

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Departamento de Química Técnica

ESTUDIO CINETICO DE LA DESCOMPOSICION
DEL HIDROPEROXIDO DE CUMENO

Julio, 1976

Vicente Moreno Jiménez





UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA TÉCNICA

FERNANDO CAMACHO RUBIO, DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA.

CERTIFICO: Que el presente trabajo sobre "Estudio cinético de la descomposición del hidroperóxido de cumeno", ha sido realizado bajo mi dirección, desde 1973 hasta el momento, en los laboratorios de este Departamento por el Lcdo. Vicente Moreno Jiménez, para aspirar al grado de Doctor en Ciencias.

Y para que conste, firmo el presente certificado en La Laguna a veintiseis de Junio de mil novecientos setenta y seis.

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA TÉCNICA

La investigación de que se da cuenta en 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, en él que siempre encontré el estímulo, ayuda y consejos que la posibilitaron y a quien deseo expresar mi sincero agradecimiento.

También deseo expresar a los Profesores Adjuntos, Dr. D. Federico Díaz Rodríguez y Dr. D. Sebastián Delgado Díaz, mi agradecimiento por las orientaciones que de ellos recibí.

Por último, quiero agradecer a todos mis compañeros del Departamento su desinteresada ayuda en todo momento y de forma especial al Ldo. D. Pedro Padrón Pacheco, que colaboró conmigo directamente en la ejecución de parte de los experimentos.

Victor Morán Torres

0. INDICE

	<u>Página</u>
1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCION.....	8
2.1 Descomposición inhibida de hidroperóxidos....	14
2.2 Descomposición iniciada de hidroperóxidos....	19
2.2.1 Producción de radicales libres.....	19
2.2.2 Iniciadores para la descomposición de hidroperóxidos.....	24
2.2.3 Revisión bibliográfica de los trabajos de descomposición iniciada de hidrop <u>e</u> róxidos.....	33
2.3 Descomposición térmica de hidroperóxidos....	39
2.3.1 Descomposición térmica del hidroperó- xido de cumeno.....	45
2.4 Objeto de la presente investigación.....	48

	<u>Página</u>
3. TECNICA EXPERIMENTAL.....	52
3.1 Reactor y procedimiento de trabajo.....	53
3.2 Métodos de análisis.....	56
3.2.1 Identificación de los productos resultan tes en la descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno.....	56
3.2.2 Análisis cuantitativo del hidroperóxido de cumeno, acetofenona y dimetil-fenil- carbinol.....	62
3.2.2.1 Análisis del hidroperóxido de cumeno.....	62
3.2.2.2 Análisis de acetofenona y dime- til-fenil-carbinol.....	63
3.2.2.3 Cálculo de la concentración de cumeno.....	79
3.3 Aparatos y productos utilizados.....	80
(a) Purificación del cumeno.....	82
(b) Aislamiento del hidroperóxido de cumeno..	82
4. RESULTADOS.....	84

	<u>Página</u>
4.1 Descomposición iniciada del hidroperóxido de cumeno en clorobenceno usando α, α' -azo-iso-butironitrilo como iniciador.....	85
4.1.1 Influencia de la concentración de iniciador.....	85
4.1.2 Influencia de la temperatura.....	86
4.2 Descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno en cumeno.....	90
4.2.1 Influencia de la temperatura.....	90
4.2.2 Influencia de la concentración inicial de hidroperóxido.....	94
4.3 Descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno en n-decano.....	94
5. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS.....	106
5.1 Descomposición inducida del hidroperóxido de cumeno en clorobenceno usando α, α' -azo-iso-butironitrilo como iniciador.....	107
5.1.1 Velocidad de descomposición del hidroperóxido.....	111
5.1.2 Velocidad de formación de dimetil-fenil	

	<u>Página</u>
carbinol.....	125
5.1.3 Velocidad de formación de acetofenona.	130
5.2 Descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno en cumeno.....	137
5.2.1 Influencia de la temperatura.....	139
5.2.2 Influencia de la concentración de hi- droperóxido.....	144
5.3 Descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno en n-decano.....	150
6. CONCLUSIONES.....	153
7. NOMENCLATURA.....	160
8. BIBLIOGRAFIA.....	165

1. RESUMEN

Puesto que es generalmente reconocido que en la oxidación de hidrocarburos con oxígeno molecular el primer compuesto que se forma es el hidroperóxido, y que dada la labilidad del enlace peróxídico este compuesto inicia una reacción en cadena con ramificación degenerada, parece evidente que para profundizar en el mecanismo de estas reacciones de oxidación será una etapa previa importante el conocimiento de la forma en que tiene lugar la descomposición térmica del hidroperóxido.

En esta investigación se ha estudiado experimentalmente la descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno como etapa previa al de la oxidación de cumeno con oxígeno molecular.

En primer lugar se montó un reactor con agitación mecánica, que asegurara una mezcla perfecta, con control de la temperatura, posibilidad de burbujear un gas inerte a través de la mezcla reaccionante y de extraer muestras de la misma a intervalos de tiempo previamente determinada.

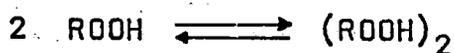
dos. A continuación se pusieron a punto los métodos analíticos precisos para la determinación de las concentraciones de hidroperóxido y de los productos estables de reacción, acetofenona y dimetil-fenil-carbinol fundamentalmente.

En el estudio cinético se consideró en primer lugar la descomposición inducida del hidroperóxido de cumeno en clorobenceno, usando α, α' -iso-butironitrilo como iniciador, y a temperaturas suficientemente bajas (70 - 85 °C) para que apenas tuviera lugar la homólisis térmica del hidroperóxido. Estos experimentos permitían el estudio aislado del mecanismo en cadena que interviene en la descomposición de los hidroperóxidos. Los resultados experimentales parecen indicar que la etapa de terminación es de primer orden, ya que la velocidad de desaparición de hidroperóxido se ajusta a una ecuación del tipo

$$-\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k [\text{I}] [\text{ROOH}]^{1/2}$$

y está perfectamente establecido que la descomposición del iniciador utilizado es de primer orden. El hecho de

que el orden con respecto al hidropéroxido sea 1/2 parece indicar, como se ha señalado algunas veces en la bibliografía, que el hidropéroxido se encuentra dimerizado en su mayor parte



siendo el monomero el que interviene en las etapas de propagación de la cadena. La constante cinética compleja de la ecuación anterior viene dada, en función de la temperatura, por la expresión

$$k = 5,41 \cdot 10^{-2} \exp(3345/RT) \text{ lt}^{1/2} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1/2}$$

estando de acuerdo el coeficiente negativo de temperatura de la misma con la terminación de primer orden postulada anteriormente.

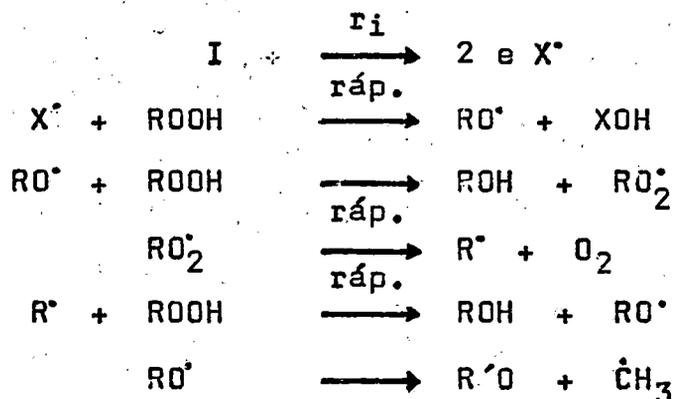
En estos experimentos la velocidad de aparición de los productos estables, acetofenona y dimetil-fenil-carbinol, están relacionadas con la velocidad de desaparición de hidropéroxido mediante las ecuaciones:

$$\frac{d [\text{ROOH}]}{d \text{ DMFC}} = -1$$

$$\frac{d [\text{ROOH}]}{d [\text{ACF}]} = -(k/e) [\text{ROOH}]^{1/2}$$

resultados que parecen indicar que la etapa de terminación consiste en la β -escisión de un radical alcoxi y, por otra parte, los valores de la efectividad del iniciador obtenidos con esta hipótesis coinciden con los previamente citados en la bibliografía.

Esto nos ha llevado a proponer el siguiente mecanismo para la descomposición inducida



En segundo lugar, se estudió la descomposición

térmica del hidroperóxido de cumeno en cumeno encontrándose que, para temperaturas inferiores a 140 °C y concentraciones de hidroperóxido del orden de 1 mol/lit, la velocidad de descomposición del mismo parece ser de orden cero, con una constante cinética dada por

$$k_0 = 2,10 \cdot 10^{12} \exp(-25050/RT) \text{ mol/lit hr}$$

y en cuanto a la distribución de productos estables parece no estar influida por la temperatura.

A temperaturas superiores a 140 °C o bajas concentraciones de hidroperóxido, la velocidad de desaparición de este parece ser de orden 3/2 con una constante de velocidad de

$$0,33 \text{ lit}^{1/2} \text{ hr}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ a } 150 \text{ °C}$$

y

$$0,08 \quad " \quad " \quad \text{a } 140 \text{ °C}$$

Se ha estudiado también la descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno en n-decano, y en el rango

de orden cero se ha obtenido la siguiente expresión para la constante cinética

$$k_0 = 1,21 \cdot 10^{19} \exp(-37400/RT) \text{ mol/lit hr}$$

que comparada con la anterior pone de manifiesto la intervención del disolvente en el mecanismo por el que tiene lugar la descomposición del hidroperóxido en el rango de orden cero.

2. INTRODUCCION.

Los hidroperóxidos, de fórmula general ROOH , son compuestos de gran interés industrial, ya que está perfectamente establecido que son los productos intermedios que se forman en la oxidación de hidrocarburos con oxígeno molecular, y dada su gran reactividad experimentan con facilidad la ruptura homolítica del enlace peroxídico originando radicales libres que son los responsables de la autocatálisis observada en estas reacciones de oxidación.

Por otra parte, son los productos idóneos, por la misma razón anterior, para la iniciación de reacciones que transcurren por un mecanismo de radicales libres, fundamentalmente desde un punto de vista práctico actual para la polimerización de olefinas.

Generalmente se admite que la estabilidad térmica de los hidroperóxidos varía apreciablemente con la naturaleza del grupo R, Ashmore (1963); e incluso con el orden del carbono al que está unido el grupo hidroperoxi, aumentando al crecer éste, lo que está de acuerdo con el hecho de que la mayor parte de los trabajos experi-

mentales publicados hayan utilizado α -cumilhidroperóxido o tert-butilhidroperóxido, y menos frecuentemente los hidroperóxidos de tetralina y ciclohexano. No obstante, Thomas (1.954), no encuentra diferencias apreciables en las energías de activación correspondientes a la descomposición de hidroperóxidos primarios, secundarios y terciarios.

Si bien la descomposición térmica de los peróxidos, ROOR', parece responder a una estequiometría y cinética relativamente simples y reproducibles, con energías de activación que oscilan entre 31 y 38 Kcal/mol-g, no ocurre lo mismo en el caso de los hidroperóxidos en los que ni la estequiometría ni la cinética de las reacciones de descomposición parecen estar bien comprendidas.

El primer problema se plantea con la energía de disociación del enlace peroxídico de los hidroperóxidos, que de acuerdo con la mayor parte de los trabajos cinéticos publicados parece ser del mismo orden de magnitud que la de los peróxidos ya indicada. Si se tiene en cuenta que la energía de disociación del peróxido de hidrógeno, HOOH, es de 48 Kcal/mol-g, parece evidente que la de los hidroperóxidos debería ser intermedia entre éste valor y el correspondiente a los peróxidos, es decir,

observando los valores

$$D(\text{HO-OH}) = 48 \text{ Kcal/mol-g.}$$

$$D(\text{RO-OR}) = 31 \text{ a } 38 \text{ Kcal/mol-g.}$$

$$D(\text{RO-OH}) = 31 \text{ a } 39 \text{ Kcal/mol-g.}$$

parece que la entrada de un grupo R sustituyendo a un hidrógeno en la molécula de agua oxigenada disminuye la energía del enlace peroxídico, sin embargo, la sustitución del segundo hidrógeno parece no afectar la energía de éste enlace. Estos resultados han sido comentados por Benson (1.964) en el sentido de que los valores medidos de la energía de activación para la descomposición térmica de los hidroperóxidos, no corresponden a la ruptura homolítica del enlace peroxídico.

Al igual que con la estabilidad térmica ocurre con la naturaleza de los productos estables obtenidos de la descomposición térmica de hidroperóxidos, entre los cuales se encuentran: los alcoholes, cetonas y aldehídos correspondientes, oxígeno, moléculas pequeñas tales como formaldehído, metano, agua, e incluso hidrógeno en algunas ocasiones; dependiendo no sólo de la naturaleza del hidroperóxido sino también de las condiciones en que se lleva a cabo la descomposición: presión, temperatura y

naturaleza del solvente.

Finalmente, contribuyen también a incrementar la complejidad de estos procesos, y de manera muy acusada, los aspectos cinéticos. Es frecuente encontrar en el estudio de la velocidad de descomposición térmica de los hidroperóxidos períodos de inducción, autocatálisis, órdenes de reacción variables desde cero hasta dos, e influencia de la concentración inicial de hidroperóxido no fácilmente explicable.

Parece evidente, y es aceptado por la mayor parte de los investigadores, la presencia simultánea de dos mecanismos de descomposición: uno de ellos molecular y el otro en cadena por radicales libres. La ausencia de éste último mecanismo en la descomposición de muchos peróxidos, al encontrarse el enlace peroxídico muy protegido por los grupos atómicos que lo rodean, debe ser la razón de la mayor simplicidad de su descomposición térmica.

Con objeto de profundizar en el estudio de estos procesos sería deseable aislar los mecanismos que contribuyen a la descomposición del hidroperóxido (método analítico). Para eliminar el mecanismo de descomposición en cadena y estudiar exclusivamente la descompo-

sición molecular será preciso llevar a cabo la reacción de manera que los radicales libres se eliminen al ser formados, sin tener tiempo de atacar a la molécula del hidroperóxido. Esto podría conseguirse en presencia de alguna sustancia que se combinara rápidamente con los radicales libres procedentes del hidroperóxido dando lugar a radicales estables e inactivos, es decir, en presencia de un inhibidor (descomposición inhibida).

Puesto que la descomposición molecular es debida a la temperatura (pirólisis) podría estudiarse el mecanismo en cadena en presencia de alguna sustancia que originara radicales libres a velocidad apreciable a temperaturas a las cuales el hidroperóxido en cuestión fuese perfectamente estable (descomposición iniciada).

Una vez estudiados de forma aislada ambos mecanismos podría abordarse con probabilidades de éxito el estudio de la descomposición térmica del hidroperóxido en la que ambos van a influir y en proporción variable dependiendo de las condiciones de reacción.

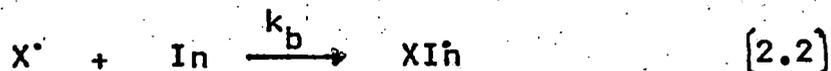
La descomposición térmica se ha estudiado generalmente en solución en un solvente inerte o en el mismo hidrocarburo del que el hidroperóxido es derivado, aunque en algunos casos de hidroperóxidos de pequeño peso

molecular y alta estabilidad tambien se han realizado ex-
perimentos en fase vapor.

Muy frecuentes son tambien los trabajos de investi-
gación sobre descomposición de hidroperóxidos catalizada
por metales o complejos de metales, tanto en fase homogé-
nea como heterogénea, si bien estos trabajos no se consi-
deraran en esta memoria.

2.1 Descomposición inhibida de hidroperóxidos.

En estos procesos la presencia del inhibidor debe-
ra eliminar el mecanismo en cadena haciendo desaparecer
los radicales libres formados en la descomposición mole-
cular. Cabe pensar que esta acción se lleva a cabo por
uno cualquiera de los dos mecanismos siguientes:

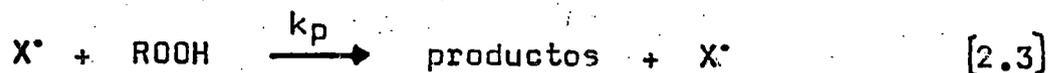


donde X^{\cdot} representa un radical activo, I_n el inhibidor y
 X un producto estable, Pryor (1.966), Emanuel (1.965).

Para que se produzca la inhibición los radicales

formados en las etapas [2.1] o [2.2], $I\dot{n}$ o $XI\dot{n}$, deben ser inactivos o menos activos que los radicales $X\cdot$. Indudablemente, para estudiar la descomposición molecular del hidropéroxido en forma aislada sería preciso que fueran totalmente inactivos para atacarle y que las constantes de velocidad de las etapas [2.1] o [2.2] fueran lo suficientemente elevadas para asegurar que, con la concentración de inhibidor usada, la concentración de radicales $X\cdot$ presentes en cada instante fuera despreciable.

Los radicales $I\dot{n}$ o $XI\dot{n}$ pueden ser inactivos porque se eliminan rápidamente del medio de reacción o porque sean relativamente estables debido a su estructura (resonancia). En cualquier caso la reacción de propagación



puede producirse también, y la relación

$$C_{In} = \frac{k_a}{k_p} \quad \text{o} \quad \frac{k_b}{k_p} \quad [2.4]$$

se denomina constante del inhibidor y debe ser lo sufi-

cientemente alta para que la velocidad de la etapa [2.3] sea despreciable frente a la descomposición molecular del hidroperóxido.

En general, los inhibidores más frecuentemente usados con este objeto son los fenoles o aminas aromáticas: N-fenil- α -naftilamina, N-fenil- β -naftilamina, α -naftilamina, N-metilanilina, hidroquinona, 2,6-di-t-butil-p-cresol, etc.,.

Así por ejemplo, Thomas (1.955) utiliza la N-fenil- α -naftilamina en concentración de 0,02 M como inhibidor en el estudio de la descomposición térmica de los hidroperóxidos de tetralina, cumeno, 2,4,4-trimetilpentano y n-octano, usando white oil como disolvente. Sus resultados se ajustan a una cinética de primer orden con una constante de velocidad para la descomposición del hidroperóxido de cumeno de

$$k = 1,3 \cdot 10^{11} \exp(-29.000/RT) \quad \text{seg}^{-1} \quad [2.5]$$

En un trabajo posterior, Thomas y Harle (1.959) estudian también la descomposición inhibida del hidroperóxido de tetralina utilizando N-fenil- α -naftilamina.

y 2,6-di-t-butil-p-cresol como inhibidores; encuentran que al ir aumentando la concentración de inhibidor disminuye la velocidad de descomposición del hidropéroxido, hasta alcanzar una cierta concentración a partir de la cual posteriores aumentos no tienen efecto, lo que parece indicar que se ha eliminado por completo el mecanismo en cadena. La descomposición observada parece ser también de primer orden si bien esto no se cumple en los experimentos realizados a las temperaturas más bajas y más altas concentraciones de hidropéroxido y las constantes de velocidad de primer orden obtenidas dependen de la concentración inicial de hidropéroxido.

Parlant y col. (1.963) estudian la descomposición inhibida del hidropéroxido de ciclohexanol, sin embargo cuando utilizan α -naftol como inhibidor encuentran un fenómeno anómalo ya que aunque para concentraciones bajas de este último la velocidad de descomposición disminuye al aumentar la concentración de α -naftol hasta alcanzar un valor mínimo, si se sigue aumentando la concentración de éste parece producirse una catálisis de la descomposición. Este efecto no lo encuentran cuando

utilizan N-fenil- α -naftilamina en un amplio intervalo de concentraciones. Por interpretación de sus resultados llegan a la conclusión de que la descomposición inhibida del hidroperóxido es de primer orden.

Antonovskii y col. (1.966) estudian la descomposición inhibida del hidroperóxido de cumeno en diferentes solventes. Utilizando α -naftilamina como inhibidor encuentran que la descomposición puede ser de primero o de segundo orden dependiendo de la naturaleza del disolvente.

Rado y col. (1.973) estudian la descomposición del hidroperóxido de cumeno en n-heptano inhibida con N-fenil- β -naftilamina y encuentran una velocidad de descomposición de primer orden, cuya constante de velocidad viene dada por

$$k = 10^{11,3} \exp(-30000/RT) \text{ seg}^{-1} \quad [2.6]$$

Los trabajos descritos anteriormente son sólo los más representativos de los que estudian en una forma independiente la descomposición inhibida de hidroperóxidos; por otra parte, son relativamente frecuentes los traba-

jos de investigación que estudian parcialmente la descomposición inhibida y una relación más completa de los mismos puede encontrarse en la bibliografía de esta memoria.

Parece evidente sin embargo que en ningún caso la acción del inhibidor está perfectamente clara, ya que los resultados comentados anteriormente ponen de manifiesto circunstancias que no serían compatibles con la cinética sencilla que cabría esperar de una ruptura homolítica unimolecular.

2.2 Descomposición iniciada de hidroperóxidos.

2.2.1 Producción de radicales libres.

Los radicales libres pueden formarse mediante procesos de tres tipos:

- a) Mediante radiaciones electromagnéticas.
- b) Por reacciones de oxidación-reducción.
- c) Por homólisis térmica.

En el primer caso la energía necesaria para formar los radicales libres debe ser suministrada por alguna de las formas de radiación electromagnética: luz visible, ultravioleta, rayos X, etc., o por radiaciones corpusculares; electrones de alta energía, rayos α , β , γ , neutrones, etc.,.

En general la radiación corpuscular produce también ionización, por lo que son las radiaciones electromagnéticas las más usadas cuando se desea la producción exclusiva de radicales libres.

Un fotón de luz de frecuencia ν tiene como se sabe una energía dada por

$$E = h \nu \quad [2.7]$$

donde h es la constante de Planck. La energía de un mol de fotones vendrá entonces dada por

$$N h \nu = \frac{N h c}{\lambda} = \frac{2,859 \cdot 10^5}{\lambda \text{ (Å)}} \text{ Kcal.} \quad [2.8]$$

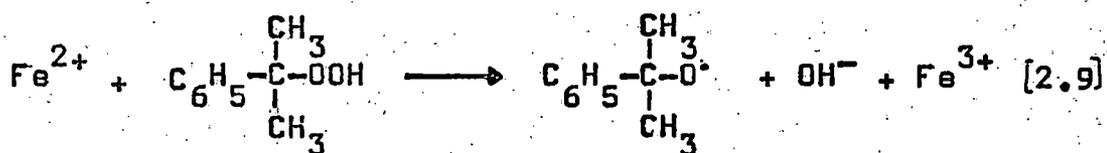
que permite construir la siguiente tabla

$\lambda \cdot 10^3 \text{ (Å)}$	10	9	8	7	6	5	4	3
$N h \nu$	28,6	31,8	35,7	40,8	47,6	57,2	71,5	95,3

de la que puede deducirse que las radiaciones de luz visible tienen energía suficiente para la homólisis de en

laces peroxídicos ($D(O-O) = 30$ a 40 kcal/mol-g) y las radiaciones ultravioletas, por ejemplo de 3.000 \AA , tienen energía suficiente para la homólisis de los enlaces C-C en los hidrocarburos ($D(C-C) = 90$ kcal/mol-g).

En el segundo caso, cuando se utilizan reacciones de oxidación-reducción para la producción de radicales libres, es evidente que debe tratarse de reacciones en las que se transfiera un sólo electrón. Las reacciones redox más utilizadas para la producción de radicales son aquellas en las que interviene un ión metálico cuya carga cambia en una unidad en el proceso de transferencia electrónica y uno de los más usados es el ión ferroso; así por ejemplo, el par redox ión ferroso-hidroperóxido de cumenc actúa en la forma



reacción que tiene una energía de activación de sólo 12 kcal/mol-g, lo que determina que se produzca a velocidad apreciable incluso a temperaturas inferiores a la ambiente.

Los dos métodos que se han descrito brevemente de

producción de radicales libres presentan la ventaja de que en el primer caso pueden producirse a cualquier temperatura y en el segundo también pueden producirse a temperaturas bajas, dadas las generalmente pequeñas energías de activación de las reacciones redox utilizadas.

