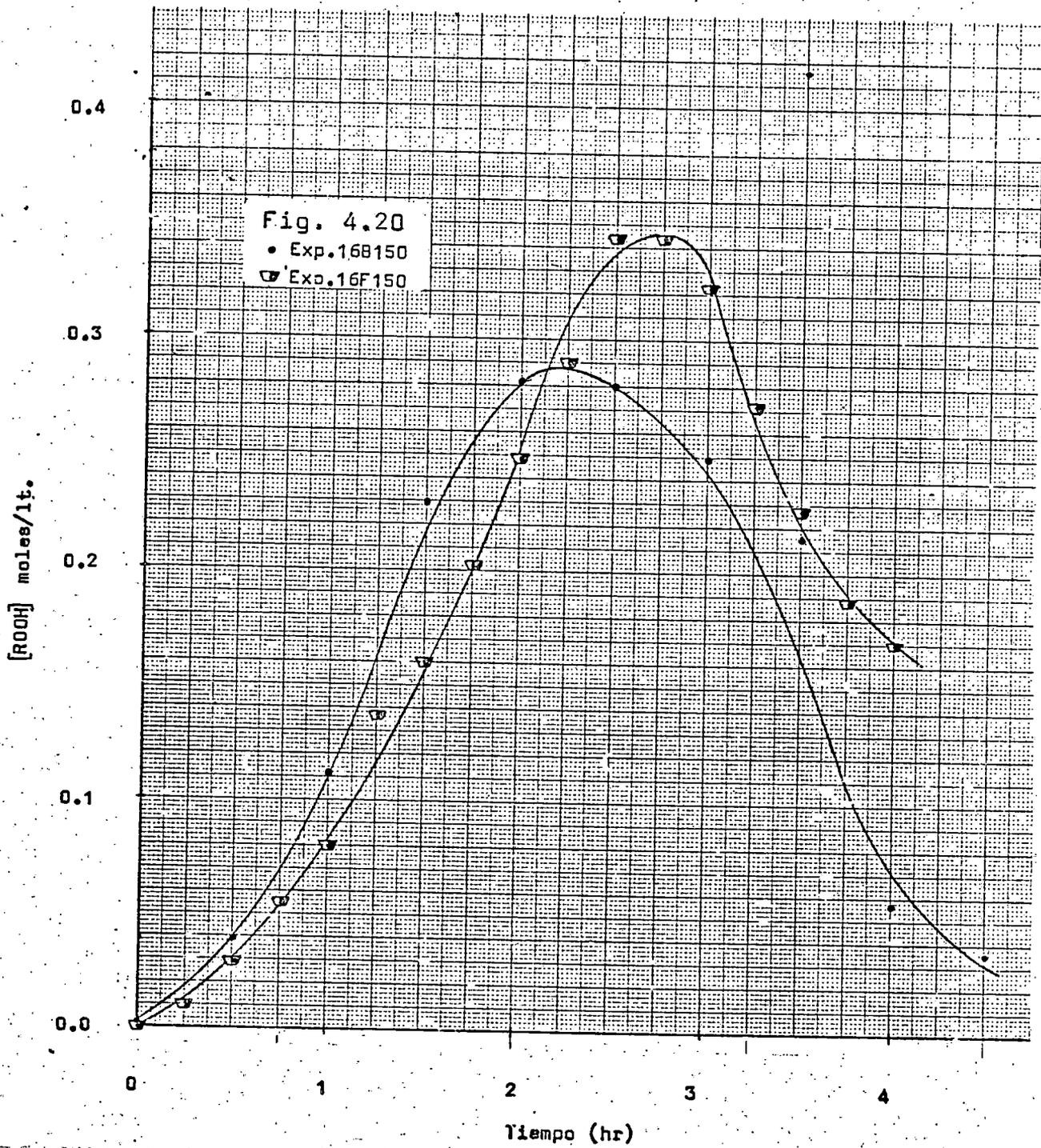


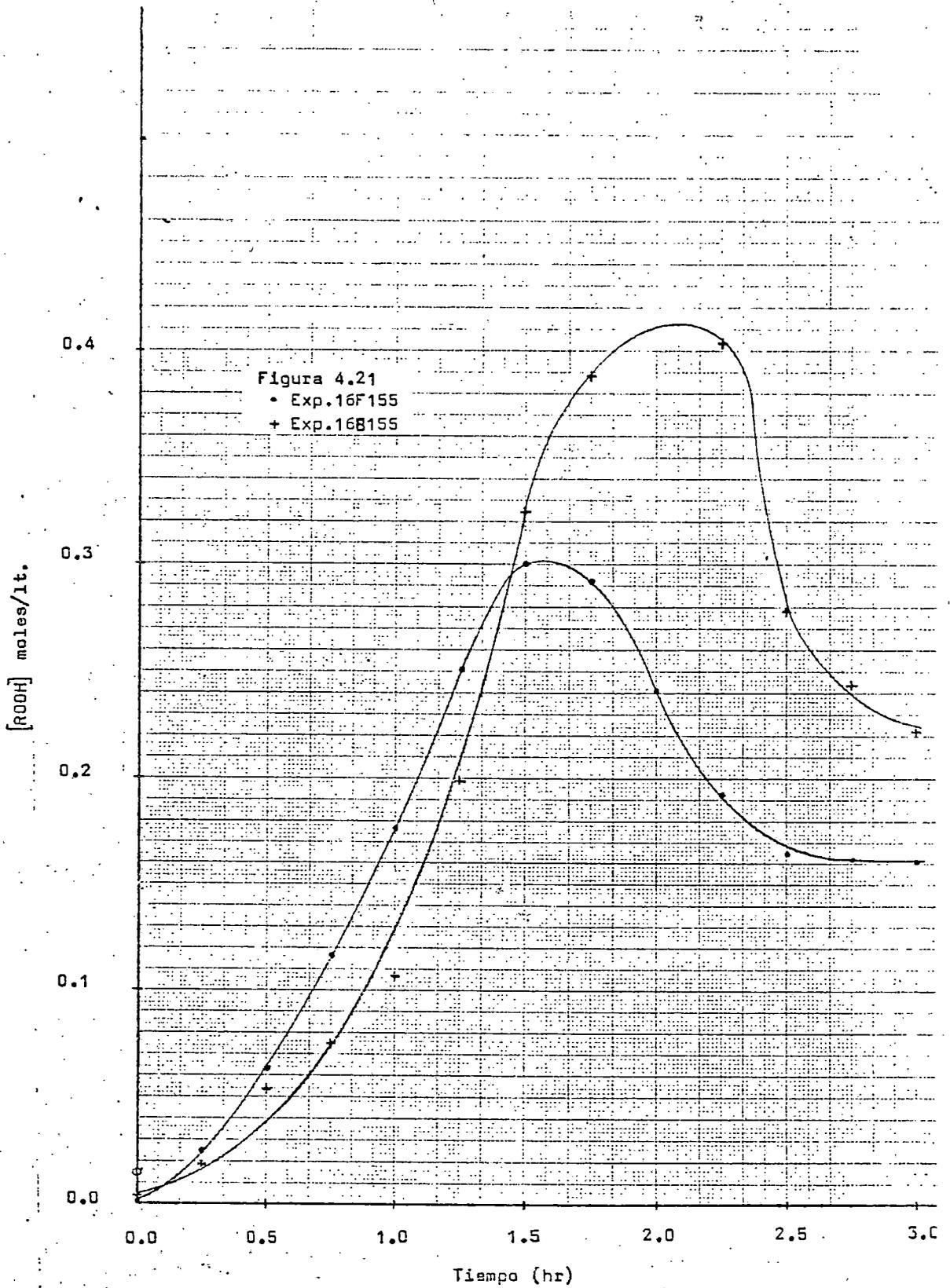


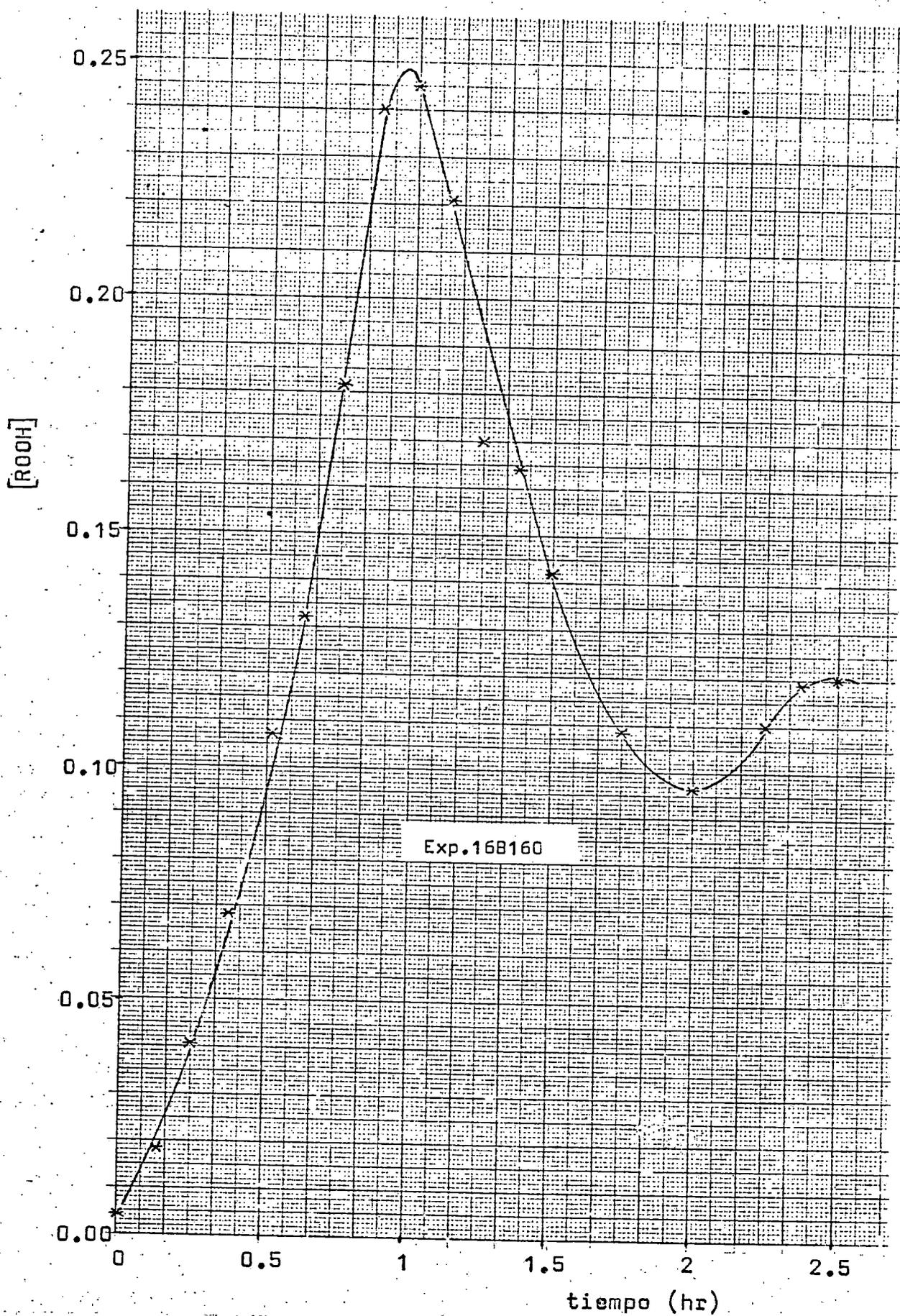
[ROOH] moles/lit.











Fifura 4.22

[ROOH]

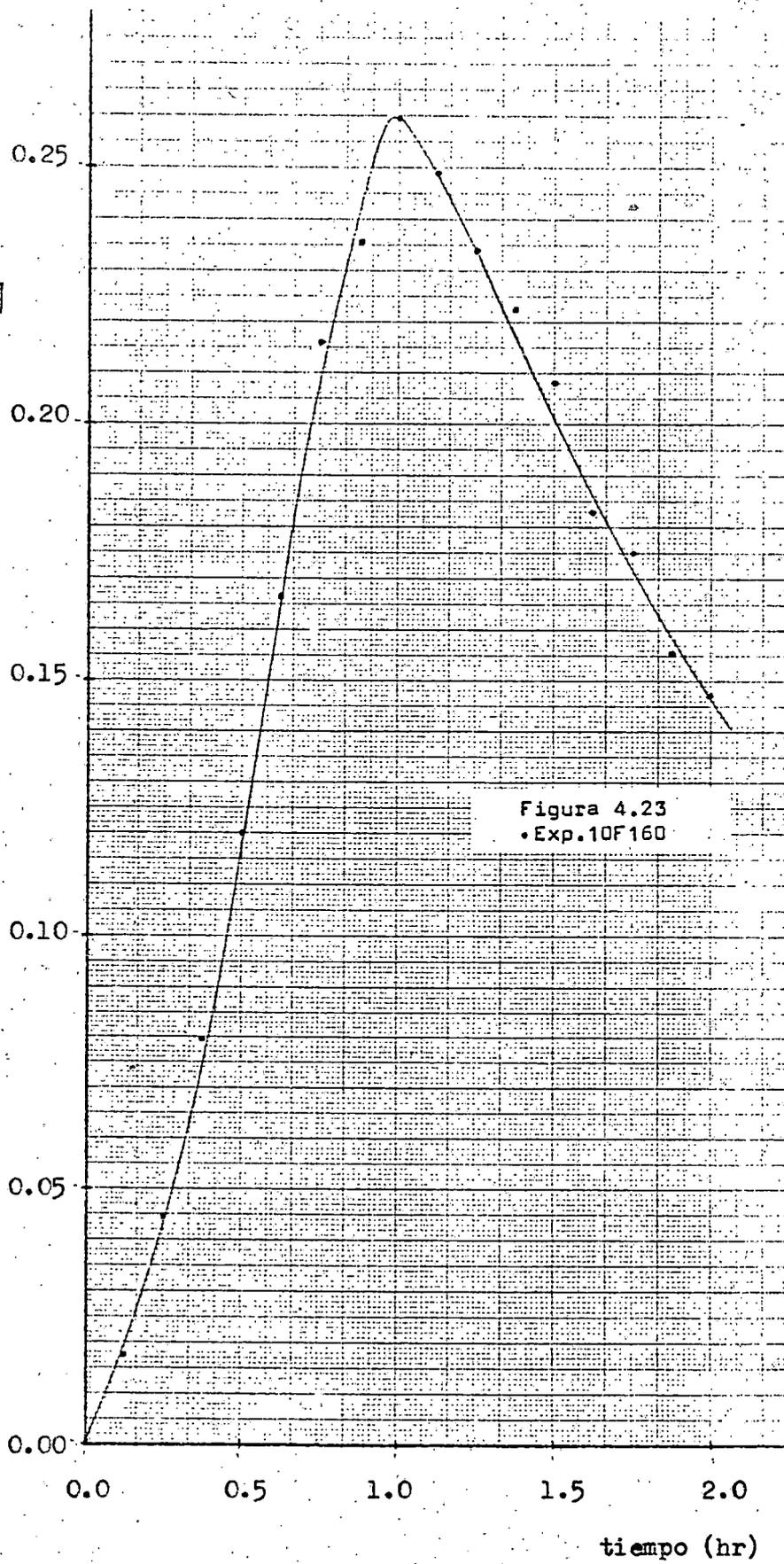
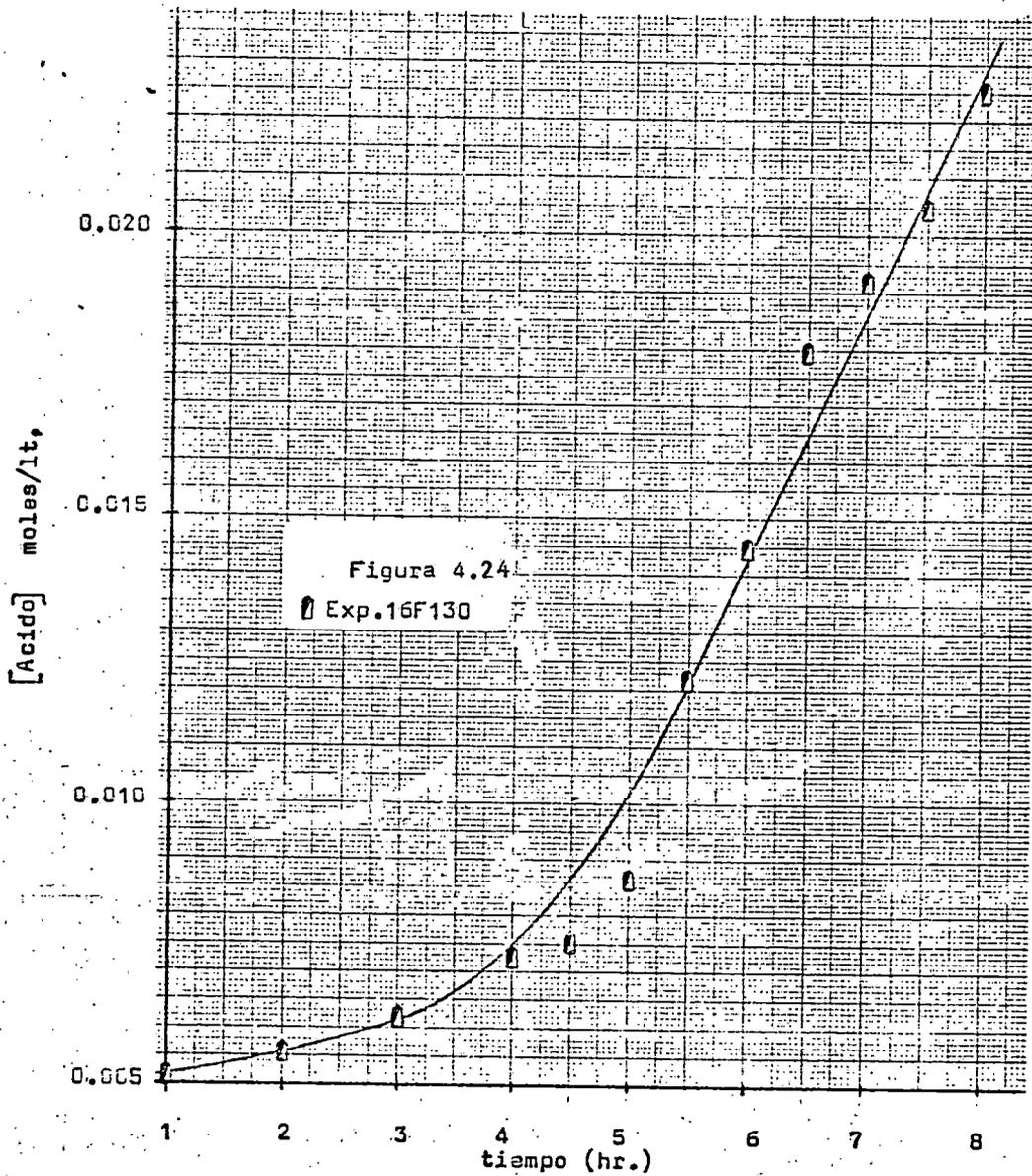
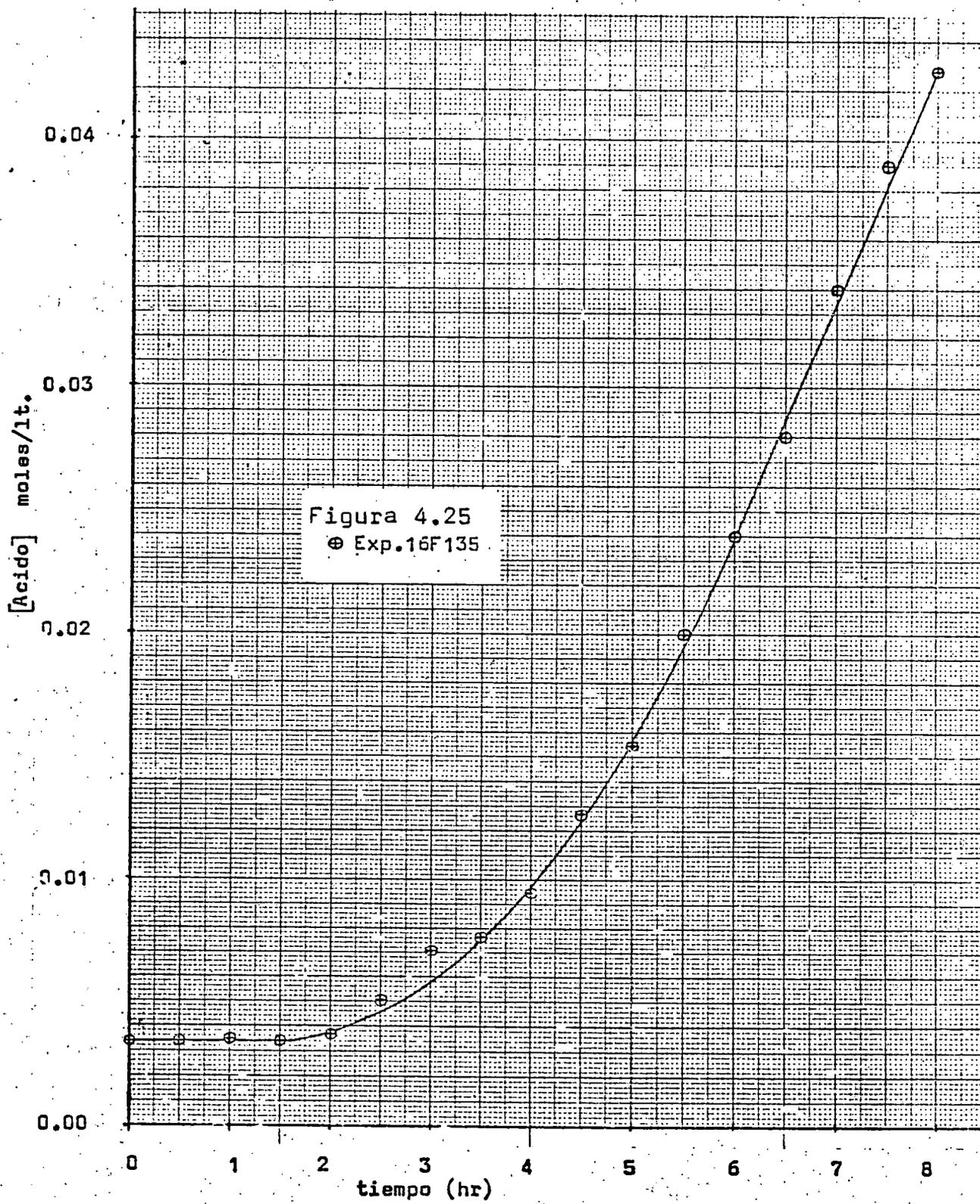
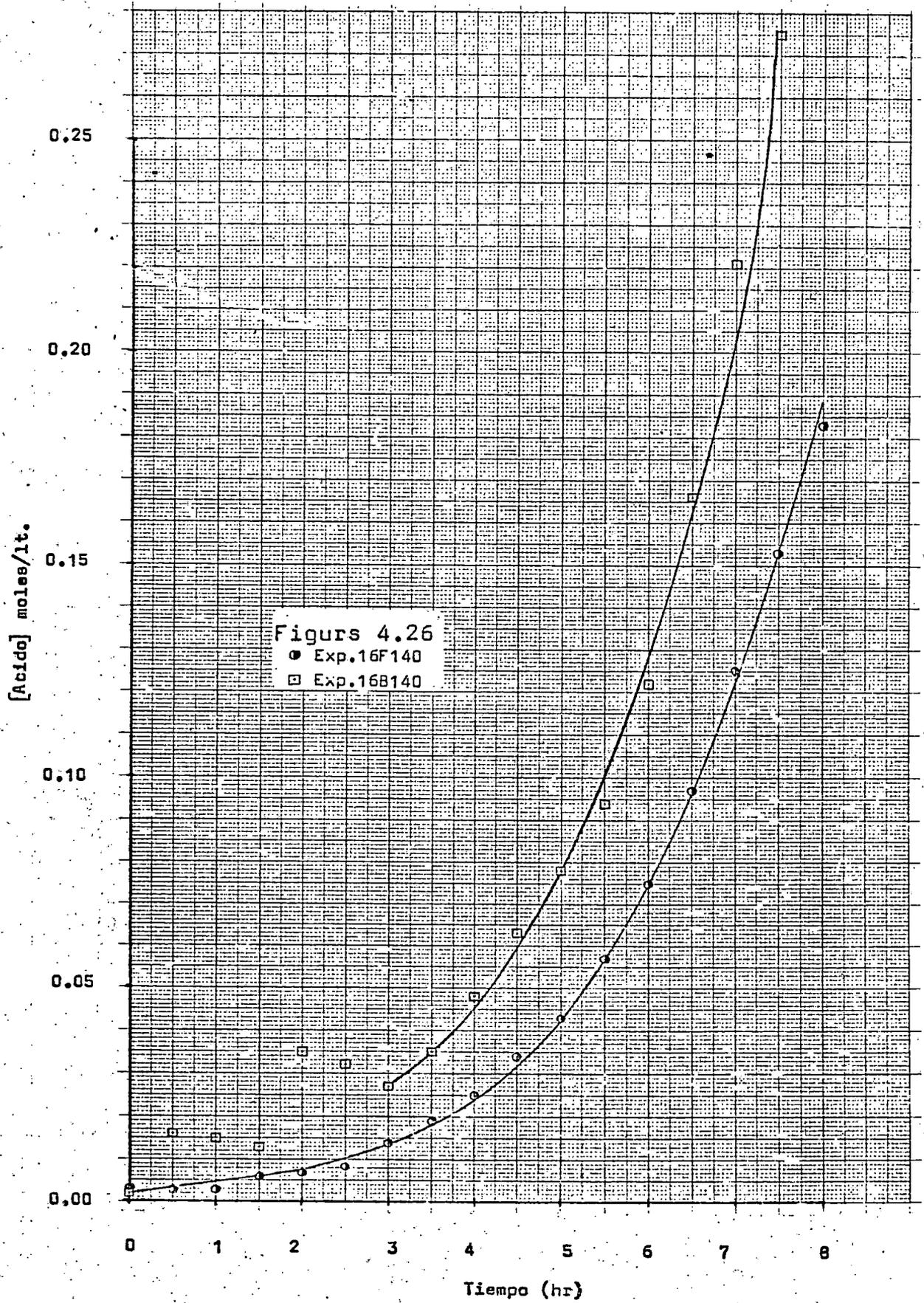