Por el contrario, el tercer método requiere generalmente temperaturas elevadas. Si se supone que la homólisis térmica es una reacción unimolecular su constante de velocidad de reacción vendrá dada por

$$k_i = 10^{13} \exp(-E_a/RT) \quad \text{seg}^{-1} \quad [2.10]$$

ya que 10^{13} es el orden de magnitud de las frecuencias de vibración de los enlaces en las moléculas, y por otra parte, como la reacción inversa de recombinación de dos radicales libres es de esperar que tenga una energía de activación prácticamente nula, el valor de E_a de la ecuación [2.10] deberá coincidir aproximadamente con la energía del enlace que se rompe.

Teniendo en cuenta que la vida media para una reacción de primer orden viene dada por

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_1} \quad [2.11]$$

y suponiendo que τ deba ser del orden de unas pocas horas para que la velocidad de reacción pueda medirse con facilidad, podría calcularse mediante las ecuaciones [2.10] y [2.11] la temperatura de trabajo adecuada en función de la energía del enlace que deba romperse por homólisis térmica

<u>D(X-Y)</u> kcal/mol-g	Temperatura °C.	
	<u>$\tau = 1$ hr</u>	<u>$\tau = 5$ hr</u>
25	54	41
30	119	104
35	185	166
40	250	229
50	381	355
70	642	606
90	904	857

La tabla anterior indica que para la homólisis térmica de los enlaces carbono-carbono (craqueo) serán

necesarias temperaturas muy elevadas, sin embargo compuestos con enlaces excepcionalmente débiles, de 25 a 35 kcal/mol-g podrán ser usados para la producción efectiva de radicales a temperaturas del orden de 50 a 150 °C.

2.2.2 Iniciadores para la descomposición de hidroperóxidos.

Es evidente que si se pretende estudiar aisladamente el mecanismo en cadena de descomposición de hidroperóxidos debería elegirse un iniciador que produzca radicales libres a velocidad apreciable a una temperatura suficientemente baja para que no tenga lugar prácticamente la homólisis térmica del hidroperóxido en estudio.

Por otra parte, el iniciador debe ser tal que la velocidad de generación de radicales libres que determina a cada temperatura sea perfectamente conocida. La mayor parte de los compuestos que se utilizan con esta finalidad: peróxidos, perácidos, peroxalatos, azocompuestos, suelen presentar al menos tres mecanismos diferentes de descomposición, aunque de muy diferente importancia dependiendo de la naturaleza del compuesto:

- a) Una escisión homolítica unimolecular de primer orden.
- b) Un proceso bimolecular de descomposición inducida por los radicales formados en a), generalmente a través de un mecanismo en cadena no bien conocido, y
- c) Un proceso de detonación, cuyo mecanismo tampoco es conocido actualmente y que hace extraordinariamente peligroso el manejo de estos compuestos.

Sin embargo existen algunas de estas sustancias que en los intervalos de temperatura en que se requiere usarlas como iniciadores, su descomposición tiene lugar casi exclusivamente por el primer mecanismo citado anteriormente. Es evidente que estas sustancias serán las idóneas para el fin que se persigue en esta investigación.

Considerando que la descomposición del iniciador tenga lugar exclusivamente por el mecanismo a), la velocidad de generación de radicales libres vendrá dada por

$$r_i = 2 k_i [I] \quad [2.12]$$

ya que en la ruptura homolítica del enlace del iniciador se producirían dos radicales libres. Sin embargo, se presenta generalmente un problema adicional, que consiste en que los radicales libres formados pueden reordenarse y experimentar entre ambos reacciones de terminación que conduzcan a compuestos estables no susceptibles de homólisis térmica a la temperatura empleada, antes de que tengan tiempo de separarse lo suficiente. Esta circunstancia determina una disminución en la eficacia para la producción de radicales conocida generalmente con el nombre de efecto de jaula (cage effect) y que depende fundamentalmente de la velocidad de difusión de los radicales formados y por tanto, de la viscosidad del medio, por lo que la ecuación [2.12] se escribe generalmente en la forma

$$r_i' = 2 e k_i [I] \quad [2.13]$$

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

De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada los iniciadores más adecuados para el estudio de la descomposición iniciada de hidroperóxidos son:

- 1) Di- t -butilperóxido.
- 2) Di- α -cumilperóxido.

3) α, α' -azo-iso-butironitrilo, y

4) Di-t-butil-peroxioxalato.

El di-t-butilperóxido, debido a su gran estabilidad a la temperatura ambiente, ha sido uno de los iniciadores más utilizados. Su velocidad de descomposición es casi la misma en fase líquida que en fase vapor, y en el primer caso prácticamente independiente de la naturaleza del disolvente, lo que debe indicar que su descomposición tiene lugar exclusivamente por el mecanismo unimolecular citado anteriormente, puesto que si el mecanismo en cadena interviniera su velocidad de descomposición debería ser mucho mayor en fase líquida que en fase vapor dado que las concentraciones de radicales son más altas en disoluciones más concentradas. Su constante de velocidad de descomposición es

$$k_i = 10^{16} \exp(-37.000/RT) \quad \text{seg}^{-1} \quad [2.14]$$

y el factor de efectividad puede considerarse prácticamente igual a uno, ya que los radicales formados sólo podrían recombinarse para regenerar el peróxido.

De acuerdo con la ecuación [2.14] el di-t-butilperó-

xido tiene una vida media de 1 hora a 137 °C y de 10 horas a 117 °C, por lo que puede considerarse como un iniciador idóneo en este intervalo de temperaturas.

Como han demostrado Bailey y Godin (1.956) el di- α -cumilperóxido se descompone también por una reacción estrictamente de primer orden, por lo que puede admitirse que la descomposición tiene lugar exclusivamente por la homólisis térmica del enlace peroxídico; su constante de velocidad es

$$k_i = 4,31 \cdot 10^{14} \exp(-34.500/RT) \text{ seg}^{-1} \quad [2.15]$$

y al igual que en el caso del di-*t*-butilperóxido el factor de efectividad puede considerarse como prácticamente uno. Este compuesto tiene una vida media de 1 hora a 138 °C y de 10 horas a 117 °C; estos resultados indican que los dos peróxidos considerados hasta ahora son idóneos como iniciadores en el mismo intervalo de temperaturas.

Sin embargo, el α , α' -azo-iso-butironitrilo es un iniciador adecuado para temperaturas menores. En efecto, de acuerdo con los resultados de un gran número de investigadores, Russel (1.957), (ver Tabla 2.1 y figura

2.1) su constante de velocidad de descomposición es

$$k_i = 2,27 \cdot 10^{15} \exp(-31.000/RT) \text{ seg}^{-1} \quad [2.16]$$

y al igual que el resto de los azocompuestos la descomposición inducida en disolución parece ser completamente despreciable.

No obstante, estudios cuidadosos de las reacciones de descomposición de azocompuestos han mostrado la existencia de un efecto de jaula apreciable, ya que su descomposición implica



desprendimiento de nitrógeno y por tanto la posibilidad de que los dos radicales formados se recombinen para originar un compuesto distinto al iniciador de partida, y en general estable. En disolventes aromáticos el factor de efectividad del α, α' -azo-iso-butironitrilo ha resultado ser de aproximadamente 0,6, Hammond y col. (1.955).

De acuerdo con la constante cinética de la descomposición de este iniciador su vida media es de 1 hora a

Tabla 2.1

<u>T °C</u>	<u>disolvente</u>	<u>$k_i \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$</u>	<u>referencia.</u>
70,0	xileno	4,16	Lewis y Matheson (1.949)
80,0	xileno	15,30	idem.
90,0	xileno	50,00	idem.
77,0	xileno	9,50	Arnett (1.952)
82,0	xileno	14,50	idem.
70,0	tolueno	4,00	Talat, Erben y Bywater (1.955)
80,4	tolueno	15,50	idem.
90,0	tolueno	48,60	idem.
100,0	tolueno	160,00	idem.
62,5	benceno	1,42	Hammond y col. (1.955)
62,5	clorobenceno	1,54	idem.
69,8	tolueno	3,80	Overberger y col. (1.949)
80,2	tolueno	16,60	idem.
80,0	cumeno	16,70	Russel (1.956)
80,0	clorobenceno	15,00	Roy y col (1.956)

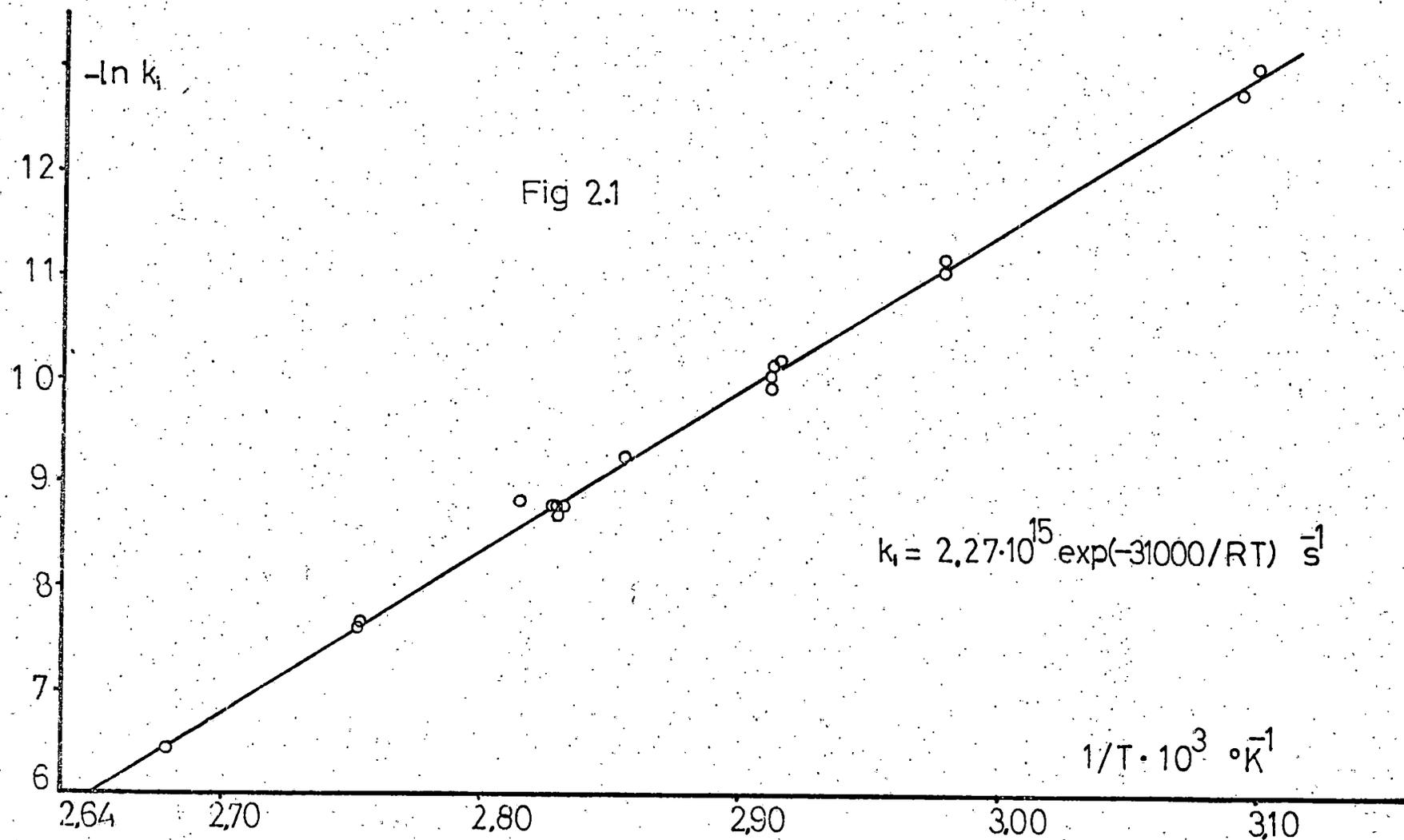
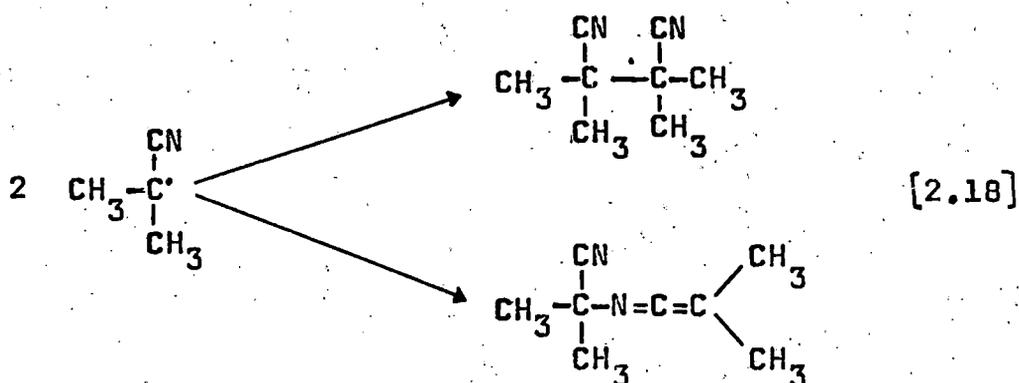


Tabla 2.1 (continuación).

<u>T °C</u>	<u>disolvente</u>	<u>k_i 10⁵ seg⁻¹</u>	<u>referencia</u>
50,0	estireno	0,297	Breitenbach y Schindler (1.952)
70,0	estireno	4,72	idem.

82 °C y de 10 horas a 65 °C, que será el intervalo de temperaturas idóneo para el empleo de éste iniciador.

Según Pryor (1.966) las reacciones de recombinación de los radicales producidos que tienen lugar antes de que estos tengan tiempo suficiente para separarse por difusión (en la jaula) son



estas reacciones son las causantes de la disminución

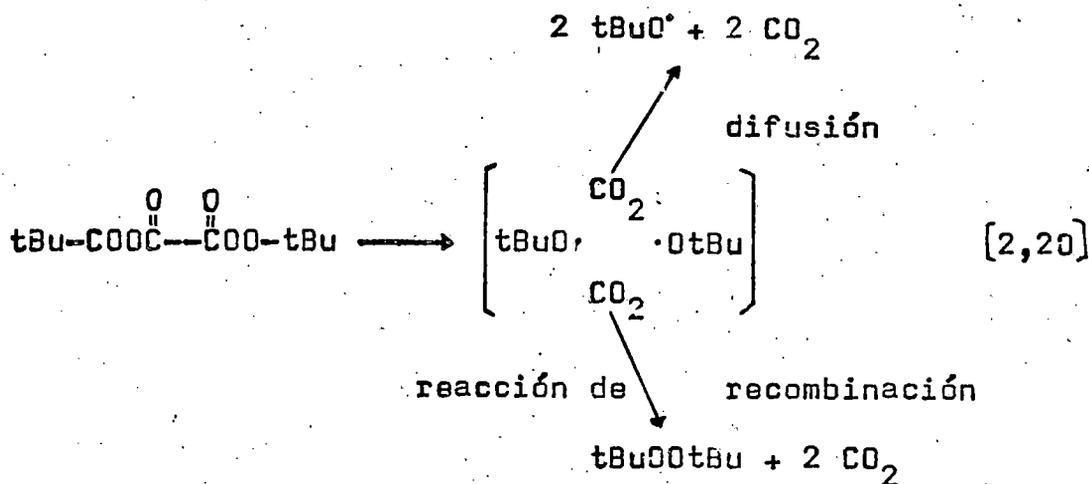
del factor de efectividad e .

Bartlett y col. (1.960) encuentran que el di-t-butil-peroxioxalato es un iniciador adecuado para temperaturas más bajas aún que el α, α' -azo-iso-butironitrilo; por experimentos de descomposición realizados en disolventes aromáticos, fundamentalmente benceno y cumeno obtienen una constante cinética de descomposición de

$$k_1 = 4,0 \cdot 10^{14} \exp(-26.400/RT) \text{ seg}^{-1} \quad [2.19]$$

que determinaría una vida media de 1 hora a una temperatura de 42 °C y de 10 horas a una temperatura de 26 °C.

Sin embargo, este iniciador también presenta un efecto de jaula apreciable mediante la reacción, Hiatt y Traylor (1.965),



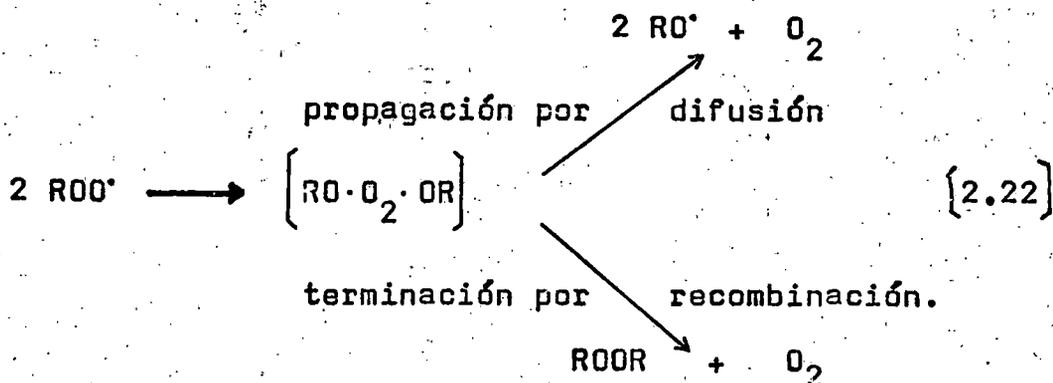
Obsérvese que en este caso la disminución de la efectividad para la producción de radicales es debida también al desprendimiento de dos moléculas de anhídrido carbónico con formación de un compuesto estable a la temperatura que se considera. El valor de k para disolventes de viscosidad moderada es de 0,95, sin embargo en disolventes de alta viscosidad, como por ejemplo en nujol, puede reducirse hasta 0,24.

2.2.3 Revisión bibliográfica de los trabajos de descomposición iniciada de hidroperóxido.

Factor y col. (1.965) estudian el mecanismo en cadena de la descomposición del t-butilhidroperóxido en clorobenceno iniciada por di-t-butil-peroxioxalato marcado con carbono-14. Por comparación de la radioactividad del peróxido de t-butilo obtenido en esta reacción con el que resulta en la descomposición aislada del iniciador llegan a la conclusión de que la reacción



es poco importante en disolución. Estos mismos autores realizando experimentos en disolventes de muy diferente viscosidad encuentran que la longitud de cadena es muy sensible a los cambios de ésta por lo que proponen como etapas de terminación las siguientes



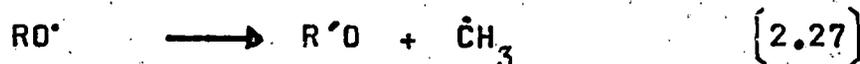
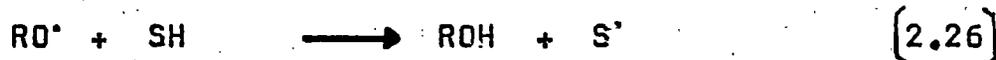
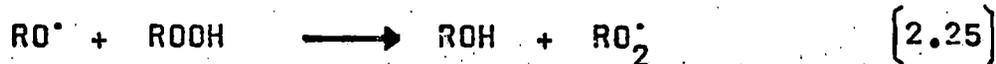
Los resultados de los autores mencionados anteriormente fueron confirmados por Thomas (1.965) aplicando técnicas de espectroscopía de resonancia del spin electrónico al estudio de las reacciones entre radicales t-butilperoxi, si bien llegan a la conclusión de que la propagación por difusión se produce en una extensión superior a la terminación por recombinación.

Uno de los trabajos más completos sobre la descomposición de hidroperóxidos es el debido a Hiatt y col.

(1.968) que dedican una gran parte de su investigación al estudio de la descomposición iniciada tanto por metales (iniciación por reacción redox) como por iniciadores de naturaleza orgánica. Aunque también trabajan con otros hidroperóxidos, la mayor parte de su trabajo la realizan con el hidroperóxido de t-butilo, llegando a la conclusión de que la longitud de cadena depende fundamentalmente de la competencia entre las etapas de interacción de radicales hidroperóxi



mientras que la distribución de productos depende de la competencia entre las reacciones de eliminación de hidrógeno del hidroperóxido o del solvente por los radicales alcoxi y la propia descomposición de estos radicales



Traylor y Russell (1.965) estudiando la oxidación de cumeno con oxígeno molecular iniciada por α, α' -azo-iso-butironitrilo llegan a la conclusión de que la etapa de terminación es debida fundamentalmente a los radicales metilperoxi formados por adición de oxígeno a los radicales metilo que aparecen como consecuencia de la β -escisión de los radicales cumiloxi; conclusión que es confirmada por los resultados obtenidos por Thomas (1.967) estudiando la descomposición en cadena del hidroperóxido de cumeno iniciada también por α, α' -azo-iso-butironitrilo, si bien este último autor indica que para justificar sus resultados cuantitativamente es preciso admitir que los radicales metilperoxi pueden en parte continuar la propagación de la cadena.

Uno de los últimos trabajos aparecidos sobre descomposición de hidroperóxidos en presencia de un iniciador es el debido a Redo y Chodak (1.973) que estudian la descomposición del hidroperóxido de cumeno en n-heptano iniciada por cumilperóxido. Estos autores suponen que el mecanismo en cadena puede representarse por una cinética de orden n

$$-\frac{d c}{d t} = k_i c^n \quad (2.28)$$

donde c es la concentración de hidroperóxido; la integración de [2.28] lleva a

$$c^{-(n-1)} - c_0^{-(n-1)} = (n-1) k_i t \quad [2.29]$$

realizando experimentos a distintas concentraciones iniciales de hidroperóxido, a 120,4 °C y $2,6 \cdot 10^{-2}$ moles/lit de peróxido de cumeno miden la concentración de hidroperóxido al cabo de las dos horas de reacción. Al representar la concentración final de hidroperóxido frente a la concentración inicial obtienen una recta de pendiente aproximadamente igual a 0,96 y ordenada en el origen de -0,005, de donde concluyen que el valor de n es igual a cero, es decir, que la descomposición en cadena del hidroperóxido es de orden cero.

En nuestra opinión las conclusiones de estos autores son demasiado arriesgadas, por varias razones:

a) Si la descomposición en cadena fuese de primer orden la representación utilizada por estos autores debería también haber sido lineal pero pasando por el origen; dado el pequeño valor de la ordenada en el origen parece arriesgado descartar esta posibilidad.

b) De acuerdo con los datos de Bailey y Godin (1956), ya comentados, la relación entre la concentración final y la inicial del peróxido de cumeno sería

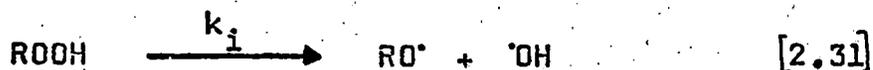
$$\frac{[I]}{[I]_0} = \exp(-k_i t) = 0,806 \quad [2.30]$$

por lo que parece exagerado considerar constante la concentración de iniciador e incluirla en k_i , salvo que se suponga que la etapa de terminación regenera el iniciador, aunque esta última circunstancia no está explícitamente indicada en el trabajo.

c) Nuestros experimentos indican que la homólisis térmica del hidroperóxido de cumeno a 120 °C es apreciable (aunque en nuestro caso el disolvente es cumeno y Rado y Chodak utilizan n-heptano); la conversión obtenida por nosotros al cabo de las dos horas es pequeña, aproximadamente de un 3%, sin embargo también lo es la conversión obtenida por estos autores en presencia de iniciador, de un 15% aproximadamente.

2.3 Descomposición térmica de hidroperóxidos.

Se considerará la descomposición térmica cuando esta se produce en ausencia de catalizador o iniciador y es exclusivamente como consecuencia del aumento de temperatura. Es evidente que en estas condiciones la descomposición se inicia por la ruptura homolítica, como consecuencia de la agitación molecular, del enlace más débil del hidroperóxido, es decir, del enlace O-O :



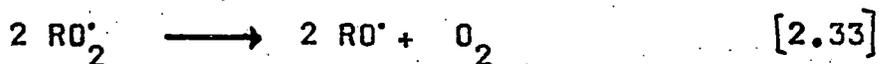
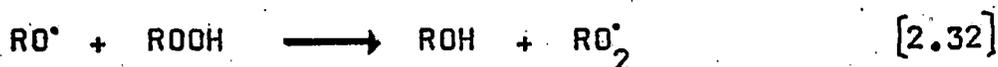
Emanuel (1.965), Topchiev y col. (1.964) y Pryor (1.966).