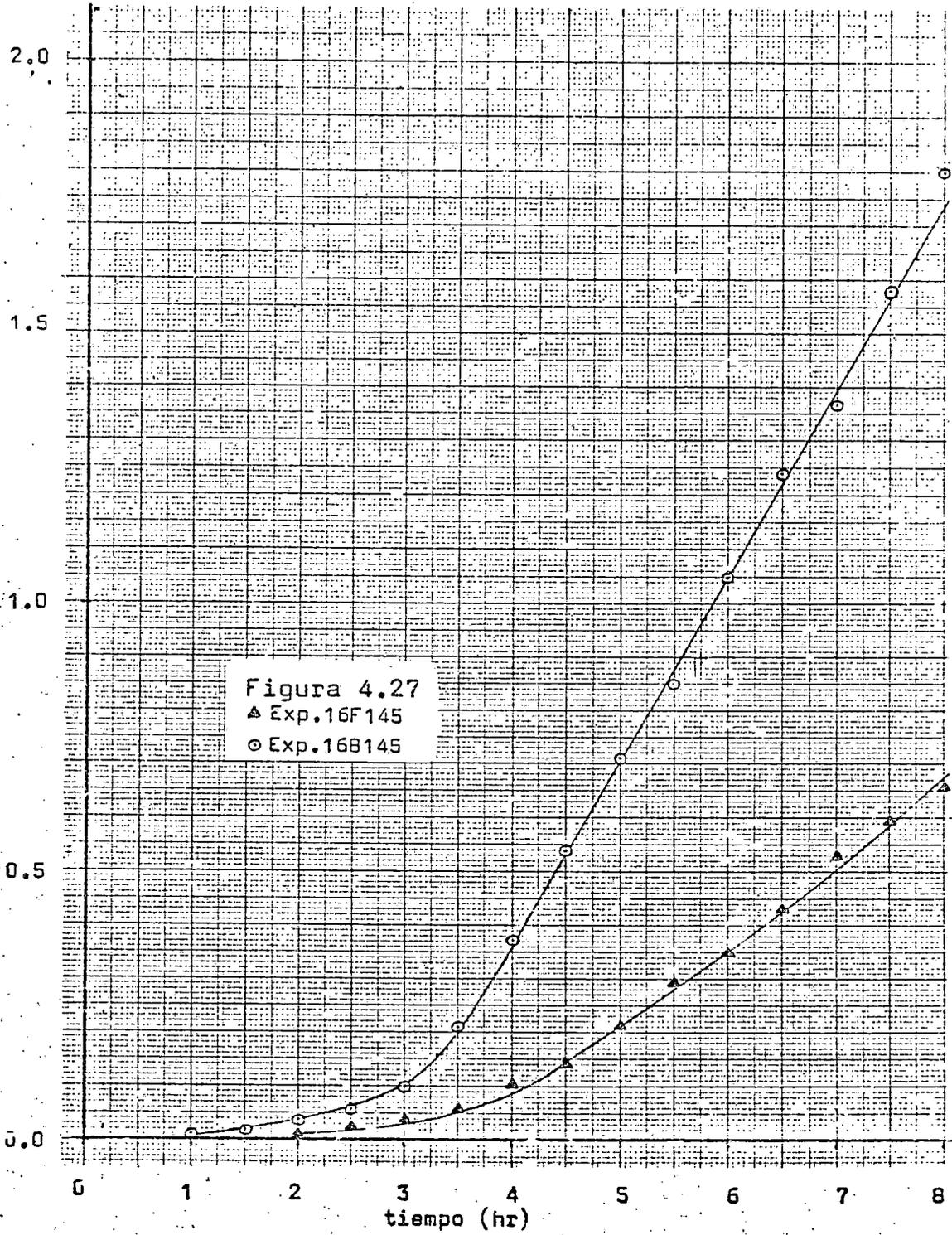
Figura 4.23  
• Exp. 10F160







[Acido]  
moles/lt. 1.5



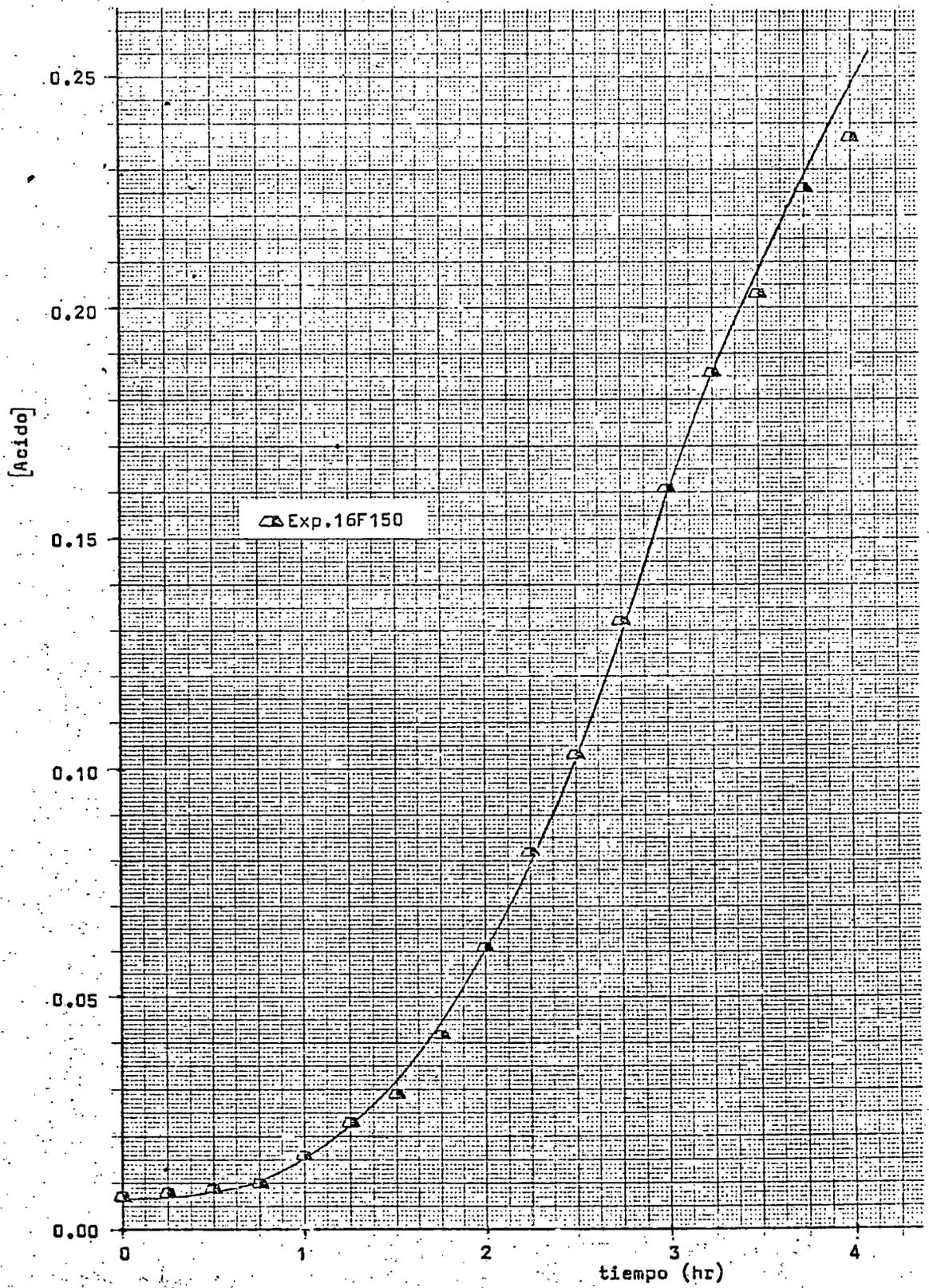
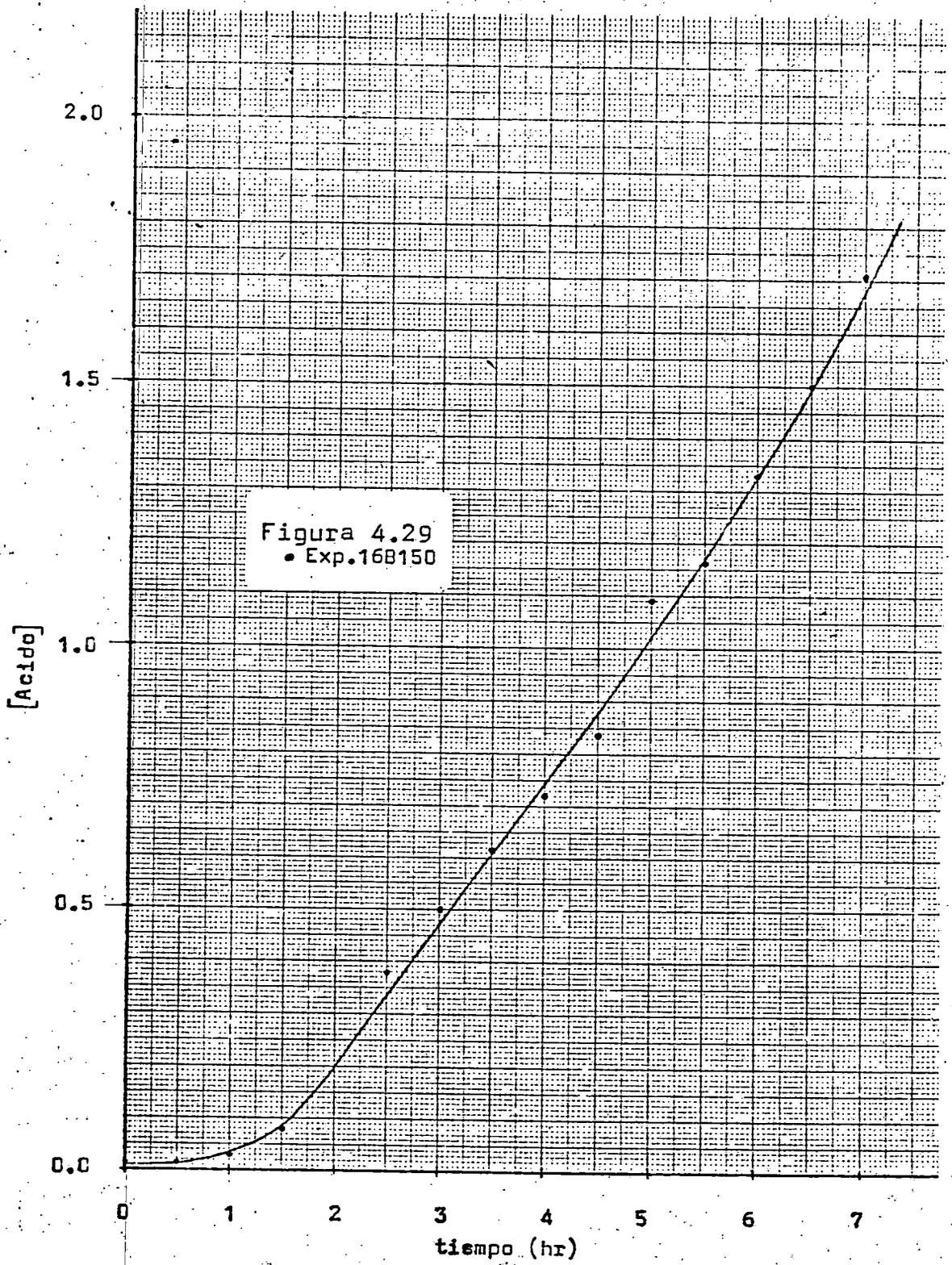
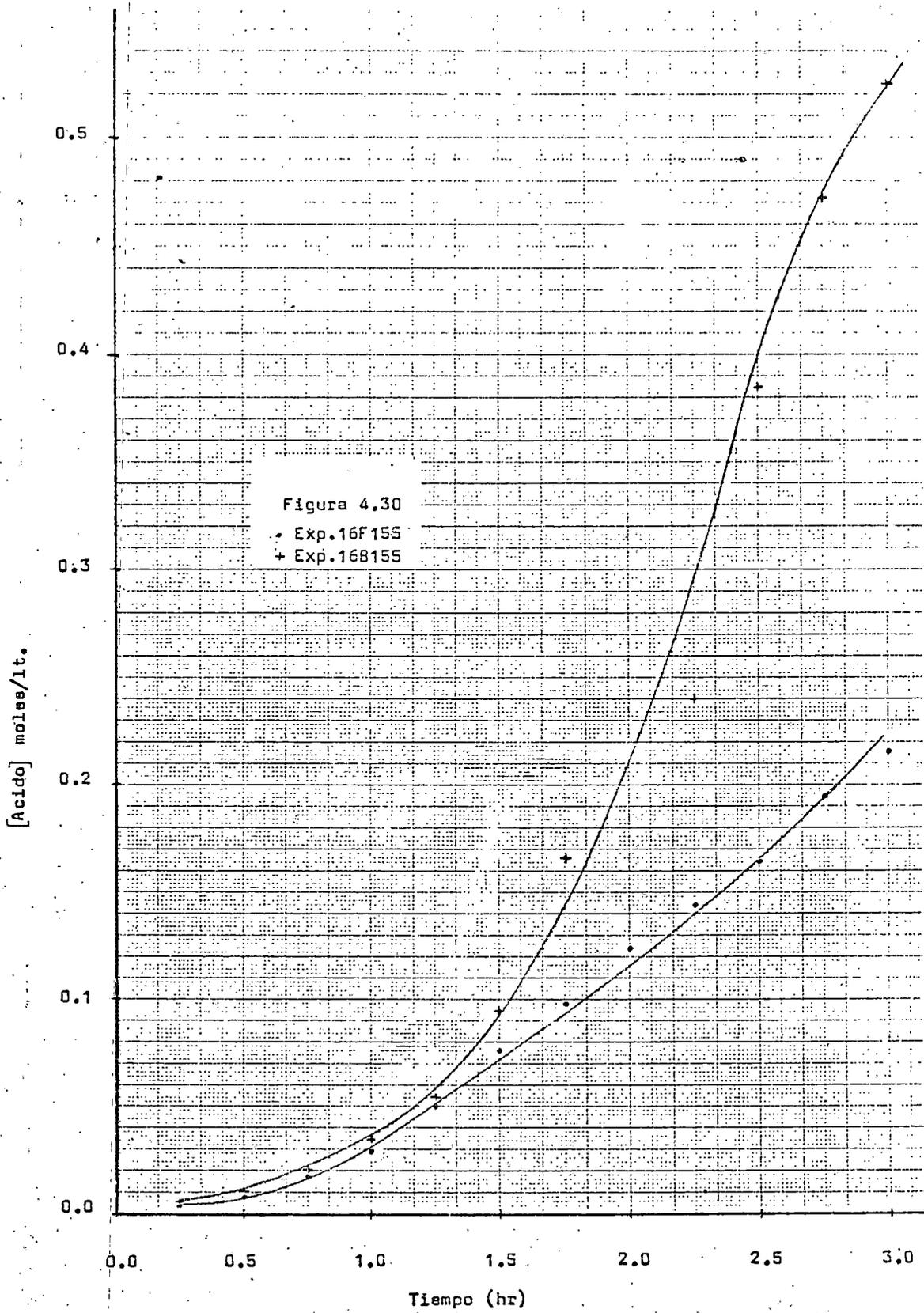
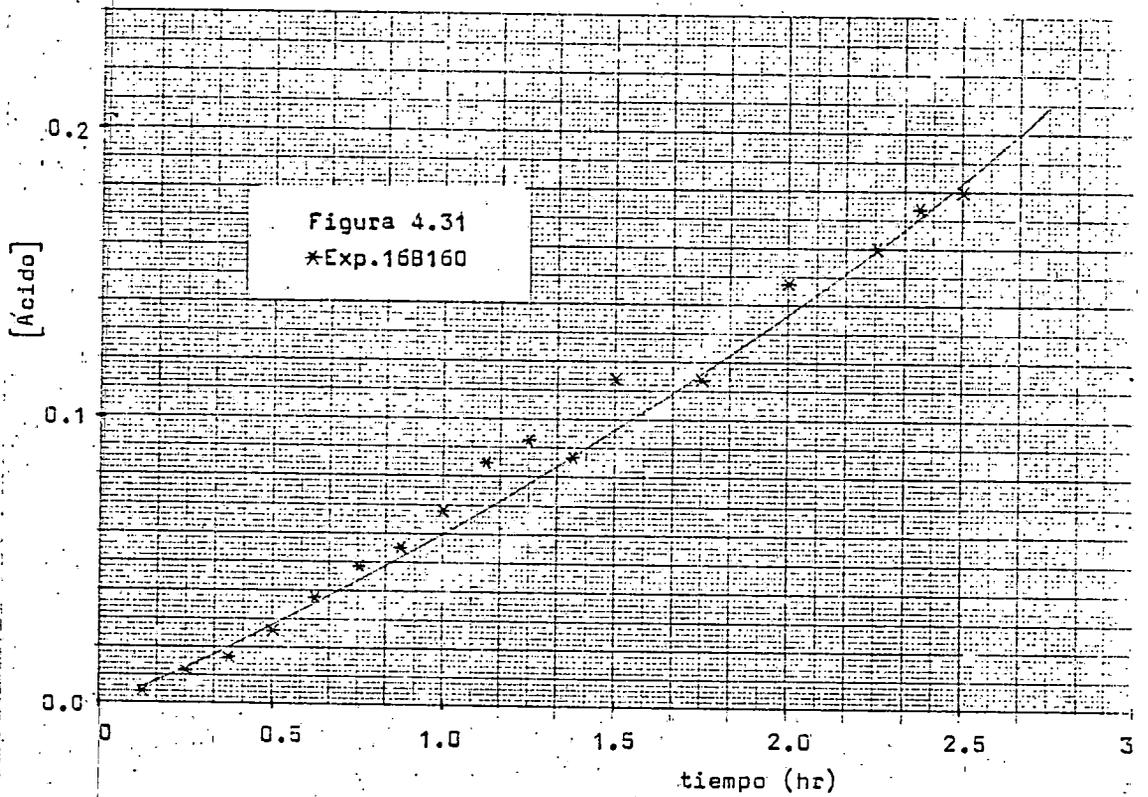


Figura 4.28







#### 4.3 Oxidación de n-decano

Se estudió también la oxidación térmica del n-decano Fluka en el intervalo de temperaturas de 130 a 160°C, midiéndose las mismas variables indicadas en los apartados anteriores.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se indican en las tablas 4.32 a 4.38. Las concentraciones de hidroperóxido se han representado en función del tiempo en las figuras 4.32 a 4.36 y las de ácidos carboxílicos en las figuras 4.37 a 4.41.

TABLA 4.32

Exp. 10F130

Presión atmosférica ..... 719 mm de Hg  
 Temperatura ..... 130° C.  
 Caudal de O<sub>2</sub> ..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.) ..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración ..... 8 hr.  
 Volumen inicial ..... 150 c.c. de decano Fluka  
 Período de precalentamiento .... --  
 Análisis ..... 1 ml. de muestra

tiempo Horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. ROOH
0.0	0.04	0.0020
0.5	0.09	0.0045
1.0	0.14	0.0070
1.5	0.15	0.0075
2.0	0.21	0.0105
2.5	0.30	0.0150
3.0	0.38	0.0190
3.5	0.46	0.0230
4.0	0.57	0.0285
4.5	0.67	0.0335
5.0	0.79	0.0395
5.5	0.92	0.0460
6.0	1.02	0.0510
6.5	1.31	0.0605
7.0	1.39	0.0690
7.5	1.62	0.0810
8.0	1.66	0.0830

TABLA 4.33

Exp. 10F135

Presión atmosférica.....719 mm de Hg

Temperatura.....135° C.

Caudal de O<sub>2</sub>.....1.316 l/m.

Muestra (ml.).....5 c.c. cada ½ hr.

Duración.....8 hr.

Volumen inicial.....150 c.c. de decano Fluka

Período de precalemtamiento...--

Análisis.....1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.01N	moles/l. [Acido]
0.0	0.01	0.0007	0.25	0.0025
0.5	0.05	0.0027	0.33	0.0033
1.0	0.16	0.0080	0.42	0.0042
1.5	0.30	0.0150	0.42	0.0042
2.0	0.42	0.0210	0.47	0.0047
2.5	0.56	0.0280	0.55	0.0055
3.0	0.75	0.0375	0.73	0.0073
3.5	0.88	0.0440	0.88	0.0088
4.0	1.16	0.0580	0.84	0.0084
4.5	1.40	0.0700	1.00	0.0100
5.0	1.64	0.0820	1.15	0.0115
5.5	1.92	0.0960	1.46	0.0146
6.0	2.22	0.1110	1.85	0.0185
6.5	2.52	0.1262	2.33	0.0233
7.0	2.88	0.1440	3.25	0.0325
7.5	3.26	0.1630	3.74	0.0374
8.0	3.74	0.1870	5.66	0.0566

TABLA 4.34

Exp. 10F140

Presión atmosférica..... 717 mm de Hg  
 Temperatura..... 140° C.  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 8 hr.  
 Volumen inicial..... 150 c.c. de decano Fluka  
 Período de precalentamiento... -  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.0	0.01	0.0007	0.04	0.004
0.5	0.12	0.0060	0.04	0.004
1.0	0.29	0.0145	0.04	0.004
1.5	0.56	0.0280	0.06	0.006
2.0	0.90	0.0452	0.07	0.007
2.5	1.28	0.0642	0.13	0.013
3.0	1.75	0.0875	0.17	0.017
3.5	2.18	0.1090	0.22	0.022
4.0	2.72	0.1360	0.27	0.027
4.5	3.31	0.1655	0.33	0.033
5.0	3.94	0.1970	0.43	0.043
5.5	4.55	0.2275	0.57	0.057
6.0	5.28	0.2640	0.74	0.074
6.5	5.88	0.2940	0.98	0.098
7.0	6.57	0.3285	1.25	0.125
7.5	7.15	0.3575	1.62	0.162
8.0	7.57	0.3785	2.02	0.202

TABLA 4.35

Exp. 10F145

Presión atmosférica..... 721 mm de Hg  
 Temperatura..... 145º C.  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 8 hr.  
 Volumen inicial..... 150 c.c. de decano Fluka  
 Período de Pre calentamiento... --  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas.	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.0	0.03	0.0015	0.04	0.004
0.5	0.15	0.0080	0.04	0.004
1.0	0.48	0.0240	0.05	0.005
1.5	0.99	0.0495	0.08	0.008
2.0	1.55	0.0775	0.10	0.010
2.5	2.24	0.1120	0.17	0.017
3.0	3.07	0.1535	0.24	0.024
3.5	4.04	0.2020	0.41	0.041
4.0	4.92	0.2460	0.58	0.058
4.5	6.23	0.3150	0.90	0.090
5.0	7.53	0.3760	1.53	0.153
5.5	8.14	0.4070	2.50	0.250
6.0	8.52	0.4260	3.58	0.358
6.5	8.12	0.4060	4.86	0.486
7.0	7.62	0.3810	6.16	0.616
7.5	6.62	0.3310	7.74	0.774
8.0	6.28	0.3140	9.48	0.948

TABLA 4.36

Exp. 10F150

Presión atmosférica..... 720 mm de Hg  
 Temperatura..... 150° C.  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada 1/4 hr.  
 Duración..... 3.5 hr.  
 Volumen inicial..... 100 c.c. de decano Fluka  
 Período de precalentamiento... 10 min.  
 Análisis..... 1 ml de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.00	0.01	0.0007	0.05	0.005
0.25	0.15	0.0075	0.07	0.007
0.50	0.42	0.0212	0.07	0.007
0.75	0.74	0.0370	0.09	0.009
1.00	1.14	0.0570	0.12	0.012
1.25	1.74	0.0870	0.17	0.017
1.50	2.27	0.1135	0.23	0.023
1.75	2.94	0.1470	0.26	0.026
2.00	3.51	0.1755	0.37	0.037
2.25	4.25	0.2125	0.53	0.053
2.50	5.14	0.2570	0.67	0.067
2.75	5.90	0.2950	0.93	0.093
3.00	6.52	0.3260	1.25	0.125
3.25	6.76	0.3380	1.60	0.160
3.50	6.70	0.3350	2.32	0.232

TABLA 4.37

Exp. 10F155

Presión atmosférica..... 718 mm de Hg  
 Temperatura..... 155° C.  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 2 hr.  
 Volumen inicial..... 75 c.c. de decano Fluka  
 Período de precalentamiento... 3 min.  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.00	-	-	-	-
0.25	0.36	0.0182	0.06	0.006
0.50	0.87	0.0430	0.11	0.011
0.75	1.63	0.0817	0.14	0.014
1.00	3.39	0.1695	0.30	0.030
1.25	4.43	0.2215	0.46	0.046
1.50	5.37	0.2685	0.74	0.074
1.75	6.17	0.3085	1.12	0.112
2.00	6.28	0.3140	1.66	0.166

TABLA 4.38

Exp. 10F160

Presión atmosférica..... 718 mm de Hg  
 Temperatura..... 160° C.  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada ½ hr.  
 Duración..... 2 hr.  
 Volumen inicial..... 70 c.c. de decano Fluka  
 Período de precalentamiento... 10 min.  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> . 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.00	0.03	0.0015	0.09	0.009
0.25	0.49	0.0245	0.09	0.009
0.50	1.46	0.0732	0.14	0.014
0.75	2.36	0.1315	0.25	0.025
1.00	3.29	0.1645	0.42	0.042
1.25	3.88	0.1940	0.64	0.064
1.50	3.22	0.1610	0.93	0.093
1.75	3.10	0.1550	1.29	0.129
2.00	3.33	0.1665	1.88	0.188

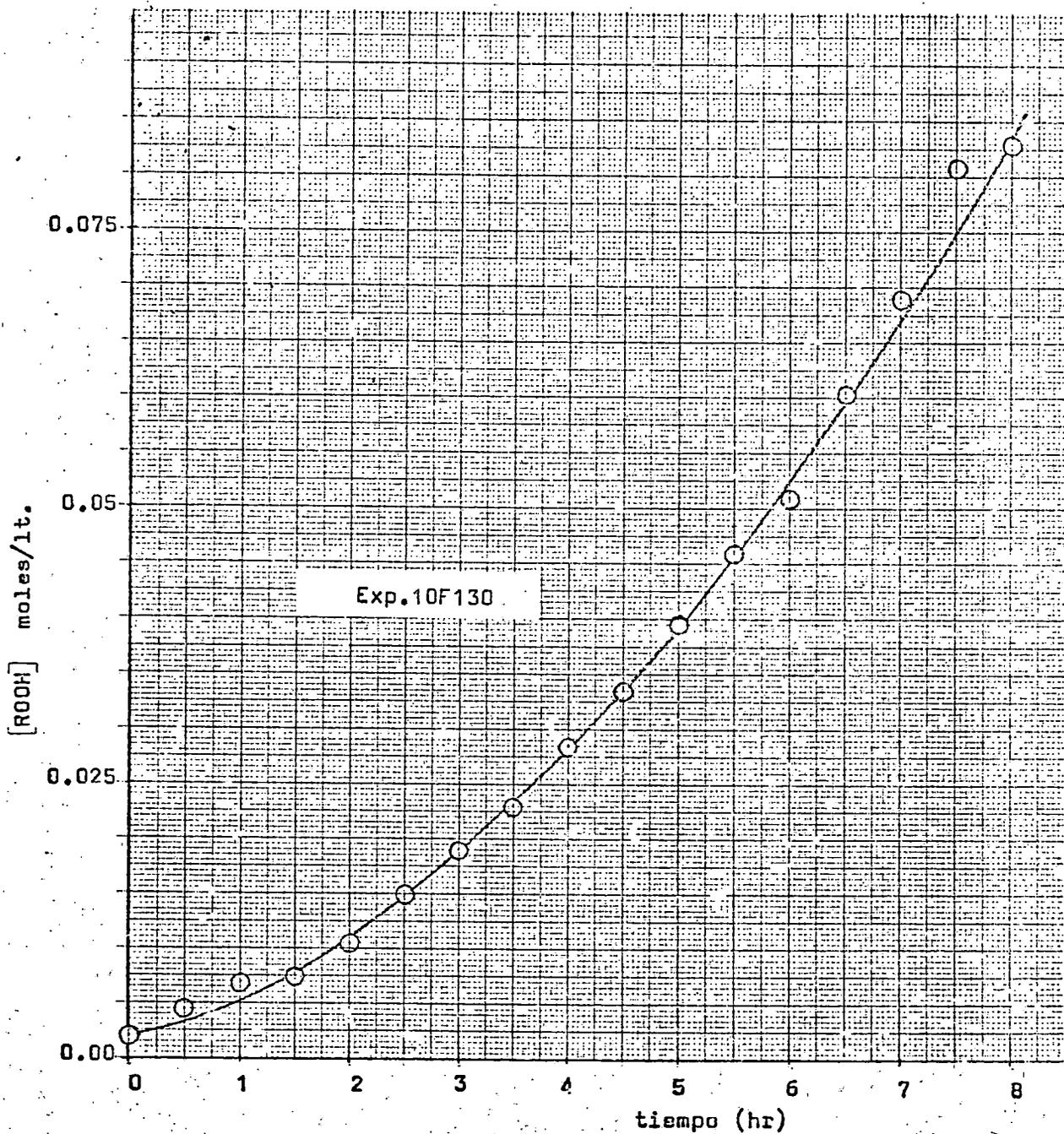
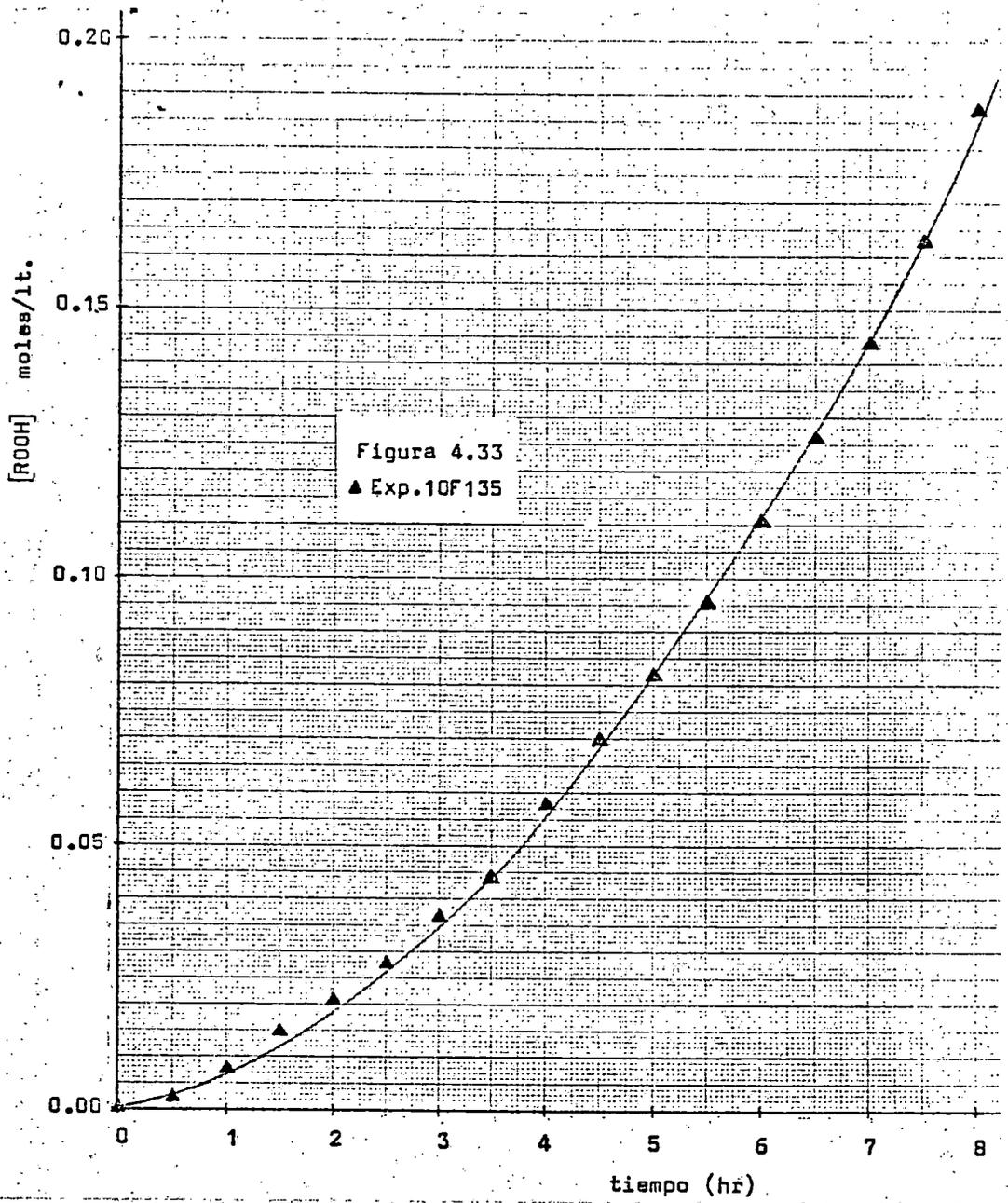
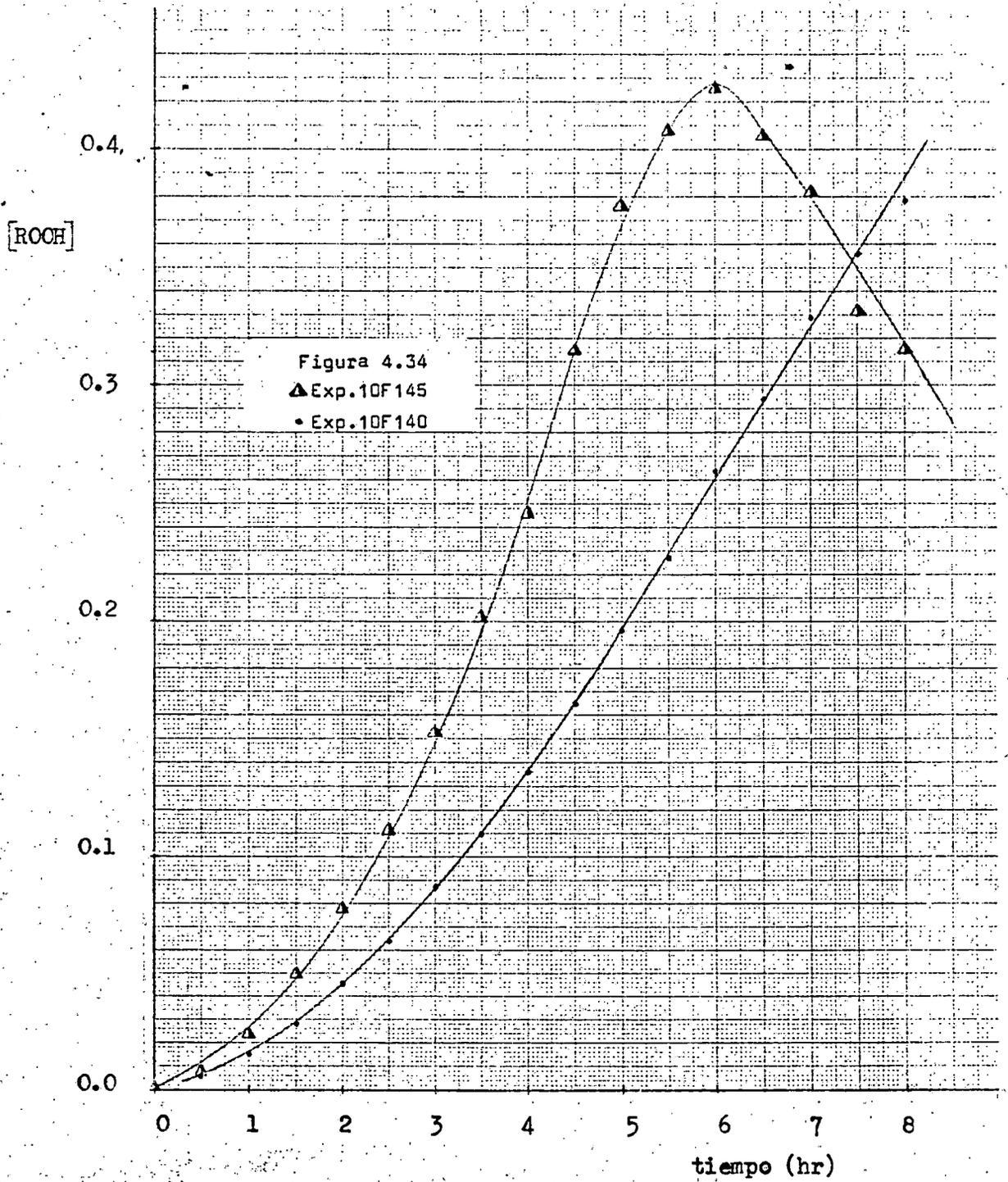
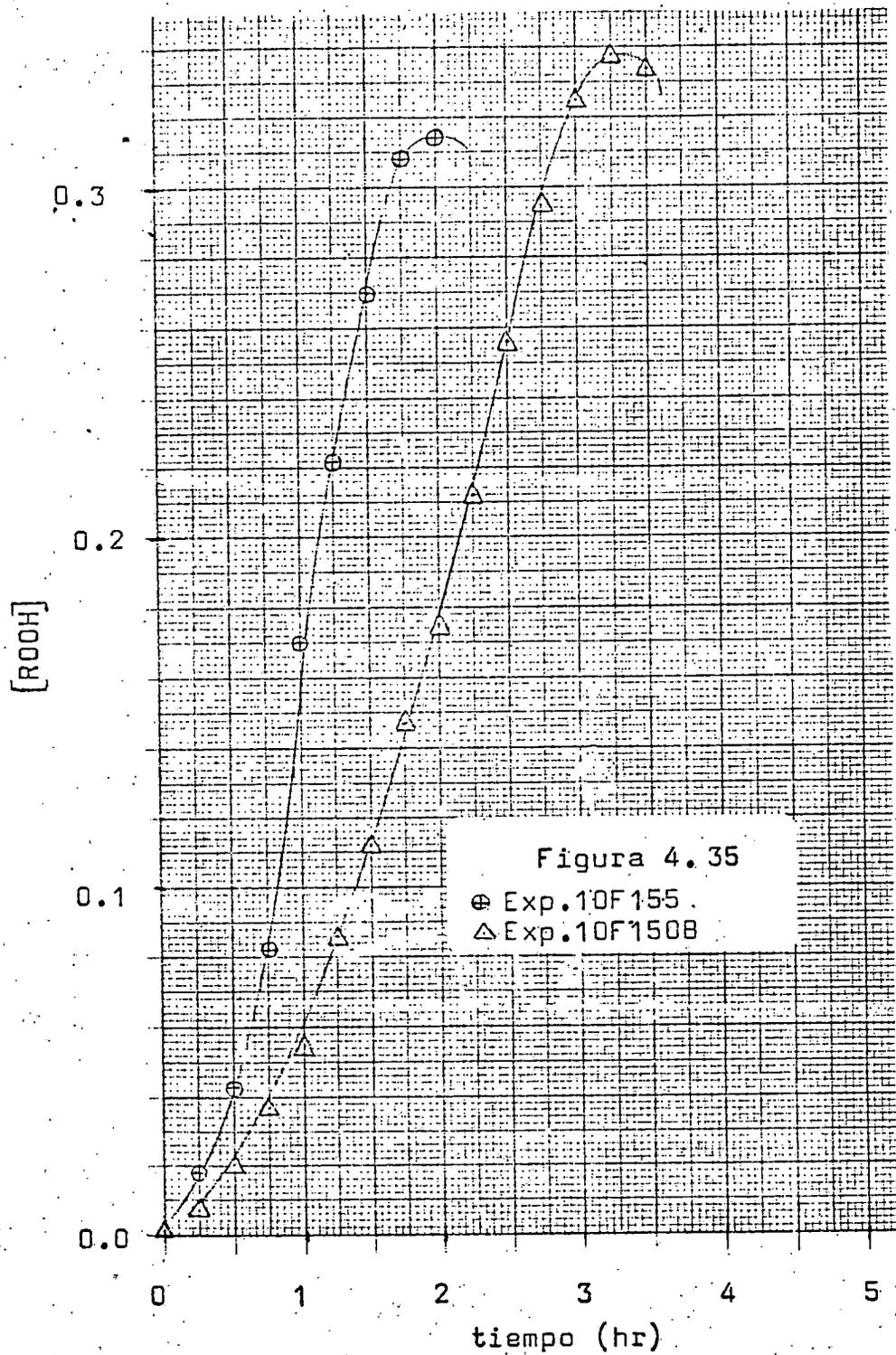