Sin embargo, como ya se ha indicado anteriormente, los radicales formados en la etapa [2.31] pueden atacar al hidroperóxido y contribuir también a su descomposición, por lo menos el radical RO[•] de magnitud molecular parecida a la del hidroperóxido y que por tanto no es factible que escape fácilmente del medio de reacción.

La mayor parte de los trabajos publicados admiten que estos radicales originan una reacción en cadena que contribuye frecuentemente de manera mucho más importante

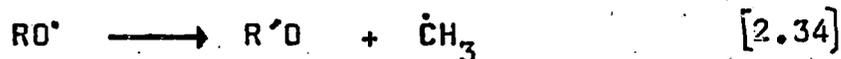
que la [2.31] a la velocidad de descomposición del hidroperóxido.

Si la reacción se estudia en un disolvente inerte, es decir que no puede actuar como donador de hidrógeno, parece que el mecanismo en cadena es del tipo



así por ejemplo la descomposición de t-butilhidroperóxido puro o en disolventes inertes tales como clorobenceno conduce exclusivamente a t-butanol y oxígeno.

Sin embargo, el hidroperóxido de cumeno, también terciario, experimenta además una β -escisión del radical alcoxi que conduce a acetofenona entre los productos de reacción



Parece evidente sin embargo que las tres etapas anteriormente citadas permiten explicar la distribución de productos obtenida generalmente en la descomposición de

hidroperóxidos.

El mecanismo se complica si el disolvente puede intervenir en él ya que los radicales alcoxi podrían reaccionar con las moléculas de disolvente mediante



y el radical S^\bullet continuar también la cadena.

Las mayores discrepancias entre los mecanismos propuestos por los diferentes autores se encuentran sin embargo en cuales sean las etapas de terminación.

Bolland (1.949) analiza la mayor parte de los trabajos de investigación realizados hasta la época de publicación del suyo y pone claramente de manifiesto el desconocimiento existente en cuanto a la cinética de la descomposición de los peróxidos e hidroperóxidos. De acuerdo con este autor la discrepancia existente entre los distintos investigadores es debida a:

- 1) La catálisis de los fragmentos procedentes de la ruptura que originan una descomposición en cadena de estos compuestos
- 2) La posibilidad de que estos fragmentos se com-

- binen para regenerar el peróxido o hidroperóxido, que a altas concentraciones puede ser importante,
- 3) La posibilidad de descomposición sin liberación de radicales.

Bateman (1.954) destaca que la mayor parte de los autores que trabajan en la oxidación de olefinas encuentran que la descomposición del hidroperóxido parece ajustarse a una reacción de segundo orden, mientras que los que trabajan con hidrocarburos saturados o alquil-aromáticos encuentran que se ajusta mejor a una reacción de primer orden.

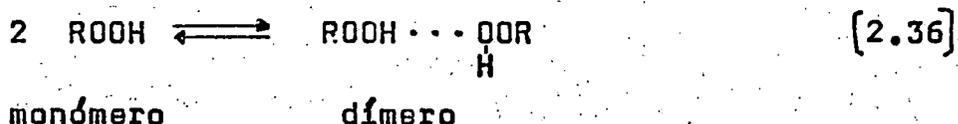
Farkas y Passaglia (1.950) estudian la descomposición del hidroperóxido de ciclohexano en diferentes disolventes, encontrando que a concentraciones bajas la velocidad global de descomposición sigue una ley de primer orden con una energía de activación de 34 kcal/mol-g. Sin embargo a concentraciones relativamente altas (0,1 mol-g por litro) los resultados se desvian considerablemente de la ley de primer orden, lo que indica que el mecanismo es considerablemente más complejo.

Stannett y Mesrobian (1.950) estudian la descomposición de hidroperóxidos terciarios, t-butilhidroperóxido

do y cumil hidroperóxido en diferentes solventes. Sus resultados parecen indicar que la etapa de iniciación [2.31] es bimolecular, y aunque en la mayor parte de los casos se ajustan a una cinética global de primer orden, el que la constante de velocidad medida dependa de la concentración inicial de hidroperóxido pone también de manifiesto la complejidad del sistema. Es interesante señalar que en experimentos realizados por estos autores utilizando alcohol bencílico como disolvente se detectaron 0,8 mol-g de benzaldehído y un mol de agua por cada mol de hidroperóxido descompuesto, lo cual pone claramente de manifiesto la intervención del disolvente en la reacción.

Bateman y Hughes (1.952) estudian la descomposición térmica del ciclohexenil hidroperóxido en benceno y en varias olefinas en el rango de concentraciones de 0,03 a 1,4 moles/litro. En benceno el proceso en cadena parece estar casi completamente suprimido y la descomposición se aproxima a una reacción elemental de segundo orden. En cambio en las olefinas la descomposición parece proceder por un mecanismo en cadena en el que participa el disolvente, pero caracterizado también por una etapa de iniciación de segundo orden con respecto al hidroperóxido.

Para la interpretación de sus resultados estos autores admiten que en la disolución existe el siguiente equilibrio:

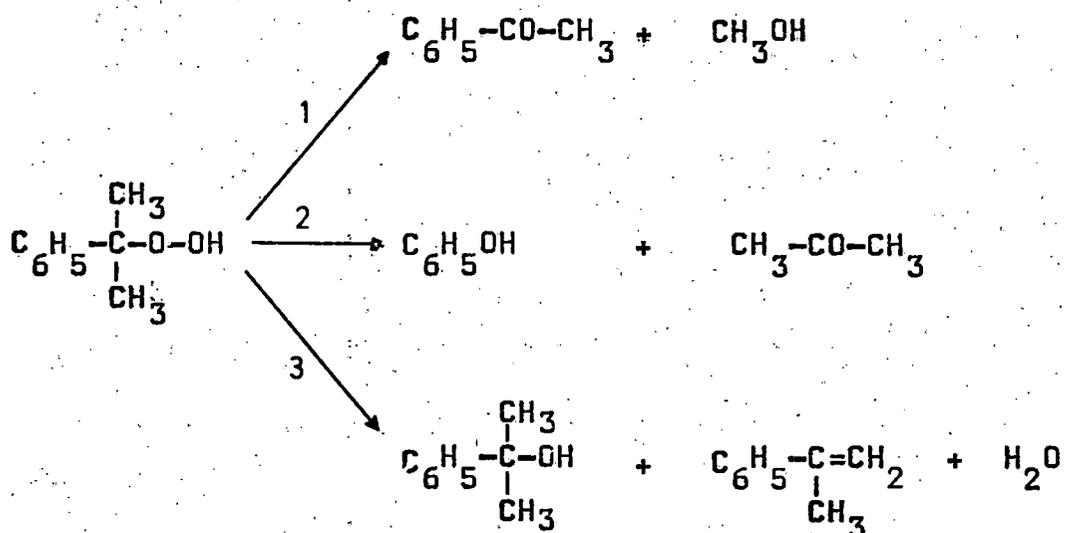


Hiatt y col (1.968), que como se ha indicado anteriormente estudian fundamentalmente la descomposición térmica de los hidroperóxidos de t-butilo y cumeno, encuentran que a concentraciones iniciales muy diluidas la descomposición se aproxima a una cinética de primer orden, aunque de acuerdo con sus datos incluso a concentraciones iniciales de 10^{-3} moles-g/lt de hidroperóxido y 180 °C, más del 30 % del hidroperóxido total descompuesto lo era por el mecanismo en cadena.

Antonovskii y col. (1.966) en el estudio de la descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno en diferentes disolventes encuentran que el orden de la etapa de iniciación es uno o dos dependiendo de la naturaleza del disolvente e interpretan sus resultados admitiendo el equilibrio [2.36] señalado por Bateman y Hughes.

2.3.1 Descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno.

Dependiendo de las condiciones de descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno se puede llegar a los productos que se indican en el siguiente esquema, Topchiev (1.964)



Los resultados experimentales obtenidos hasta el momento parecen indicar que cuando la descomposición es debida al aumento de temperatura, en ausencia de sustancias extrañas, tiene lugar preferentemente por la ruta 1

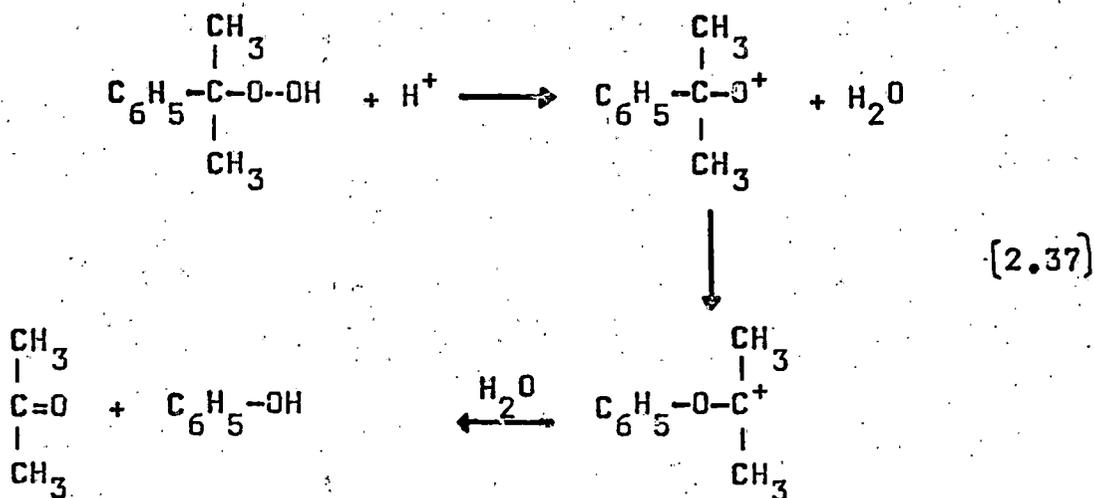
aunque también se produce la 3 en cierta extensión. En medio ácido se produce fundamentalmente la ruta 2, que constituye el proceso industrial más económico para la fabricación de fenol y acetona; y en medio alcalino tiene lugar preferentemente la ruta 3.

En cuanto a la cinética de la descomposición parece ser que tanto la ruta 1 como la 3 implican un mecanismo en cadena con radicales libres como portadores, si bien no está claro si la etapa de iniciación es de primero o de segundo orden con respecto al hidroperóxido o de ambos simultáneamente; e incluso algunos autores indican que la etapa de iniciación puede ser de segundo orden con intervención de una molécula de hidroperóxido y otra de disolvente, en el caso de que este último tenga un hidrógeno lo suficientemente lábil.

En cuanto a las etapas de terminación, se suele admitir que se producen por recombinación de los radicales peroxi, RO_2^{\cdot} , con desprendimiento de oxígeno cuando la descomposición se realiza en disolventes inertes; en disolventes con hidrógeno lábil la etapa de terminación puede consistir en la recombinación de los radicales procedentes de este, Rado y Chodak (1.973), y en muchas

ocasiones se admite que los radicales metilo formados por β -escisión de los radicales alcoxi participan también en las etapas de terminación.

Por el contrario, la ruta 2 parece proceder a través de un mecanismo iónico, Kharasch (1.950)



Sergeyeb y col, Emanuel pag. 241 (1965), ponen claramente de manifiesto que la descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno puro o en disolución en disolventes aromáticos inertes tales como clorobenceno, presenta los períodos de inducción y la autocatálisis, en los primeros momentos, propios de un mecanismo en cadena, aumentando a continuación el orden de reacción con respec

to al hidropéroxido a medida que la reacción progresa.

Actualmente son muy numerosos los trabajos de investigación que se publican sobre la descomposición del hidropéroxido de cumeno catalizada por metales o complejos de metales:

- naftenato de Co(II), Chodak y Rado (1.974),
- molibdeno en polvo, Descotes y Legrand (1.972),
- di-isopropil-ditiofosfato de Zn, Burn y Col (1.971)
- idem , Kateva y col
(1.973),
- idem , Rossi e Imperato
(1.971),
- etc.,.

2.4 Objeto de la presente investigación.

Para llevar a cabo el estudio experimental de la oxidación de cumeno en fase líquida con oxígeno molecular se pensó en analizar en primer lugar la descomposición térmica del hidropéroxido de cumeno en ausencia de oxígeno, ya que esta descomposición va a determinar, como

se sabe, la velocidad de oxidación del hidrocarburo ci
tado.

Dada la complejidad de la descomposición térmica de este hidroperóxido, como se desprende de la revisión bibliográfica comentada anteriormente, era necesario realizar este estudio procurando aislar lo más perfectamente posible los diferentes mecanismos que influyen en la descomposición. La dificultad de disponer de un inhibidor de mecanismo de acción claramente conocido y que no interfiera en la descomposición del hidroperóxido ha hecho desistir en esta primera etapa de la inves
tigación de estudiar la descomposición inhibida.

Por el contrario, experimentos previos indicaron de una forma indudable que por debajo de 100 °C el hidroperóxido de cumeno es prácticamente estable, no pro
duciéndose la ruptura homolítica del enlace peroxídico. Estas circunstancias, unida a las excelentes condiciones del α , α' -azo-iso-butironitrilo como iniciador (si se exceptúa que su factor de efectividad es inferior a la unidad) nos decidieron a estudiar en primer lugar la descomposición iniciada de este hidroperóxi-

do en el intervalo de 70 a 85 °C, que como se ha visto anteriormente es el más idóneo para el empleo del iniciador citado.

Con objeto de facilitar más la interpretación de los resultados de la descomposición iniciada se eligió como disolvente clorobenceno, que al no disponer de hidrógenos lábiles no debe interferir, en principio, en el desarrollo del mecanismo en cadena. En esta parte de la investigación se analizó la influencia de las variables: concentración de iniciador y temperatura.

Una vez estudiada la descomposición iniciada se decidió investigar la descomposición térmica en el rango de temperaturas de 120 a 150 °C, analizándose la influencia de la concentración de hidroperóxido y de la temperatura. Estos experimentos fueron realizados utilizando cumeno y n-decano como disolventes.

En las dos primeras partes de esta investigación: descomposición iniciada en clorobenceno y descomposición térmica en cumeno se determinó experimentalmente la velocidad de desaparición de hidroperóxido y las de aparición de productos estables: acetofenona y dimetil-fenil-carbinol. En la tercera parte, descomposición térmica en n-de

cano. sólo la velocidad de desaparición de hidroperóxido, ya que la interferencia del n-decano en el mecanismo en cadena determinaba la aparición de un gran número de compuestos procedentes de la descomposición de éste, los cuales hacían prácticamente imposible el análisis de los productos estables de reacción.

Parece evidente que será imposible llegar a comprender perfectamente el mecanismo de la oxidación de hidrocarburos alquil-aromáticos en fase líquida procesos de un interés industrial extraordinario, sin establecer previamente con claridad el mecanismo de la descomposición de los correspondientes hidroperóxidos. Este, como ya se ha indicado, es el objeto de esta investigación para el caso particular del cumeno.

3. TECNICA EXPERIMENTAL.

3.1 Reactor y procedimiento de trabajo.

Todas las series de experimentos de que consta esta investigación fueron realizados en un pequeño reactor, de aproximadamente 250 ml., de capacidad, dotado de camisa de calefacción y agitación mecánica, construido totalmente de vidrio por la casa AFORA y que se representa en la figura 3.1.

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

- (1) Se utilizó para colocar un termómetro, mediante el cual podía conocerse en cada momento la temperatura de la mezcla reaccionante.
- (2) Se colocó en ella un burbujeador por el que se hacía pasar continuamente una corriente de nitrógeno a través de la mezcla con el fin de asegurar la ausencia de oxígeno en ella.

El nitrógeno provenía de una bala de ace-

ro y su caudal era controlado con una válvula de aguja y medido en un rotámetro previamente calibrado.

- (3) Por ella se adaptó al reactor un condensador de reflujo, enfriado por agua, el cual permitía condensar y devolver al reactor cualquier producto volátil arrastrado por el nitrógeno y salir éste a la atmósfera.
- (4) Permitted el paso de una varilla agitadora de espiral a través de un cierre de mercurio. Esta varilla era movida por un pequeño motor eléctrico y tenía por objeto asegurar mezcla completa dentro del reactor, a la que además contribuía el burbujeo de nitrógeno.

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

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

Además, el reactor tenía en su parte inferior una válvula de aguja de teflón (6) por la que se extraían

las muestras periódicamente.

La temperatura de la mezcla de reacción era mantenida haciendo circular a través de la camisa del reactor el aceite bombeado por un termostato, marca HAAKE, que estaba provisto de un termómetro de contacto de mercurio para controlar la temperatura del aceite de calefacción. Durante cada serie la temperatura se mantuvo constante en ± 1 °C cuando era mayor de 120 °C, y en $\pm 0,3$ °C cuando era inferior a 85 °C.

El procedimiento seguido a lo largo de toda esta investigación para la toma de datos fué el que se indica seguidamente:

La mezcla de reacción previamente preparada se introducía en el reactor a la temperatura ambiente y a continuación se ponía en marcha el agitador y se comenzaba el burbujeo de nitrógeno con el fin de desalojar el oxígeno disuelto. Después de unos 10 minutos se permitía el paso del aceite de calefacción, llevado a la temperatura adecuada en el termostato, a través de la camisa del reactor abriendo una pinza de Mohr intercalada en la conducción que llevaba el aceite hasta ella. Una vez que la

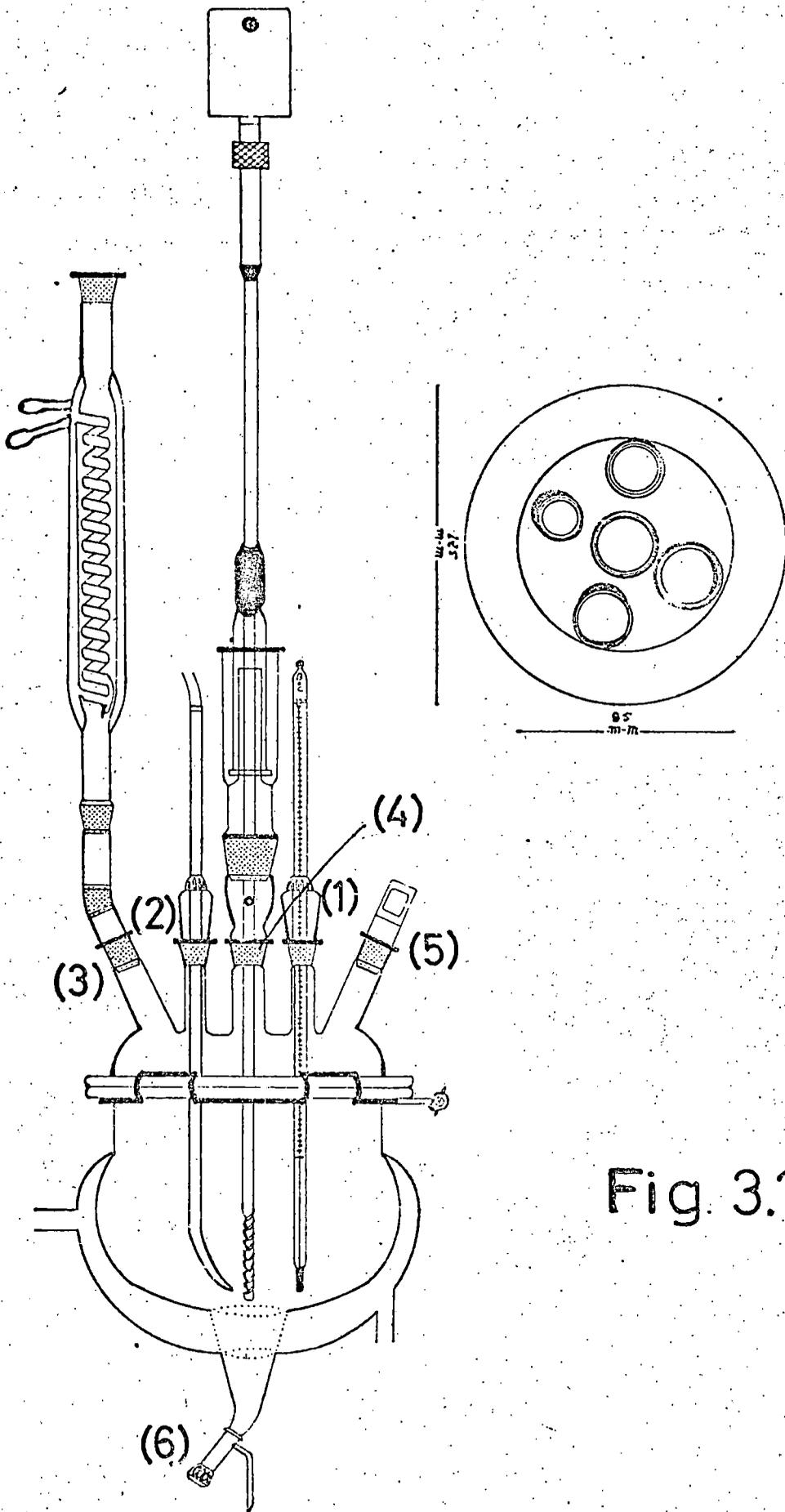


Fig. 3.1

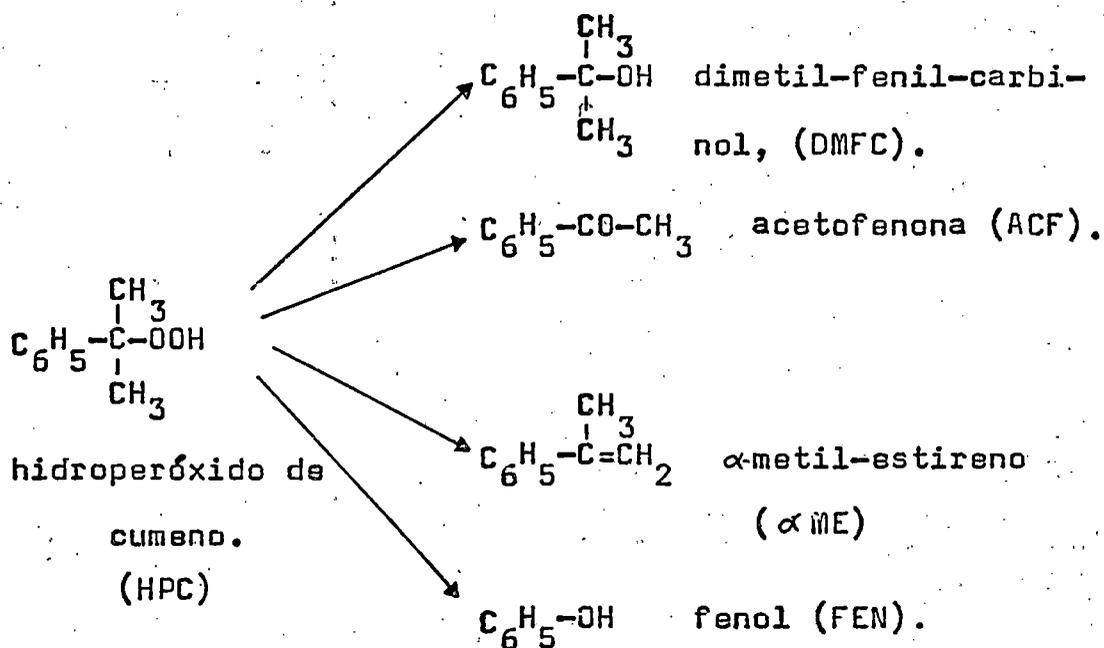
mezcla reaccionante había alcanzado la temperatura deseada, leída en el termómetro (1), se tomaba la primera muestra y se ponía en marcha un cronómetro, recogiendo las muestras sucesivas a intervalos de tiempo preestablecidos. Las muestras se recogían en tubos de ensayo y eran enfriadas rápidamente en hielo para congelar la reacción. Seguidamente se determinaba en una parte alícuota la concentración de hidroperóxido por el método yodométrico de Wagner-Smith-Peters (1.947) y el resto de la muestra se guardaba en un refrigerador para el posterior análisis de los productos de descomposición por espectrofotometría infrarroja, según se describirá más adelante en el apartado 3.2.2 .