Figura 4.32







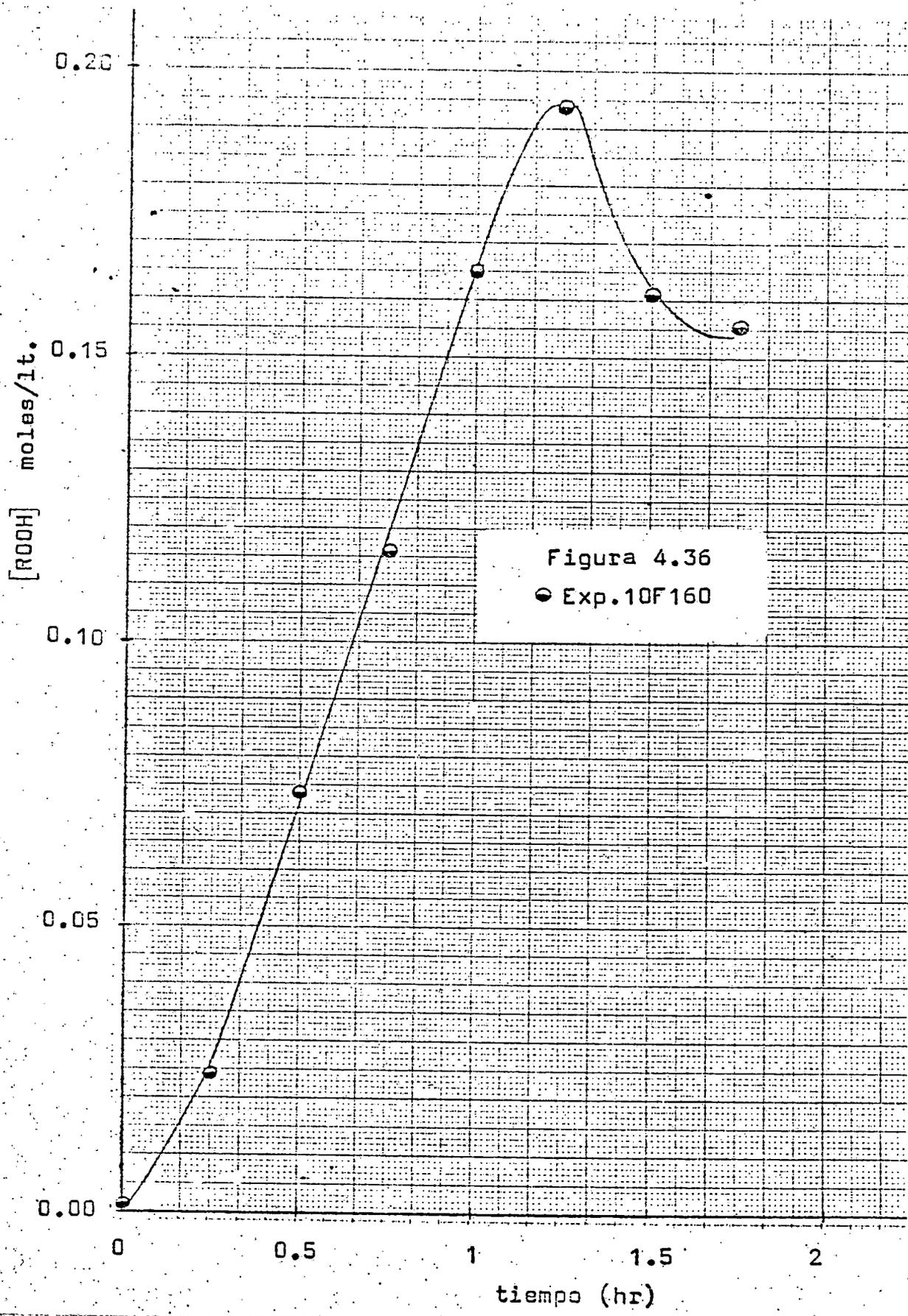
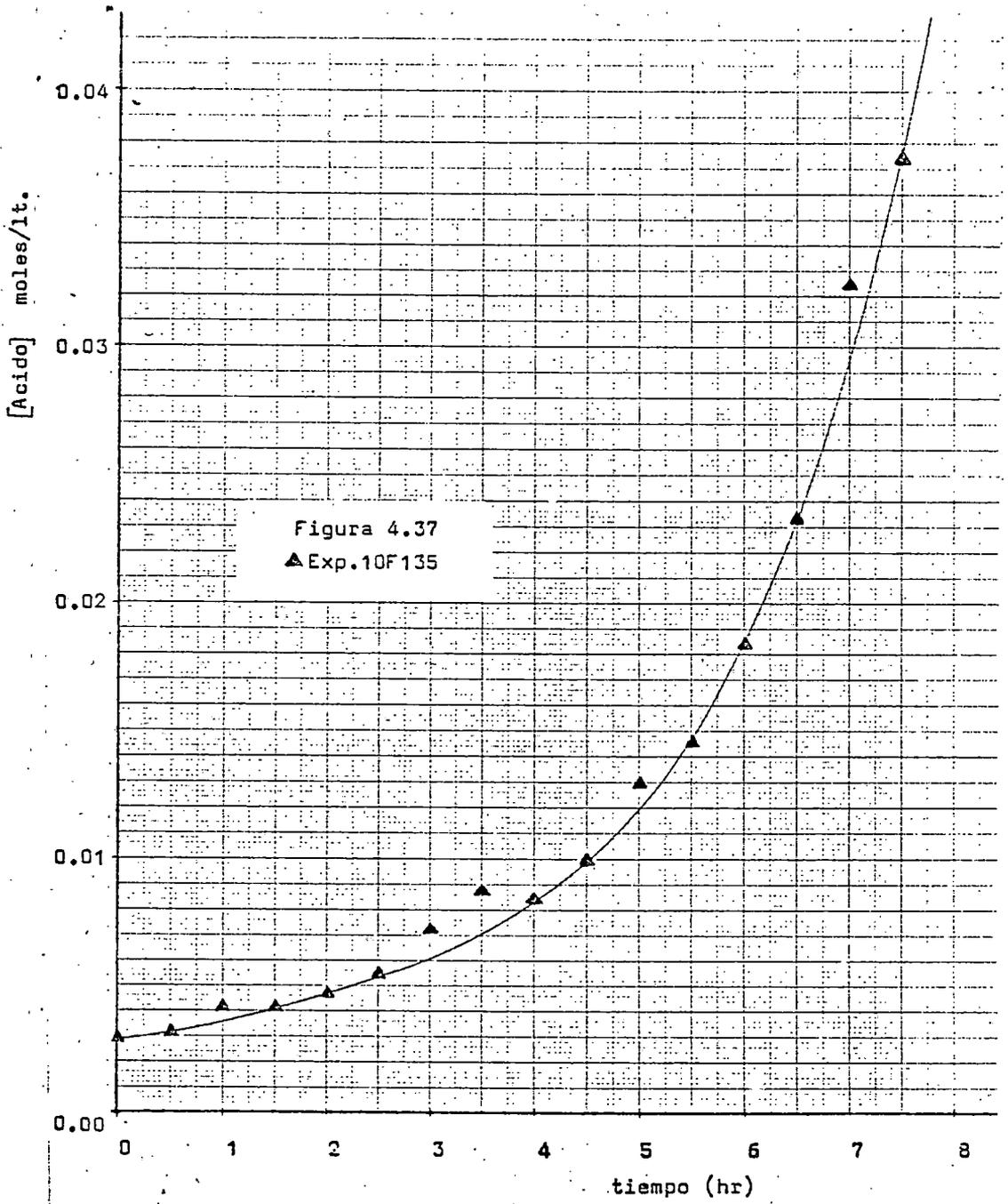
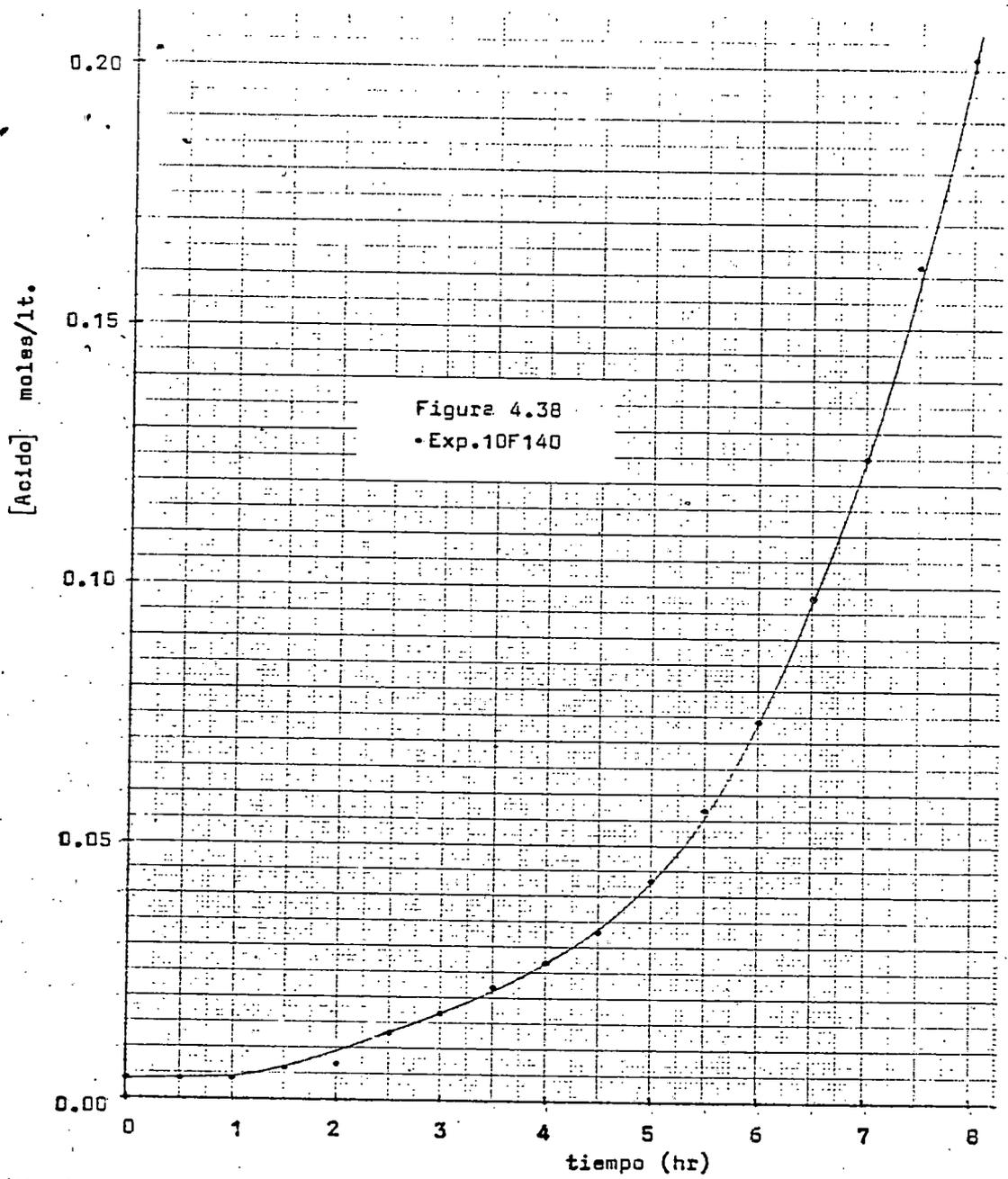


Figura 4.36

● Exp.10F160





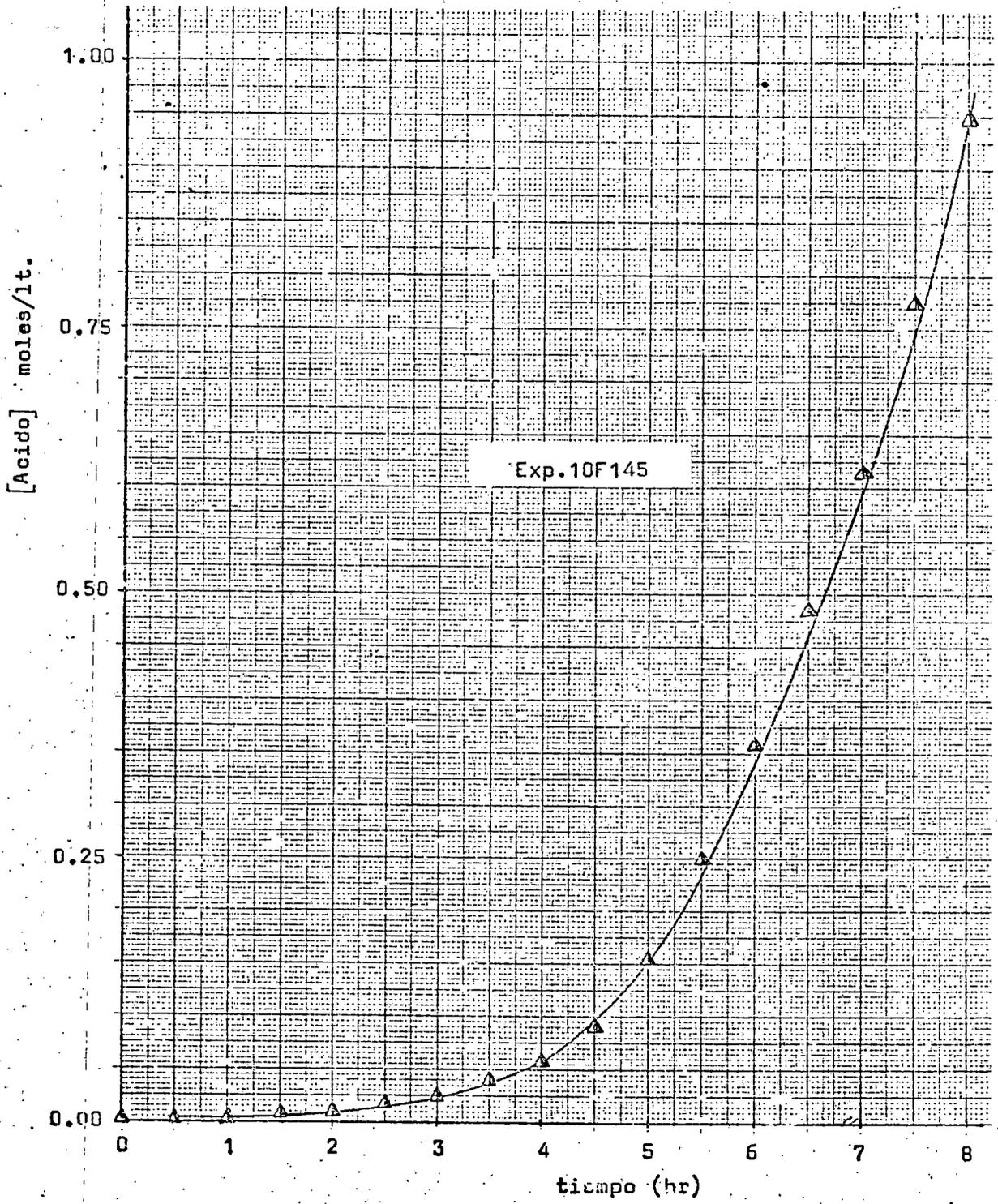
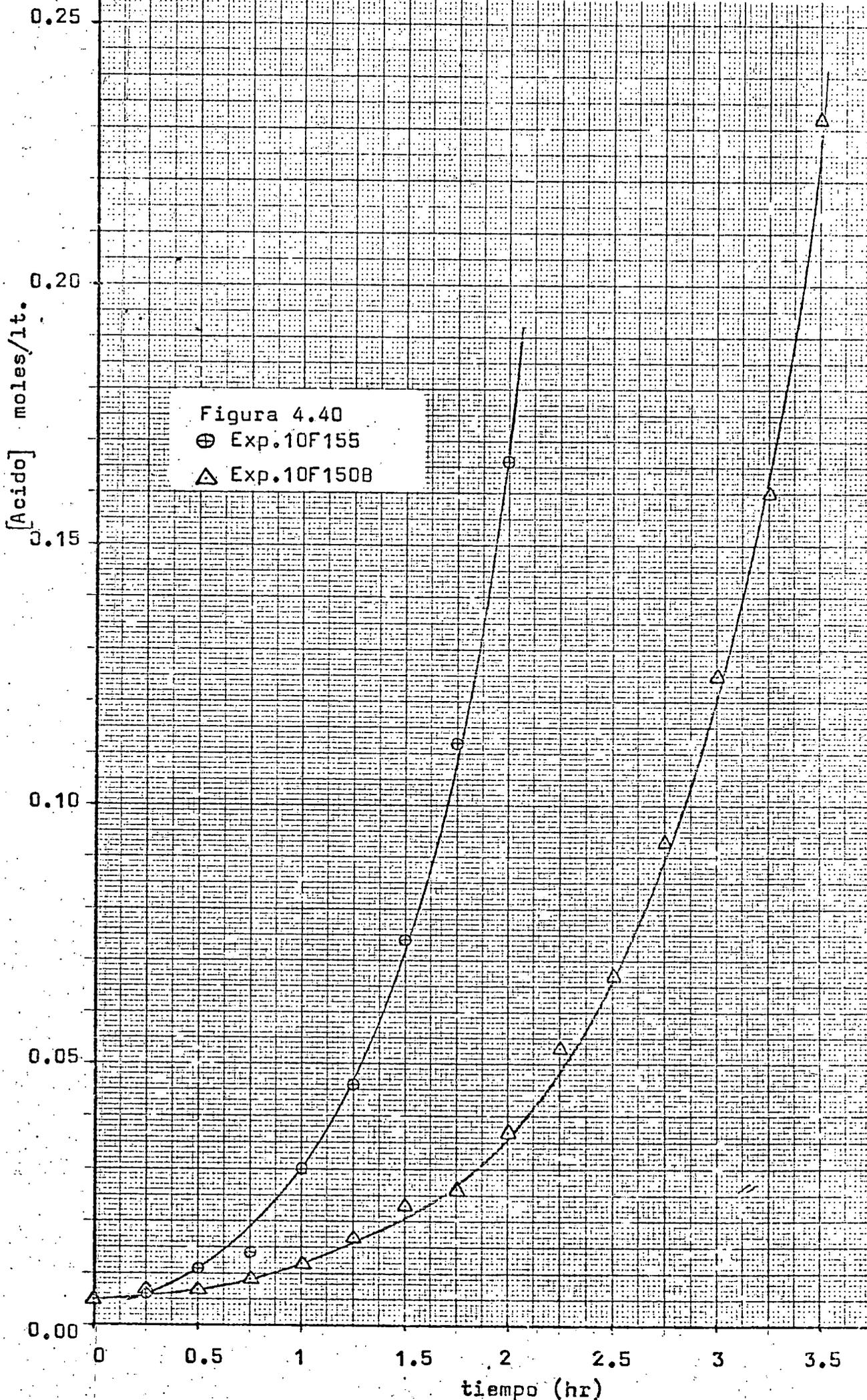
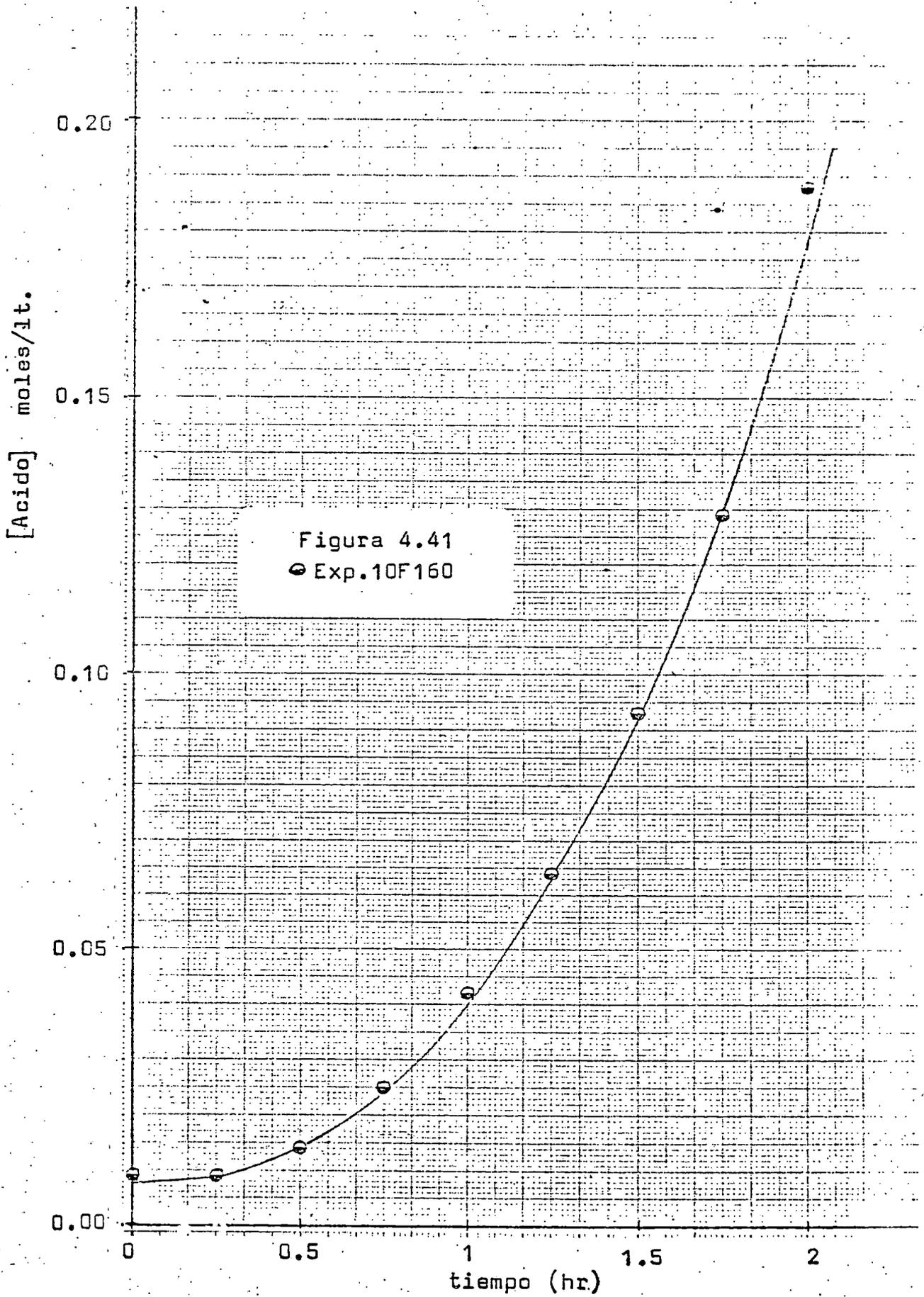


Figura 4.39





#### 4.4 Influencia de la velocidad de transferencia de oxígeno

Teniendo en cuenta el estudio bibliográfico realizado, que se describe en la parte 2 de esta memoria, y el hecho de que después del máximo de concentración de hidróperóxido la forma de las curvas de distribución de productos eran muy difíciles de reproducir experimentalmente, lo que parecía indicar la existencia de una variable no controlada, se pensó que esta podía ser el grado de agitación de la fase líquida debido a que en esta zona la velocidad de transferencia de oxígeno pasase a influir en la velocidad global del proceso.

Con objeto de obtener alguna información sobre este aspecto se realizaron tres experimentos en las siguientes condiciones:

12F160B- a las 0,75 hr. de iniciarse el experimento se interrumpió la agitación mecánica.

12F160C- a las 1,50 hr. de iniciarse el experimento se cortó la corriente de oxígeno sustituyéndose por otra del mismo caudal de nitrógeno.

12B160D- a las 0,50 hr. de iniciarse el experimento se interrumpió la agitación mecánica.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se

indican en las tablas 4.39, 4.40 y 4.41. Las concentraciones de hidroperóxido en función del tiempo se han representado en la figura 4.42 y las de ácidos carboxílicos en la figura 4.43.

TABLA 4.39

Exp. 12F160B

Presión atmosférica..... 718 mm de Hg  
 Temperatura..... 160 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1,316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada 1/4 hr.  
 Duración..... 4 hr.  
 Volumen inicial..... 130 c.c. de dodecano Fluka  
 Período de precalentamiento... 12 min.  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.00	0.03	0.0015	0.02	0.002
0.25	0.84	0.0420	0.15	0.015
0.50	1.99	0.0995	0.42	0.042
0.75	2.80	0.1400	1.35	0.135
1.00	2.79	0.1395	2.20	0.220
1.25	2.70	0.1350	3.10	0.310
1.50	2.70	0.1350	3.50	0.350
1.75	2.86	0.1430	4.60	0.460
2.00	2.88	0.1440	5.60	0.560
2.25	2.87	0.1435	6.62	0.662
2.50	2.55	0.1275	7.62	0.762
2.75	2.50	0.1250	8.80	0.880
3.00	2.65	0.1325	9.40	0.940
3.25	2.21	0.1105	9.60	0.960
3.50	2.03	0.1015	9.80	0.980
3.75	2.05	0.1025	10.80	1.080
4.00	1.50	0.0750	11.40	1.114

TABLA 4.40

Exp. 12F160C

Presión atmosférica..... 718 mm de Hg  
 Temperatura..... 160 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada 1/4 hr.  
 Duración..... 3 hr.  
 Volumen inicial..... 130 c.c. de dodecano Fluka  
 Período de precalentamiento... 5 min.  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	moles/l. [Acido]
0.00	0.060	0.0030	0.09	0.009
0.25	0.775	0.0387	0.09	0.009
0.50	2.365	0.1182	0.25	0.025
0.75	4.120	0.2060	0.87	0.087
1.00	3.740	0.1870	1.82	0.182
1.25	3.530	0.1765	3.50	0.350
1.50	3.610	0.1800	3.62	0.362
1.75	1.200	0.0600	3.84	0.384
2.00	0.560	0.0280	3.62	0.362
2.25	0.440	0.0220	3.62	0.362
2.50	0.325	0.0162	3.62	0.362
2.75	0.340	0.0170	3.54	0.354
3.00	0.325	0.0162	3.52	0.352

TABLA 4.41

Exp. 12B1600

Presión atmosférica..... 718 mm de Hg  
 Temperatura..... 160 °C  
 Caudal de O<sub>2</sub>..... 1.316 l/m.  
 Muestra (ml.)..... 5 c.c. cada 1/4 hr.  
 Duración..... 3 hr.  
 Volumen inicial..... 130 c.c. de dodecano BDH  
 Período de precalentamiento... 15 min.  
 Análisis..... 1 ml. de muestra

tiempo horas	mls. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0.1N	moles/l. [ROOH]	mls. NaOH 0.1N	mols/l. [Acido]
0.00	0.04	0.002	0.06	0.006
0.25	0.82	0.041	0.08	0.008
0.50	1.93	0.097	0.29	0.029
0.75	2.69	0.134	0.86	0.086
1.00	3.44	0.172	1.62	0.162
1.25	3.66	0.183	2.82	0.282
1.50	3.23	0.161	3.92	0.392
1.75	3.32	0.166	4.76	0.476
2.00	3.10	0.155	5.94	0.594
2.25	3.96	0.198	6.84	0.684
2.50	4.24	0.212	8.16	0.816
2.75	3.58	0.179	9.43	0.943
3.00	3.98	0.199	10.37	1.037

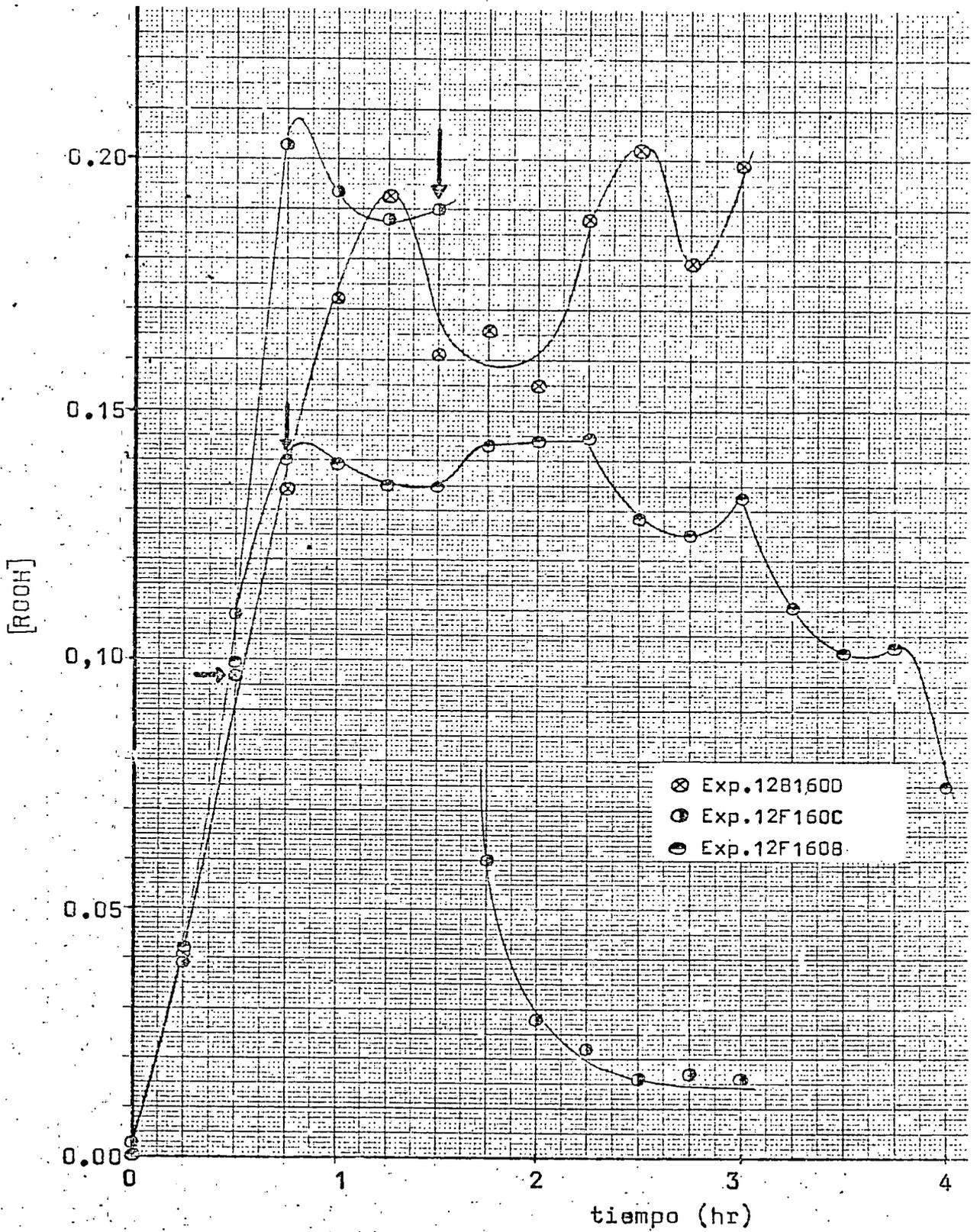
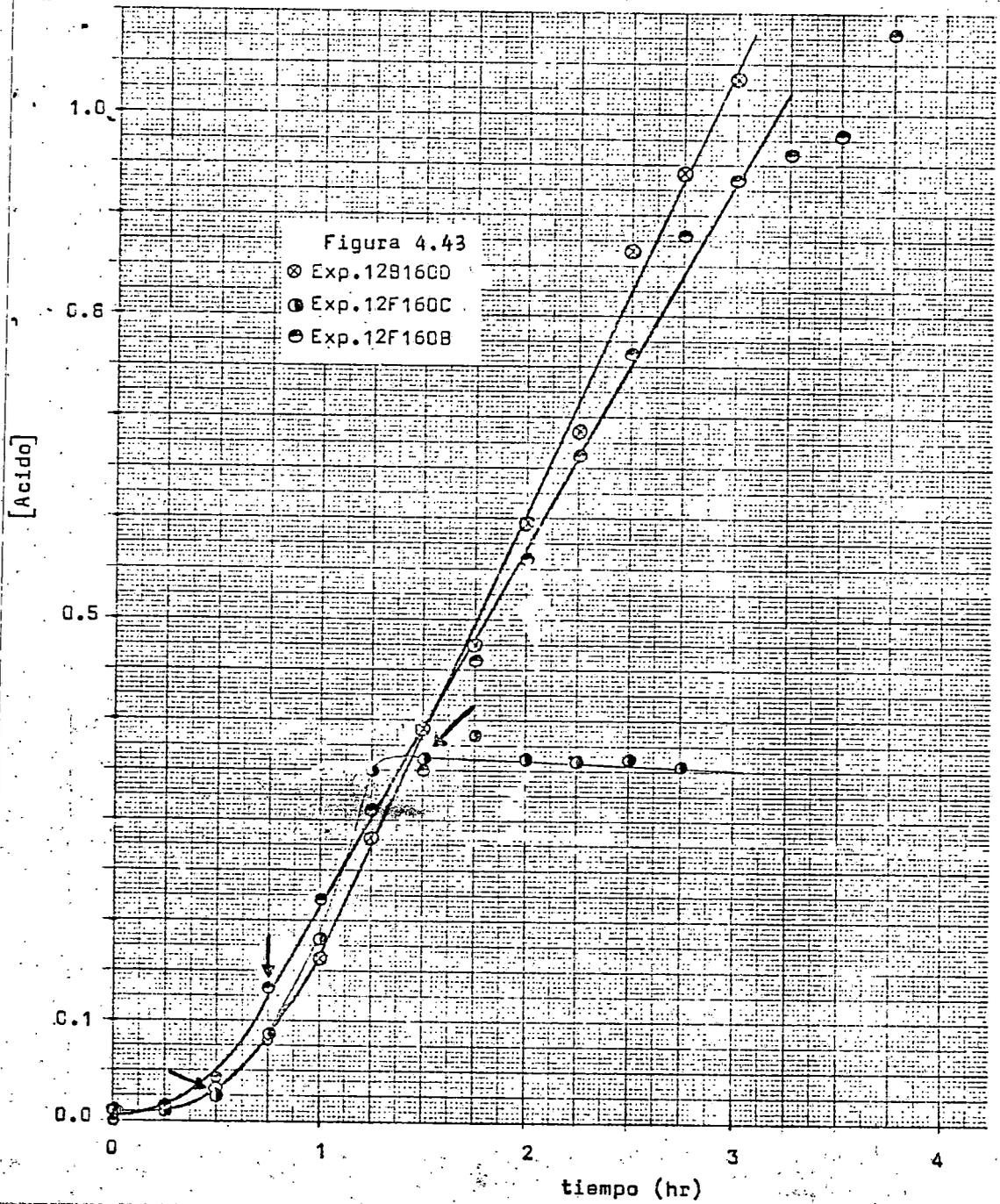


Figura 4.42



## 5. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

## 5.1 Oxidación de n-dodecano

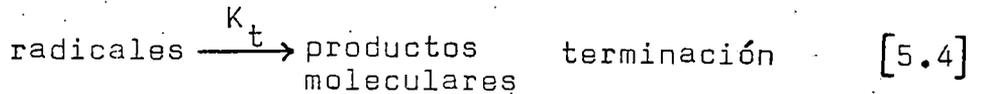
### 5.1.1 Oxidación térmica de n-dodecano

En estos experimentos se analizará sucesivamente la velocidad de aparición de hidroperóxido y la velocidad de aparición de ácidos carboxílicos. Como se verá más adelante, el máximo en la concentración de hidroperóxido que aparece generalmente, en el intervalo de tiempo investigado, en los experimentos correspondientes a las temperaturas más altas, indica un cambio en el mecanismo por el que la oxidación tiene lugar; por esta razón, ambas zonas, antes y después del máximo se tratarán también por separado.

#### 5.1.1.1 Primera etapa de oxidación, antes del máximo en la concentración de hidroperóxido

##### a) Aparición de hidroperóxido

El mecanismo más ampliamente aceptado en la bibliografía para los primeros momentos de la oxidación térmica de hidrocarburos en fase líquida es, Emanuel (1965)



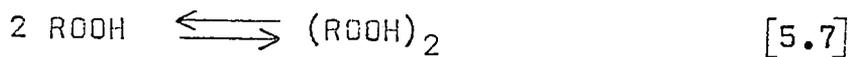
este mecanismo es aplicable una vez pasado el período de inducción, es decir, cuando el hidropéroxido se ha convertido en la principal fuente de radicales libres; pero antes de alcanzar el máximo en la concentración de hidropéroxido, es decir, cuando puede desprejarse la velocidad de las etapas de desaparición de hidropéroxido frente a su velocidad de formación, ecuación [5.3], en este caso

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K_p [\text{RO}_2 \cdot] [\text{RH}] \quad [5.5]$$

Si se admite la hipótesis de régimen cuasi-estacionario para los portadores de la cadena y que la etapa de terminación es de 2º orden, la concentración de radicales vendrá dada por

$$[\text{Radicales}] = \frac{K_i^{\frac{1}{2}}}{K_t} \sqrt{[\text{ROOH}]} \quad [5.6]$$

Aunque un resultado semejante se obtendría admitiendo que en la fase líquida se mantiene el equilibrio de dimerización del hidropéroxido por formación de puentes de hidrógeno, Bateman y Hughes (1952), Antonovskii y col. (1966)



$$\frac{[(\text{ROOH})_2]}{[\text{ROOH}]^2} = K \quad [5.8]$$

si el valor de  $K$  es elevado, es decir, si el equilibrio está muy desplazado hacia la formación del dímero, la concentración total de hidropéroxido determinada por análisis será

$$[\text{ROOH}]_{\text{total}} = [\text{ROOH}] + 2 [(\text{ROOH})_2] \approx 2 [(\text{ROOH})_2] \quad [5.9]$$

y suponiendo que sea el monómero el que interviene en la etapa de iniciación y terminación de primer orden, se obtiene para la concentración de radicales en régimen cuasi-estacionario, Camacho y col. (1976)

$$[\text{Radicales}] = \frac{K_i}{K_t} \frac{[\text{ROOH}]_{\text{total}}}{\sqrt{2K}} \quad [5.10]$$

Sin embargo, se considerará de momento la ecuación [5.6] ya que es más ampliamente aceptada en la bibliografía.

Mientras la fase líquida este saturada de oxígeno, la etapa [5.2] puede considerarse muy rápida y la mayor parte de los radicales presentes en cada instante serán radicales peroxi,  $RO_2\cdot$ , con lo que sustituyendo [5.6] en [5.5]

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = \frac{K_p K_i^{\frac{1}{2}}}{K_t} [RH] \sqrt{[ROOH]} \quad [5.11]$$

y dado que en estas primeras etapas de oxidación la concentración de hidrocarburo cambia muy poco, su valor puede incluirse en una constante cinética aparente

$$K_1 = \frac{K_p K_i^{\frac{1}{2}}}{K_t} [RH] \quad [5.12]$$

con lo que [5.11] quedará en la forma

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = K_1 \sqrt{[ROOH]} \quad [5.13]$$

Siguiendo un procedimiento semejante pero aceptando la ecuación [5.10] se deduce

$$K_1 = \frac{K_p K_i}{K_t} \frac{1}{\sqrt{2K}} [RH] \quad [5.14]$$

La ecuación de velocidad [5.13] explica la autocatalisis observada en estos procesos en cadena con ramificación degenerada. Separando variables en [5.13] e integrando se obtiene

$$[\text{ROOH}]^{\frac{1}{2}} = \frac{K_1}{2} t + \text{cte} \quad [5.15]$$

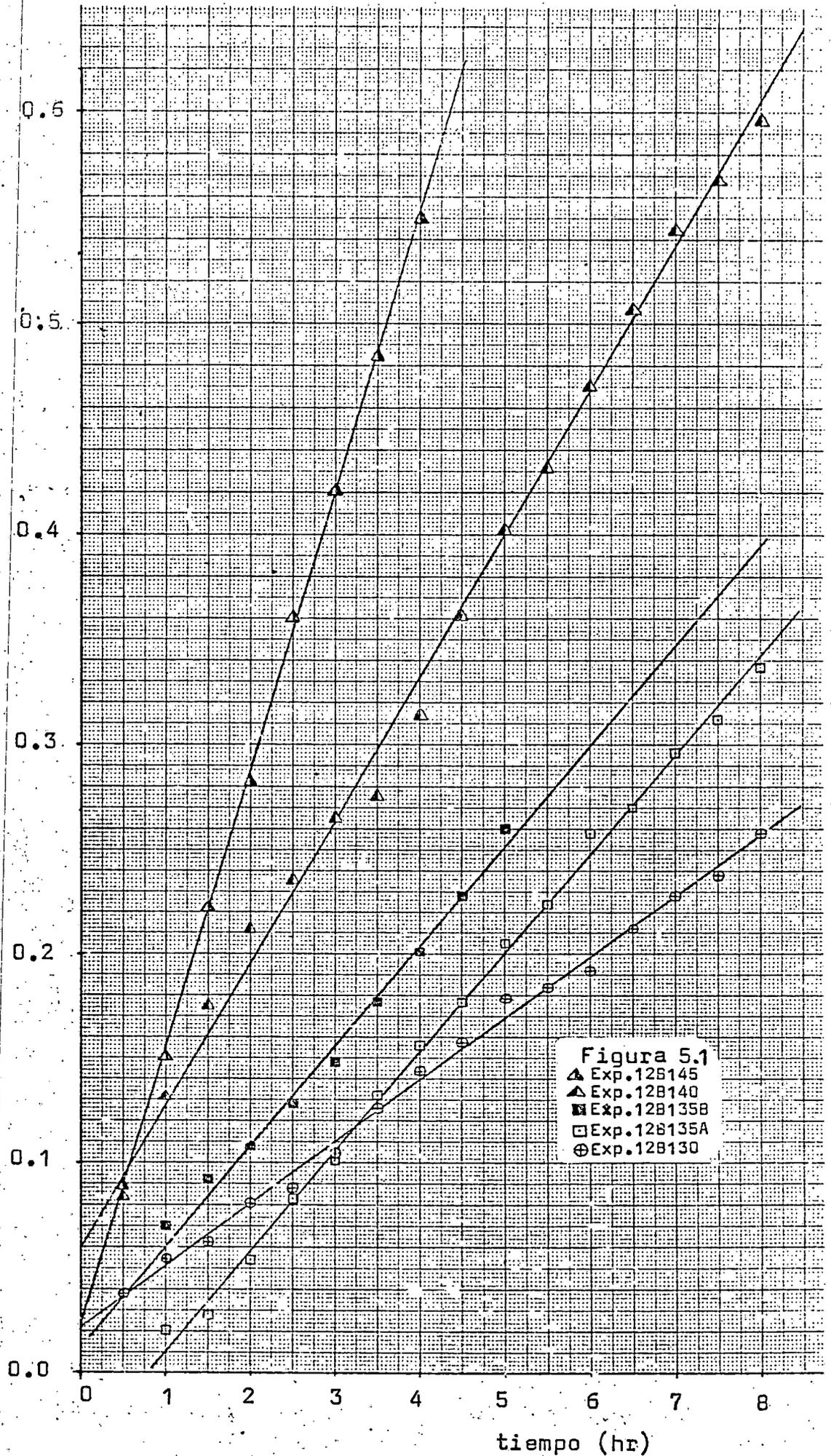
ecuación que puede comprobarse gráficamente a partir de los resultados experimentales.

La ecuación [5.15] se ha comprobado en las figuras 5.1 y 5.2, en las que se representa la raíz cuadrada de la concentración de hidroperóxido frente al tiempo; conviene indicar que en los experimentos a 150 y 160 °C solo se han utilizado los datos previos al máximo de concentración de hidroperóxido por las razones indicadas anteriormente.

En estas figuras se observa que los resultados experimentales se ajustan muy bien a la ecuación [5.15], e incluso en los dos experimentos realizados a 135 °C se obtienen rectas prácticamente paralelas, a pesar de que las concentraciones de hidroperóxido a tiempos iguales son diferentes, probablemente debido a una diferencia en los periodos de precalentamiento que determinan concentraciones distintas de hidroperóxido a tiempo cero. Esto significa que el mecanismo representado por las ecuaciones [5.1] a [5.4] es consistente con los resultados experimentales obtenidos.

Ajustando por mínimos cuadrados los datos representados en las figuras 5.1 y 5.2, y teniendo en cuenta que de acuerdo con la ecuación [5.15] la pendiente de esas rectas debe representar  $k_1/2$ , se obtienen los resultados que se indican en la tabla 5.1. Se observa en esta tabla que los valores de los coeficientes de correlación ponen de manifiesto de una forma cuantitativa que la ecuación [5.15] se cumple bastante bien; debe tenerse presente que en el ajuste se han utilizado solo los puntos experimentales en que la concentración de hidróperóxido era superior a 0,01 mol/litro y que corresponden a la zona anterior al punto de inflexión que precede al máximo de concentración de hidróperóxido, ya que la ecuación [5.13] es solo aplicable al periodo de velocidad de reacción creciente.

$\frac{1}{2}$   
[ROOH]



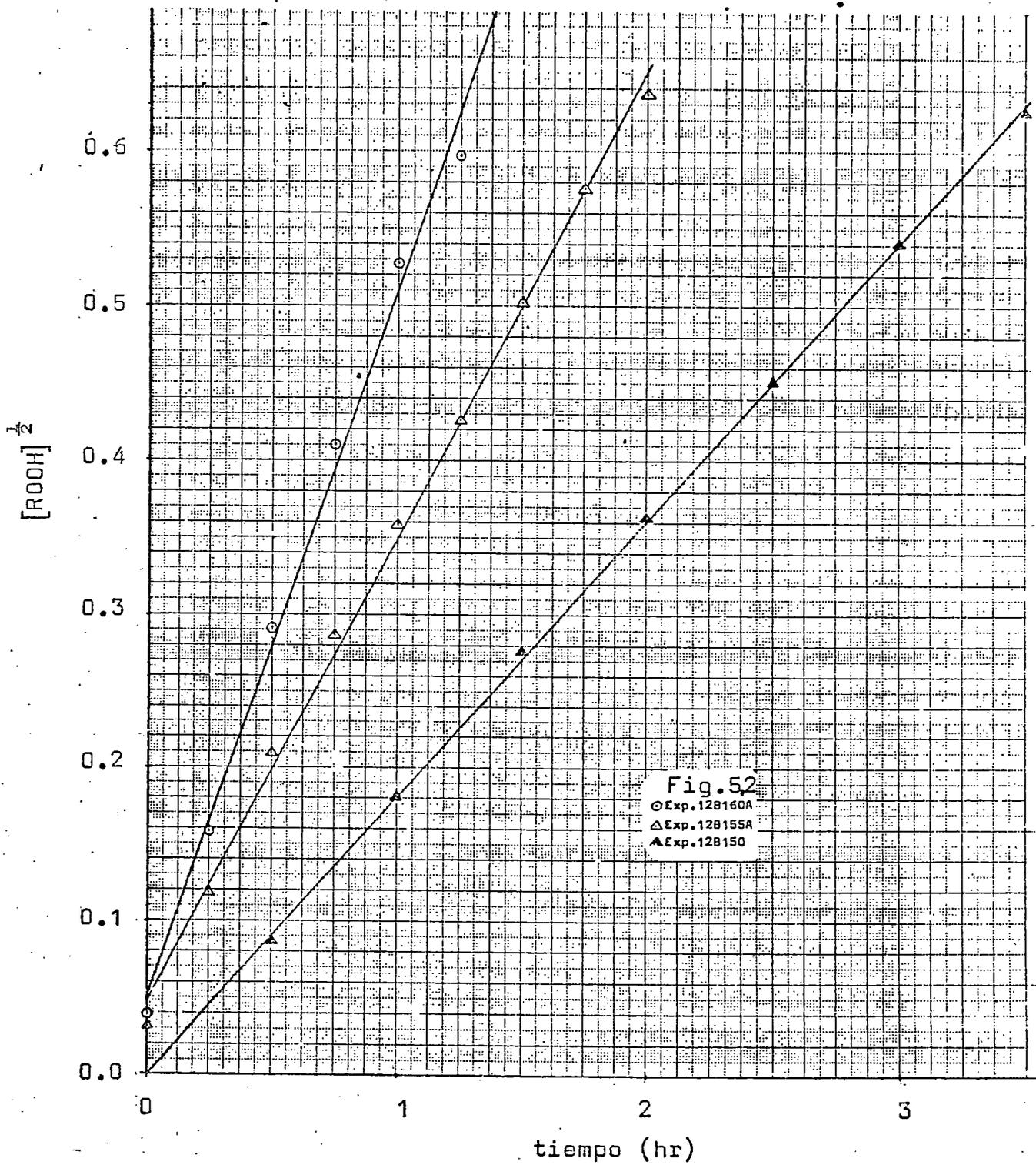


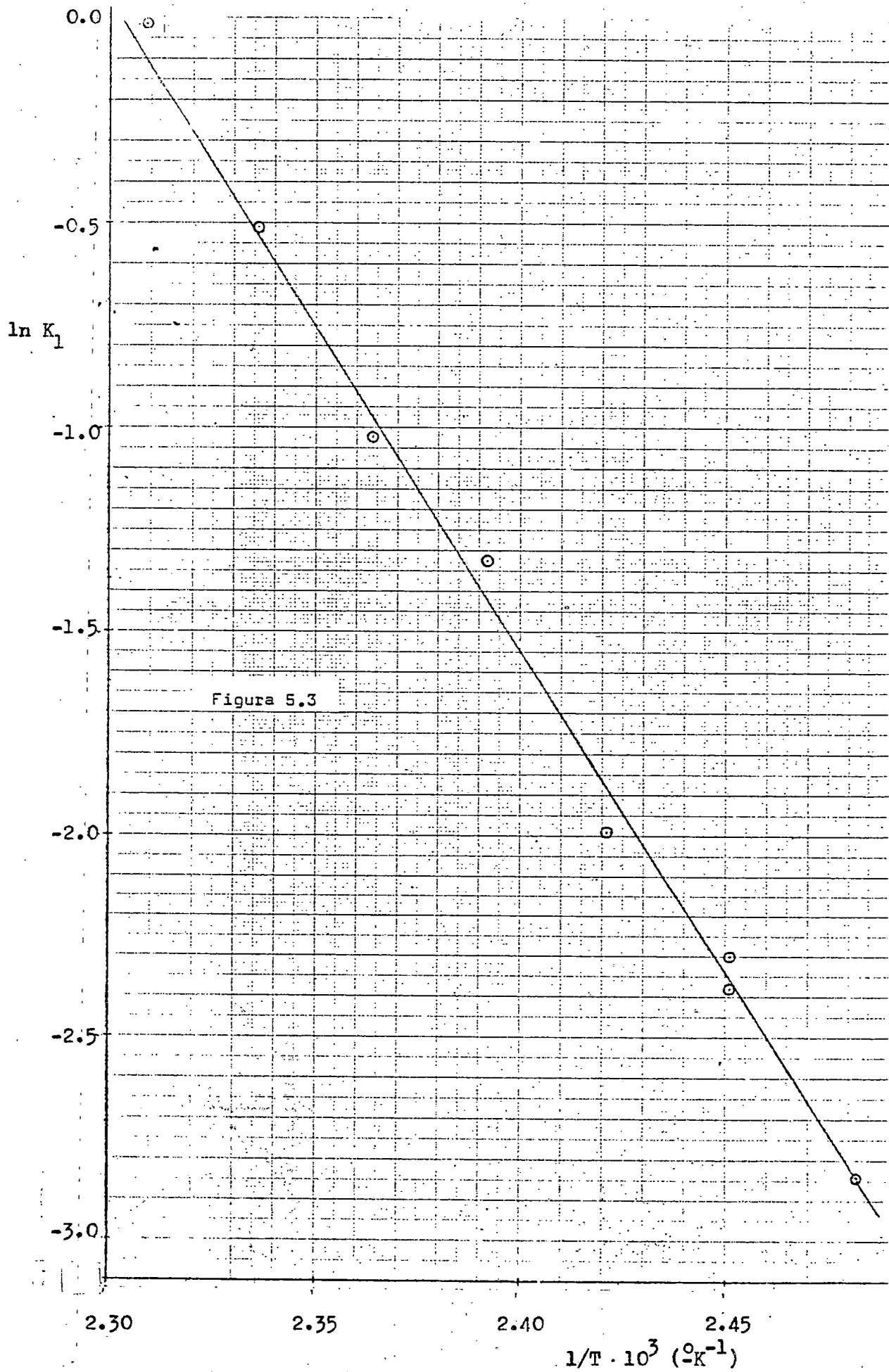
TABLA 5.1

Valores de la constante aparente,  $K_1$  moles<sup>1/2</sup>/(lt)<sup>1/2</sup> hr.

<u>Exp.</u>	<u><math>K_1</math></u>	<u>Coefficiente de correlación</u>
12B130	0,058	0,991
12B135A	0,093	0,997
12B135B	0,100	0,991
12B140	0,135	0,993
12B145	0,265	0,999
12B150	0,358	0,999
12B155	0,599	0,998
12B160	0,982	0,999

Los valores de  $K_1$  se han representado en coordenadas semilogarítmicas frente a la inversa de la temperatura absoluta en la figura 5.3, en la que se observa que se ajustan bastante bien a una representación tipo Arrhenius. Por ajuste por mínimos cuadrados se obtiene

$$K_1 = 1,97 \cdot 10^{16} \exp.(-32300/RT) \quad r^2=0,995 \quad [5.16]$$



b) Aparición de ácidos carboxílicos

De acuerdo con las ideas actuales sobre la oxidación de hidrocarburos en fase líquida con oxígeno molecular, el hidroperóxido es el punto de partida para la formación de compuestos oxigenados estables, por esto, aunque los ácidos carboxílicos constituyen la última etapa de esta oxidación, podría admitirse en principio que

$$\frac{d[\text{Acidos}]}{dt} = K_2 [\text{ROOH}]^n \quad [5.17]$$

y dividiendo esta ecuación por la [5.13] se obtiene

$$\frac{d[\text{Acidos}]}{d[\text{ROOH}]} = \frac{K_2}{K_1} [\text{ROOH}]^{n-0,5} \quad [5.18]$$

separando variables e integrando

$$[\text{Acidos}] = \frac{K_2}{K_1} \frac{1}{n+0,5} [\text{ROOH}]^{n+0,5} + \text{cte} \quad [5.19]$$

Con objeto de comprobar la ecuación [5.19] puede utilizarse el experimento realizado a 140 °C en el que, aunque la concentración de ácidos carboxílicos es apreciable no se alcanza el máximo de concentración de hidroperóxido en el periodo de oxidación investigado, es decir, en

el que se dispone de más puntos experimentales útiles. Esta representación se ha realizado en la figura 5.4, en la que puede observarse que la ecuación [5.19] se cumple aceptablemente para el valor  $n=1,0$ , lo que indica que la velocidad de aparición de ácidos carboxílicos es de primer orden con respecto a la concentración de hidroperóxido.