3.2 Métodos de análisis.

3.2.1 Identificación de los productos resultantes en la descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno.

Según se deduce del estudio bibliográfico realizado, un resumen del cual puede verse en el apartado 2 de esta memoria, los principales productos esperados en la

descomposición térmica del hidropéroxido de cumeno son los que se indican en el siguiente esquema:



junto con algunos productos volátiles de pequeño número de átomos de carbono, tales como metano, metanol y acetona.

Para determinar cuales de los productos indicados se formaban en las condiciones experimentales de ésta investigación, con objeto de poner posteriormente a pun

to un método cuantitativo de análisis para seguir su velocidad de formación, se realizó un experimento previo de descomposición térmica en cumeno a una concentración inicial de hidropéroxido de 1 mol-g/litro y una temperatura de 150 °C. Se eligieron temperatura y concentración inicial de hidropéroxido elevadas porque con ellas era de esperar que los productos se formasen en concentración apreciable y ello facilitaría su identificación.

En la figura 3.2 se indican los espectros IR de tres de las muestras tomadas en dicho experimento, y que corresponden a 0, 2 y 8 horas de descomposición, todas diluídas en una misma cantidad de cumeno para apreciar mejor la posición de los máximos de absorbancia.

Las conclusiones más importantes deducidas de la observación de dichos espectros son las siguientes:

- (a) En la región de 1650-1750 cm^{-1} se observa una banda fuerte y aguda, cuyo máximo está aproximadamente a 1690 cm^{-1} , y su intensidad aumenta con el progreso de la reacción. Como dicha región corresponde a la absorción del grupo carbonilo en cetonas aromáticas, se de-

dujo la formación de ACF.

- (b) Entre 1200 y 1150 cm^{-1} también se observa una banda aguda, cuyo máximo está aproximadamente a 1170 cm^{-1} , prácticamente inexistente en la muestra inicial, algo indefinida en la de dos horas y muy clara en la de ocho horas. Debido a que en dicha región absorben los alcoholes aromáticos terciarios, se dedujo la formación de DMFC.
- (c) La ausencia de máximos de absorbancia en las regiones de $1600-1650\text{ cm}^{-1}$, que corresponde al doble enlace conjugado, y $895-885\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la vibración de tensión del enlace C-H fuera del plano en compuestos del tipo $R_2C=CH_2$, permitió descartar la formación de α ME.
- (d) En la región de vibración de tensión del grupo OH, $3300-3700\text{ cm}^{-1}$, se observa en la muestra inicial, que solamente contiene hidroperóxido, una banda fuerte y aguda con máximo a 3500 cm^{-1} aproximadamente. Ya que entre 3550 y 3450 cm^{-1}

absorbe el OH en forma dimérica, enlazado por puente de hidrógeno intermolecular, parece deducirse que el hidroperóxido se encuentra fuertemente dimerizado. La intensidad de dicha banda disminuye con el progreso de la reacción y prácticamente no existe en la muestra de ocho horas en la que, en cambio aparece una banda aguda de máximo a 3580 cm^{-1} , que puede corresponder al OH libre del DMFC.

Con objeto de comprobar si las bandas clave elegidas para identificar o descartar los posibles productos de descomposición eran adecuadas se registraron los espectros completos de ACF, DMFC y α ME disueltos en cumeno, los cuales se indican en la figura 3.3, y puede deducirse de ellos que efectivamente la acetofenona, dimetilfenil-carbinol y α metil-estireno presentan bandas de absorción con máximos a 1690 , 1170 y 1630 y 890 cm^{-1} respectivamente y que no se ven interferidas por ninguna otra banda. Incluso se ve claramente que el espectro del DMFC entre 1050 y 1200 cm^{-1} tiene la misma forma que la muestra de ocho horas del experimento previo en la misma

región.

Además, en el espectro del dimetil-fenil-carbinol puede observarse una banda ancha a $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ que puede indicar algo de dimerización en este compuesto.

Los espectros se han obtenido para soluciones en cumeno, utilizando células de NaCl de 0,2 mm de espesor y una velocidad de registro de $400\text{ cm}^{-1}/\text{min.}$, en el rango de 4000 a 2000 cm^{-1} y de $200\text{ cm}^{-1}/\text{min.}$, en el rango de 2000 a 600 cm^{-1} .

La ausencia de fenol y las conclusiones obtenidas mediante espectroscopia IR fueron confirmadas además por cromatografía gas-líquido: previamente se determinaron las condiciones de operación en las que los productos CUM, ACF, DMFC, α ME y FEN daban picos cromatográficos bien resueltos y que para una columna cuyo relleno estaba formado por DEGS 20% sobre Chromsorb W, 80-100 mesh, HMDS, fueron

Temperatura de la columna:	175 °C.
Temperatura de la cámara de inyección:	225 °C.
Presión del gas portador (Ar):	100 KN/m^2 .
Presión de aire purificado:	180 KN/m^2 .
Presión de hidrógeno:	120 KN/m^2 .

A partir de medidas de tiempos de retención de los productos puros indicados y de los diferentes picos que aparecían en la última muestra del experimento previo, en la cual la concentración de hidroperóxido era lo suficientemente pequeña para que su descomposición en la cámara de inyección y columna cromatográfica no interfiriese las pruebas, se llegó también a la conclusión de que los únicos productos que se formaban, en concentración apreciable, durante la descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno eran, en las condiciones experimentales de esta investigación, acetofenona y dimetil-fenil-carbinol.

No se intentó identificar los productos de pequeño número de átomos de carbono porque debido a la alta temperatura de trabajo su volatilización la hacía muy difícil.

3.2.2 Análisis cuantitativo del hidroperóxido de cumeno, acetofenona y dimetil-fenil-carbinol.

El

3.2.2.1 Análisis del hidroperóxido de cumeno.

El método seguido fue el yodométrico de Wagner-Smith-Peters (1.947), cuyo procedimiento es el

siguiente:

En un matraz de tres bocas de fondo redondo, provisto de un condensador de reflujo y de un burbujeador, se vierten 40 ml de isopropanol, 2ml de ácido acético glacial y 1 ml de la muestra a analizar. A continuación se calienta y se deja refluja durante unos 3 min., enfriando seguidamente hasta que cese la ebullición y añadiendo 10 ml de una solución de NaI en isopropanol saturada a la temperatura ambiente. Se calienta y se deja refluja nuevamente durante unos cinco minutos, se enfria hasta que cese la ebullición, se añaden 5 ml de agua destilada y se valora el yodo liberado con una solución de tiosulfato sódico 0,1 N hasta desaparición del color amarillo; se burbujea anhídrido carbónico a través de la mezcla de vez en cuando para evitar que el oxígeno disuelto pueda alterar los resultados de los análisis.

Cuando las muestras eran muy concentradas en hidrógeno peróxido se diluían previamente con benceno hasta un volumen adecuado para su análisis.

3.2.2.2 Análisis de acetofenona y dimetil-fenil carbinol.

Según se indicó en el apartado 3.2.1, los productos de descomposición del hidroperóxido de cumeno eran, en las condiciones experimentales de esta investigación, acetofenona y dimetil-fenil-carbinol fundamentalmente, por lo que se trató de encontrar un método de análisis adecuado para determinar sus concentraciones.

Dado que la descomposición del hidroperóxido en la cámara de inyección y columna cromatográfica no permitió el uso de la cromatografía gas-líquido para dicho propósito, se intentó llevar a cabo la determinación por espectrofotometría IR.

Del estudio bibliográfico realizado, vease por ej., I. I. Shabalin y V. A. Simanov (1.965), se llegó a la conclusión de que las bandas clave más adecuadas para la determinación de dichos productos podrían ser las que tienen sus máximos de absorbancia a 955 cm^{-1} para el dimetil-fenil-carbinol y 1690 cm^{-1} para la acetofenona, procediéndose a continuación a realizar una serie de ensayos previos con mezclas ACF-DMFC-HPC en cumeno, cuyos espectros IR, véanse figuras 3.2 y 3.3, confirmaron que debido a su intensidad y escasa interferencia por otras bandas eran las más adecuadas, aunque la banda de máximo

a 955 cm^{-1} resultó ser debida conjuntamente a la ACF y DMFC, por lo que se hubo de recurrir al planteamiento y resolución de dos ecuaciones de absorbancia, medida en el máximo, según se indica seguidamente.

Sean A^1 y A^2 las absorbancias medidas a 1690 y 955 cm^{-1} respectivamente, para la misma muestra. Dado que la A^1 , debida a la acetofenona, no estaba interferida por ningún otro producto, podrá escribirse en el caso de que se cumpla la ley de Lambert-Beer

$$A^1 = A_o^1 + \sum_1^1 b C_1 \quad [3.1]$$

y como a 955 cm^{-1} la absorbancia, A^2 , es debida conjuntamente a la ACF y DMFC, suponiendo que se cumpla la ley de Lambert-Beer y que las absorbancias sean aditivas

$$A^2 = A_1^2 + A_2^2 = A_o^2 + \sum_1^2 b C_1 + \sum_2^2 b C_2 \quad [3.2]$$

donde las A indican absorbancias, \sum absortividades molares, b longitudes de paso de luz y las C concentraciones de especies absorbentes en moles/litro. Los subínd

dices 1 y 2 se refieren a ACF y DMFC respectivamente, y los superíndices indican 1 a 1690 cm^{-1} y 2 a 955 cm^{-1} . Las A_0^1 y A_0^2 son absorbancias a concentración cero, debidas a la pequeña diferencia en paso de luz entre la célula de muestra y la de referencia.

Es evidente que a partir de las ecuaciones [3.1] y [3.2] pueden determinarse C_1 y C_2 ya que A^1 y A^2 son medidas experimentales y tanto las A_0^1 y A_0^2 como todos los productos ϵb pueden determinarse previamente a partir de muestras de concentraciones conocidas en ACF y DMFC, es decir, mediante la obtención de rectas de calibrado a 1690 cm^{-1} para la ACF y 955 cm^{-1} para la ACF y DMFC.

Las rectas de calibrado se determinaron para dos pares de células de NaCl de 0,1 y 0,2 mm de espesor, utilizando cumeno como disolvente, y siguiendo el método de la línea-base para la medida de las absorbancias. Se procuró que los valores de estas estuviesen siempre en el intervalo 0,20-0,80 que es el de mínimo error en su medida; los intervalos registrados fueron $1750-1650 \text{ cm}^{-1}$ y $1000-700 \text{ cm}^{-1}$ a una velocidad en ambos casos de $50 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$.

Seguidamente se trató de comprobar el método de análisis y de determinar aproximadamente su precisión,

indicandose más adelante los resultados.

El procedimiento seguido para preparar las muestras patrón fue el siguiente: en un pequeño matraz se pesan a gramos de soluto, ACF o DMFC, y b gramos de disolvente, CUM; si la mezcla es ideal, lo cual es de esperar debido a la semejanza estructural de dichos productos, el volumen de mezcla v en ml será

$$v = \frac{a}{d_s} + \frac{b}{d_d}$$

siendo d_s y d_d las densidades del soluto y disolvente respectivamente. Por tanto, la concentración de soluto en moles/litro vendrá dada por

$$C_s = \frac{1000}{v} \frac{a}{M}$$

siendo M su peso molecular.

Se prepararon así tres series de cuatro o cinco muestras cada una para cada par de células utilizado, indicándose en las Tablas 3.1 y 3.2 los datos correspondientes a las células de 0,1 y 0,2 mm respectivamente, y en las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se han hecho las corres-

Tabla 3.1
 Celula de 0,1 mm.

ACF a 1690 cm^{-1}		ACF a 955 cm^{-1}		DMFC a 955 cm^{-1}	
C_1	A_1	C_1	A_1^2	C_2	A_2^2
0,0259	0,160	0,7317	0,410	0,6338	0,404
0,0405	0,239	0,5990	0,337	0,5064	0,328
0,0705	0,398	0,4473	0,259	0,3856	0,259
0,1050	0,600	0,2786	0,161	0,2509	0,170
0,1426	0,792	0,1317	0,080	0,1367	0,097

Tabla 3.2
 Celula de 0,2 mm.

ACF a 1690 cm^{-1}		ACF a 955 cm^{-1}		DMFC a 955 cm^{-1}	
C_1	A_1^1	C_1	A_1^2	C_2	A_2^2
0,01516	0,195	0,1317	0,182	0,1367	0,201
0,03119	0,382	0,2786	0,350	0,2509	0,348
0,04848	0,585	0,4473	0,528	0,3856	0,526
0,05790	0,678	0,5990	0,699	0,5064	0,679

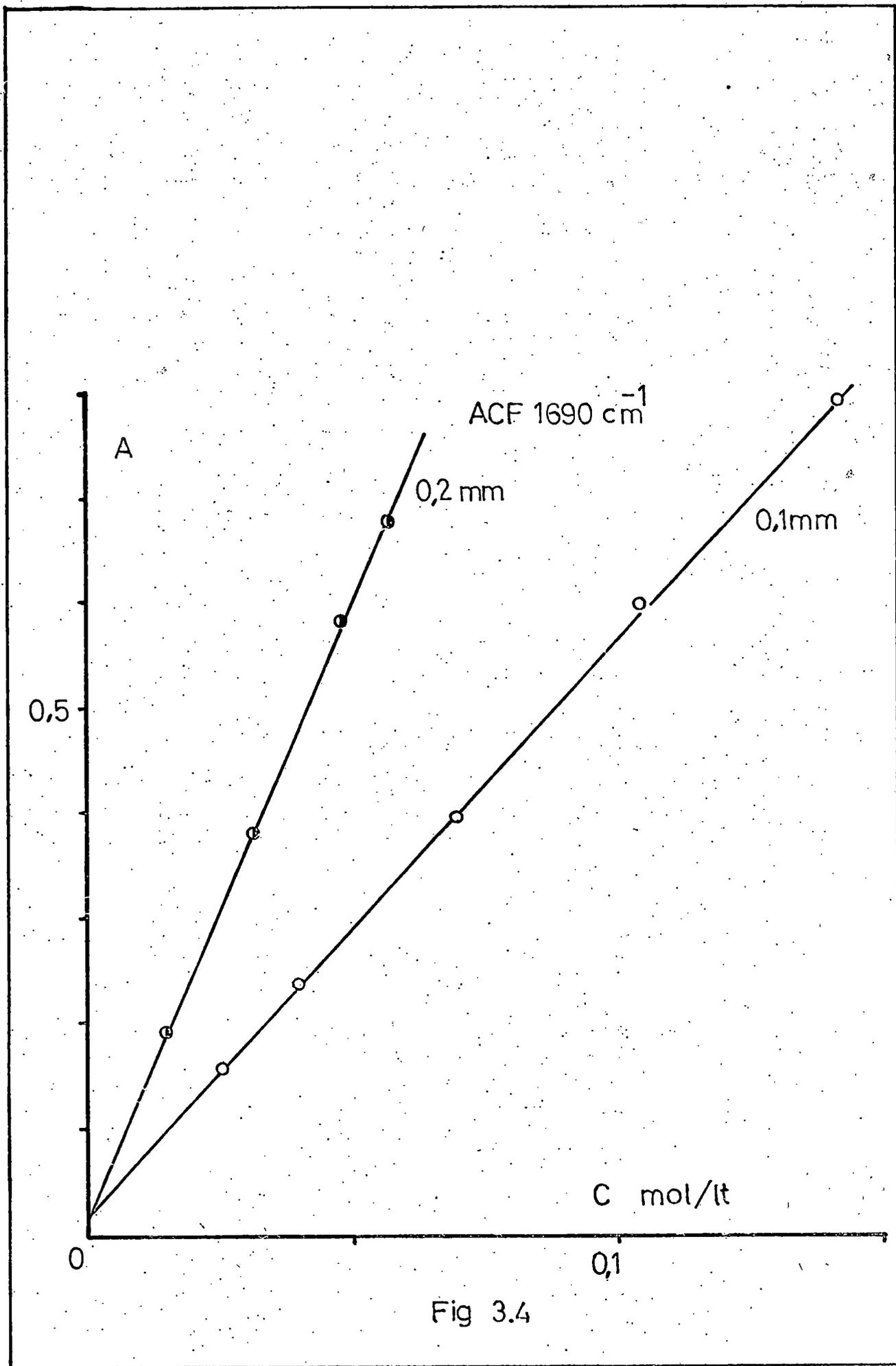


Fig 3.4

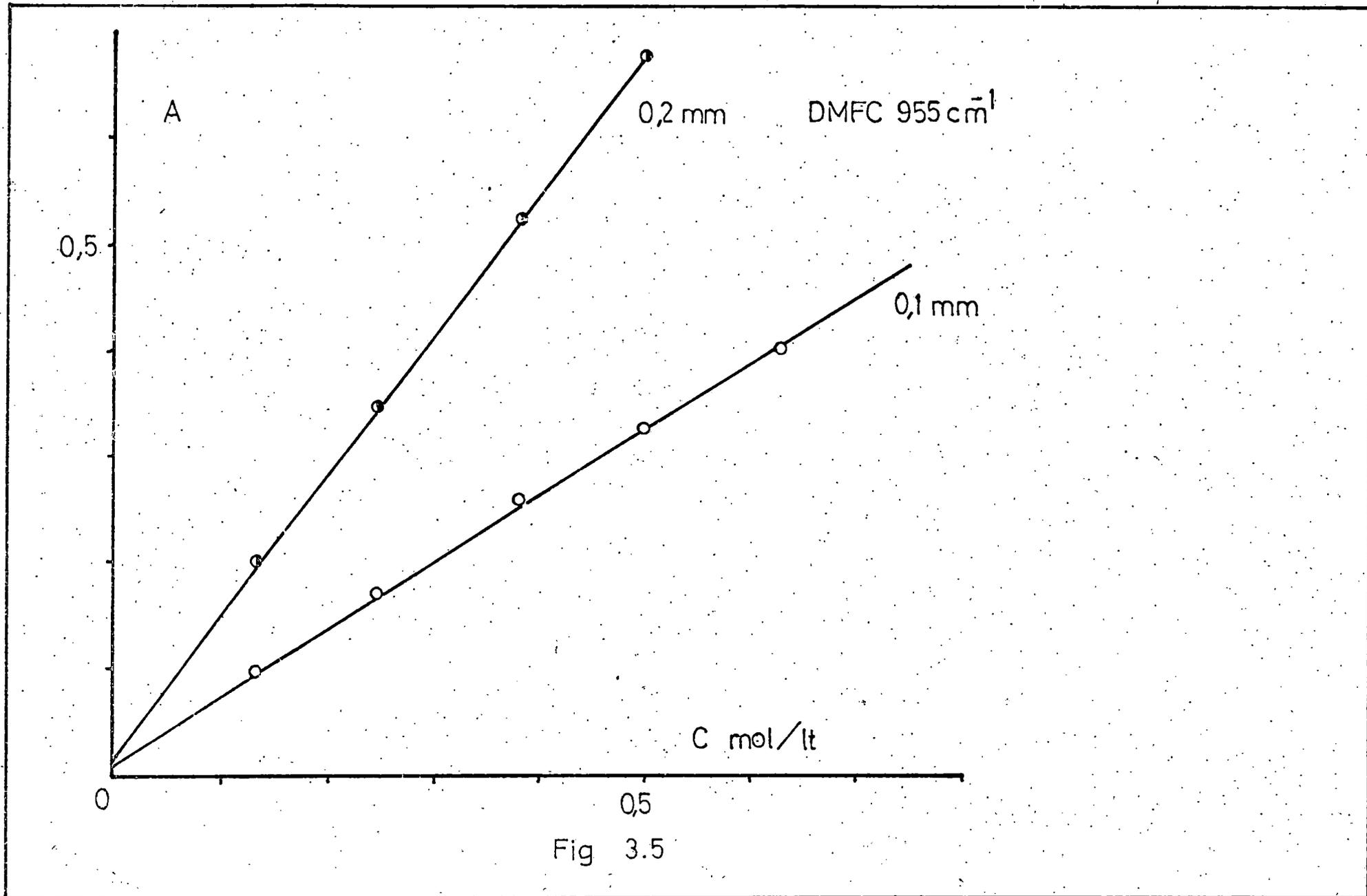


Fig 3.5

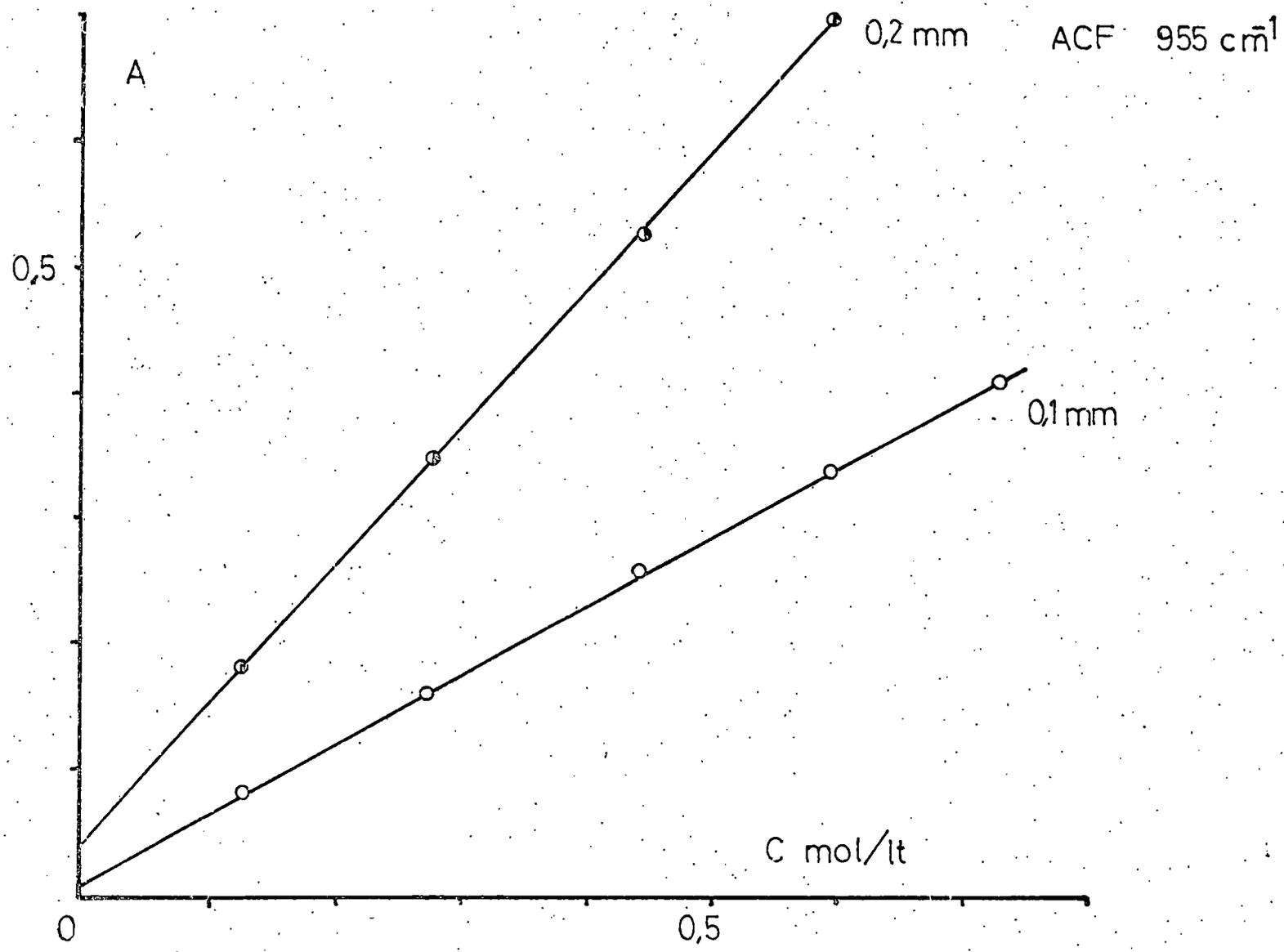


Fig 3.6

pendientes representaciones absorbancia-concentración. En dichas representaciones se observa que aproximadamente se cumple la ley de Lambert-Beer, ya que se obtienen rectas de pequeña ordenada en el origen, debiéndose esta probablemente a la pequeña diferencia entre el paso de luz de la célula de muestra y de referencia.

Las ecuaciones de calibrado correspondientes a dichas representaciones; obtenidas mediante ajuste por mínimos cuadrados, se indican a continuación

Célula de 0,1 mm

$$A^1 = 5,4550 C_1 + 0,0180 \quad [3.3]$$

$$A_1^2 = 0,5678 C_1 + 0,0077 \quad [3.4]$$

$$A_2^2 = 0,6122 C_2 + 0,0133 \quad [3.5]$$

Célula de 0,2 mm

$$A^1 = 11,4536 C_1 + 0,0204 \quad [3.6]$$

$$A_1^2 = 1,1016 C_1 + 0,0385 \quad [3.7]$$

$$A_2^2 = 1,2986 C_2 + 0,0232 \quad [3.8]$$

A partir de [3.3] o [3.6] puede obtenerse la concentración de ACF, C_1 , según se utilice una u otra célula

Célula de 0,1 mm

$$C_1 = 0,1833 A^1 - 0,0033 \quad [3.9]$$

Célula de 0,2 mm

$$C_1 = 0,08731 A^1 - 0,00178 \quad [3.10]$$

La absorbancia total a 955 cm^{-1} , A^2 , en el caso de que la absorbancia de ACF y DMFC a dicho número de onda sean aditivas, puede obtenerse sumando [3.4] y [3.5] o [3.7] y [3.8], obteniéndose respectivamente

Célula de 0,1 mm

$$A^2 = A_1^2 + A_2^2 = 0,5678 C_1 + 0,6122 C_2 + 0,0210$$

Célula de 0,2 mm

$$A^2 = A_1^2 + A_2^2 = 1,1016 C_1 + 1,2986 C_2 + 0,0617$$

de las cuales puede calcularse la concentración de DMFC, C_2 ,

Célula de 0,1 mm

$$C_2 = 1,6334 A^2 - 0,9275 C_1 - 0,0343 \quad [3.11]$$

Célula de 0,2 mm

$$C_2 = 0,7701 A^2 - 0,8483 C_1 - 0,0475 \quad [3.12]$$

Como A^2 se determina experimentalmente y la concentración de ACF se habrá calculado anteriormente, a partir de [3.11] o [3.12] se podrá obtener la concentración de DMFC, según la célula que se utilice.

Debido a las diferentes absorptividades molares de la ACF a 1690 cm^{-1} y de la ACF y DMFC a 955 cm^{-1} , generalmente no se podran medir las absorbancias en la misma muestra, e incluso puede suceder que las concentraciones de productos de descomposición en las muestras sean tan elevadas que no permitan la medida de la absorbancia dentro del intervalo óptimo. En estos casos se recurrió a la dilución de un volumen conocido de muestra, v , con una cantidad pesada de cumeno y luego a partir de la absorbancia de la muestra diluida y de un balance de soluto se determinó la concentración real de

éste en la muestra.

Sean a los gramos de disolvente añadidos a v ml de muestra para la medida de su absorbancia a 1690 cm^{-1} . Si no hay cambio de volumen al mezclar se tiene

$$v C_1 = (v + a/d_d) C'_1 \quad [3.13]$$

siendo C'_1 la concentración de ACF en la muestra diluida y que vendrá dada, en función de la absorbancia medida, por las ecuaciones [3.9] o [3.10]. Sustituyendo [3.9] y [3.10] en [3.13] puede obtenerse la concentración real de ACF en la muestra, C_1 ,

Célula de 0,1 mm

$$C_1 = (1 + a/0,862 v) (0,1833 A^1 - 0,0033)$$

Célula de 0,2 mm

$$C_1 = (1 + a/0,862 v) (0,08731 A^1 - 0,00178)$$

siendo 0,862 la densidad del cumeno.

Análogamente, si es necesario diluir v' ml de

muestra con b gramos de cumeno para la medida de su absorbancia a 955 cm^{-1} , se tiene a partir de [3.11] y [3.12]

Célula de 0,1 mm

$$C_2' = 1,6334 A^2 - 0,9275 C_1'' - 0,0343 \quad [3.14]$$

Célula de 0,2 mm

$$C_2' = 0,7701 A^2 - 0,8483 C_1'' - 0,0475 \quad [3.15]$$

siendo C_2' y C_1'' respectivamente las concentraciones de DMFC y ACF resultantes de esta segunda dilución. Además, mediante un balance de ACF y DMFC se tiene

$$v' C_1 = (v' + b/0,862) C_1''$$

$$v' C_2 = (v' + b/0,862) C_2'$$

de las cuales pueden despejarse C_1'' y C_2' , que sustituidas en [3.14] y [3.15], después de reordenar dan

Célula de 0,1 mm

$$C_2 = (1,6334 A^2 - 0,0343) (1 + b/0,862 v') - 0,9275 C_1 \quad [3.16]$$

Célula de 0,2 mm

$$C_2 = (0,7701 A^2 - 0,0475) (1 + b/0,862 v') - 0,8483 C_1 \quad [3.17]$$

de las que puede calcularse la concentración de DMFC en la muestra, C_2 .

En la Tabla 3.3 se han resumido las ecuaciones utilizadas para el cálculo de la concentración de ACF y DMFC.

Para determinar la validez del método descrito se prepararon seis muestras de concentraciones en ACF y DMFC conocidas y se sometieron a dicho procedimiento, indicándose en la Tabla 3.4 los resultados.

Se deduce de dichos resultados que tanto la ACF como el DMFC pueden determinarse con un error relativo alrededor de un 5 %, salvo en muestras que contengan concentración de ACF superior a la de DMFC.

Tabla 3.3

Ecuaciones para el cálculo de las concentraciones de ACF y DMFC, C_1 y C_2 respectivamente.

	Muestras sin diluir	Muestras diluidas.
<u>Célula de 0,1 mm:</u>		
ACF	$C_1 = 0,1833 A^1 - 0,0033$	$C_1 = (1+a/0,862 v)(0,1833 A^1 - 0,0033)$
DMFC	$C_2 = 1,6334 A^2 - 0,9275 C_1 - 0,0343$	$C_2 = (1+b/0,862 v')(1,6334 A^2 - 0,0343)$
<u>Célula de 0,2 mm:</u>		
ACF	$C_1 = 0,08731 A^1 - 0,00178$	$C_1 = (1+a/0,862 v)(0,08731 A^1 - 0,00178) - 0,9275 C_1$
DMFC	$C_2 = 0,7701 A^2 - 0,8483 C_1 - 0,0475$	$C_2 = (1+b/0,862 v')(0,7701 A^2 - 0,0475) - 0,8483 C_1$

Tabla 3.4

Comprobación del método de análisis de ACF Y DMFC.

Célula de 0.1 mm:

Nº muestra	C_1 mol/lt.	a	A^1	$C_1^{calc.}$	Er %
1	0,1636	1,1282	0,3892	0,1571	3,97
2	0,3370	3,5165	0,3544	0,3130	7,06
3	0,5105	5,5653	0,3876	0,5050	1,06
Nº muestra	C_2 mol/lt.	b	A^2	$C_2^{calc.}$	Er %
1	0,3673	- - -	0,3222	0,3421	- 7,36
2	0,2386	- - -	0,3389	0,2281	- 2,86
3	0,1218	- - -	0,3580	0,0857	-29,60

Tabla 3.4 (continuación).

Célula de 0,2 mm:

Nº muestra	C_1 mol/lit.	a	A^1	$C_1^{calc.}$	Er %
1	0,518	12,8530	0,3871	0,509	1,7
2	0,518	11,1580	0,4322	0,501	3,3
3	0,518	9,9337	0,4840	0,507	2,1
Nº muestras	C_2 mol/lit.	b	A^2	$C_2^{calc.}$	Er %
1	1,033	2,9843	0,4705	0,9654	- 6,5
2	1,033	2,3322	0,5611	0,9942	- 3,8
3	1,033	4,2367	0,3840	1,0288	- 0,40

3.2.2.3 Cálculo de la concentración de cumeno.

Una vez determinadas las concentraciones de HPC, ACF y DMFC, la concentración de cumeno puede calcularse a partir de un balance de núcleos bencénicos, aceptando que la densidad de la mezcla de reacción permanece constante, lo cual puede suponerse teniendo en cuenta que las densidades de la ACF, DMFC y HPC son muy similares. En tal caso debe cumplirse

$$\begin{aligned} C_o &= [CUM]_o + [HPC]_o + [ACF]_o + [DMFC]_o = \\ &= [CUM]_t + [HPC]_t + [ACF]_t + [DMFC]_t \end{aligned} \quad [3.17]$$

donde los subíndices o indican concentraciones iniciales y los t a cualquier tiempo, en moles/litro, y C_o es la concentración total de núcleos bencénicos, supuesta constante. Por tanto la concentración de cumeno en cualquier instante vendrá dada por

$$[CUM]_t = C_o - ([HPC]_t + [ACF]_t + [DMFC]_t) \quad [3.18]$$

C_o se determina a partir de los valores conocidos de $[HPC]_o$

$[ACF]_0$ y $[DMFC]_0$, teniendo en cuenta que si no hay cambio de volumen al mezclar, en 1000 ml de solución inicial habrá de productos un volumen dado por, en ml,

$$[HPC]_0 \frac{152}{1,06} + [ACF]_0 \frac{120}{1,028} + [DMFC]_0 \frac{136}{0,992}$$

siendo los numeradores los pesos moleculares y los denominadores las densidades correspondientes. El volumen restante, v , será de cumeno y por tanto

$$[CUM]_0 = \frac{v \ 0,862}{120}$$

Luego a partir de [3.17] se puede calcular C_0 y una vez conocido éste la concentración de cumeno a cualquier tiempo mediante [3.18].

3.3 Aparatos y productos utilizados.

Todos los espectros y medidas de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro IR de rejilla, PERKIN-ELMER modelo 457.

Los cromatogramas se obtuvieron en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama, PERKIN-ELMER, modelo F-11.

Los productos utilizados y sus características garantizadas fueron los siguientes:

- 1) Propanol-2, MERCK, pro-análisis, pureza 99,6 %.
- 2) Ioduro sódico, M&B.
- 3) Acido acético glacial, MERCK, pro-análisis, pureza 99,8%.
- 4) Tiosulfato sódico 0,1 N, MERCK, ampollas tritisol.
- 5) Acetofenona, FEROSA, pura, 99-100 %.
- 6) Dimetil-fenil-carbinol, ALDRICH Co., 97 %.
- 7) α -Metil-estireno, FLUKA, purum, pureza 98 %.
- 8) Clorobenceno, MERCK, para síntesis.
- 9) n-decano, FLUKA, pureza 99 %.
- 10) Nitrógeno, OXICAN, pureza 99%
- 11) Hidroperóxido de cumeno, FLUKA, grado técnico, solución al 70 % en cumeno.

Para algunos experimentos se purificó según se indica más adelante en b).

- 12) Cumeno, BDH, intervalo de ebullición para el 95 %
148 a 153 °C. Se sometió a purificación según se
indica más adelante en (a).
- 13) α,α' -azo-iso-butironitrilo, MERCK, para síntesis,
pureza del 98 %.

(a) Purificación del cumeno.

El cumeno se agitó sucesivas veces con porciones de ácido sulfúrico concentrado en un embudo de decantación hasta que la capa de ácido mantenía una coloración debilmente amarilla que no se alteraba con posteriores extracciones. Después se lavó con agua, solución de bicarbonato sódico y agua de nuevo, se secó sobre sulfato sódico anhidro y se destiló en una columna Vigrioux de unos 90 cm de altura, recogiénose la fracción de 149,8-150,2 °C en botellas topacio sobre sodio. El cumeno recogido, después de saturado en nitrógeno, se almacenaba en un refrigerador hasta el momento de su uso.

(b) Aislamiento del hidroperóxido de cumeno.

Fue necesario para realizar los experimentos en

n-decano y clorobenceno.

Un volumen dado de la solución FLUKA, se añadió gota a gota, desde un embudo de decantación, a doble de su volumen de una solución de NaOH al 25 % en peso, agitando continuamente y enfriando con hielo. El precipitado formado por la sal sódica del hidroperóxido de cumeno y NaOH se filtró en un Buchner y se lavó varias veces con benceno y éter de petróleo debajo punto de ebullición. A continuación se suspendió dicho precipitado en agua y se burbujeó CO_2 a través de la suspensión, que progresivamente se iba convirtiendo en una solución, hasta que se alcanzó un pH de aproximadamente 8, momento en el cual existían dos fases líquidas. La fase orgánica se extrajo en embudo de decantación con éter de petróleo y después de secar con sulfato sódico y filtrar, el éter se evaporó a vacío en un rotavapor a una temperatura no superior a 40 °C. La pureza del hidroperóxido obtenido, determinada yodométricamente fué de alrededor de un 96 % siendo el resto de éter de petróleo no evaporado y algo de DMFC.

4. RESULTADOS.

El trabajo experimental de ésta investigación puede dividirse en tres partes, como ya se ha indicado en el apartado 2.4 de esta memoria. A continuación se describen los resultados obtenidos en los experimentos realizados en cada una de estas tres partes.

4.1 Descomposición iniciada del hidroperóxido de cumeno en clorobenceno usando α , α' azo-iso-butironitrilo como iniciador.

Se analizó la influencia de la concentración de iniciador y de la temperatura.

4.1.1 Influencia de la concentración de iniciador.

Para analizar la influencia de esta variable se realizaron tres experimentos a 80 °C de temperatura y partiendo de una disolución de hidroperóxido de cumeno purificado en clorobenceno de una concentración aproximada de 1 mol-g/litro.

La concentración de iniciador se varió desde aproximadamente 0,1 mol-g/litro a 0,025 moles-g/litro, y los resultados experimentales se indican en las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 y se han representado en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3.

En todos estos experimentos se burbujeaba nitrógeno con un caudal de 30 litros/hora, a través de la mezcla reaccionante.

4.1.2 Influencia de la temperatura.

Se realizaron tres experimentos con una concentración inicial de α , α' azo-iso-butironitrilo de aproximadamente 0,1 mol-g/litro a 70, 75 y 85 °C de temperatura respectivamente, que junto con el experimento El del apartado anterior representaba barrer el intervalo de temperaturas más idoneo para la utilización de éste iniciador, de 5 en 5 °C.

La concentración inicial de hidroperóxido, previamente purificado, fué en todos los experimentos de aproximadamente 1 mol-g/litro y también se burbujeaba nitrógeno a través de la mezcla reaccionante con el mismo caudal indicado anteriormente.

Los datos primarios obtenidos en estos experimentos

Tabla 4.1

Experimento E1 T = 80 °C [I]₀ = 0,0987

t (hr)	[HPC]	[ACF]	[DMFC]
0,0	1,125	0,000	0,103
0,5	0,838	0,023	0,338
1,0	0,645	0,042	0,511
1,5	0,510	0,063	0,626
2,0	0,425	0,082	0,691
2,5	0,375	0,092	0,726
3,0	0,332	0,100	0,768
3,5	0,312	0,112	0,808
4,0	0,300	0,119	0,844

Tabla 4.2

Experimento E2

T = 80 °C

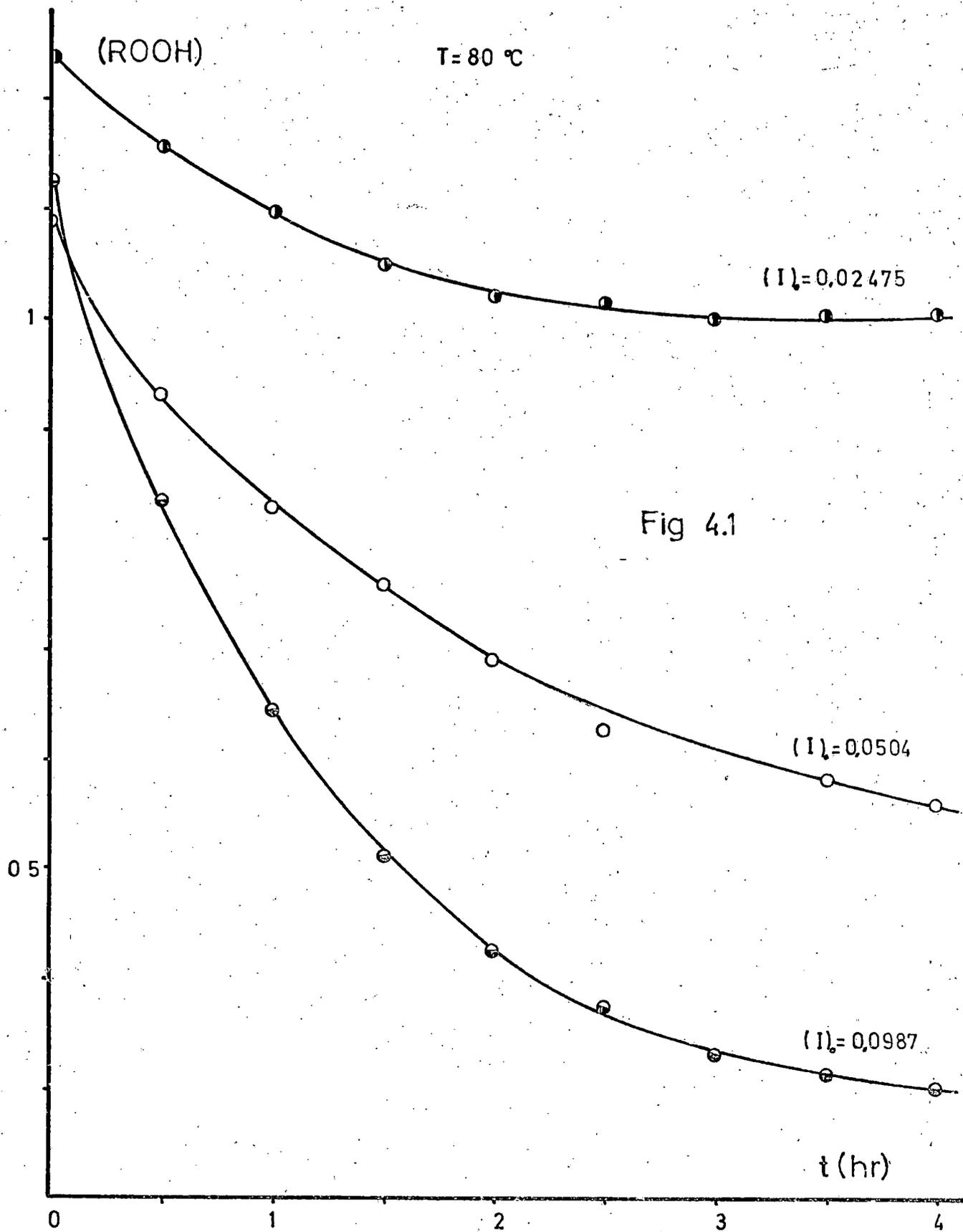
$[I]_0 = 0,02475$

<u>t. (hr)</u>	<u>[HPC]</u>
0,0	1,238
0,5	1,155
1,0	1,098
1,5	1,050
2,0	1,020
2,5	1,015
3,0	1,000
3,5	1,005
4,0	1,008

Tabla 4.3

Experimento E3. $T = 80 \text{ } ^\circ\text{C}$ $[I]_0 = 0,0504$

t (hr)	[HPC]	[ACF]	[DMFC]
0,0	1,090	0,000	0,057
0,5	0,930	0,009	0,208
1,0	0,830	0,017	0,325
1,5	0,758	0,023	0,384
2,0	0,690	0,028	0,444
2,5	0,628	0,034	0,500
3,5	0,582	0,042	0,558
4,0	0,560	0,046	0,580



(ACF)

T = 80 °C

(I)₀ = 0,0987

Fig 4.2

(I)₀ = 0,0504

t(hr)

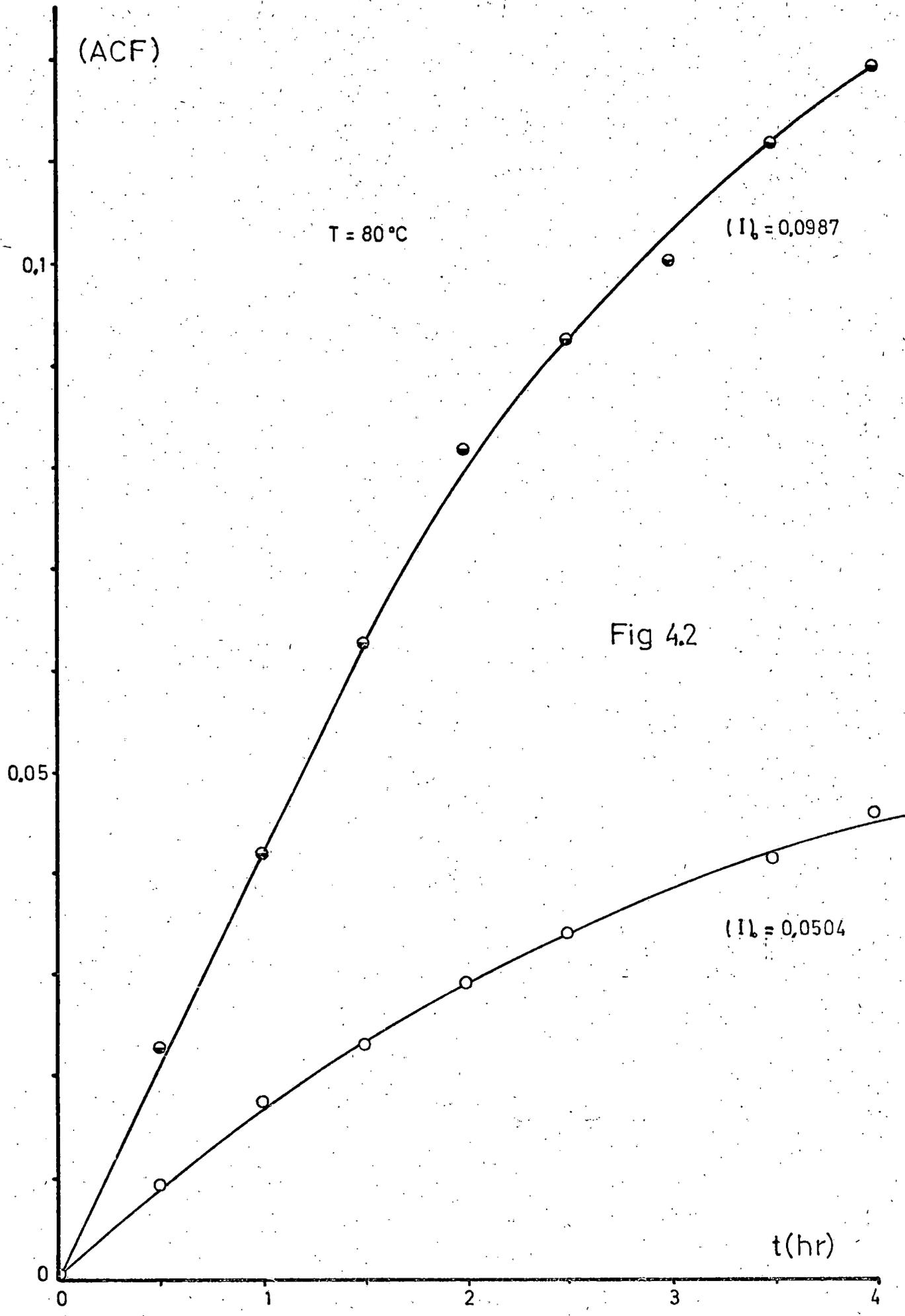
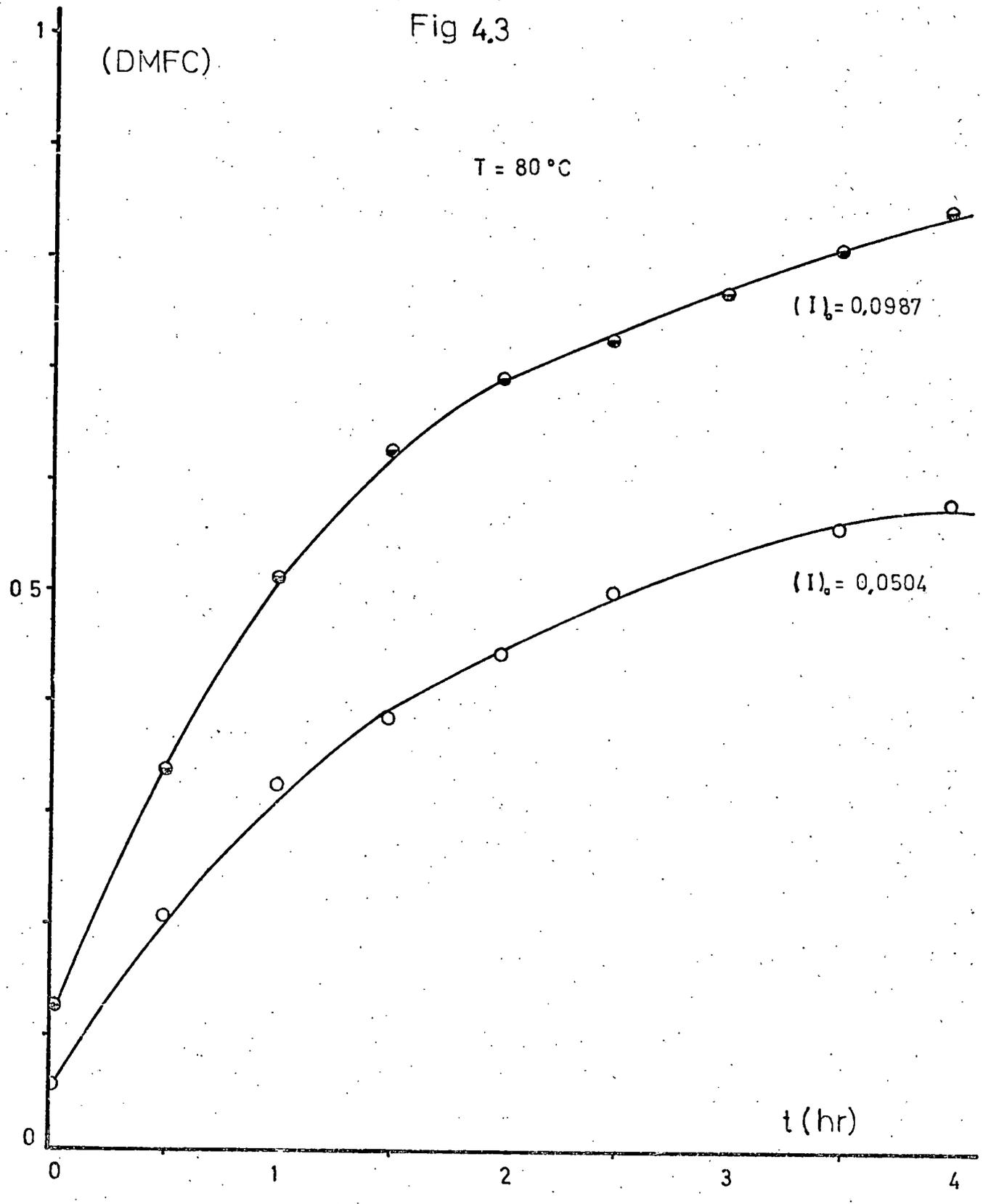