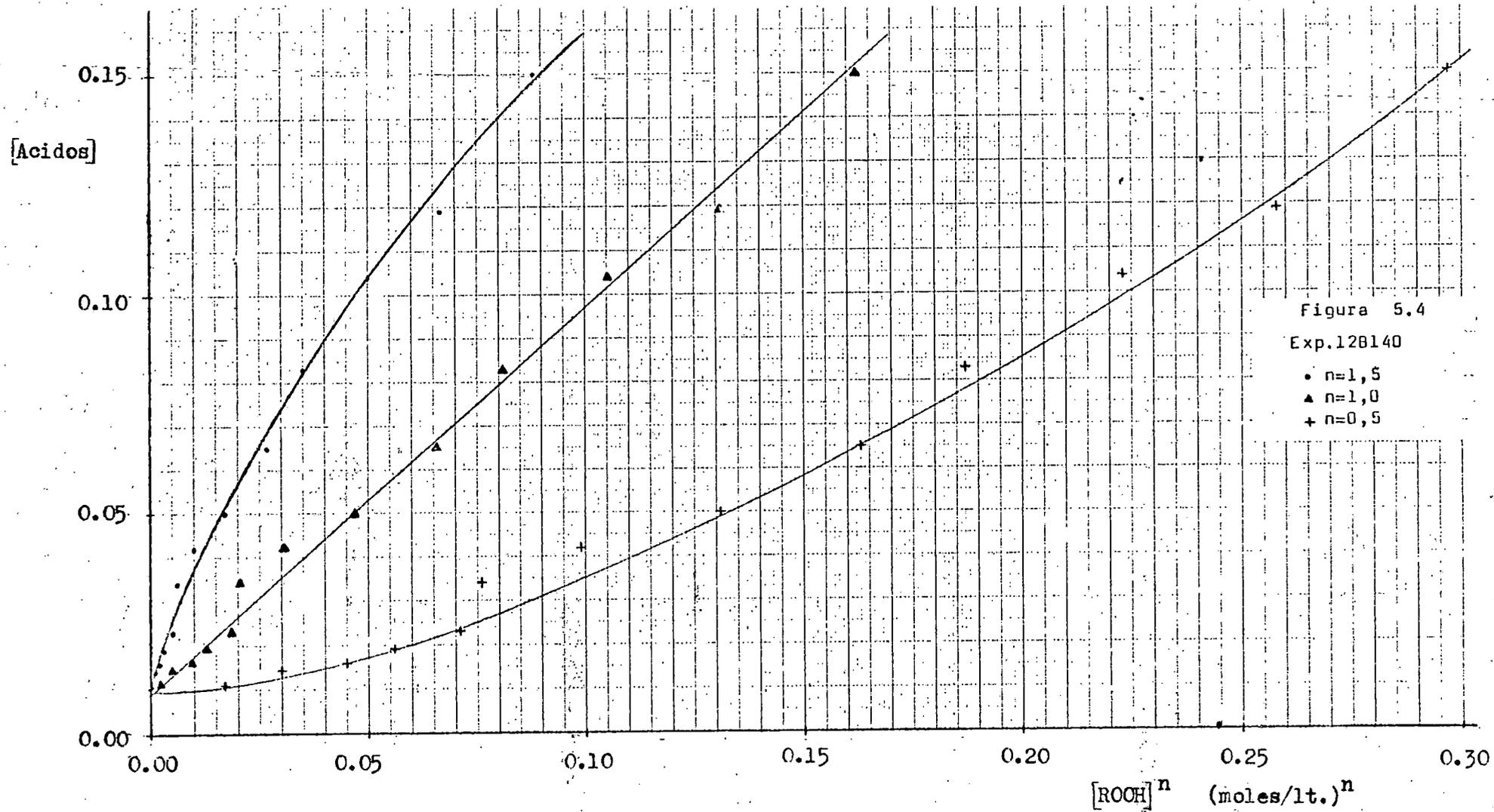
Teniendo en cuenta este resultado la ecuación [5.19] puede escribirse en la forma

$$[\text{Acidos}] = \frac{2}{3} \frac{K_2}{K_1} [\text{ROOH}]^{3/2} + \text{cte} \quad [5.20]$$

Utilizando esta última ecuación y ajustando por mínimos cuadrados todos los puntos anteriores al máximo de concentración de hidroperóxido de cada uno de los experimentos realizados se obtiene:

Exp.12B135A	$[\text{Acidos}] = 0,0025 + 0,687 [\text{ROOH}]^{3/2}$	$r^2 = 0,956$
Exp.12B135D	$[\text{Acidos}] = 0,0030 + 0,361 [\text{ROOH}]^{3/2}$	$r^2 = 0,986$
Exp.12B140	$[\text{Acidos}] = 0,0092 + 0,894 [\text{ROOH}]^{3/2}$	$r^2 = 0,997$
Exp.12B145	$[\text{Acidos}] = -0,0005 + 0,545 [\text{ROOH}]^{3/2}$	$r^2 = 0,975$
Exp.12B150	$[\text{Acidos}] = 0,0091 + 0,533 [\text{ROOH}]^{3/2}$	$r^2 = 0,994$
Exp.12B155	$[\text{Acidos}] = 0,0045 + 0,440 [\text{ROOH}]^{3/2}$	$r^2 = 0,976$
Exp.12B160	$[\text{Acidos}] = 0,0055 + 0,480 [\text{ROOH}]^{3/2}$	$r^2 = 0,993$

[5.21]



las oscilaciones alrededor de un valor medio, del coeficiente que multiplica a la potencia  $3/2$  de la concentración de hidroperóxido, junto con los valores de los coeficientes de correlación aceptables dada la gran dispersión de los datos experimentales, parecen indicar que la ecuación [5.20] se cumple aceptablemente siendo  $(K_2/K_1)$  aproximadamente independiente de la temperatura, el valor medio obtenido es

$$\frac{2}{3} \frac{K_2}{K_1} = 0,56 \qquad \frac{K_2}{K_1} = 0,84 \frac{1t^{\frac{1}{2}}}{\text{moles}^{\frac{1}{2}}} \qquad [5.22]$$

5.1.1.2 Segunda etapa de oxidación, después del máximo en la concentración de hidroperóxido

Solo en los experimentos a  $150^\circ\text{C}$  y  $160^\circ\text{C}$  se dispone de suficientes datos después del máximo de concentración de hidroperóxido; en esta zona tanto la velocidad de desaparición de hidroperóxidos como la velocidad de aparición de ácidos carboxílicos parecen ser de orden cero. Hay, sin embargo, una diferencia apreciable entre la velocidad de desaparición de hidroperóxido, (fig. 4.2 y 4.3), y de aparición de ácidos carboxílicos (fig. 4.6 y 4.8) en esta zona en cuanto a la influencia de la temperatura. Así, mientras la primera parece estar muy afectada por la temperatura:

Exp. 123150	$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \approx -0,0684$	$\frac{\text{moles}}{\text{lt. hr.}}$	}	despues del [5.23] máximo
Exp. 123160	$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \approx -0,291$	"		

la segunda parece ser independiente de ella

Exp. 123150	$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = 0,308$	$\frac{\text{moles}}{\text{lt. hr.}}$	}	despues del [5.24] máximo
Exp. 123160	$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = 0,306$	"		

### 5.1.2 Oxidación catalítica. Selección del catalizador

En general, se considera que la presencia del catalizador afecta fundamentalmente a las etapas de iniciación y terminación, eliminando el periodo de inducción y provocando una mayor velocidad de descomposición del hidropéroxido.

De los tres catalizadores ensayados, la figura 4.9, indica que el cobalto favorece fundamentalmente la descomposición del hidropéroxido, no permitiendo que este alcance concentraciones superiores a  $\approx 0,01$  molg/litro, lo que determina que la velocidad de formación de ácidos carboxílicos, figura 4.10, sea máxima con este catalizador en los primeros momentos de la oxidación. Por el contrario, de

acuerdo con estas figuras, el manganeso debe favorecer apreciablemente tanto las etapas de iniciación como las de terminación por lo que determina que puedan alcanzarse concentraciones de hidroperóxido apreciables, aunque menores que las correspondientes a la oxidación no catalizada, y por ello que la velocidad de formación de ácidos llegue a hacerse rápidamente superior a la del cobalto. El comportamiento del plomo es intermedio entre los dos catalizadores comentados anteriormente.

Desde un punto de vista cualitativo, las dos representaciones comentadas, parecen confirmar que el catalizador interviene fundamentalmente en las etapas de iniciación y terminación; así en el periodo anterior al máximo de concentración de hidroperóxido, los valores de esta son superiores a los de la oxidación no catalizada, si bien el máximo se alcanza mucho antes y a valores inferiores de la concentración de hidroperóxido. En efecto, mientras que en la oxidación no catalizada no se alcanza el máximo de concentración de hidroperóxido en las 8 horas investigadas, siendo la concentración de este en el momento final de 0,355 moles/litro; con un 0,1% en volumen de naftenato de manganeso se alcanza el máximo a las 3,5 horas con un valor de 0.232 moles/litro; con un 0,1% en volumen de naftenato de plomo se alcanza el máximo entre las tres y las 3,5 horas con  $\approx$  0,105 moles/litro; y con un 0,1% en vo-

lumen de naftenato de cobalto se alcanza hacia las 1,5 horas una concentración de hidroperóxido de  $\approx 0,01$  molg/litro que parece permanecer constante.

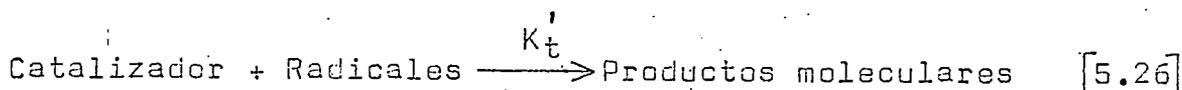
Al igual que en la oxidación no catalítica la velocidad de aparición de ácidos carboxílicos aumenta mientras está aumentando la concentración de hidroperóxido, alcanzando un valor máximo que permanece aproximadamente constante a partir de este. Esta velocidad máxima parece ser tanto mayor cuanto mayor es la concentración máxima de hidroperóxido alcanzada, por lo que entre los tres catalizadores ensayados es el manganeso, el que suministra una mayor velocidad de absorción de oxígeno y fue seleccionado para el estudio posterior.

#### 5.1.2.1 Influencia de la concentración de catalizador

De acuerdo con la figura 4.11 la presencia del catalizador parece eliminar por completo el periodo de inducción y la autocatálisis que se observa generalmente en la oxidación térmica, ya que la velocidad de formación de hidroperóxido, es máxima a tiempo cero. Este hecho podría explicarse si el catalizador se convierte en la sustancia determinante de la velocidad de iniciación



Por otra parte, en presencia del catalizador las concentraciones máximas de hidroperóxido, aunque se alcanzan antes, son mucho más pequeñas que en la oxidación térmica, esto podría explicarse si el catalizador también interviene en las etapas de terminación; si estas últimas fueran del tipo



la concentración de radicales correspondiente al régimen cuasi-estacionario sería

$$[\text{Radicales}] = \frac{K'_i}{K'_t} \phi ([\text{Catalizador}]) \quad [5.27]$$

Es evidente, que el catalizador debe regenerarse, por tanto, la forma del mismo que participe en la etapa [5.25] debe ser distinta a la que participe en la etapa [5.26]; es decir debe tratarse del metal en dos estados de valencia distintas; por lo que la ecuación [5.27] podrá depender de la concentración total de catalizador.

Sin embargo, la forma de las curvas de la figura 4.11 parece indicar que la velocidad de formación de hidroperóxido y también su velocidad de descomposición des-

Pues del máximo, son aproximadamente independientes de la concentración de catalizador, lo que podría explicarse si las dos formas del metal que participan en la reacción estuvieran en equilibrio en la mezcla reaccionante, en cuyo caso la ecuación [5.27] se reduciría a

$$[\text{Radicales}] = K \frac{K_i'}{K_t} \quad [5.28]$$

Si se cumple [5.28] en la región anterior al máximo de la concentración de hidróperóxido, en la que la mayor parte de los radicales presentes son radicales peroxi, la velocidad de aparición de hidróperóxido vendrá dada por

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K_p [\text{RO}_2\cdot] [\text{RH}] = K_p K \frac{K_i'}{K_t} [\text{RH}] = K_1' \quad [5.29]$$

con lo que la formación de hidróperóxido debería ser de orden cero.

En efecto, así se observa en la figura 4.11, de la que mediante ajuste por mínimos cuadrados se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Exp. 140Mn0.05\%} \quad [\text{ROOH}] = 0,007 + 0,066 t \quad r^2=0,997 \\ \text{Exp. 140Mn0.1\%} \quad [\text{ROOH}] = 0,014 + 0,072 t \quad r^2=0,985 \\ \text{Exp. 140Mn0.5\%} \quad [\text{ROOH}] = 0,017 + 0,067 t \quad r^2=0,989 \end{array} \right\} [5.30]$$

para la zona anterior al máximo de la concentración de hidroperóxido. Este resultado coincide, en parte, con los obtenidos por Drimus y col (1972) en el estudio de la oxidación catalítica del n-dodecano utilizando nafenatos de metales alcalinos y alcalino-térreos; aunque estos autores no analizaron la influencia de la concentración de catalizador, obtienen en todos los casos orden cero para la velocidad de formación de hidroperóxido.

Una vez pasado el máximo de hidroperóxido se observa claramente en la figura 4.11 que la velocidad de desaparición de hidroperóxido es de orden cero e independiente de la concentración de catalizador; por el mismo procedimiento anterior se obtiene

$$\left. \begin{array}{l} \text{Exp. 140Mn005\%} \quad [\text{ROOH}] = 0,479 - 0,043 t \quad r^2=0,991 \\ \text{Exp. 140Mn01\%} \quad [\text{ROOH}] = 0,393 - 0,040 t \quad r^2=0,999 \\ \text{Exp. 140Mn05\%} \quad [\text{ROOH}] = 0,405 - 0,040 t \quad r^2=0,990 \end{array} \right\} [5.31]$$

En cuanto a la velocidad de formación de ácidos carboxílicos, parece evidente a partir de la figura 4.12 que esta aumenta con el tiempo hasta que se alcanza el máximo de la concentración de hidroperóxido, momento a partir del cual permanece constante y aparentemente independiente de la concentración de catalizador. Si se

supone que antes del máximo se sigue cumpliendo la ecuación obtenida en el estudio de la oxidación térmica

$$\frac{d[\text{Acido}]}{dt} = K_2' [\text{ROOH}] \quad [5.32]$$

y teniendo en cuenta que la velocidad de formación de hidroperóxido es de orden cero, ecuación [5.29],

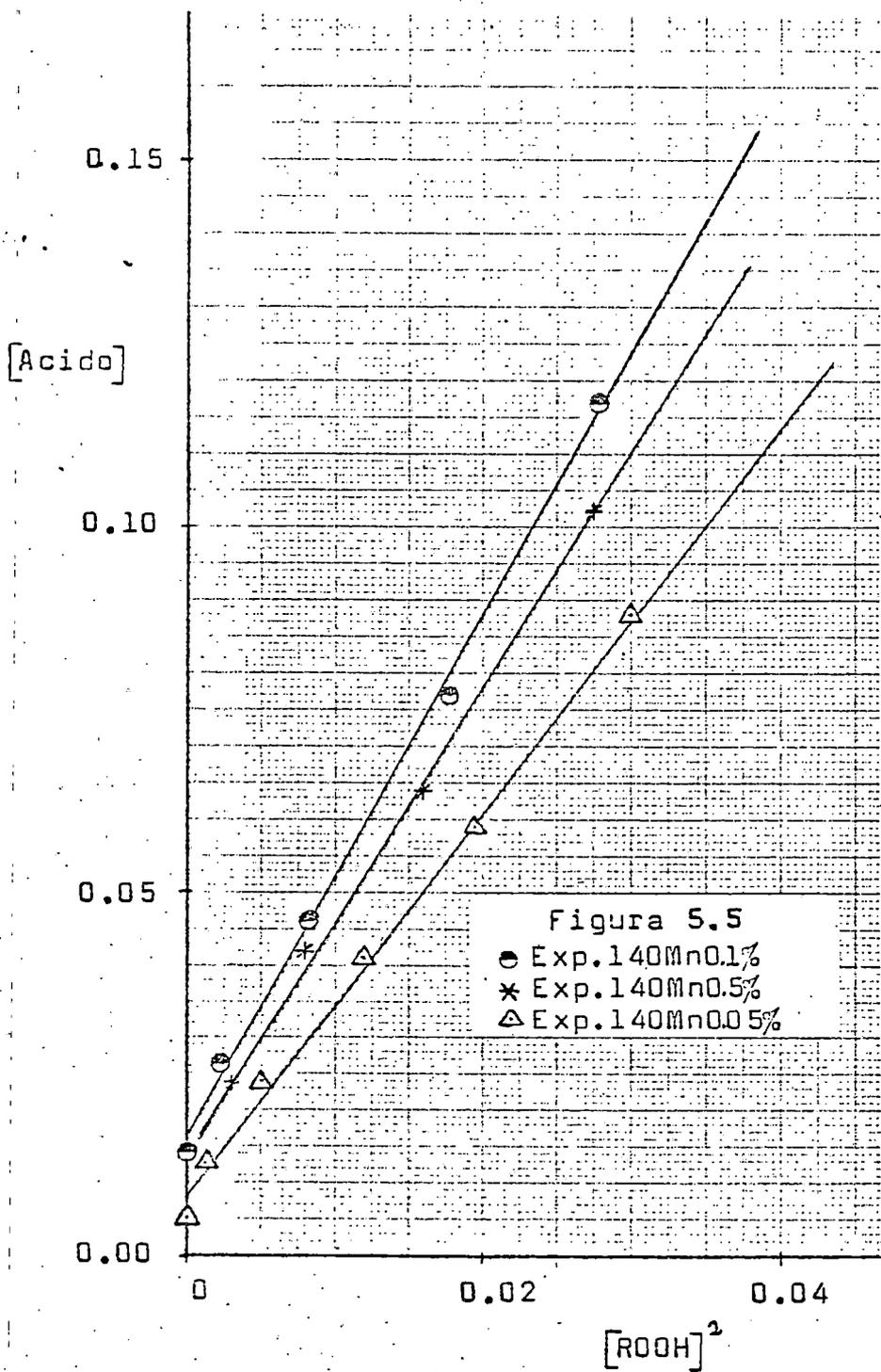
$$\frac{d[\text{Acidos}]}{d[\text{ROOH}]} = \frac{K_2'}{K_1} [\text{ROOH}] \quad [5.33]$$

separando variables e integrando

$$[\text{Acidos}] = \frac{K_2'}{K_1} \cdot \frac{1}{2} [\text{ROOH}]^2 + \text{cte} \quad [5.34]$$

Los resultados experimentales obtenidos al analizar la influencia de la concentración de catalizador se han representado en la figura 5.5 de acuerdo con la ecuación [5.34]. Como se observa en esta figura los escasos datos de que se dispone, antes del máximo, se ajustan aceptablemente a la citada ecuación:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Exp. 140Mn0.05\%} \quad [\text{Acidos}] = 0,004 + 3,03 [\text{ROOH}]^2 \quad r^2 = 0,994 \\ \text{Exp. 140Mn0.1\%} \quad [\text{Acidos}] = 0,011 + 4,12 [\text{ROOH}]^2 \quad r^2 = 0,986 \\ \text{Exp. 140Mn0.5\%} \quad [\text{Acidos}] = 0,007 + 4,03 [\text{ROOH}]^2 \quad r^2 = 0,996 \end{array} \right\} [5.35]$$



aunque las pendientes varían apreciablemente no se observa ninguna tendencia uniforme con la concentración de catalizador y promediándolas se deduce para la relación de constantes que interviene en [5.34] el valor 7,45 litros/mol.g.

Como ya se ha indicado, la figura 4.12, pone claramente de manifiesto un orden cero para la velocidad de formación de ácidos carboxílicos una vez pasado el máximo de concentración de hidroperóxido, con una constante de velocidad independiente de la concentración de catalizador, como indican los siguientes resultados

$$\left. \begin{array}{lll} \text{Exp. 140Mn0.05\%} & [\text{Acidos}] = -1,080 + 0,317 t & r^2 = 0,998 \\ \text{Exp. 140Mn0.1\%} & [\text{Acidos}] = -0,728 + 0,309 t & r^2 = 0,993 \\ \text{Exp. 140Mn0.5\%} & [\text{Acidos}] = -0,723 + 0,287 t & r^2 = 0,995 \end{array} \right\} [5.36]$$

que dan un valor medio para la constante de velocidad de orden cero de 0,304 moles/(lt)(hr).

#### 5.1.2.2 Influencia de la temperatura

En la figura 4.13 se observa que solo en los experimentos realizados a 140 y 150 °C se llega a alcanzar el máximo de hidroperóxido, e incluso que en el experimento a 150°C este máximo se ha alcanzado ya desde los primeros momentos, por lo que no podrá analizarse la zona anterior al máximo en este experimento.

Aunque con desviaciones más importantes cuanto menor es la temperatura, la velocidad de formación de hidroperóxido, antes del máximo, en el intervalo de 120 a 140 °C, parece aproximarse a un orden cero como ya se ha visto al estudiar la influencia de la concentración de catalizador. Por ajuste por mínimos cuadrados de los datos correspondientes a los experimentos a 120 y 130 °C se obtienen los siguientes resultados

$$\begin{aligned} \text{Exp. 120}^{\circ}\text{C MnO}_0.05\% \quad [\text{ROH}] &= 0,0106 + 0,0075 t \quad r^2=0,950 \\ \text{Exp. 130}^{\circ}\text{C MnO}_0.05\% \quad [\text{ROH}] &= 0,0157 + 0,0252 t \quad r^2=0,983 \end{aligned} \quad [5.37]$$

A partir de estos datos y del obtenido para el experimento a 140 °C en el apartado anterior se obtienen los siguientes valores de las constantes de velocidad aparente de orden cero, en función de la temperatura

<u>T °C</u>	<u>K<sub>1</sub>' moles/(lt.)(hr.)</u>
120	0,0075
130	0,0252
140	0,0680

los valores de K<sub>1</sub>' se han representado en la figura 5.6, en la que se observa que se ajustan aceptablemente a una ecuación tipo Arrhenius

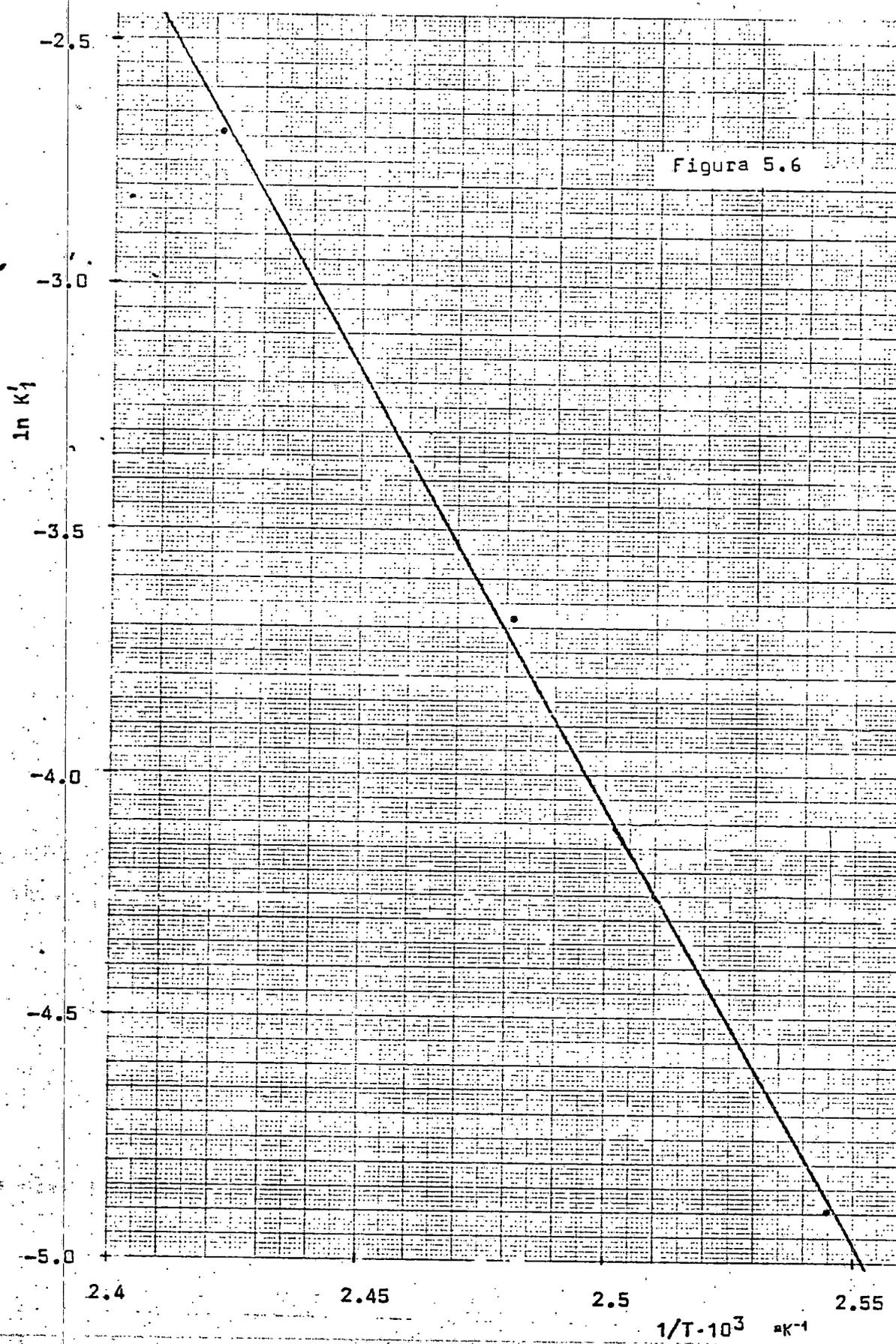


Figura 5.6

$$K_1' = 4,74 \cdot 10^{17} \exp.(-35450/RT) \quad [5.38]$$

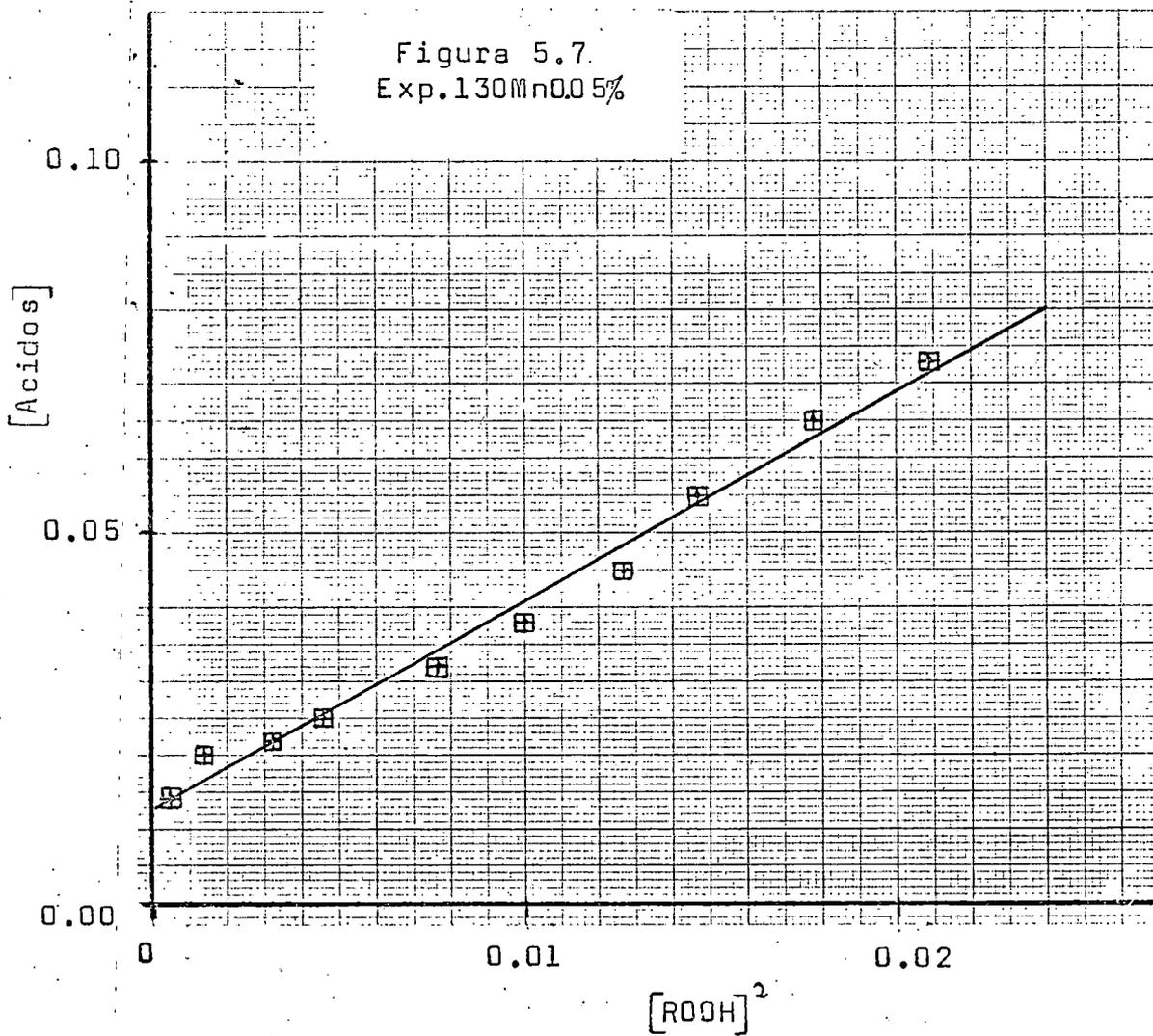
Después del máximo solo se dispone de datos en los experimentos de 140 y 150 °C, el primero de los cuales ya ha sido analizado anteriormente y el segundo, dado los pequeños valores de la concentración de hidroperóxido no permite sacar conclusiones sobre la velocidad de desaparición de este.