Fig 4.3

(DMFC)

T = 80 °C



se indican en las Tablas 4.4, 4.5 y 4.6 y se han representado en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6.

4.2 Descomposición térmica del hidróperóxido de cumeno en cumeno.

Se analizó la influencia de la temperatura y de la concentración inicial de hidróperóxido a dos temperaturas.

4.2.1 Influencia de la temperatura.

Para analizar la influencia de esta variable se realizaron experimentos a 120, 130, 140 y 150 °C respectivamente. El experimento de 150 °C se realizó por duplicado con hidróperóxido purificado y con la solución FLUKA indicada en la parte 3 de esta memoria; al no encontrarse diferencias apreciables entre ambos, en todos los restantes experimentos de esta parte de la investigación se utilizó la disolución FLUKA. En estos experimentos no se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla reaccionante.

La concentración inicial de hidróperóxido fue en todos los casos de aproximadamente 1 mol-g/litro, y los datos primarios de estos experimentos se indican en las Tablas 4.7 a

Tabla 4.4

Experimento F1

T = 70 °C

$[I]_0 = 0,0987$

t (hr)	[HPC]	[ACF]	[DMFC]
0,0	1,068	0,000	0,055
0,5	0,995	0,004	0,143
1,0	0,880	0,008	0,248
1,5	0,798	0,012	0,322
2,0	0,730	0,017	0,401
2,5	0,685	0,022	0,464
3,0	0,618	0,027	0,518
3,5	0,565	0,032	0,594
4,0	0,525	0,037	0,617
4,5	0,472	0,042	0,674
5,0	0,435	0,056	0,722
5,5	0,430	0,065	0,762
6,0	0,400	0,096	0,800

Tabla 4.5

Experimento F2

T = 75 °C

$[I]_0 = 0,0984$

t (hr)	[HPC]	[ACF]	[DMFC]
0,0	1,070	0,000	0,054
0,5	0,898	0,008	0,216
1,0	0,760	0,017	0,351
1,5	0,660	0,026	0,398
2,0	0,550	0,036	0,543
2,5	0,475	0,051	0,605
3,0	0,420	0,061	0,643
3,5	0,375	0,069	0,696
4,0	0,345	0,078	0,733
4,5	0,320	0,082	0,773
5,0	0,295	0,093	0,816
5,5	0,288	0,102	0,826
6,0	0,272	0,107	0,863

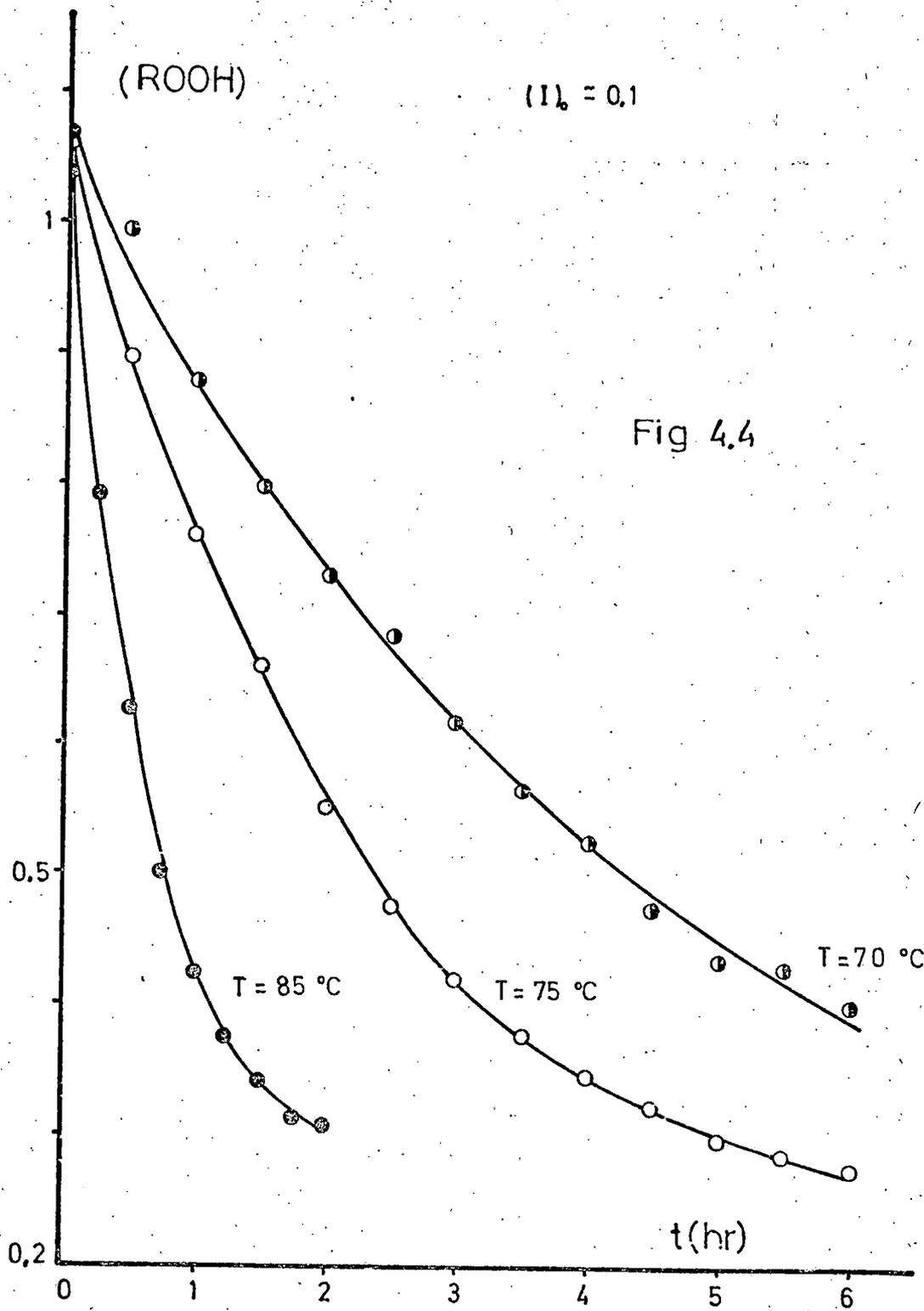
Tabla 4.6

Experimento F3

T = 85 °C

$[I]_0 = 0,0988$

t (hr)	[HPC]	[ACF]	[DMFC]
0,00	1,038	0,000	0,060
0,25	0,792	0,018	0,308
0,50	0,628	0,036	0,457
0,75	0,500	0,066	0,520
1,00	0,425	0,078	0,587
1,25	0,375	0,089	0,616
1,50	0,340	0,101	0,658
1,75	0,312	0,107	0,664
2,00	0,308	0,113	0,683



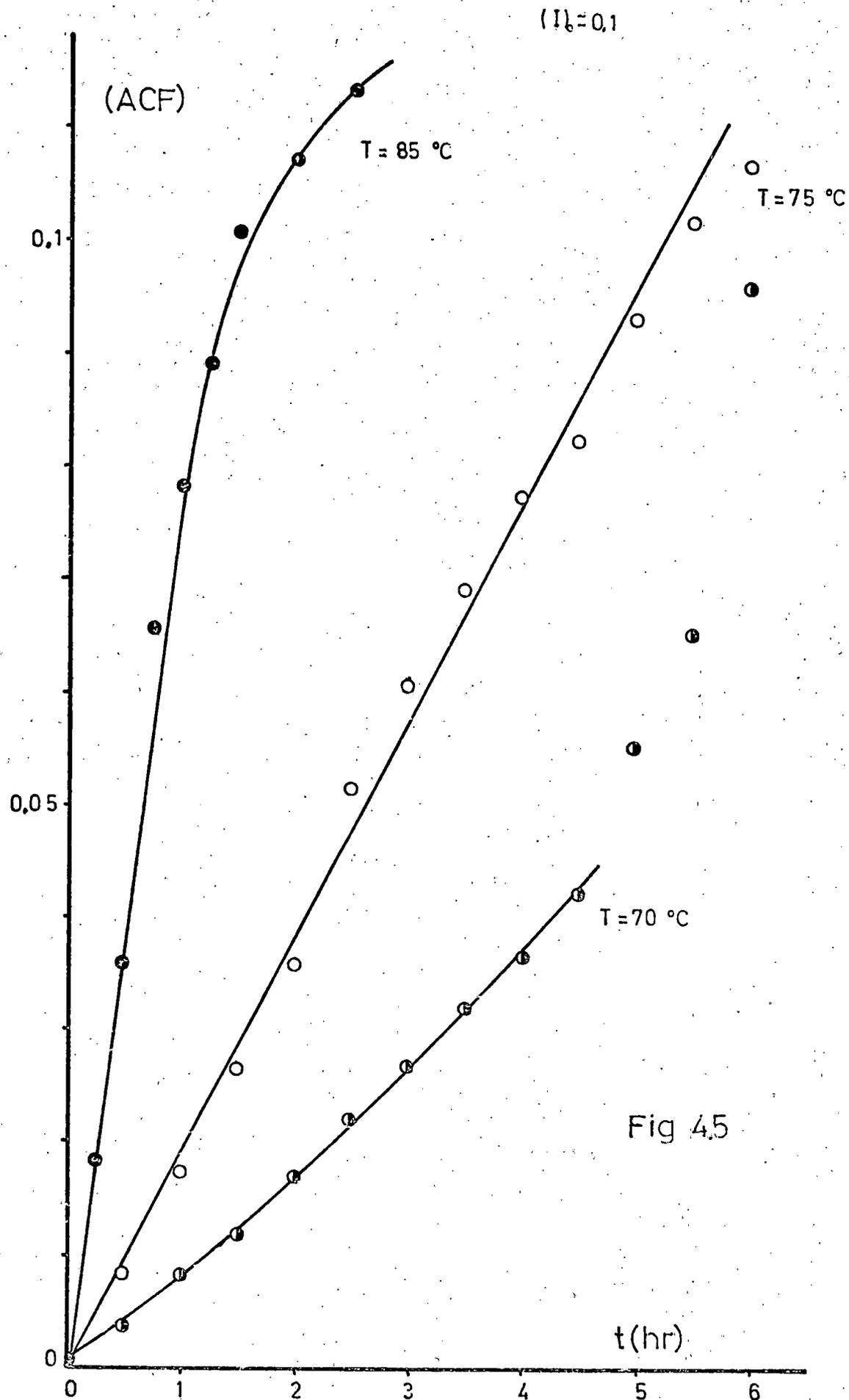


Fig 45

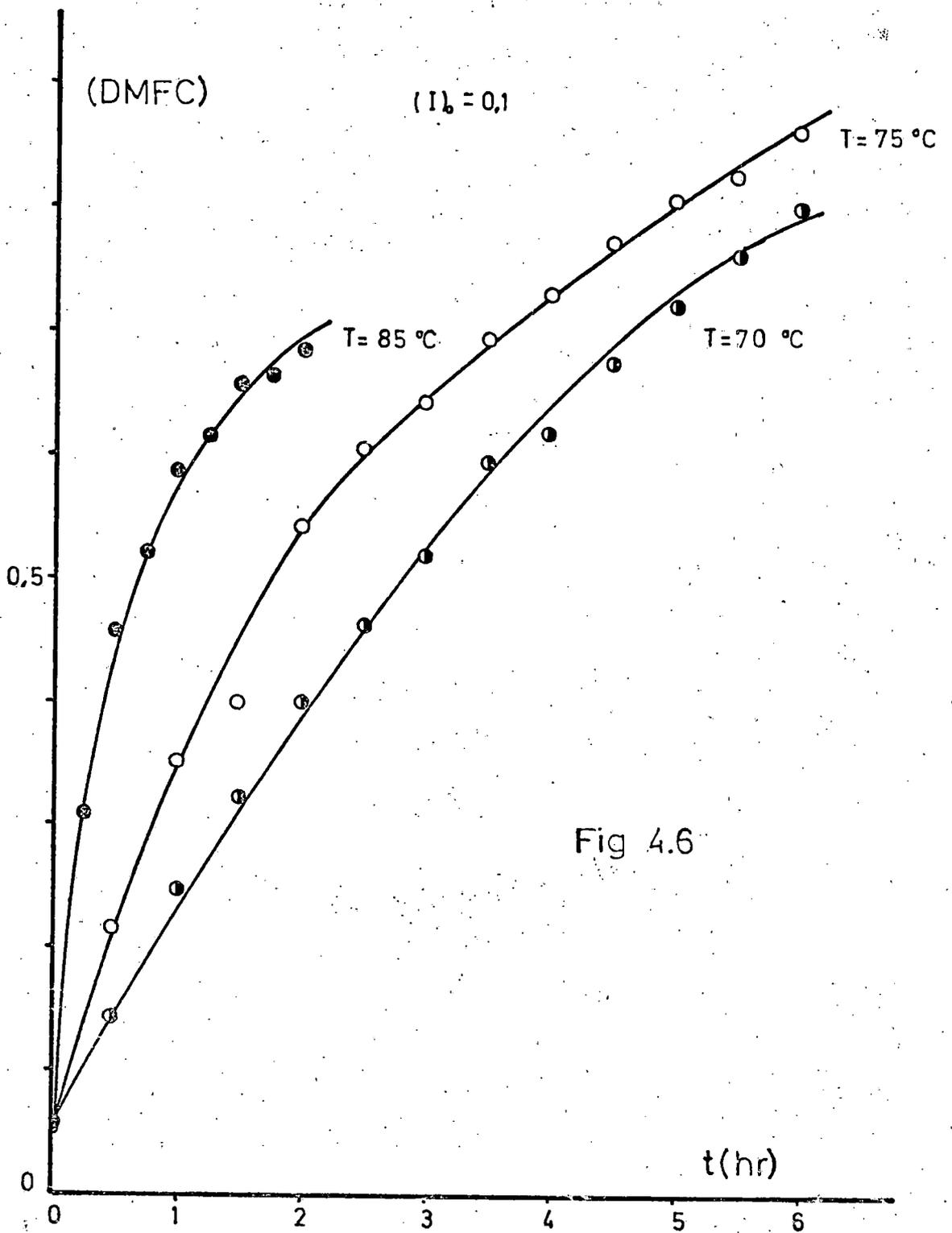


Fig 4.6

4.11 y se han representado en las figuras 4.7 a 4.10.

4.2.2 Influencia de la concentración inicial de hidróperóxido.

A las dos temperaturas más elevadas utilizadas en el apartado anterior, 140 y 150 °C, se realizaron dos experimentos más a distinta concentración inicial de hidróperóxido. En los experimentos a 150 °C no se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla reaccionante, mientras que en los de 140 °C se burbujeaba nitrógeno con un caudal de 18 litro/hora.

Los datos primarios obtenidos en estos experimentos se indican en las Tablas 4.12 a 4.14 y se han representado en las figuras 4.11 a 4.13 .

4.3 Descomposición térmica del hidróperóxido de cumeno en n-decano.

Para analizar la influencia del disolvente se realizaron cuatro experimentos en n-decano, con una concentración inicial de hidróperóxido, previamente purificado, de aproximadamente 1 mol-g/litro y a las temperaturas de 130,

Tabla 4.7

Experimento G1

T = 120.9C

[HPC]₀ = 0,978

t (hr)	[HPC]	[ACF]	[DMFC]
0	0,978	0,009	0,171
1	0,970	0,012	0,205
2	0,950	0,014	0,252
3	0,932	0,016	0,285
4	0,907	0,019	0,303
4	0,902	0,019	0,293
5	0,878	0,024	0,353
6	0,848	0,030	0,375
7	0,820	0,035	0,409
8	0,802	0,041	0,488
9	0,788	0,047	0,518
10	0,745	0,059	0,496
11	0,725	0,052	0,550
12	0,695	0,059	0,591

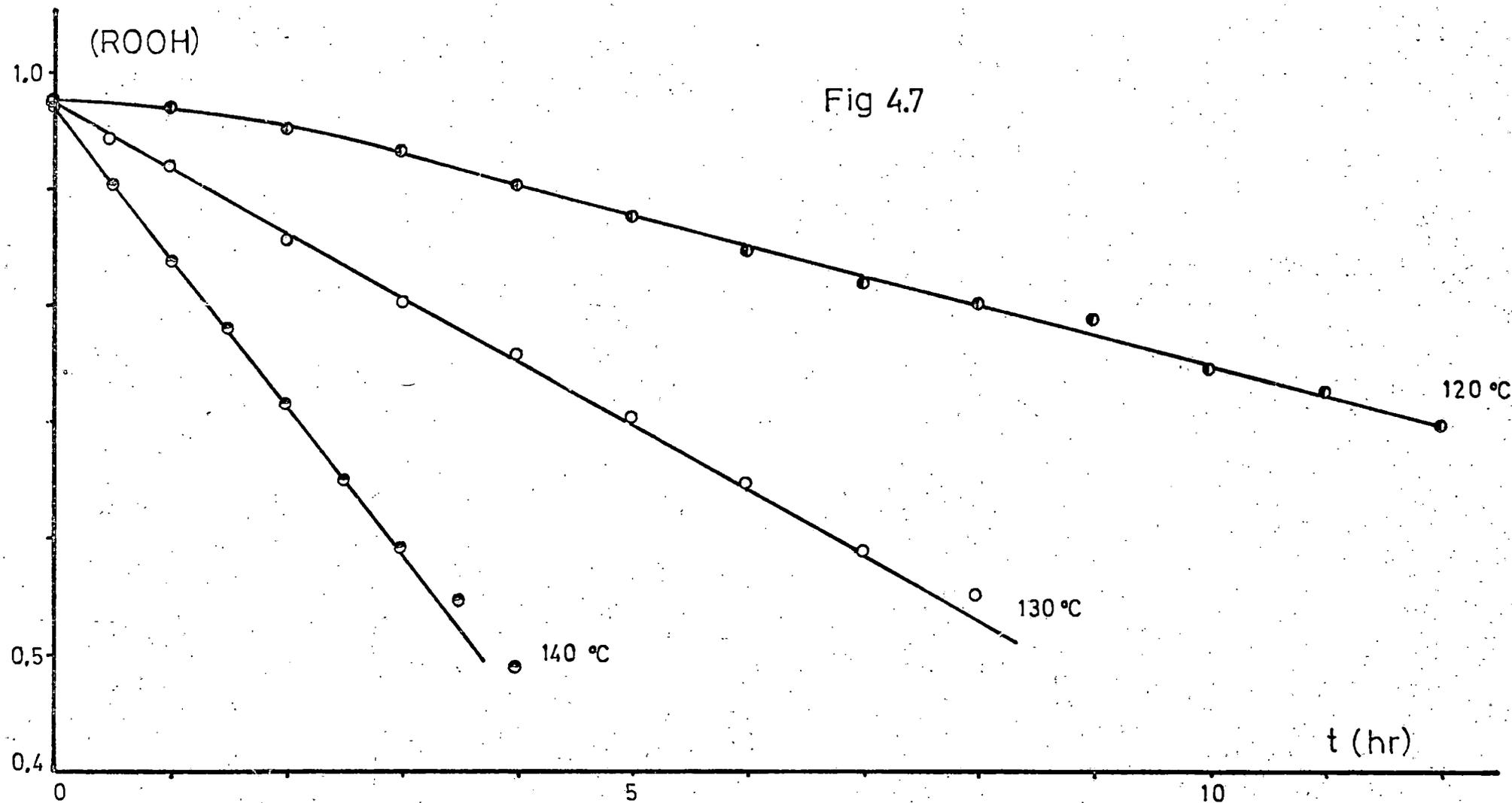
Tabla 4.8

Experimento	G2	T = 130 °C	[HPC] ₀ = 0,975
t (hr)	[HPC]	[ACF]	[DMFC]
0,0	0,975	0,004	0,128
0,5	0,942	0,008	0,166
1,0	0,918	0,011	0,198
2,0	0,855	0,017	0,283
3,0	0,802	0,029	0,400
4,0	0,755	0,040	0,495
5,0	0,702	0,054	0,629
6,0	0,645	0,065	0,694
7,0	0,588	0,073	0,691
8,0	0,550	0,085	0,757

Tabla 4.9

Experimento G3 T = 140 °C [HPC]₀ = 0,970

t (hr)	[HPC]	[ACF]	[DMFC]
0,0	0,970	0,009	0,155
0,5	0,905	0,019	0,239
1,0	0,838	0,031	0,325
1,5	0,780	0,044	0,408
2,0	0,715	0,059	0,506
2,5	0,650	0,073	0,594
3,0	0,592	0,086	0,658
3,5	0,545	0,087	0,666
4,0	0,490	0,118	0,804