En cuanto a las velocidades de formación de ácidos carboxílicos antes del máximo solo puede analizarse la correspondiente al experimento a 130 °C, figura 4.14, ya que a 120 °C las concentraciones son tan pequeñas que entran dentro del error experimental, a 140°C ya se ha analizado en el apartado anterior y a 150°C no existe prácticamente la región anterior al máximo. Aplicando a este experimento el mismo tratamiento anterior, ecuación [5.34], se obtiene, figura 5.7:

$$\text{Exp. 130MnO}_0.05\% \quad [\text{Acidos}] = 0,0063 + 3,66[\text{ROOH}]^2 \quad r^2=0,976 \quad [5.39]$$

que indica un valor para la relación de constantes  $\frac{K_2'}{K_1'}$  de 7,32 litros/molg, que coincide aproximadamente con el obtenido a 140°C y por tanto indica que al igual que en la oxidación térmica esta relación parece ser independiente de la temperatura.

Figura 5.7.  
Exp. 130Mn0.05%



Después del máximo puede analizarse el experimento a 150°C, en el que como se observa claramente en la figura 4.14, la reacción de formación de ácidos carboxílicos es de orden cero desde los primeros momentos:

$$\text{Exp. 150°C MnO}_2 0.5\% \quad [\text{Ácidos}] = -0,048 + 0,242 t \quad r^2 = 0,995 \quad [5.40]$$

Es interesante señalar en este caso, que al contrario de lo que sería de esperar si se tratase de un proceso puramente químico, la velocidad de formación de ácidos carboxílicos después del máximo resulta mayor para el experimento de menor temperatura: a 140°C es 0,304 moles-gramo/(litro)(hora) y a 150°C es 0,242 molesg/(lt.)(hr.).

## 5.2 Oxidación térmica de n-hexadecano

### 5.2.1 Primera etapa de oxidación, antes del máximo en la concentración de hidroperóxido.

#### a) Aparición de hidroperóxido

Admitiendo que para este hidrocarburo sea válida la misma ecuación de aparición de hidroperóxido encontrada en el estudio de la oxidación térmica del n-dodecano, ecuación [5.13], la representación gráfica de la

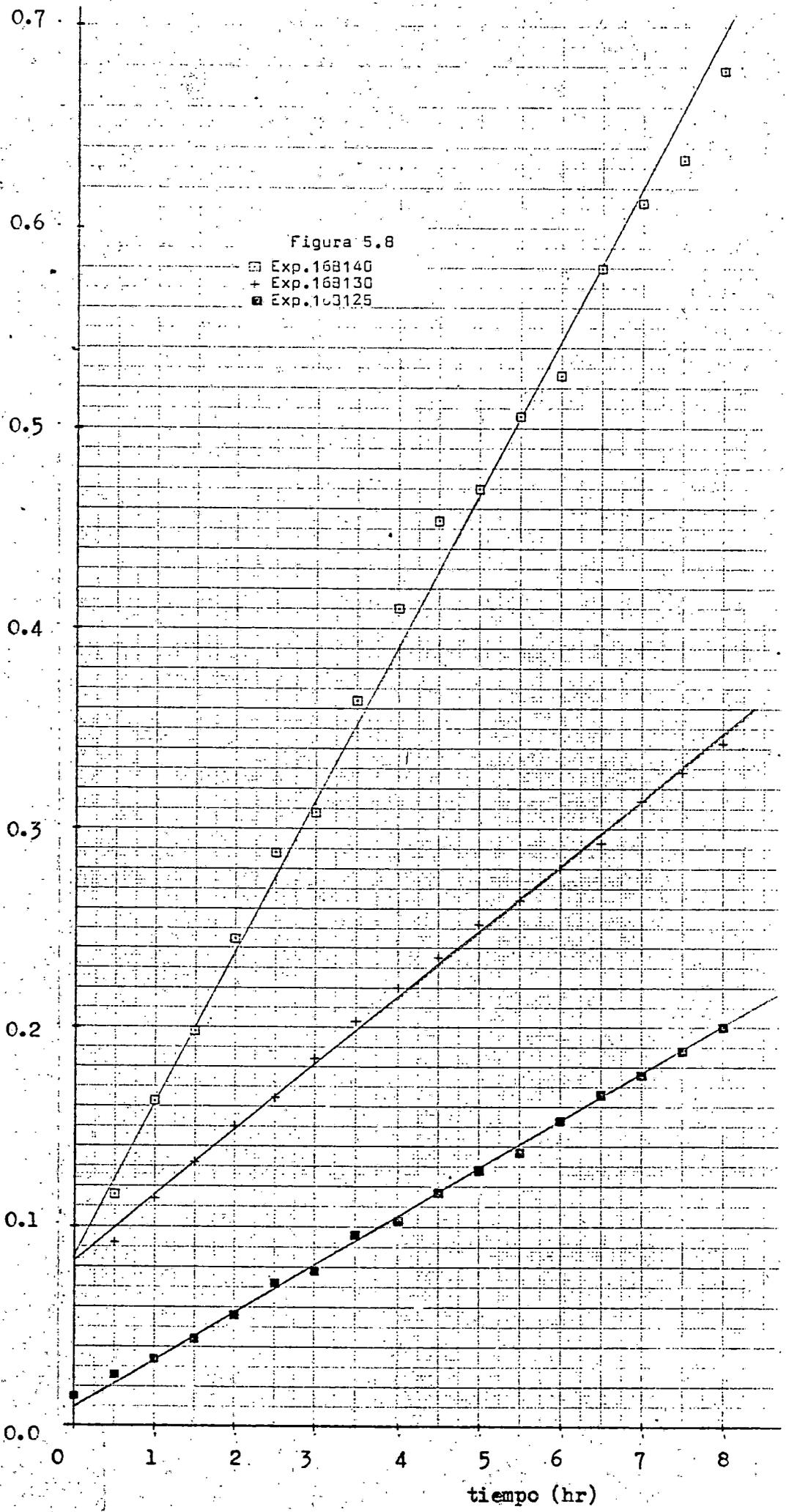
raíz cuadrada de la concentración de hidroperóxido frente al tiempo, debería conducir a líneas rectas de pendiente positiva, empleando todos los puntos experimentales anteriores al máximo de concentración de hidroperóxido.

Estas representaciones se han realizado en las figuras 5.8 a 5.13, en las que se aprecia que se cumple muy bien la ecuación [5.15] y por tanto que puede aceptarse que la velocidad de formación de hidroperóxido antes del máximo es de orden  $\frac{1}{2}$ . Los valores de la constante de velocidad obtenidos por ajuste por mínimos cuadrados se indican en la tabla 5.2 junto al correspondiente coeficiente de correlación.

En esta tabla puede apreciarse que en algunos casos hay diferencias apreciables entre el valor obtenido para la constante con n-hexadecano BDH y el valor obtenido con la marca Fluka, si bien estas diferencias parecen tener carácter aleatorio, ya que no se observa ninguna tendencia uniforme con la temperatura.

Los valores de la constante cinética aparentes indicados en la tabla 5.2 se han representado en la figura 5.14 en coordenadas semilogarítmicas frente a la inversa de la temperatura absoluta. En esta figura se observa perfectamente que los resultados obtenidos con los dos n-hexadecanos utilizados coincide aceptablemente dentro del error experimental; por otra parte, los valores de

$[ROOH]^{1/2}$



tiempo (hr)

[ROOH]<sup>1/2</sup>

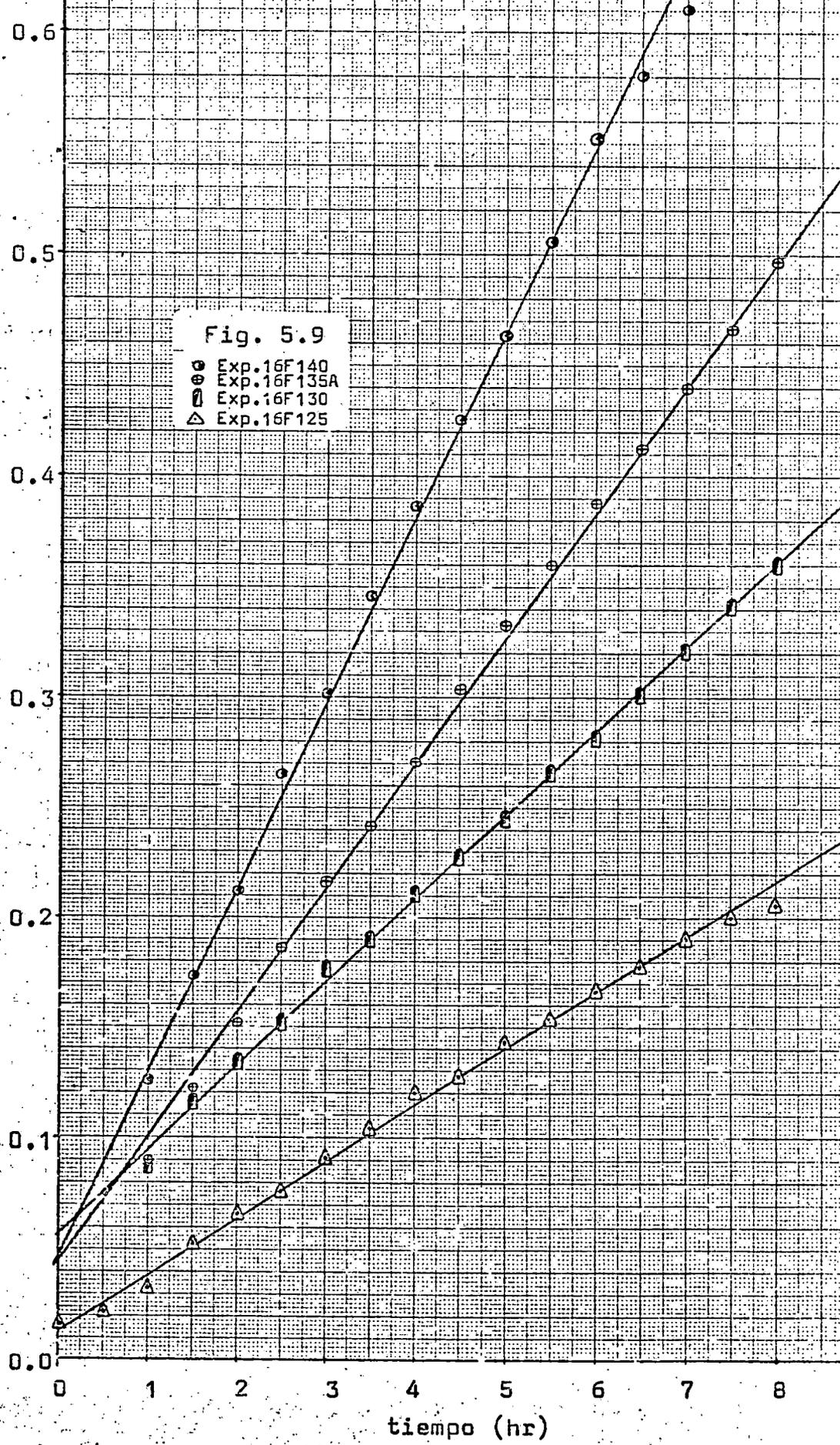


Fig. 5.9  
● Exp. 16F140  
◻ Exp. 16F135A  
◻ Exp. 16F130  
△ Exp. 16F125

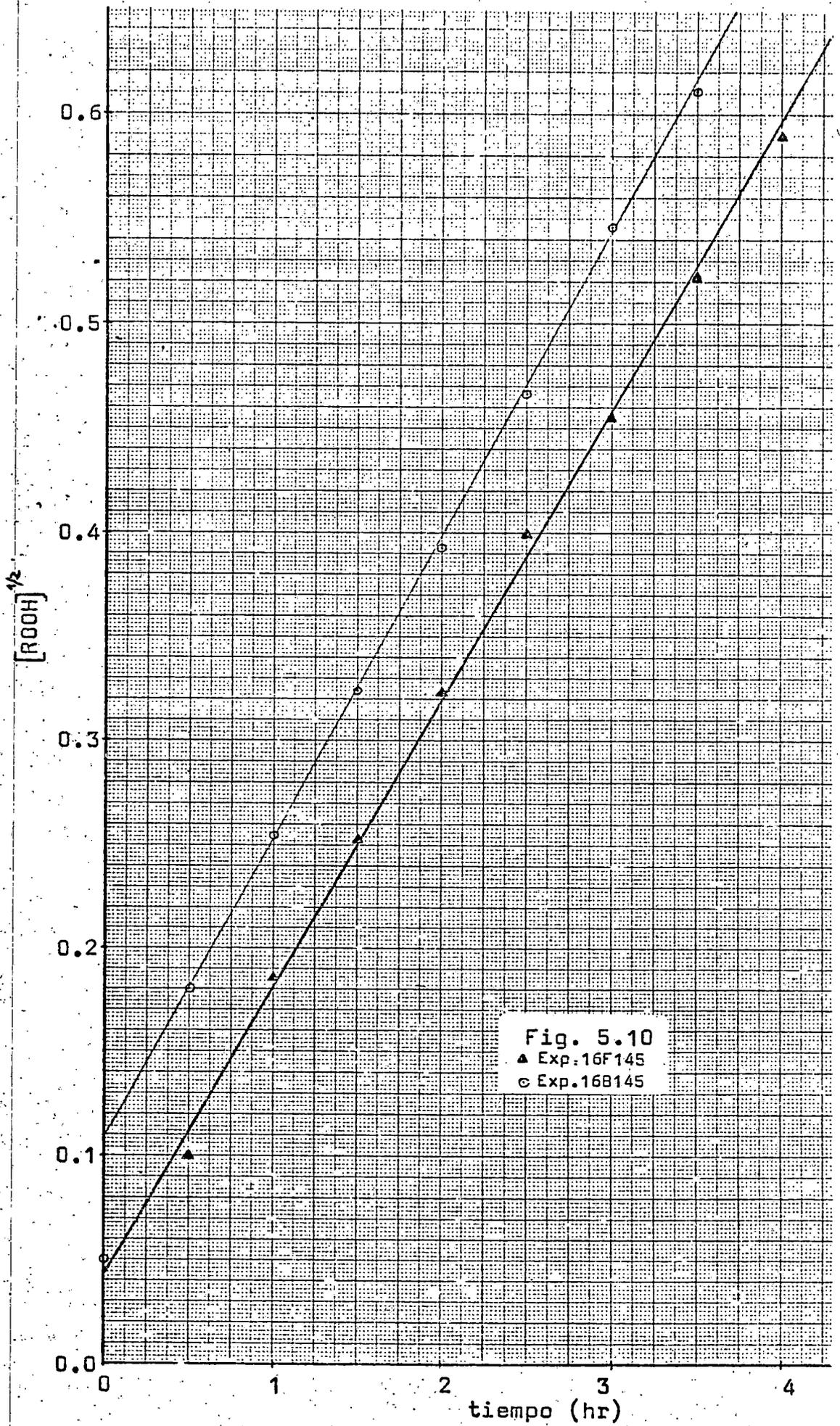


Fig. 5.10  
▲ Exp. 16F145  
○ Exp. 16B145

$[ROOH]^{1/2}$

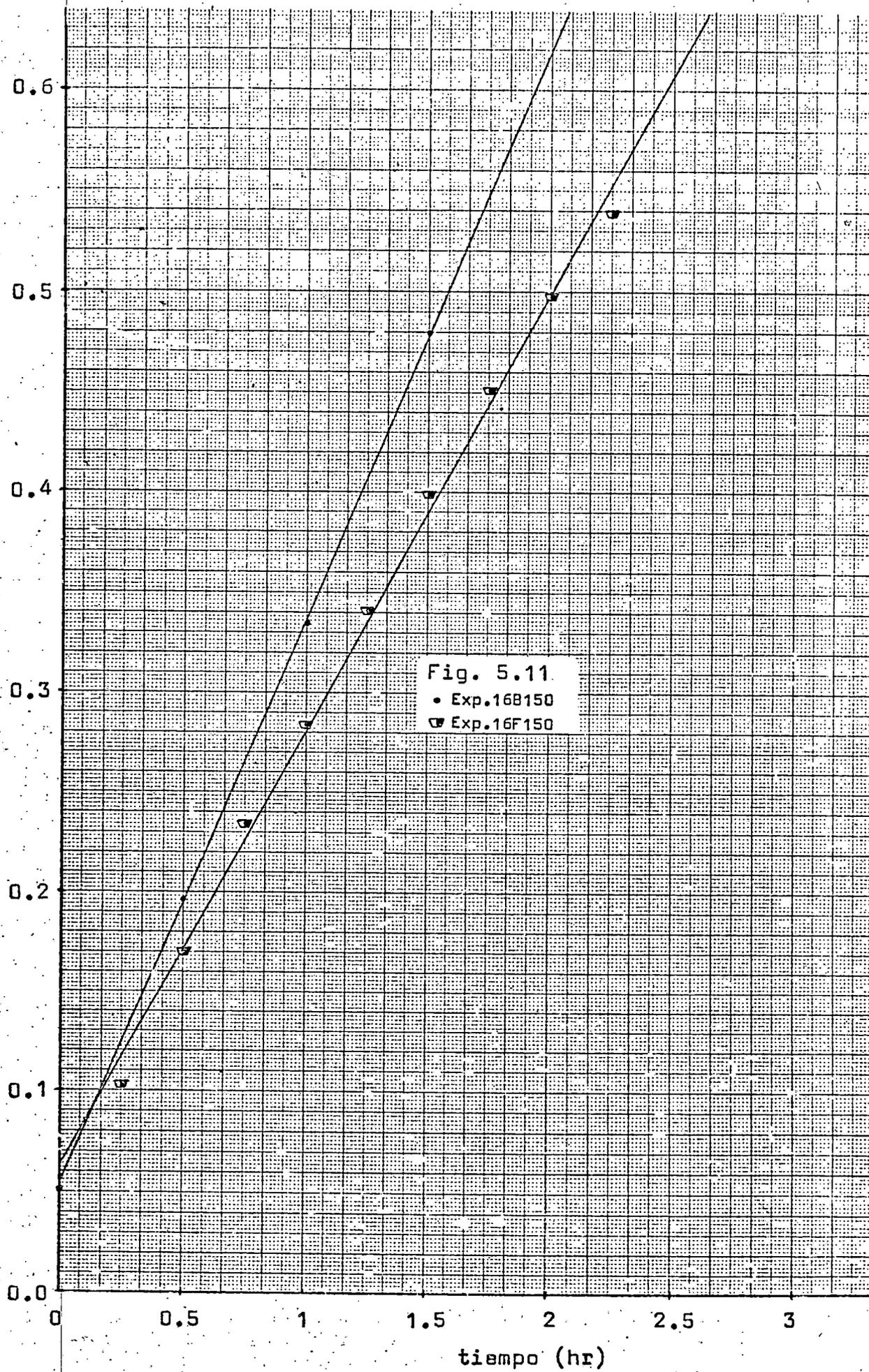
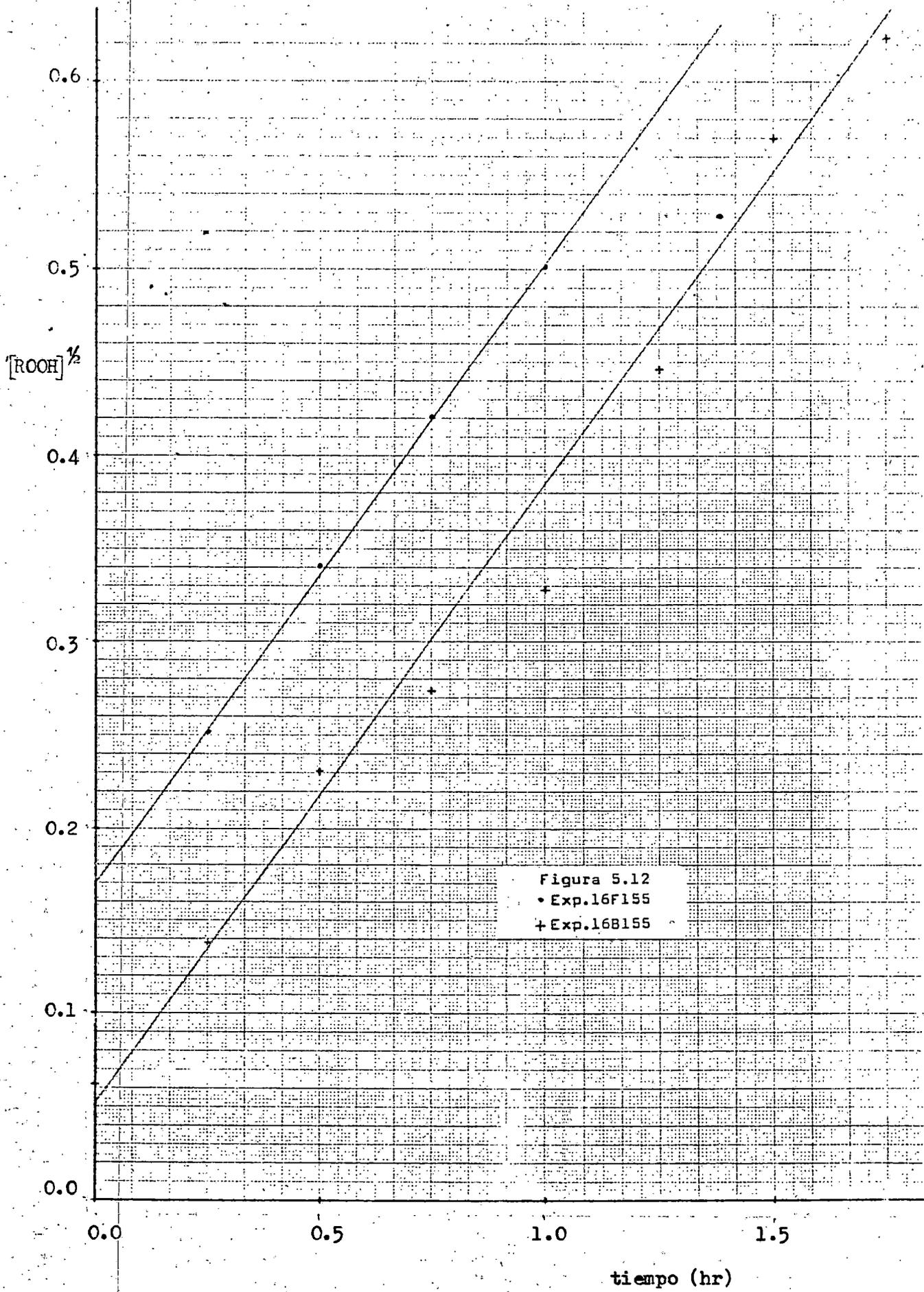


Fig. 5.11  
• Exp. 16B150  
▾ Exp. 16F150

tiempo (hr)



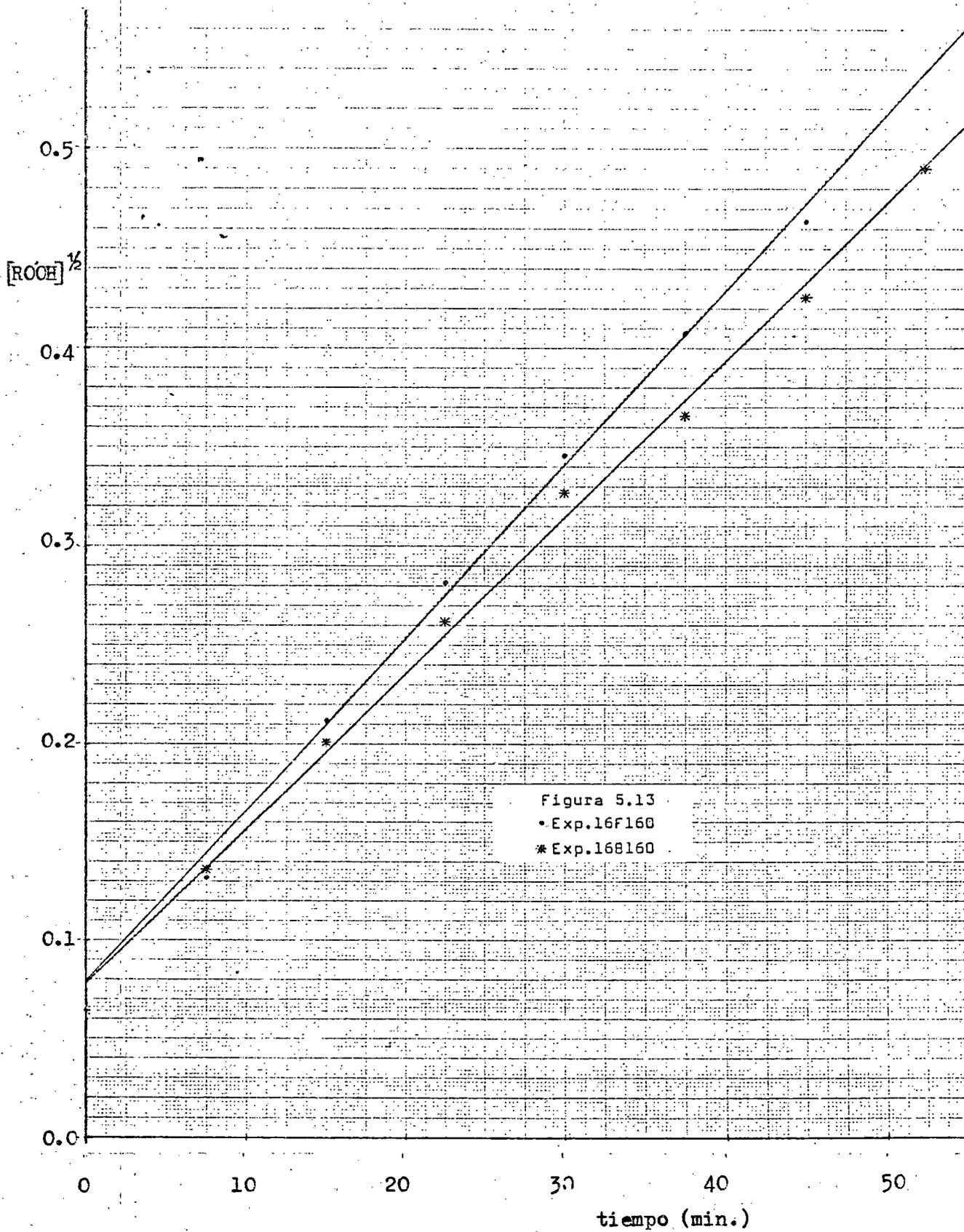


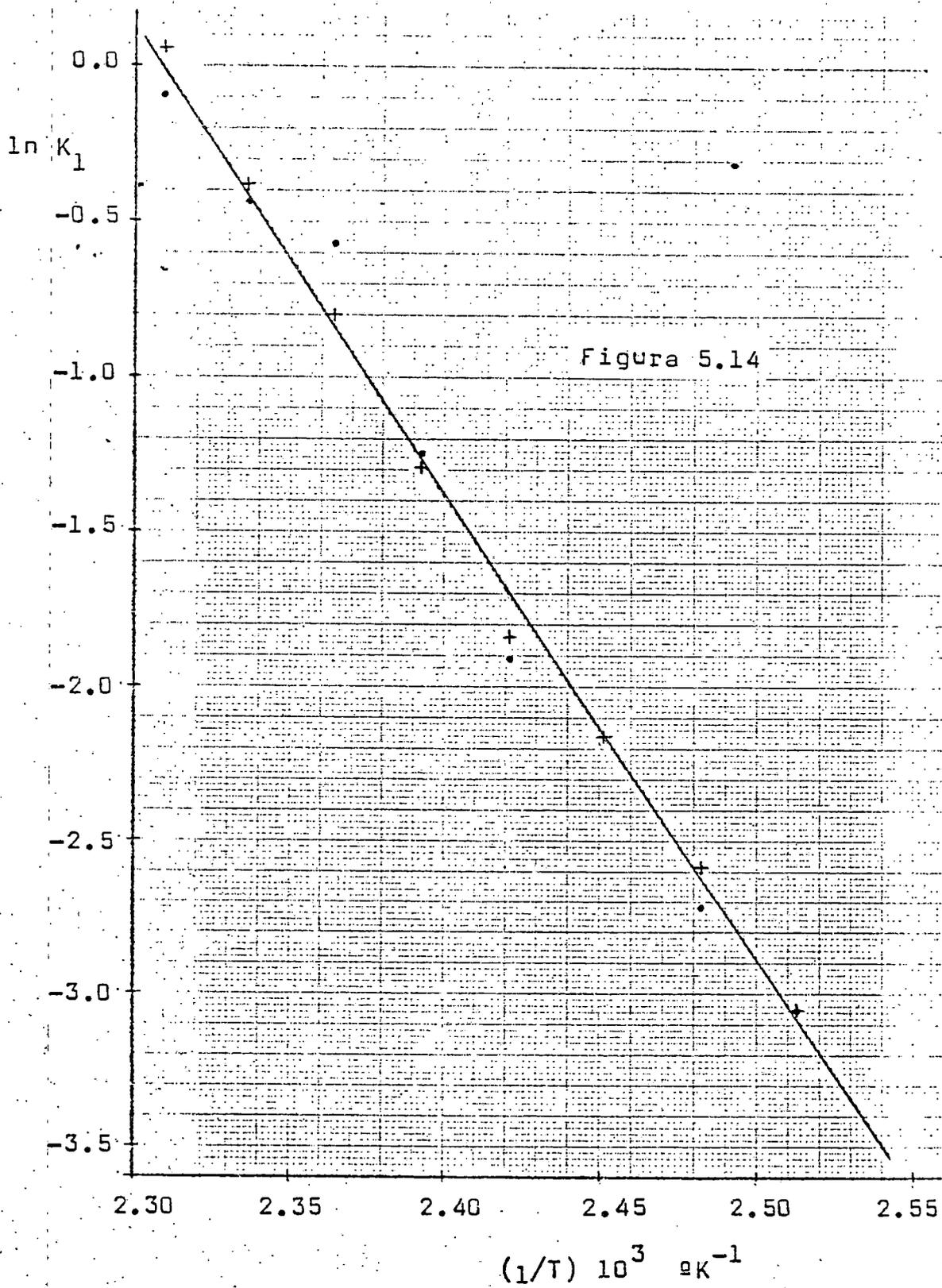
Figura 5.13  
• Exp. 16F160  
\* Exp. 168160

tiempo (min.)

TABLA 5.2

Valores de la constante aparente,  $K_1$  moles<sup>1/2</sup>/(lt.)<sup>1/2</sup>(hr.)