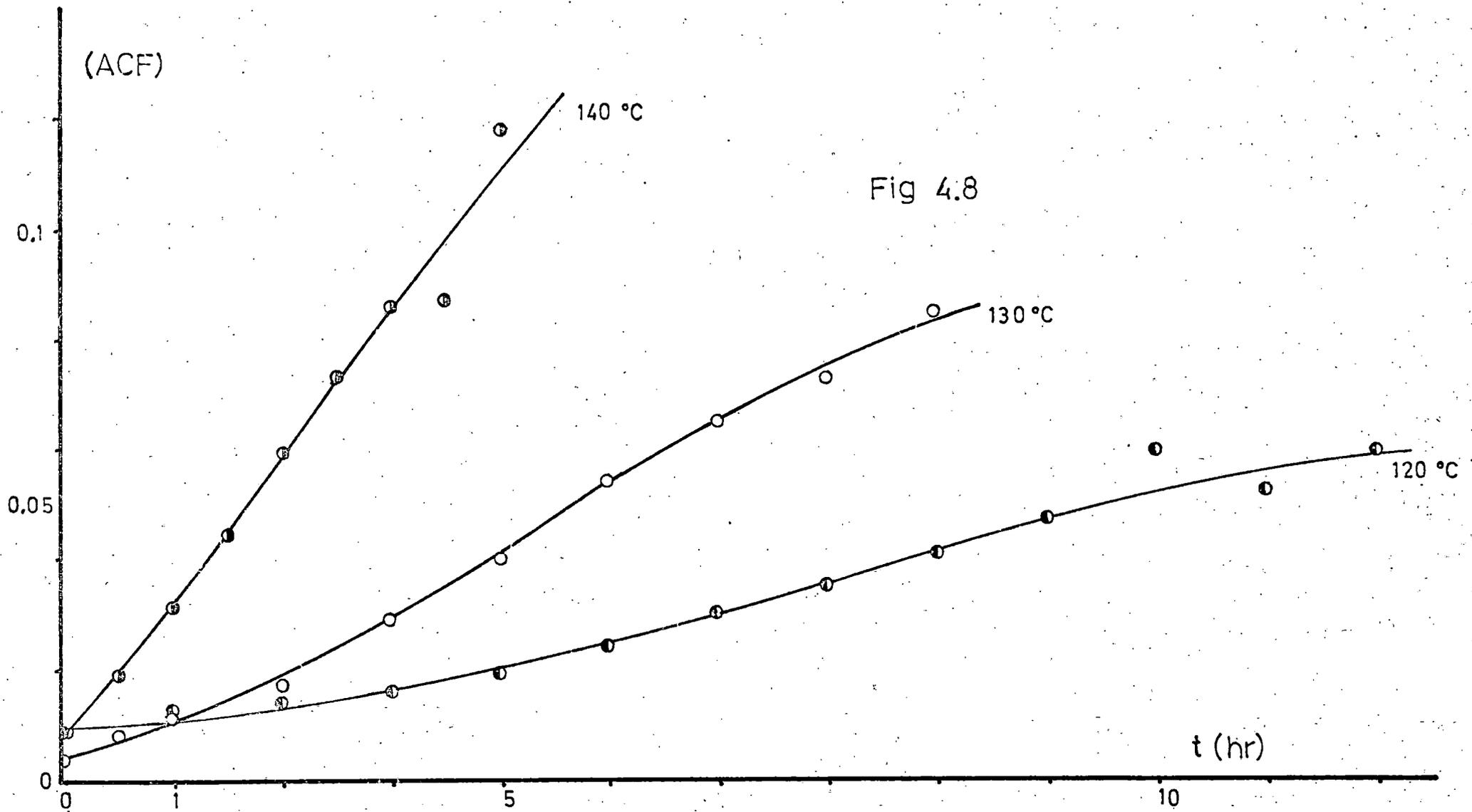


Fig 4.8

(DMFC)

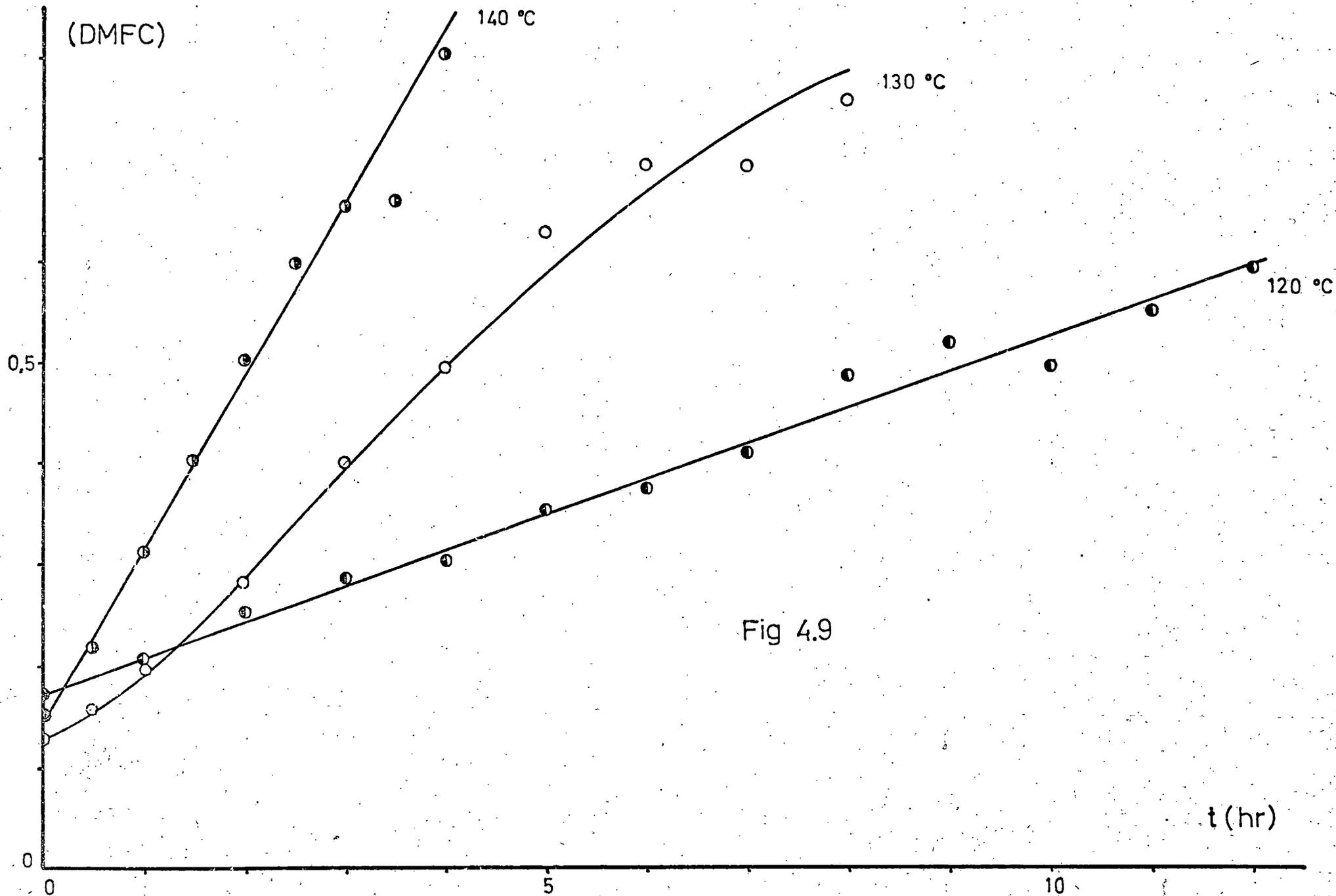


Fig 4.9

t (hr)

Tabla 4.10

Experimento G4

T = 150 °C

[HPC]₀ = 0,955

t (hr)	[HPC]	[ACF]	[DMFC]
0,0	0,955	0,011	0,168
0,5	0,812	0,036	0,346
1,0	0,665	0,079	0,520
1,5	0,540		
2,0	0,425	0,198	0,783
2,5	0,337	0,250	0,899
3,0	0,275	0,280	0,941
3,5	0,220	0,360	1,009
4,0	0,190	0,368	0,969
4,5	0,162	0,394	1,061
5,0	0,145	0,405	1,038
5,5	0,125	0,433	1,091
6,0	0,115	0,418	1,051
6,5	0,105	0,506	1,271
7,0	0,095	0,441	1,040
7,5	0,088	0,450	1,070
8,0	0,082	0,477	1,166

Tabla 4.11

Experimento G5

T = 150 °C

$[HPC]_0 = 1,070$

t (hr)	[HPC]	[ACF]	[DMFC]
0,0	1,070	0,000	0,103
0,5	0,905	0,035	0,317
1,0	0,735	0,095	0,514
1,5	0,585	0,162	0,697
2,0	0,450	0,233	0,843
2,5	0,345	0,281	0,974
3,0	0,298	0,354	1,040
3,5	0,220	0,398	1,091
4,0	0,182	0,429	1,102
4,5	0,154	0,437	1,130
5,0	0,132	0,461	1,152
5,5	0,114	0,469	1,195
6,0	0,101	0,473	1,192
6,5	0,089	0,478	1,208
7,0	0,078	0,491	1,206
7,5	0,070	0,495	1,209
8,0	0,062	0,483	1,234

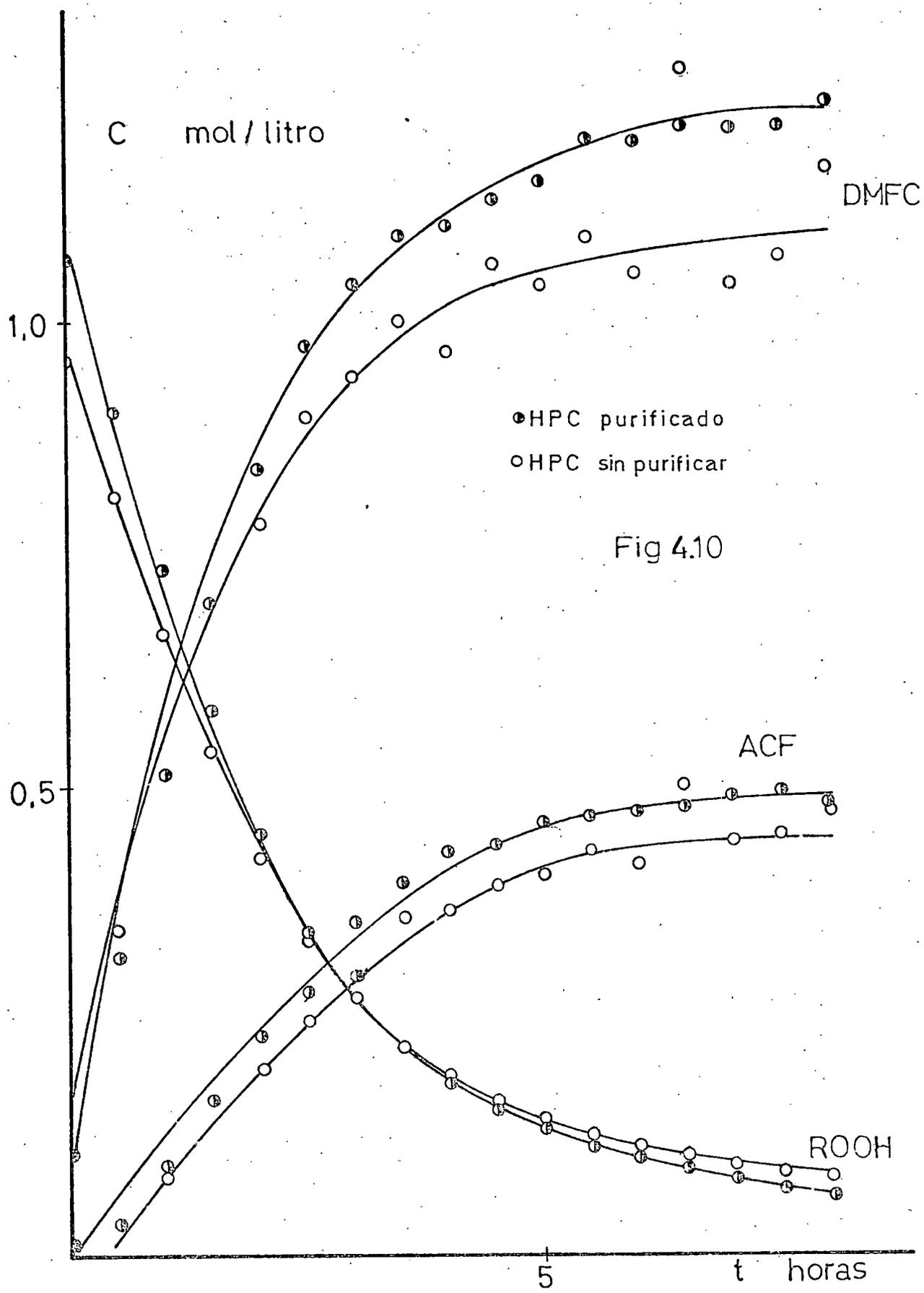


Tabla 4.12

T = 140 °C

Experimento I1		Experimento I2
t (hr)	[HPC]	[HPC]
0,0	0,245	0,478
0,5	0,231	0,452
1,0	0,218	0,420
1,5	0,213	0,402
2,0	0,206	0,388
3,0	0,186	0,350
4,0	0,172	0,312
5,0	0,162	0,290
6,0	0,150	0,275
7,0	0,142	0,250
8,0	0,136	0,238

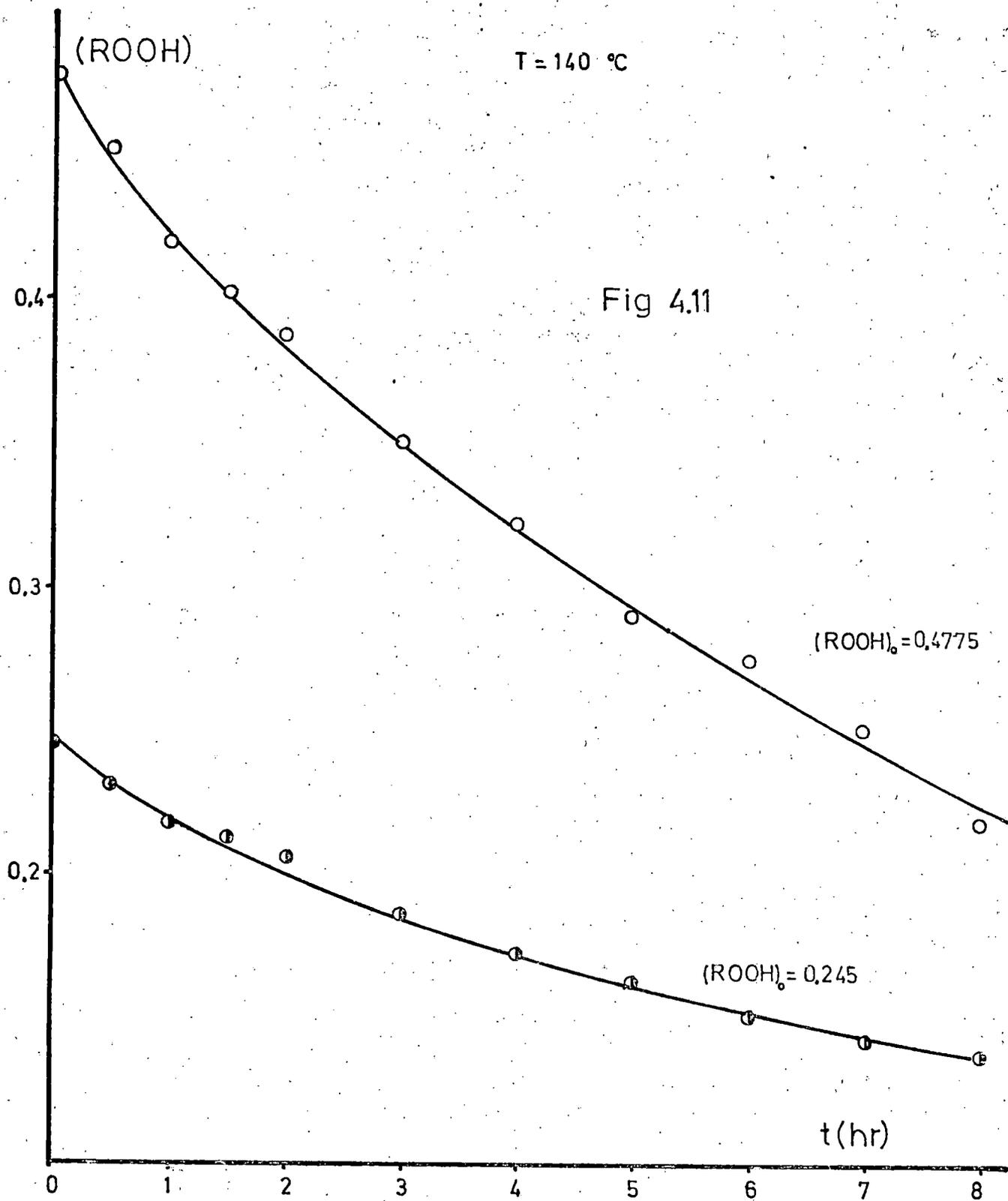


Tabla 4.13

Experimento H1

T = 150 °C

$[HPC]_0 = 0,641$

t (hr)	[HPC]	[ACF]	[DMFC]
0,0	0,641	0,008	0,123
0,5	0,554	0,035	0,265
1,0	0,450	0,079	0,368
1,5	0,364	0,121	0,460
2,0	0,298	0,165	0,544
2,5	0,242	0,196	0,603
3,0	0,200	0,231	0,642
3,5	0,168	0,241	0,682
4,0	0,147	0,263	0,693
4,5	0,128	0,279	0,722
5,0	0,114	0,295	0,715
5,5	0,106	0,290	0,734
6,0	0,096	0,315	0,757
6,5	0,086	0,331	0,834
7,0	0,081	0,315	0,758
7,5	0,078,	0,325	0,779
8,0	0,070	0,330	0,779

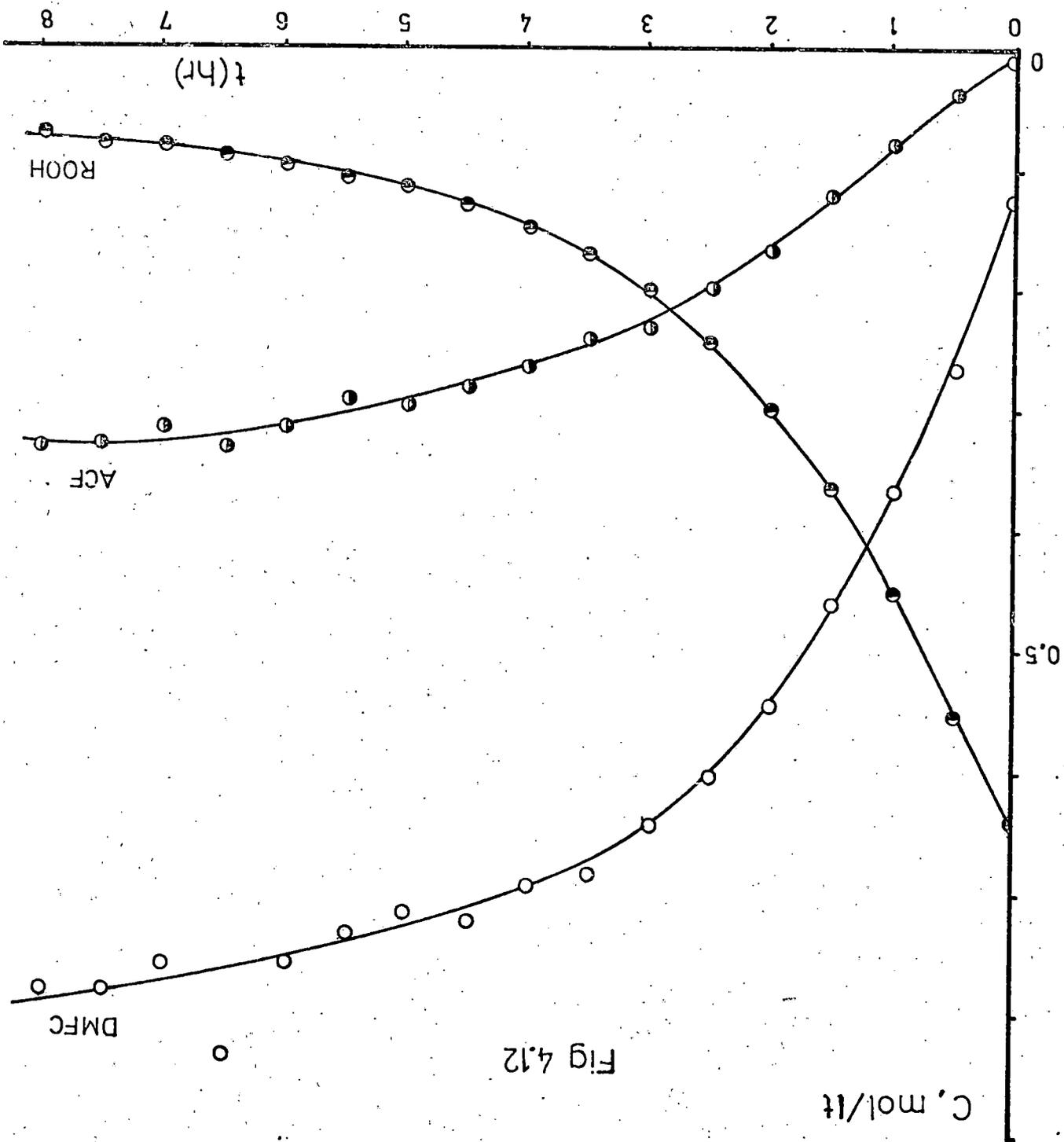


Fig 4.12

Tabla 4.14

Experimento H2

T = 150 °C

[HPC]₀ = 2,17

t (hr)	[HPC]	[ACF]	[DMFC]
0,0	2,170	0,024	0,434
0,5	1,820	0,085	0,807
1,0	1,482	0,188	1,196
1,5	1,185	0,318	1,620
2,0	0,928	0,443	1,767
2,5	0,742	0,536	1,940
3,0	0,600	0,629	2,131
3,5	0,500	0,712	2,182
4,0	0,405	0,741	2,341
4,5	0,348	0,783	2,214
5,0	0,302	0,792	2,302
5,5	0,265	0,866	2,282
6,0	0,238	0,850	2,345
6,5	0,210	0,870	2,564
7,0	0,192	0,869	2,384
7,5	0,175	0,895	2,666
8,0	0,170	0,905	2,369