<u>Exp.</u>	<u><math>K_1</math></u>	<u>Coefficiente de correlación</u>
16B125	0,047	0,997
16F125	0,047	0,995
16B130	0,066	0,998
16F130	0,076	0,999
16F135	0,116	0,999
16B140	0,148	0,995
16F140	0,159	0,993
16B145	0,289	0,999
16F145	0,276	0,998
16B150	0,567	0,999
16F150	0,449	0,998
16B155	0,653	0,966
16F155,	0,687	0,998
16B160	0,915	0,995
16F160	1,060	0,997



$\ln K_1$  quedan bien alineados frente a la inversa de la temperatura absoluta en una recta de pendiente negativa cuya ecuación es:

$$K_1 = 2,94 \cdot 10^{15} \exp.(-30600/RT) \quad r^2=0,991 \quad [5.41]$$

b) Aparición de ácidos carboxílicos

Aplicando también en este caso la ecuación [5.20], se obtienen los siguientes resultados:

Exp.16F130	[Acidos] = 0,0077 + 0,316 [ROOH] <sup>3/2</sup>	r <sup>2</sup> =0,887
Exp.16F135	[Acidos] = 0,0044 + 0,327 [ROOH] <sup>3/2</sup>	r <sup>2</sup> =0,987
Exp.16B140	[Acidos] = -0,0429 + 1,230 [ROOH] <sup>3/2</sup>	r <sup>2</sup> =0,953
Exp.16F140	[Acidos] = -0,0149 + 0,634 [ROOH] <sup>3/2</sup>	r <sup>2</sup> =0,968
Exp.16B145	[Acidos] = 0,0008 + 0,595 [ROOH] <sup>3/2</sup>	r <sup>2</sup> =0,993
Exp.16F145	[Acidos] = -0,0078 + 0,513 [ROOH] <sup>3/2</sup>	r <sup>2</sup> =0,980
Exp.16B150	[Acidos] = 0,0083 + 0,624 [ROOH] <sup>3/2</sup>	r <sup>2</sup> =0,995
Exp.16F150	[Acidos] = 0,0044 + 0,436 [ROOH] <sup>3/2</sup>	r <sup>2</sup> =0,985
Exp.16B155	[Acidos] = 0,0117 + 0,461 [ROOH] <sup>3/2</sup>	r <sup>2</sup> =0,977
Exp.16F155	[Acidos] = 0,0007 + 0,387 [ROOH] <sup>3/2</sup>	r <sup>2</sup> =0,994
Exp.16B160	[Acidos] = 0,0077 + 0,555 [ROOH] <sup>3/2</sup>	r <sup>2</sup> =0,981

al igual que en la oxidación térmica del n-dodecano, se observa que la ecuación [5.20] se cumple acepta-

blemente, dada la gran dispersión de los datos experimentales, y que el coeficiente de la potencia  $3/2$  de la concentración de hidroperóxido oscila alrededor de un valor medio de 0,55; lo que indica que

$$\frac{K_2}{K_1} = 0,83 \frac{\text{litros}^{\frac{1}{2}}}{\text{moles}^{\frac{3}{2}}} \quad [5.43]$$

e independiente de la temperatura. Observese que el valor de de esta relación es prácticamente igual al obtenido en la oxidación térmica del n-dodecano.

#### 5.2.2 Segunda etapa de oxidación, después del máximo en la concentración de hidroperóxido

En cuanto a la velocidad de descomposición del hidroperóxido una vez pasado el máximo de concentración del mismo, solo se dispone de datos para temperaturas superiores a  $140^{\circ}\text{C}$ . En casi todos los experimentos útiles, en este aspecto, la descomposición del hidroperóxido en sus primeras etapas parece ser de orden cero, tal como se encontró en la oxidación del dodecano; sin embargo, el valor de la constante de velocidad parece estar influido por alguna variable no controlada ya que sus oscilaciones son muy amplias:

Exp. 16B145	$[ROOH] = 0,723 - 0,094 t$	$r^2 = 0,952$	
Exp. 16F145	$[ROOH] = 0,920 - 0,098 t$	$r^2 = 0,978$	
Exp. 16F150	$[ROOH] = 0,782 - 0,156 t$	$r^2 = 0,973$	
Exp. 16F155	$[ROOH] = 0,587 - 0,171 t$	$r^2 = 0,983$	[5.44]
Exp. 16B160	$[ROOH] = 0,417 - 0,181 t$	$r^2 = 0,948$	
Exp. 16F160	$[ROOH] = 0,386 - 0,121 t$	$r^2 = 0,991$	

Estos resultados parecen indicar que no existe un efecto claro de la temperatura sobre la constante cinética aparente de orden cero, (aunque parece observarse una tendencia a aumentar ligeramente con la temperatura), ya que la diferencia entre los dos valores obtenidos a 160°C es del mismo orden que la diferencia entre el valor correspondiente a la temperatura más baja y a la más alta. El valor medio obtenido de esta constante es:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = -0,137 \frac{\text{moles}}{(\text{lt.})(\text{hr.})} \quad [5.45]$$

Un resultado semejante se obtiene para la formación de ácidos carboxílicos, si bien en este caso la tendencia que parece observarse, (aunque no puede afirmarse dada la gran dispersión de los datos), es de que la constante de velocidad de orden cero disminuye al aumentar la tempera-

tura:

Exp. 16B145	[Acidos]	= -0,955 + 0,332 t	r <sup>2</sup> =0,998	
Exp. 16F145	[Acidos]	= -0,574 + 0,156 t	r <sup>2</sup> =0,992	
Exp. 16B150	[Acidos]	= -0,220 + 0,248 t	r <sup>2</sup> =0,962	
Exp. 16F150	[Acidos]	= -0,066 + 0,077 t	r <sup>2</sup> =0,986	[5.46]
Exp. 16F155	[Acidos]	= -0,053 + 0,087 t	r <sup>2</sup> =0,996	
Exp. 16B160	[Acidos]	= 0,003 + 0,071 t	r <sup>2</sup> =0,942	

el valor medio obtenido de esta constante es

$$\frac{d[\text{Acidos}]}{dt} = 0,162 \frac{\text{moles}}{(\text{lt.})(\text{hr.})} \quad [5.47]$$

### 5.3 Oxidación térmica de n-decano

#### 5.3.1 Primera etapa de oxidación, antes del máximo en la concentración de hidroperóxido

##### a) Aparición de hidroperóxido

En las figuras 5.15 y 5.16 se ha hecho la representación gráfica de la ecuación de velocidad [5.13], puede verse en estas figuras que los resultados experimentales se ajustan perfectamente a la relación lineal pre-

vista entre la raíz cuadrada de la concentración de hidróperóxido y el tiempo. Los valores de la constante de velocidad obtenidos por ajuste por mínimos cuadrados se indican en la tabla 5.3 junto al correspondiente coeficiente de correlación.

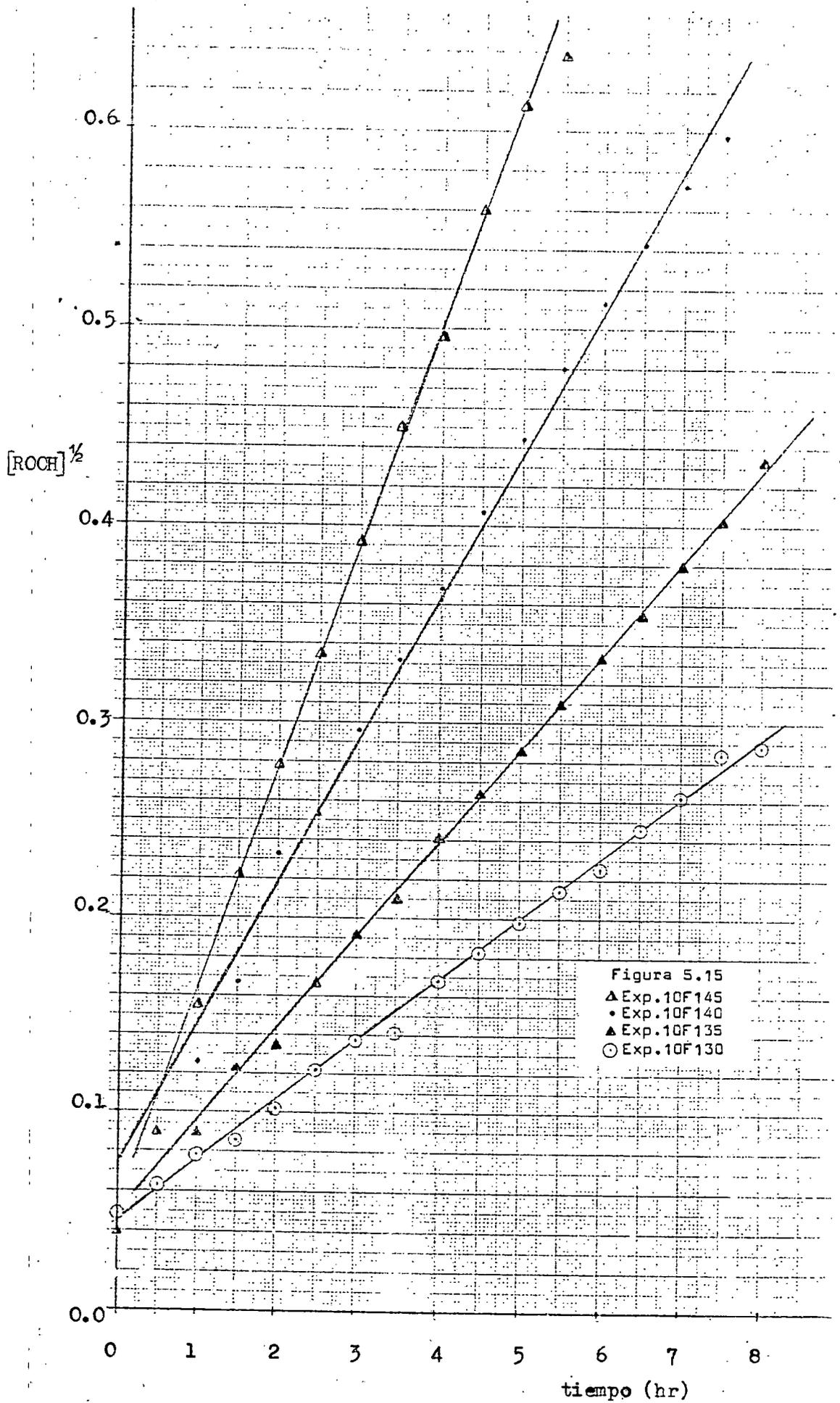
TABLA 5.3

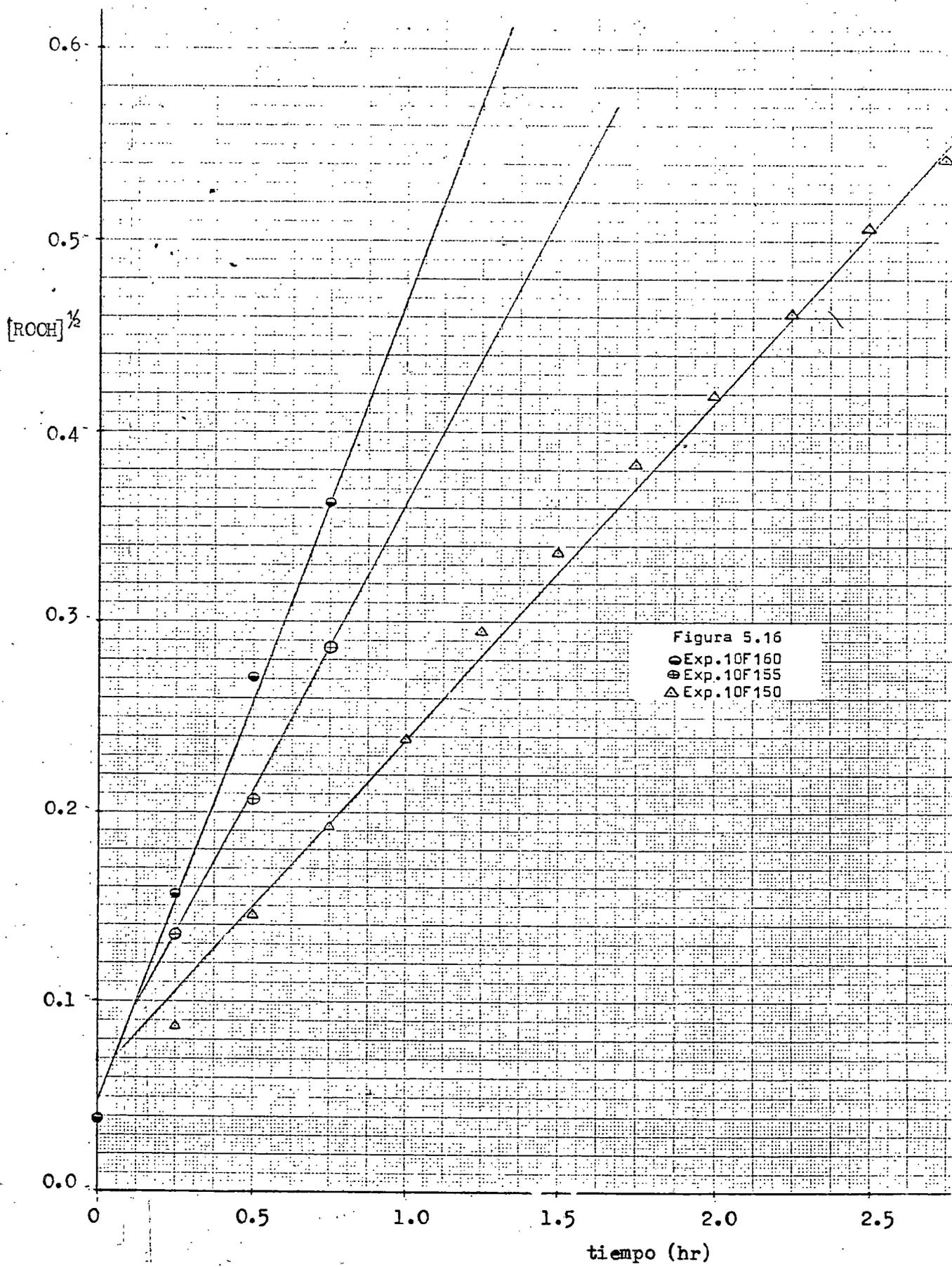
Valores de la constante aparente,  $K_1$  moles<sup>1/2</sup>/(lt.)<sup>1/2</sup> (hr)

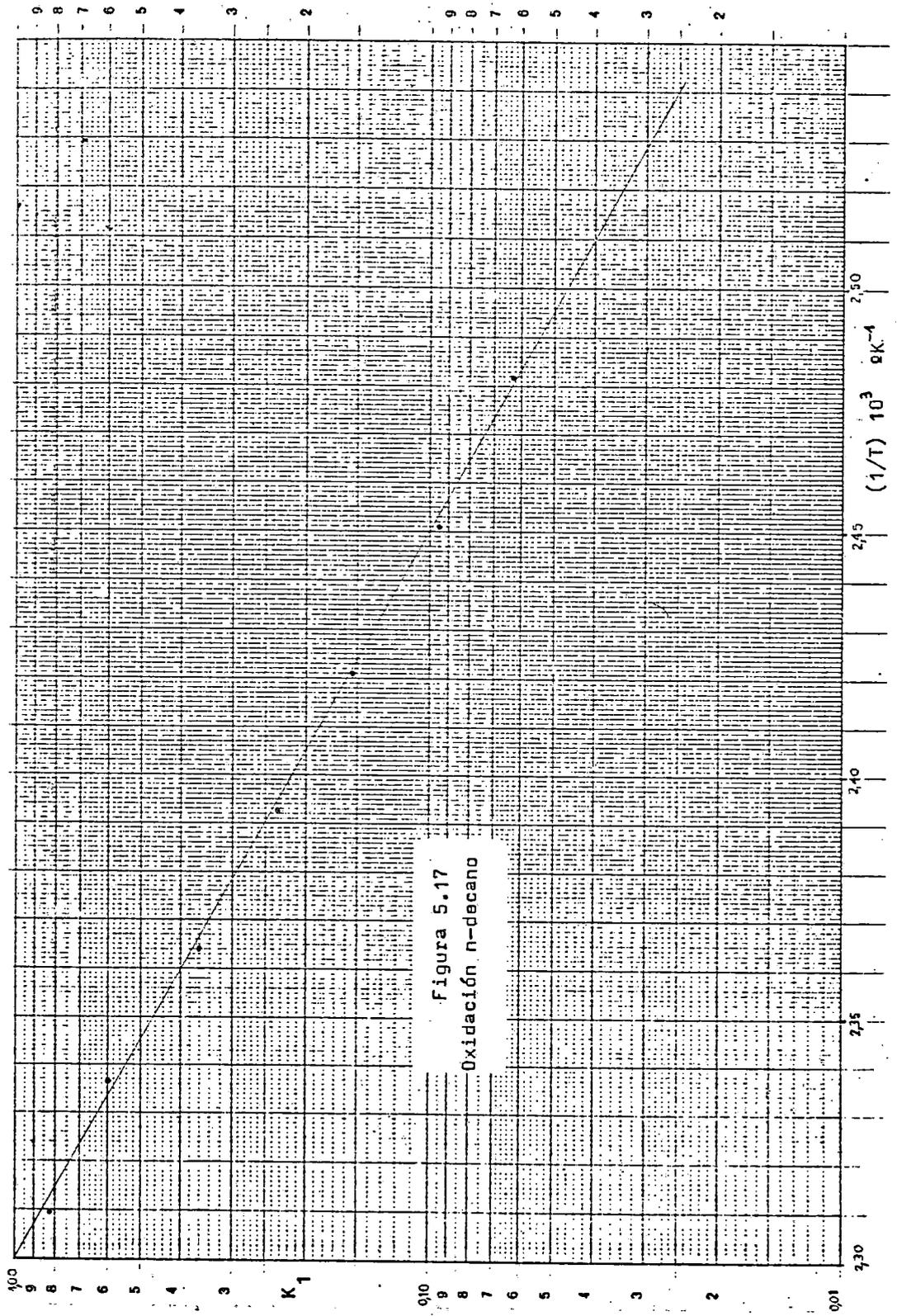
<u>Exp.</u>	<u>K<sub>1</sub></u>	<u>Coefficiente de correlación</u>
10F130	0,063	0,996
10F135	0,095	0,999
10F140	0,153	0,996
10F145	0,232	0,998
10F150	0,360	0,998
10F155	0,603	0,999
10F160	0,824	0,996

Estos valores se han representado en coordenadas semilogarítmicas frente a la inversa de la temperatura absoluta en la figura 5.17, de la que se deduce la siguiente ecuación:

$$K_1 = 1,68 \cdot 10^{15} \exp.(-33300/RT) \quad [5.48]$$







b) Aparición de ácidos carboxílicos

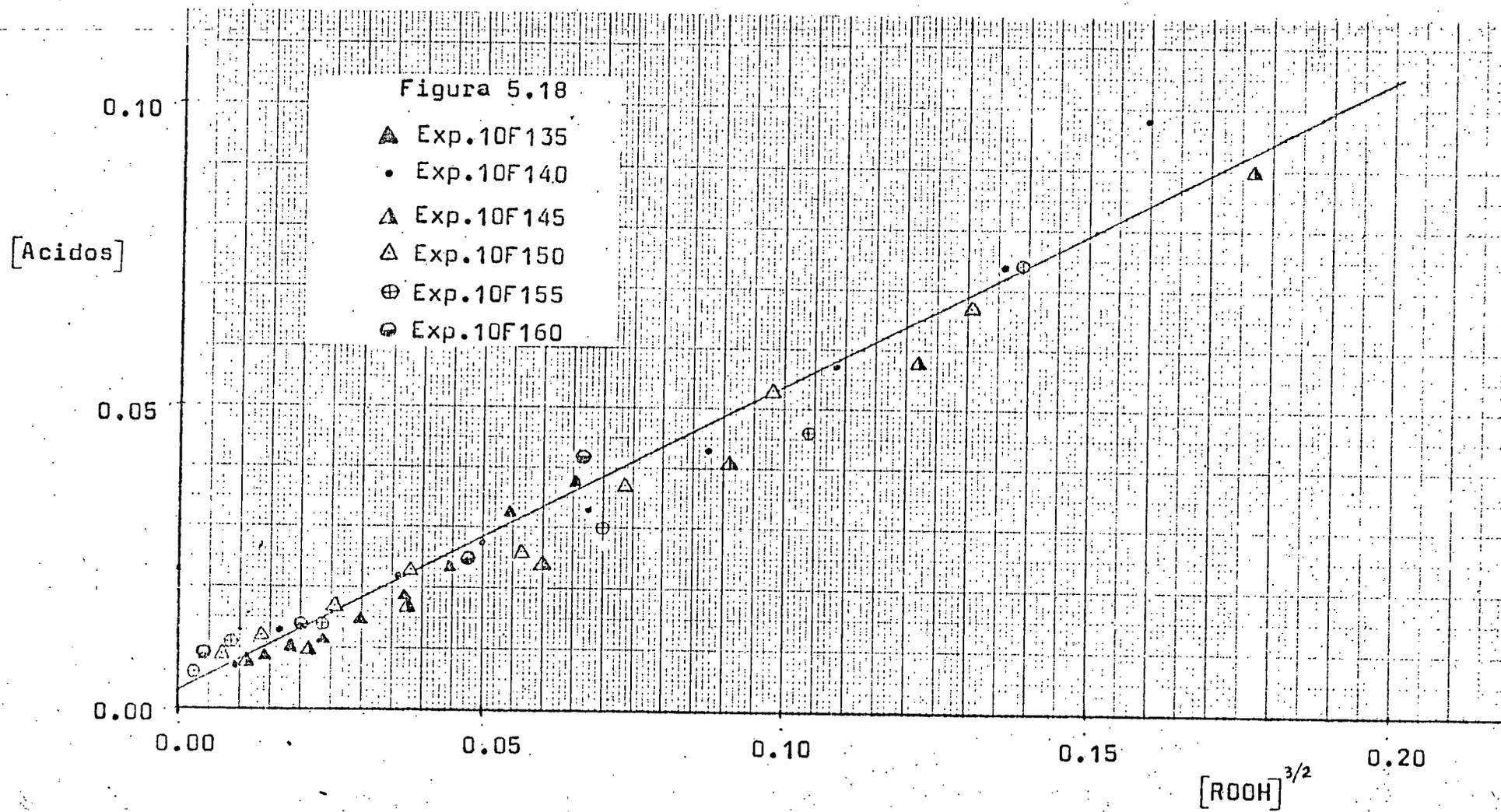
En este caso resulta también aplicable la ecuación [5.20] tal como se ve en la figura 5.18, en la que se observa que la concentración de ácidos carboxílicos antes del máximo es aproximadamente una función lineal de la potencia  $3/2$  de la concentración de hidropéroxido, cuya pendiente es independiente de la temperatura en el intervalo investigado (de 130 a 160°C). Por ajuste de los resultados se obtiene:

$$[\text{Acidos}] = 0,0007 + 0,547 [\text{ROOH}]^{3/2} \quad r^2=0,955 \quad [5.49]$$

que comparado con [5.20] se deduce:

$$\frac{K_2}{K_1} = 0,82 \frac{\text{litros}^{1/2}}{\text{molg}^{1/2}} \quad [5.50]$$

y teniendo en cuenta [5.22] y [5.43] parece que esta relación de constantes es también independiente de la magnitud molecular de la parafina lineal utilizada.



5.3.2 Segunda etapa de oxidación, después del máximo en la concentración de hidroperóxido

Con respecto a la velocidad de descomposición del hidroperóxido, una vez pasado el máximo de concentración de este, solo se dispone de datos en el experimento de 145°C, en el que parece ser de orden cero y ajustarse a la ecuación:

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = -0,06 \frac{\text{molesg.}}{(\text{lt.})(\text{hr.})} \quad [5.51]$$

La velocidad de formación de ácidos parece también ser de orden cero y disminuir ligeramente con la temperatura:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Exp. 10F145} \quad [\text{Acidos}] = -1,419 + 0,294 t \quad r^2=0,995 \\ \text{Exp. 10F160} \quad [\text{Acidos}] = -0,196 + 0,190 t \quad r^2=0,981 \end{array} \right\} [5.52]$$

5.4 Influencia de la velocidad de transferencia de oxígeno

Las figuras 4.42 y 4.43 ponen claramente de manifiesto que en el primer periodo de oxidación la cinética de la misma es prácticamente independiente del grado de

agitación de la fase líquida, lo que parece indicar que la velocidad de transferencia de oxígeno no influye sobre la velocidad global de reacción.

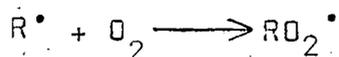
Por el contrario, en las proximidades del máximo de concentración de hidroperóxido y sobre todo una vez pasado este, parece influir de una forma muy importante, aunque la dificultad de controlar cuantitativamente el área interfacial gas-líquido y el grado de turbulencia de la fase líquida, hace los resultados prácticamente imprevisibles.

La sustitución del oxígeno por nitrógeno en el experimento 12F160C hace caer rápidamente la concentración de hidroperóxido y detiene la formación de ácidos carboxílicos como era de esperar.

#### 5.5 Resumen de la Interpretación de los resultados de oxidación térmica de parafinas lineales

A partir de la bibliografía y de los resultados experimentales de que se da cuenta en esta memoria parece evidente la existencia de dos regímenes distintos en la oxidación con oxígeno molecular de un hidrocarburo. Estos dos regímenes tienen lugar sucesivamente:

En el primero que podría llamarse régimen cinético, la concentración de radicales libres presentes en el seno de la fase líquida es todavía baja, y la etapa rápida:



determina que la mayor parte de los radicales presentes en cada instante sean radicales alquilperoxi,  $RO_2^{\bullet}$ , ya que toda la fase líquida puede considerarse saturada de oxígeno molecular. Los radicales alquilperoxi son claramente capaces de formar hidroperóxido pero no de descomponerlo, por lo que en este periodo la velocidad de formación de hidroperóxido aumenta continuamente al ir aumentando la concentración de radicales presentes (periodo autocatalítico).

Sin embargo, puede llegar un momento en que la concentración de radicales sea lo suficientemente grande para eliminar todo el oxígeno presente en la fase líquida de manera que la velocidad de la etapa indicada anteriormente sea controlada por la velocidad de transferencia de oxígeno desde la fase gaseosa; en este momento, regimen de reacción superficial, la etapa anterior



se realizará en la interfase gas-líquido, estando la fase líquida exenta de oxígeno molecular disuelto y los radicales presentes constituidos fundamentalmente por radicales alquilo,  $R^{\bullet}$ , y alquilperoxi,  $RO_2^{\bullet}$ . La proporción re-

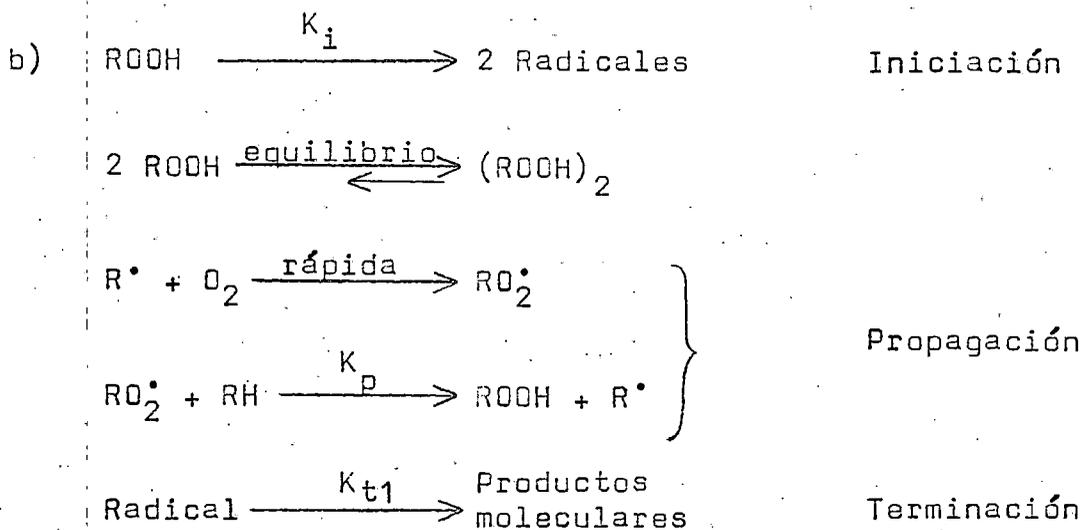
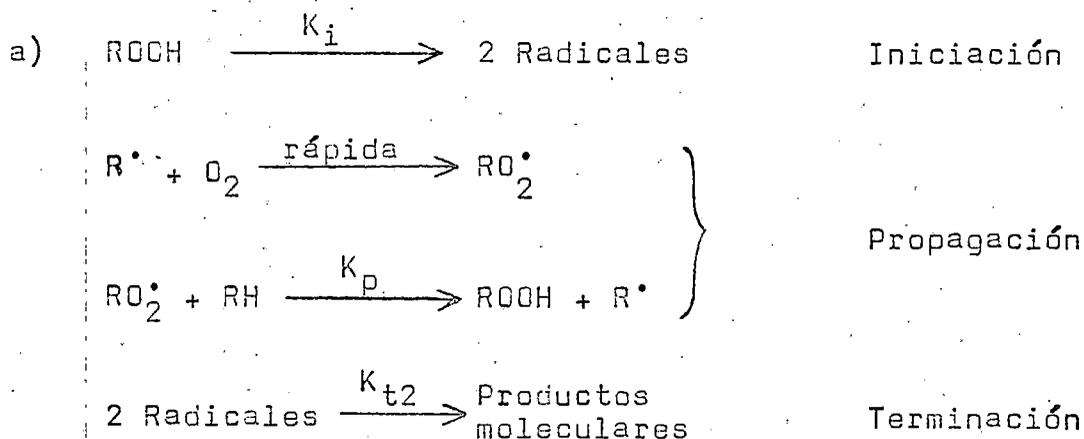
lativa de cada uno de estos dos tipos de radicales dependerá del área interfacial gas-líquido y de la presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa. Los radicales R<sup>•</sup> son fundamentalmente destructores de hidroperóxido y determinarán la aparición de un máximo en la concentración de éste. Las curvas de distribución de productos en este régimen dependerán esencialmente de una variable tan difícil de controlar como es el área interfacial gas-líquido y esto determinará la falta de reproducibilidad de los resultados experimentales en esta zona.

Por otra parte, en el régimen de reacción superficial la influencia de la temperatura sobre la velocidad de absorción de oxígeno será difícil de prever, ya que está controlada por un proceso físico de transferencia y al aumentar la presión de vapor del hidrocarburo con la temperatura disminuye la presión parcial de oxígeno en la interfase y la solubilidad del oxígeno en la fase líquida. Estas circunstancias podrían incluso determinar la aparición de coeficientes negativos de temperatura.

La aparición de hidroperóxido en la primera etapa de la oxidación térmica, en que la velocidad de formación del mismo se incrementa continuamente con el tiempo, responde a una ecuación de la forma:

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K_1 \sqrt{[\text{ROOH}]}$$

compatible con cualquiera de los dos mecanismos siguientes:



que fundamentalmente se diferencian en el orden de la etapa de terminación.

La constante de velocidad,  $K_1$ , ha resultado ser:

$$\text{n-decano} \longrightarrow K_1 = 1,68 \cdot 10^{15} \exp.(-30300/RT)$$

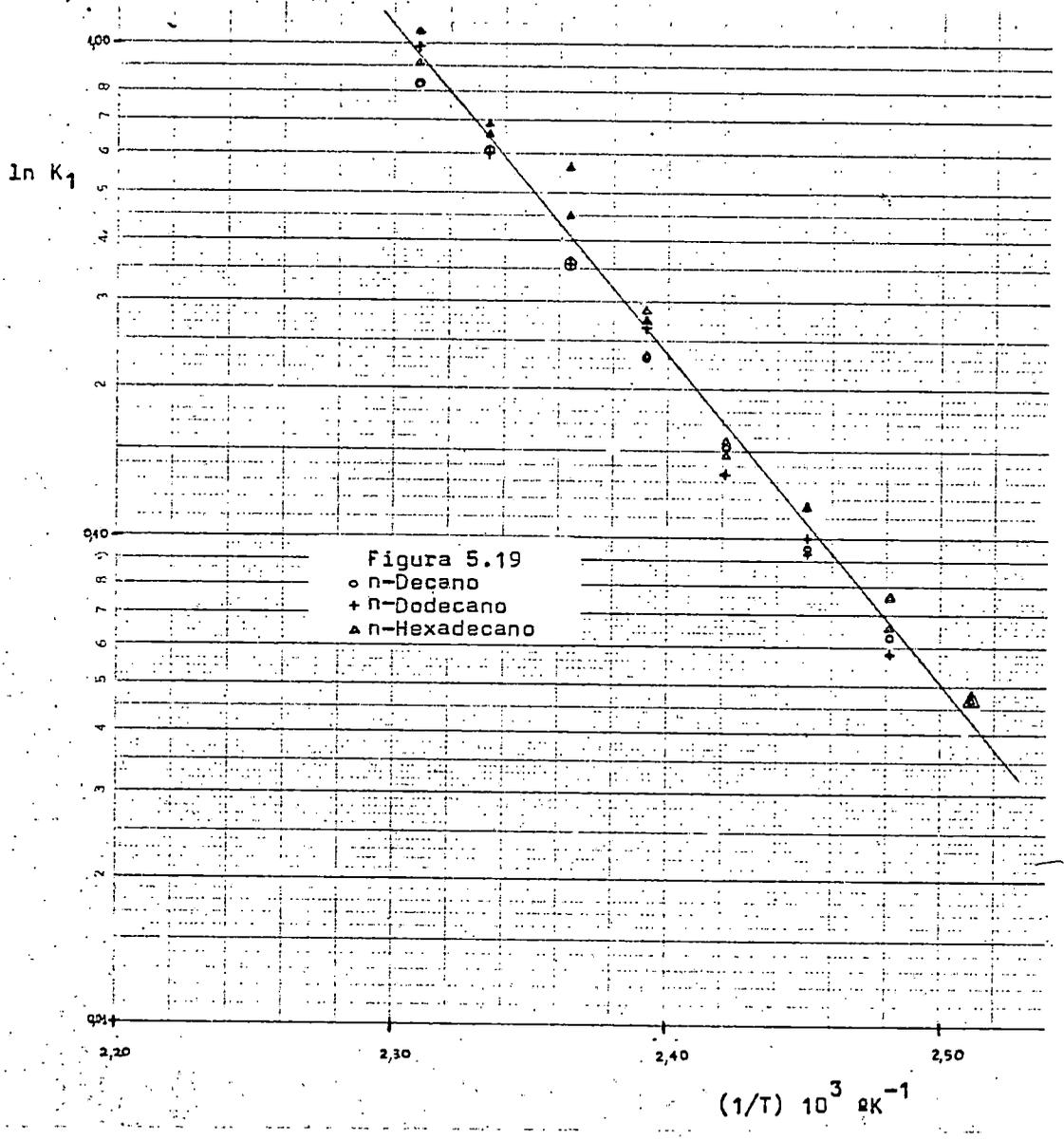
$$\text{n-dodecano} \longrightarrow K_1 = 1,97 \cdot 10^{16} \exp.(-32300/RT)$$

$$\text{n-hexadecano} \longrightarrow K_1 = 2,94 \cdot 10^{15} \exp.(-30600/RT)$$

valores en los que no se aprecia una variación uniforme con la magnitud molecular, sino que más bien parecen indicar que la constante de velocidad es independiente de esta.

En efecto, en la figura 5.19, se han representado conjuntamente los 30 valores experimentales de la constante de velocidad  $K_1$ , determinados en esta investigación para las tres parafinas ensayadas, en coordenadas semilogarítmicas frente a la inversa de la temperatura absoluta. Como se ve en esta figura todos los resultados experimentales parecen ajustarse a una sola línea recta independientemente de la magnitud molecular de la parafina ensayada. Por regresión lineal se obtiene:

$$K_1 = 3,25 \cdot 10^{15} \exp.(-30800/RT) \quad [5.53]$$



La aparición de ácidos carboxílicos en el periodo autocatalítico parece responder a una ecuación cinética del tipo:

$$\frac{d[\text{Acidos}]}{dt} = K_2 [\text{ROOH}]$$

y la relación de constantes,  $K_2/K_1$ , ha resultado ser:

$$\text{n-decano} \longrightarrow K_2/K_1 = 0,82 \quad (\text{litros/mol})^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{n-dodecano} \longrightarrow K_2/K_1 = 0,84 \quad "$$

$$\text{n-hexadecano} \longrightarrow K_2/K_1 = 0,83 \quad "$$

practicamente independiente de la temperatura en el intervalo investigado.

Este resultado indica que la relación mencionada es también independiente de la magnitud molecular de la parafina, siendo su valor medio

$$K_2/K_1 = 0,83 \quad (\text{litros/mol})^{\frac{1}{2}} \quad [5.54]$$

En la segunda etapa de la oxidación térmica, una vez pasado el máximo de concentración de hidroperóxido, tanto la velocidad de descomposición de hidroperóxido

como la velocidad de formación de ácidos carboxílicos parecen ser de orden cero; por otra parte, la influencia de la temperatura sobre ambas, no está muy clara como se observa en la siguiente tabla en la que se resumen los resultados obtenidos:

hidrocarburo	temperatura	molesc/((litro)(hr.)	
		d[RCOOH]/dt	d[Acidos]/dt
n-decano	145	-0,06	0,294
n-decano	160	—	0,190
n-dodecano	150	-0,068	0,308
n-dodecano	160	-0,291	0,306
n-hexadecano	145	-0,094	0,332
n-hexadecano	145	-0,098	0,156
n-hexadecano	150	—	0,248
n-hexadecano	150	-0,156	0,077
n-hexadecano	155	-0,171	0,087
n-hexadecano	160	-0,181	0,071
n-hexadecano	160	-0,121	—

por un lado, parece evidente que la influencia de la temperatura no es muy importante; por otro, parece existir una variable incontrolada que afecta de manera mucho más importante a los resultados experimentales y que tal como se indicó anteriormente, debe ser el área interfacial específica.

El hecho de que ambas velocidades sean de orden cero queda explicado por ser la velocidad de transferencia de oxígeno la etapa que controla la velocidad global del proceso en esta zona.

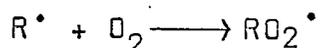
## 6. CONCLUSIONES

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

- 1) En la oxidación de hidrocarburos en fase líquida con oxígeno molecular, una vez pasado el periodo de inducción, pueden distinguirse dos periodos sucesivos claramente diferenciados:

- a) Periodo autocatalítico

A bajas concentraciones de radicales, la fase líquida puede considerarse saturada de oxígeno, y la etapa rápida



determina que la mayor parte de los radicales presentes sean alquilperoxi,  $RO_2^{\bullet}$ , siendo despreciable la velocidad de descomposición de hidroperóxido frente a su velocidad de formación

- b) Periodo controlado por la velocidad de transferencia de oxígeno desde la fase gaseosa

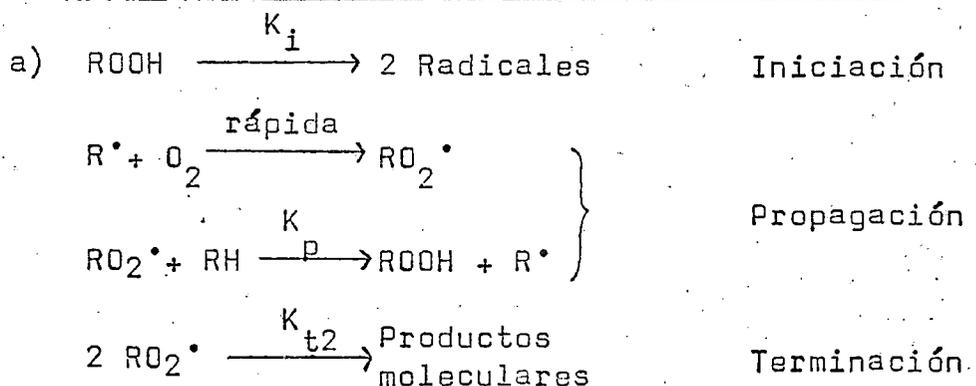
Cuando las concentraciones de radicales alcanzan

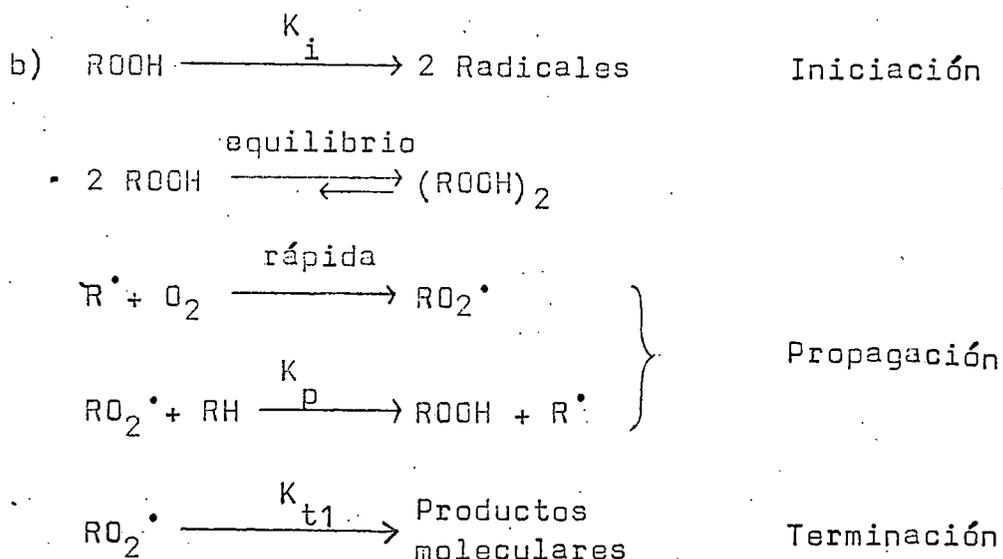
valores relativamente altos, el seno de la fase líquida puede quedar prácticamente exento de oxígeno molecular, la etapa indicada en el periodo a) tendrá lugar exclusivamente en la interfase gas-líquido, y los radicales presentes estarán formados esencialmente por una mezcla de radicales alquilo,  $R^\bullet$ , y radicales alquilperóxido,  $RO_2^\bullet$ . Los radicales alquilo provocan una descomposición en cadena del hidroperóxido, cuya concentración pasará por un máximo disminuyendo a continuación de una manera brusca.

- 2) En el periodo autocatalítico, la aparición de hidroperóxido responde a una ecuación cinética de la forma

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = K_1 \sqrt{[ROOH]}$$

compatible con cualquiera de los dos mecanismos siguientes





que se diferencian fundamentalmente en la existencia de un equilibrio monómero-dímero del hidropéroxido, muy desplazado hacia el dímero, y en el orden de la etapa de terminación.

- 3) La constante cinética compleja  $K_1$ , de la ecuación de velocidad de aparición de hidropéroxido en el periodo autocatalítico, viene dada por

$$K_1 = 3,25 \cdot 10^{15} \exp.(-30800/RT) \frac{\text{moles}^{\frac{1}{2}}}{(\text{lt.})^{\frac{1}{2}} (\text{hr.})}$$

siendo independiente de la magnitud molecular para las tres parafinas lineales ensayadas y válida en el intervalo de 120 a 160 °C.

- 4) En el período autocatalítico, la aparición de ácidos carboxílicos responde a una ecuación cinética de la forma:

$$\frac{d[\text{Acidos}]}{dt} = K_2 [\text{ROOH}]$$

para las tres parafinas ensayadas

- 5) La relación entre las dos constantes cinéticas anteriormente citadas, es

$$\frac{K_2}{K_1} = 0,83 \text{ (litros/molg)}^{\frac{1}{2}}$$

independiente de la magnitud molecular y de la temperatura en los intervalos investigados.

- 6) En el periodo controlado por la velocidad de transferencia de oxígeno desde la fase gaseosa, como sería de esperar, las velocidades de descomposición de hidroperóxido y de formación de ácidos carboxílicos parecen ser de orden cero; siendo poco importante su variación con la temperatura.

7) En la oxidación catalítica del n-dodecano con oxígeno molecular se han ensayado como catalizadores naftenatos de cobalto, manganeso y plomo. En todos los casos el catalizador elimina el periodo de inducción y determina que la velocidad de aparición de hidroperóxido en el primer periodo antes comentado sea de orden cero, lo que indica que es el catalizador el responsable de la etapa de iniciación.

De los tres catalizadores ensayados es el naftenato de manganeso el que determina una mayor velocidad de formación de ácidos carboxílicos.

8) La constante cinética compleja de orden cero para la formación de hidroperóxido, antes del máximo, parece ser independiente de la concentración de catalizador en el intervalo investigado de 0,05% a 0,5% en volumen de naftenato de manganeso, este hecho parece indicar que el catalizador interviene tanto en la etapa de iniciación como en la etapa de terminación. Su valor en función de la temperatura viene dado por

$$K_1' = 4,74 \cdot 10^{17} \exp.(-34450/RT)$$

- 9) La velocidad de formación de ácidos carboxílicos, en el periodo anterior al máximo de concentración de hidroperóxido, responde a la misma ecuación cinética que en la oxidación térmica

$$\frac{d[\text{Acidos}]}{dt} = K_2' [\text{RCOH}]$$

lo que parece indicar que el catalizador no influye en las etapas de propagación. La relación de constantes

$$\frac{K_2'}{K_1} = 7,4 \text{ litros/molg}$$

resulta independiente de la concentración de catalizador y de la temperatura, lo que confirma las conclusiones anteriores.

- 10) Una vez pasado el máximo de concentración de hidroperóxido, tanto la velocidad de descomposición de hidroperóxido como la velocidad de formación de ácidos carboxílicos resultan ser de orden cero, independiente de la concentración de catalizador, y del mismo orden que las encontradas en la oxidación térmica, lo que de nuevo viene a confirmar las conclusiones anteriores.

## 7. NOMENCLATURA

Nomenclatura de los experimentos de oxidación térmica

Ejemplo: Exp.12F160B

- los dos primeros signos indican el nº de átomos de carbono de la n-parafina que se estudia.
- el tercer signo indica la marca comercial, F "Fluka" ó B "BDH".
- los tres signos siguientes indican la temperatura de realización del experimento(°C).
- el último signo, que puede faltar, distingue los experimentos realizados en las mismas condiciones.

Nomenclatura de los experimentos de oxidación catalítica

Ejemplo: Exp.140Mn005%

- los tres primeros signos indican la temperatura de trabajo en °C.
- los dos signos siguientes indican el símbolo del catalizador, así: Co cobalto, Pb plomo, Mn manganeso.
- tanto por ciento en volumen de catalizador

T	temperatura °C ó °K
t	tiempo
Exp.	experimento
exp.	exponencial de base e
R	cte general de los gases ideales
	$R = 0,08206 \text{ atm lt}/(°K \text{ mol-g}) = 1,987 \text{ cal}/(°K \text{ mol})$

[ ]	concentración de la sustancia en moles/litro.
$R^\bullet$	radical alquilo; radical con un electrón libre sobre un átomo de carbono.
$RO^\bullet$	radical alcoxi
$RO_2^\bullet$	radical alquil-peroxi ó radical alquil-hidroperoxi
$ROOH$	hidroperóxido del radical $R^\bullet$ , monómero
$(ROOH)_2$	hidroperóxido dímero
$HOO^\bullet$	radical hidroperoxi
$HO^\bullet$	radical hidroxilo
$R'$	alqueno correspondiente al radical $R^\bullet$
$RH$	molécula del n-alcano
$RO$	cetona procedente del radical $R^\bullet$
$ROH$	alcohol correspondiente al radical $R^\bullet$
$K$	constante de equilibrio monómero-dímero del hidroperóxido.
$K_i$	constante de velocidad para la etapa de iniciación
$K_p$	cte de velocidad para la etapa de propagación de la cadena.
$K_{t1}$	cte de velocidad para la etapa de terminación de primer orden.
$K_{t2}$	cte de velocidad para la etapa de terminación de segundo orden.
$K_1$	cte de velocidad cinética compleja de desaparición de hidroperóxido
$K_2$	cte de velocidad de formación de ácidos
$K_1'$	cte de velocidad cinética compleja de la forma-

ción de hidroperóxido, en regimen cinético, en la oxidación catalítica.

$K_2'$  constante de velocidad cinética de formación de ácidos.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- Allara D.L.; Edelson D.; Irwin K.C.: Int.J.Chem.Kinet., 4(3), 345-62, (1972).
- Antonik, Stanislas; Lucquin, Michel: Bull.Soc.Chim.Fr., 10 4043-50, (1968).
- Atherton I.G.; Brown A.J.; Luckett G.A.; Pollard R.T.: Symp.(Int.) Combust.(Proc.), 14, 513-23, (1972) (pub.1973).
- Baldwin, R.R.; Walker R.W.: Symp.(Int.) Combust.(Proc.) 1972, 14, 241-57, (1973).
- Bateman, L.: Quart.Reviews 8, 147, (1954).
- Borsig, E.; Lazar M. y Capla M.: Collect.Chem.Commun., 32(12), 4298-96, (1967).
- Boss, Bruce D.; Hazlett, Robert N.: Can.J.Chem., 47(22), 4175-82, (1969).
- Boss, Bruce D.; Hazlett Robert N.: Ind.Eng.Chem.Prod.Res. Dev., 14(2), 135-8, (1975).
- Boss B.D.; Hazlett R.N.; Shepard R.L.: Analytical Chemistry, 45(14), 2388-92, (1973).
- Brown, D.M.; Fish, Anthony: Proc.Roy.Soc.Ser.A., 308(1495), 547-68, (1969).
- Camacho Rubio, F. y Quintana Arteaga, J.: "Oxidación de etilbenceno en fase líquida", Tesis Doctoral, La Laguna (1974).
- Camacho Rubio, F. y Moreno Jimenez, V.: "Estudio cinético de la descomposición del hidroperóxido de cumeno", Tesis Doctoral La Laguna (1976).
- Chandalia, S.B.; Chemical Processing & Engineering, 4(4), 19, (1970).

- Chastrette, M.; Taganol G.; Cohen-Makabeth M.: Chromatographia, 6(10), 437-9, (1973).
- Combroux Jean y col.: Bull.Soc.Chim., (7), 2728-32, (1972).
- Davies, John B.: Birmingham Univ.Chem.Eng., 20(2), 34-41, (1969)
- Deno, N.C.; Pohl, Douglas G.: J.Am.Chem.Soc., 96(21), 6681-2, (1974).
- Dechaux, J.; Laugrand, F.; Hermant G. y Lucquin M.: Bull.Soc. Chim.Fr., (10), 4031-8, (1968).
- Dicorcia, Antonio; Samperi, Roberto: Anal.Chem., 46(1), 140-3, (1974).
- Drimus, I.; Florescu, Claude: Bull.Inst.Polit. "Gheorghe Gheorghim Dej.", 36(3), 19-26, (1974).
- Drimus, Iosif y Ionescu Ioan T.: Rev.Roum.Chim., 18(11), 1949-58, (1973).
- Drimus, I. y Ionescu, I.: Rev.Roum.Chim., 18(10), 1769-76, (1973)
- Drimus, I. y Lupu, Angela: Rev.Roum.Chim., 17(8), 1049-16, (1972)
- Drimus, I. y Ionescu, I.: Rev.Roum.Chim., 18(2), 269-74, (1973).
- Dimitrov, D.I.; Voynova, S.Kh.; Cherneva, A.G.: Dokl.Bolg.Akad. Nauk., 26(9), 1193-6, (1973).
- Dimitrov, D.I.; Voynova, S.Kh.; Cherneva, A.G.; Percheva: Dokl.Bolg.Akad.Nauk., 26(9), 1197-200, (1973).
- Elseoud, Omar A.; Mahmoud, Bhram M.: J.Chem. (U.A.R.), 12(2), 259-71, (1969).
- 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)
- Fish, A.: Proc. Ry. Soc., A298, 204 (1967).
- Gardner, Michael Patrick, Ph.D.: Diss. Abstr. Int., 36(4), 1728-9, (1975).
- Germain, J.E.: Intra-Science Chem. Rept., 6(3), 101-34, (1972).
- Glass, Robert L.; Christopherson, Susan W.: Chem. Phys. Lipch. 3(4), 405-81, (1969).
- Haber, J.: Izv. Otd. Khim. Nauki, Bulg. Akad. Nauk, 6(1), 35-47, (1973)
- = Hahn, A.V.: "The Petrochemical Industry, Market and Economics" Mc Graw-Hill Book Co.; New York (1970).
- Hawk, J.P.; Mc Daniel E.L.; Parish T.D. y Simmons K.E.: Anal. Chem., 44(7), 1315-17, (1972).
- Hendry, Dale G.; Schuetzle, Dennis: Amer. Chim. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr., 14(2), A31-A41, (1969).
- Hobbs, Charles C. y col.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11(1), 59-68, (1972).
- Honotier J. y col.: J. Chem. Soc. Perkin trans. 2, (15), 2247-52, (1972).
- Howard, J.A., Ingold, K.U., J. Am. Chem. Soc., 90, 1056, (1968).
- Hucknall, D.J.; Booth D. y Sampson R.S.: Int. J. Chem. Kinet., 7 (Symp. 1), 301-16, 1974 (Pub. 1975).
- Illingworth, George E.; Lester, G. Willian: Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., 12(3), 161-5, (1967).

- = Johnson y Sidiqui: "The determination of organic peroxides".  
Monograph in Organic Functional Group Analysis; Vol.4  
Pergamon Press, 1<sup>a</sup> Ed., (1970).
- Kaneto Katsumi, Hoshino Toshio, Wada Shozo: Bull.Jap.  
Petrol.Inst., 16(1), 24-30, (1974).
- Kaneto Kadsumi, Hoshino Toshio y Wada Shozo: Bull.Jap.  
Petrol.Inst., 16(1), 17-23, (1974).
- Karbassian Ali; Cachet Claude; Ben Aim Roger I.: Bull Soc.  
Chim.Fr., 12(Pt1); 3249-54, (1973).
- Lloyd Alan C.; Darnall Karen R.; Winer Arthur M. y  
Pitts James: Journal of Phys.Chem., 80(8), 789-94, (1976).
- Laguerie C.; Angelino M.,: Chem.Eng.J.(Lausanne), 5(3),  
209-25, (1973).
- Laguerie C. y Col.: Chem.Eng.J.(Lausanne), 5(1), 241-53,  
(1973).
- Laguerie C. y Col.: Chem.Engineering Journal, 5(1), 33-42,  
(1973).
- Landau Ralph; Brown David; Russel Joseph L.: Amer.Chem.  
Soc.Div.Petrol.Chem.Prepr., 15(2), 63-67, (1970).
- Langrand, Françoise; Montartier Jacques y Lucquin Michel:  
C.R.Acad.Sc.Paris, 270(24), 1913-16, (1970).
- Mair, R.D. and Graupner A.J.,: Anal.Chem., 36, 194 (1964).
- = Martin, A.J.: " Organic Analysis ", Vol.3. Determination of  
Organic Acids, 1-97. Interscience Publishers, New York  
London (1960).
- = Martin, A.J.: " Organic Analysis ", Vol.4, 2-65. Interscience  
Publishers, New York-London (1960).

- Massardier Jean : Rev.Chim.Mod.,13(85),165-177,(1969).
  - Mill,Théodore; Mayo, Frank; Richardson, Harold : J.Amer. Chem. Soc.,94(19),6802-11,(1972).
  - Marik,K.; Sind Kova E.: J.Chromatogra. 1974,91,303-12,(1974)
  - Matula,R.A.; Gaugloff,H.J.; Maloney K.L.: Prepr.,Viv. Pet.Chem.,Am.Chem.Soc.,18(2),355-72,(1973).
  - = Medley,H.D. y Cooley,S.D.:" Advances in Petroleum Chemistry and Refining ",Vol3,Cap.7. Interscience Publishers Inc. (1960).
  - Molingrean Alain; Dechaux Jean C.: Bull Soc.Chim.Fr., 6(p.1),1896-903,(1973).
  - Nemes,I. y Col.: Symposium on the Mechanisms of Hydrocarbons Reactions (1973). Siójk Hungria, 703-19,(1975).
  - Niki,Etsmo; Kamiya,Yoshio; Ohta,Nobuto : Bull.Chem.Soc. Japan,42(11),3224-9,(1969).
- 
- Ohkubo,K. y Yamabe,T.: Bulletin of the Japan Petroleum Institute,12,123-29,(1970).
  - Ohkubo,Katsutoshi; Shimada,Hidetoshi; y col.: Bull.Chem. Soc.Jap.,44(5),1188-93,(1971).
  - Ol'man G.; Shirmer W.: International Chemical Engineering 9(2),257-60,(1969).
  - Panaiotova,Z.N.; Dimitrov,D.I.: Dokl.Bolg.Akad.Nauk.,27(8), 1097-100,(1974).
  - Paulson D.R.; Saranto J.R.; Forman,W.A.: Journal of Chemical Education,51(6),406-8,(1974).

- Tanaka, Daisuke y col.: Kogyo Kagaku Zasshi, 74(7), 1487-9, (1971).
- = Taqui Khan, M.M. y Martell Arthur E.: "Homogeneous Catalysis by Metal Complexes" Vol.1 Cap.2 "Activación of molecular oxygen" 170-4. Academic Press. New York-London (1974).
- Tsyskovky, V.K.; Freidin, B.G. y Moskovich, J.L.: Conf. Chem. Chem. Process. Petrol. Natur. Gas, Plenary Lect., Budapest, 1965, 937-43, (1968).
- = Topchiev, A.V., y col.: "Alkylations with olefins" Cap.5, 221-300. "Elsevier Publishing Co." 274, (1964).
- Van, Sickle; Dale E.; Mill Theodore; Mayo Frank R. y col.: J. Org. Chem., 38(26), 4435-40, (1973)
- Voinova, S.; Cherneva, A.G.; Dimitrov, D.: Dokl. Bulg. Akad. Nauk., 26(10), 1351-4, (1973).
- Wagner, C.D.; Smith, R.H. y Peters, E.D.: Anal. Chem., 19, 976, (1947).
- Watanabe S.; Nakarato, S.; Henjano, S.; Kuwamura, H.; Nagai T. Japan Oil Chem. Soc. Gas Chromatogr. Comm, Tokyo, Japan, 50(9), 360-3, (1973).
- = Water, W.A.: "Mecanismos de oxidación de compuestos orgánicos" Ediciones Grijalbo S.A., (1967).

- = Perry, S.H.: "Chemical Engineer's Hand Book". 4ª edición 3-135, Mc Graw-Hill Book Co. New York, (1963).
- Prengle, H.W. y Barona N.: Hydrocarbon Proc., 49, 106-18, (1970).
- Rawls, Henry R.; Van Santen, P.S.: Annals New York Academy of Sciences, 171 (Art.1), 135-8, (1970).
- Rouchaud, Jean y Lutete, Bernard: J.Appl.Chem., 18(12), 319-21, (1968).
- Rouchaud, Jean y Lutete, Bernard: Ind.Eng.Chem., Proc.Des. Develop., 7(4), 266-70, (1968).
- Rumbea, Miguel Angel; Lanchec, Germain y Blouri, Byouk.: Revue Roumaine de Chimie, 20(8), 1033-14, (1975).
- Russell, G.A.: J.Am.Chem.Soc., 77, 4583, (1955)
- Rust, F.F.: J.Am.Chem.Soc., 79, 4000, (1957).
- Saunby, J.B. y Kiff, B.W.: Hydrocarbon Processing, 247-52 Nov. (1976).
- = Semenov, N.: "Some Problems of Chemical Kinetics and reactivity" Vol.1,2, Cap.V. Pergamon Press (1969).
- Sittig, M.: Hydrocarbon Proc., 49, 121-30, (1970).
- Schwartz, A.; Holbrook, L. y Wise, H.: J.Catal., 21(2), 199-207, (1971).
- Sochet, L.R. y Lucquin, M.: Combust. Flame, 13(3), 319-22, (1969)
- Stage Hermann: Seifen Orle Fette Wachse, 99(6-11), 143-302, (1973).
- Szabó, Zoltan Gabor; Galiba, Ilona; Gál, Dazso: Acts Chim. (Budapest), 74(2), 239-51, (1972).

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado  
por D. Antonio Gonsiles Gonsiles (Presidente), D. Enrique Co  
Novella (Vocal), D. Fernando Casanovas Rubio (Vocal),  
D. Francisco Garcia Montalvo (Vocal) y D. Federico  
Dion Rodriguez (Secretario)

mereciendo la calificación de Sobresaliente cum laude

La Laguna, 28 de Octubre de 1977

*Alba*

*Federico H  
3*

*D. Antonio Gonsiles Gonsiles*

*F. Casanovas*