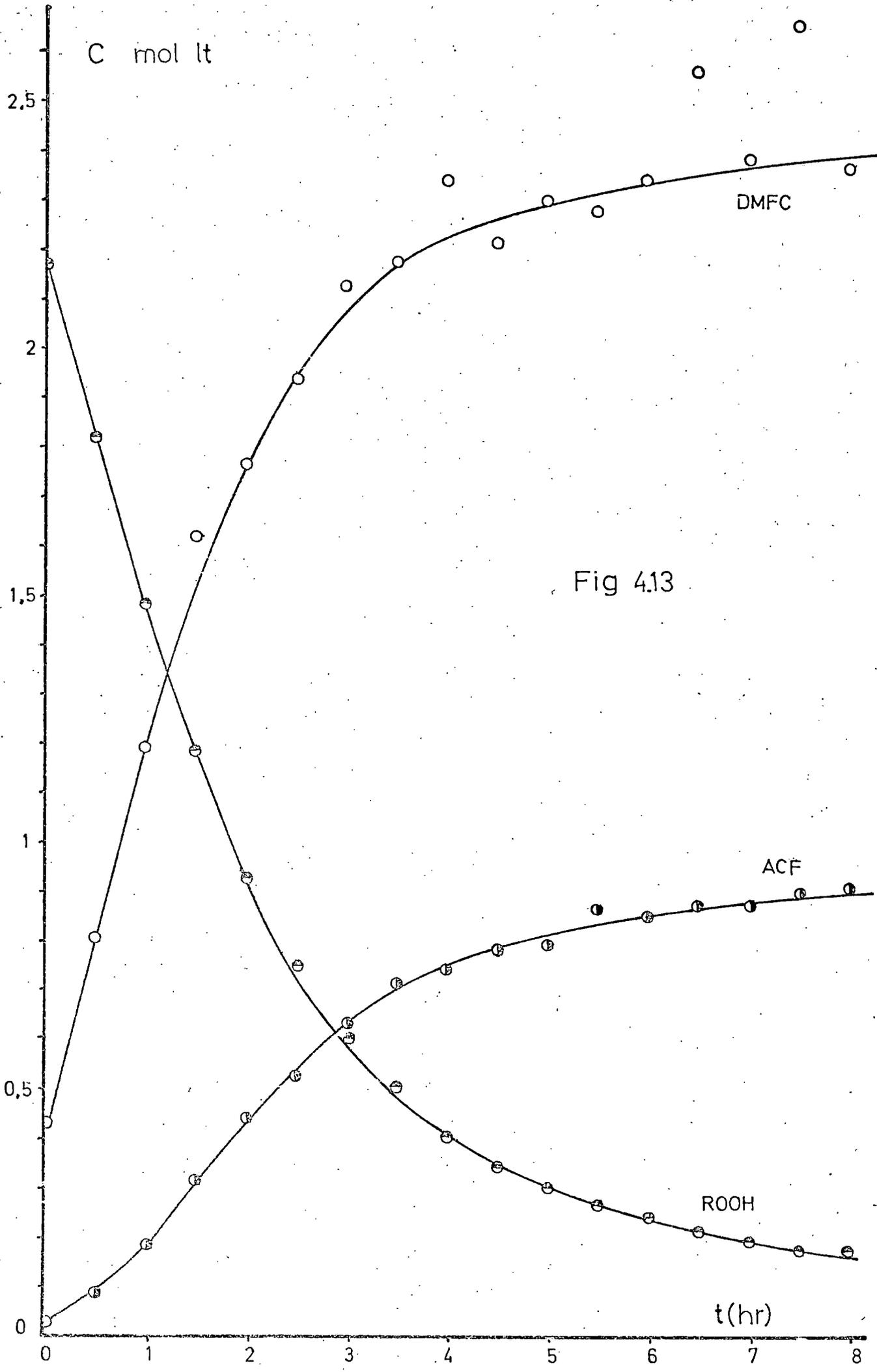


Fig 4.13

Tabla 4.15

Experimento J1		Experimento J2	
T = 130 °C		T = 140 °C	
t (hr)	[HPC]	t (hr)	[HPC]
0,0	0,955	0,0	0,920
0,5	0,958	0,5	0,902
1,0	0,958	1,0	0,890
1,5	0,958	1,5	0,858
2,0	0,952	2,0	0,835
3,0	0,960	2,5	0,808
4,0	0,948	3,0	0,775
5,0	0,928	3,5	0,740
6,0	0,918	4,0	0,700
7,0	0,892	4,5	0,665
8,0	0,880	5,0	0,628
9,0	0,870	5,5	0,600
10,0	0,852	6,0	0,565
11,0	0,825	6,5	0,518
12,0	0,800	7,0	0,488
		7,5	0,450
		8,0	0,420

Tabla 4.16

Experimento J3		Experimento J4
T = 150 °C		T = 150 °C
sin burbujeo de N ₂		con burbujeo de N ₂
t (hr)	[HPC]	[HPC]
0,0	0,945	0,965
0,5	0,850	0,912
1,0	0,752	0,825
1,5	0,650	0,725
2,0	0,540	0,618
2,5	0,435	0,525
3,0	0,352	0,430
3,5	0,255	0,348
4,0	0,210	0,282
4,5	0,161	0,225
5,0	0,128	0,167
5,5	0,102	0,134
6,0	0,089	0,114
6,5	0,081	0,100
7,0	0,078	0,088
7,5	0,092	0,087
8,0	0,114	0,086

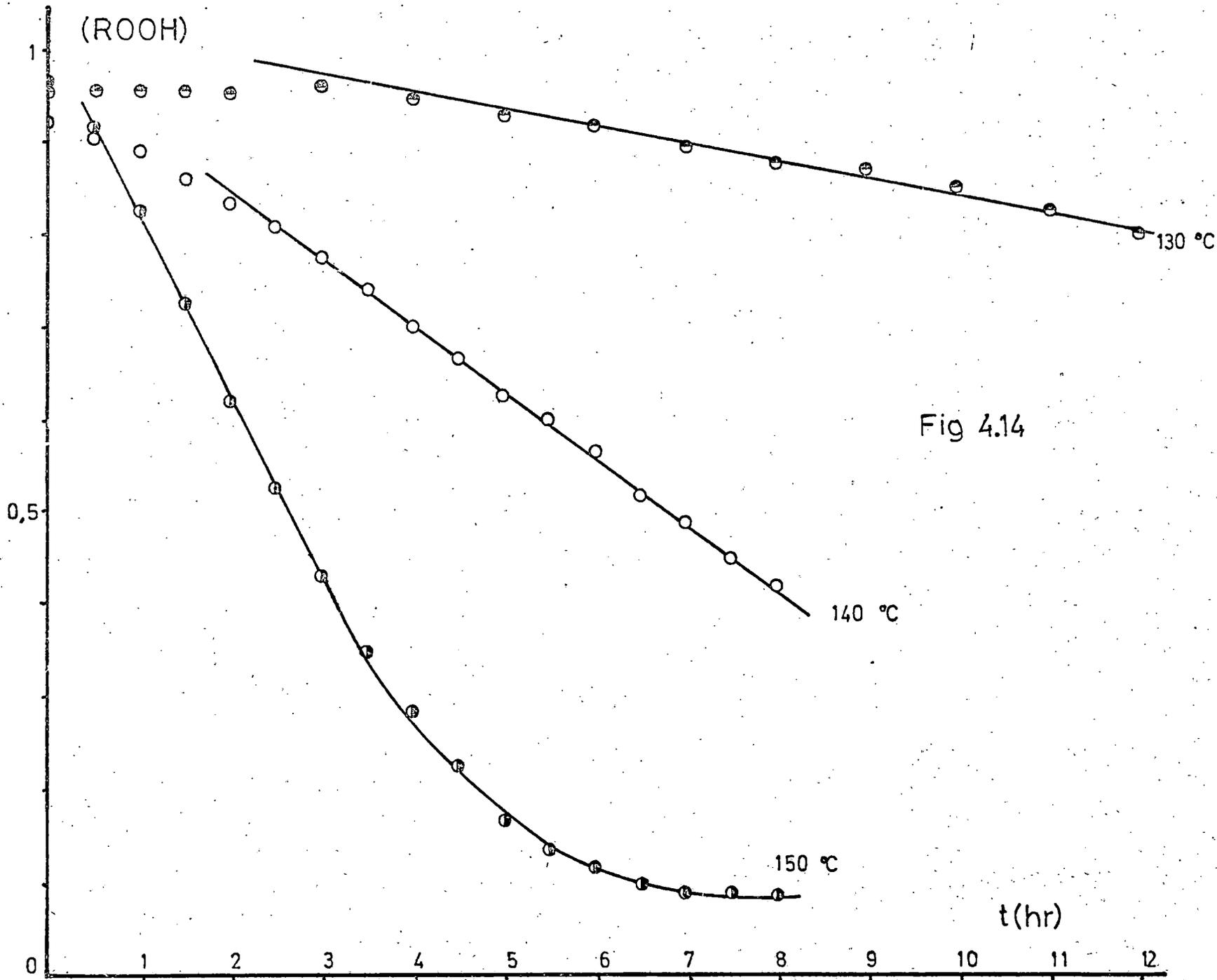
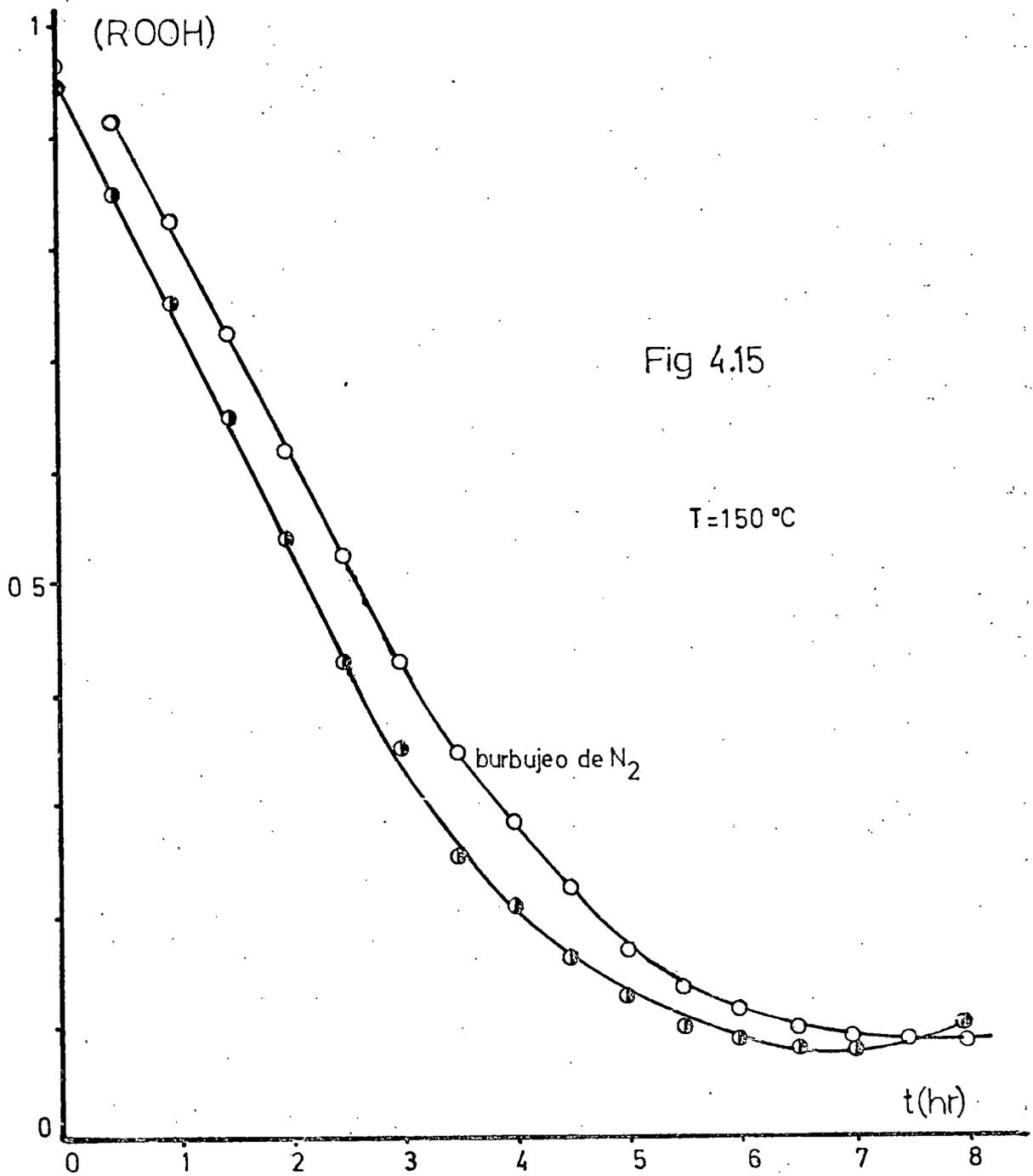


Fig 4.14



140, y 150 °C; (a esta última temperatura se realizaron dos experimentos, uno de ellos sin burbujeo de nitrógeno a través de la mezcla reaccionante y el otro con un caudal de 30 litros/hora, al igual que los experimentos realizados a 130 y 140 °C).

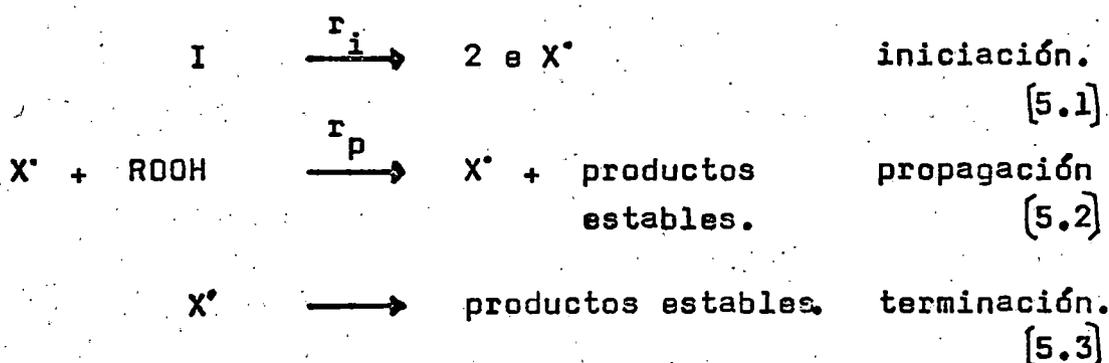
Debido a la interferencia de los productos de descomposición del disolvente no fue factible el análisis cuantitativo de los productos estables de descomposición del hidroperóxido de cumeno, por lo que en estos experimentos se analizó exclusivamente la concentración de hidroperóxido.

Los datos primarios obtenidos se indican en las Tablas 4.15 y 4.16, y se han representado en las figuras 4.14 y 4.15.

5. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS.

5.1 Descomposición inducida del hidropéroxido de cumeno en clorobenceno usando α, α' -azo-iso-butironitrilo como iniciador.

De una forma simplificada la descomposición inducida de un hidropéroxido, en presencia de un iniciador, podría representarse por el siguiente esquema:



donde I representa el iniciador, X^\bullet cualquier tipo de radical activo, y e la efectividad del iniciador para la producción de radicales.

Si se utiliza α, α' -azo-iso-butironitrilo como ini

ciador, parece estar bien establecido que su descomposición se ajusta a una cinética de primer orden, tal como se vió en la segunda parte de esta memoria (apartado 2.2.2)

$$r_i = k_i [I] \quad [5.4]$$

siendo r_i la velocidad de descomposición del iniciador expresada como moles de I descompuestos por unidad de tiempo y por unidad de volumen, es decir,

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_i [I] \quad [5.5]$$

separando variables e integrando se obtiene la expresión para la concentración de iniciador en función del tiempo

$$[I] = [I]_0 \exp(-k_i t) \quad [5.6]$$

Sin embargo, como se vió en el apartado 2.2.2, la efectividad en la producción de radicales no coincide exactamente con la estequiometría de la reacción de descomposición del iniciador, ya que los radicales formados con desprendimiento de nitrógeno en la primera etapa de la descompo-

sición, pueden recombinarse para formar productos estables antes de que tengan tiempo de separarse lo suficiente. Por ésta razón se ha incluido la efectividad, e , en la etapa de iniciación del mecanismo simplificado indicado anteriormente. De acuerdo con esto, la velocidad de aparición de radicales libres, r'_i , vendrá dada por

$$r'_i = 2 e k_i [I] = 2 e k_i [I]_0 \exp(-k_i t) \quad [5.7]$$

La etapa de terminación del mecanismo anterior podrá ser de primero o de segundo orden según que los radicales se eliminen en la pared del recipiente, escapen del medio de reacción o reaccionen con alguna sustancia presente para dar radicales inactivos (primer orden), o bien se recombinen entre sí dando productos moleculares estables (segundo orden):

$$r_t = k_{t1} [X^*] + k_{t2} [X^*]^2 \quad [5.8]$$

Admitiendo la hipótesis de estado estacionario para la concentración total de radicales libres

$$\frac{d[X^*]}{dt} = 2 e k_i [I]_0 \exp(-k_i t) - k_{t1} [X^*] - k_{t2} [X^*]^2 = 0 \quad [5.9]$$

de donde se deduce

$$[X^*] = \left[\left(\frac{k_{t1}}{2k_{t2}} \right)^2 + \frac{2 e k_i [I]_0 \exp(-k_i t)}{k_{t2}} \right]^{1/2} - \left(\frac{k_{t1}}{2 k_{t2}} \right) \quad [5.10]$$

y haciendo

$$\alpha = k_{t1} / 2k_{t2} \quad [5.11]$$

$$\beta = 2 e k_i [I]_0 / \alpha^2 k_{t2} \quad [5.12]$$

la ecuación 5.10 se reduce a

$$[X^*] = \alpha \left[1 + \beta \exp(-k_i t) \right]^{1/2} - \alpha \quad [5.13]$$

que indica la concentración de radicales libres activos existente en cada instante.

5.1.1 Velocidad de descomposición del hidroperóxido:

La velocidad de descomposición del hidroperóxido vendrá dada por la de la etapa de propagación, r_p , que en general podrá expresarse en la forma

$$- \frac{d [\text{ROOH}]}{d t} = k_p [X']^n [\text{ROOH}]^m \quad [5.14]$$

ecuación diferencial que, teniendo en cuenta que $[X']$ es solo función del tiempo, es separable

$$- [\text{ROOH}]^{-m} d [\text{ROOH}] = k_p [X']^n d t \quad [5.15]$$

integrando el primer miembro de [5.15] entre $[\text{ROOH}]_0$ y un valor cualquiera $[\text{ROOH}]$ se tiene

$$A = \frac{1}{1-m} \left([\text{ROOH}]_0^{1-m} - [\text{ROOH}]^{1-m} \right), \quad m \neq 1 \quad [5.16]$$

$$A = \ln \frac{[\text{ROOH}]_0}{[\text{ROOH}]}, \quad m=1$$

Para llevar a cabo la integral del segundo miembro,

será preciso sustituir $[X]$ por su expresión en función del tiempo dada por [5.13]

$$B = \int_0^t k_p \alpha^n \left\{ \left[1 + \beta \exp(-k_i t) \right]^{1/2} - 1 \right\}^n dt$$

mediante el cambio de variable

$$z = 1 + \beta \exp(-k_i t)$$

se obtiene

$$B = \frac{-2 k_p \alpha^n}{k_i} \int \frac{\left[1 + \beta \exp(-k_i t) \right]^{1/2} (z-1)^{n-1} z dz}{z + 1} (1 + \beta)^{1/2} \quad [5.17]$$

Suponiendo en primer lugar que la etapa de propagación transcurre con intervención de un sólo radical (hipótesis más lógica), es decir, $n = 1$, el valor de B vendrá dado por

$$B = - \frac{2 k_p \alpha}{k_i} \left[(z_t - z_o) - \ln \frac{z_t + 1}{z_o + 1} \right] \quad [5.18]$$

siendo

$$z_o = (1 + \beta)^{1/2} \quad \text{y} \quad z_t = [1 + \beta \exp(-k_i t)]^{1/2} \quad [5.19]$$

Es evidente que la relación entre los valores de B a dos tiempos dados, t_1 y t_2 será sólo función de β

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{(z_{t1} - z_o) - \ln \frac{z_{t1} + 1}{z_o + 1}}{(z_{t2} - z_o) - \ln \frac{z_{t2} + 1}{z_o + 1}} \quad [5.20]$$

expresión que para terminación de primer orden ($\beta = 0$) se reduce a

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{1 - \exp(-k_i t_1)}{1 - \exp(-k_i t_2)} \quad [5.21]$$

y para terminación de segundo orden ($\beta = \infty$) se reduce a

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{1 - \exp(-k_i t_1/2)}{1 - \exp(-k_i t_2/2)} \quad [5.22]$$

Fijando dos valores del tiempo, t_1 y t_2 , y una temperatura (que determina un valor de k_i) es posible construir una tabla del valor de la relación B_1/B_2 en función de β . Por ejemplo, si se toman $t_1 = 1$ hora; $t_2 = 2$ horas; $T = 80$ °C a la cual $k_i = 0,533 \text{ hr}^{-1}$ (ver apartado 2.2.2) se obtienen los datos que se indican en la Tabla 5.1 y que se han representado en la figura 5.1.

Con objeto de obtener experimentalmente la relación B_{1h}/B_{2h} , será preciso ir suponiendo valores de m y evaluar la relación A_{1h}/A_{2h} , ecuación [5.16], que deberá ser coincidente con la anterior; y teniendo en cuenta que β es directamente proporcional a la concentración inicial de ini-

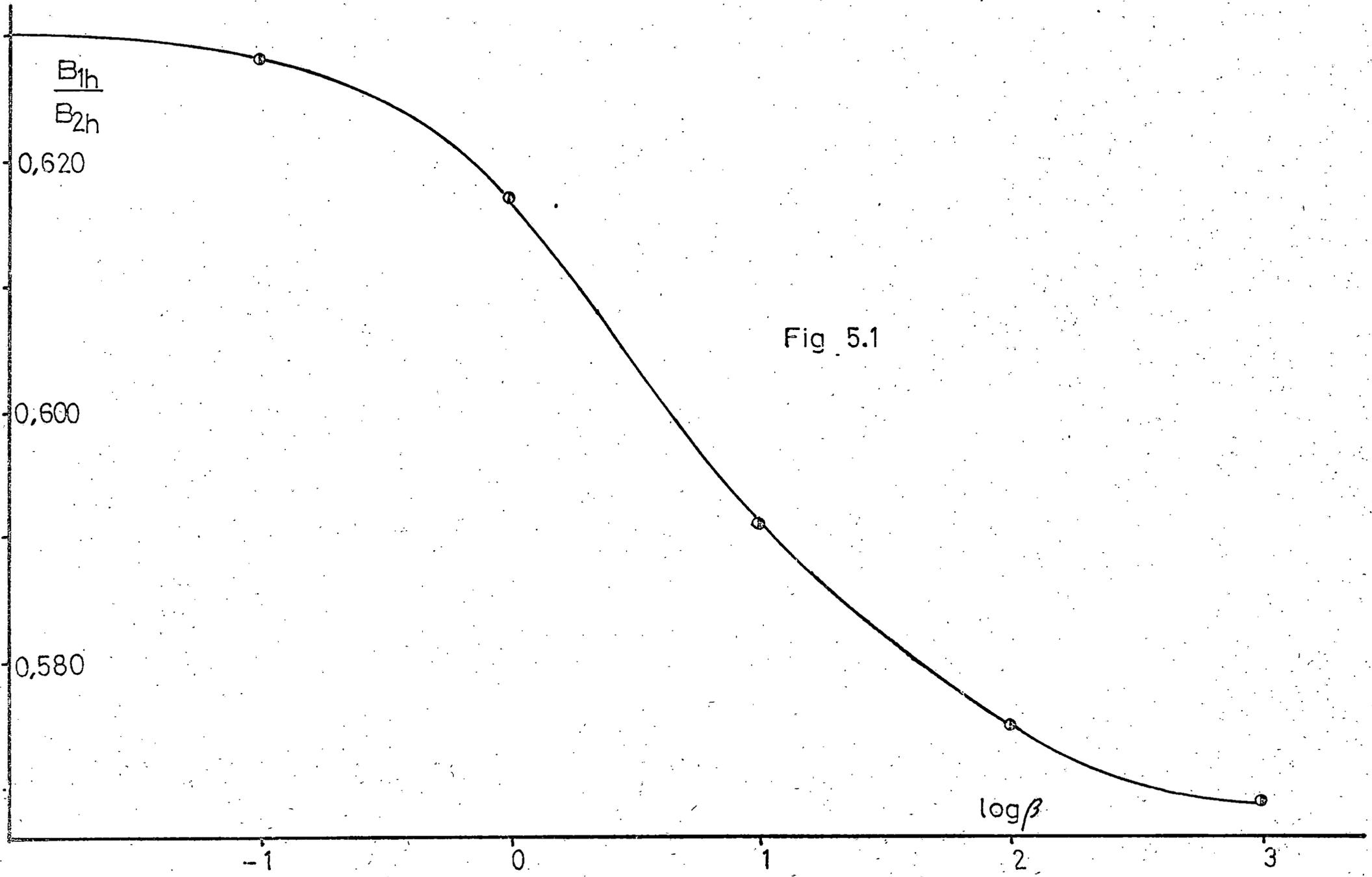


Fig 5.1

Tabla 5.1

β	B_{1h}/B_{2h}
0,0	0,630
0,1	0,628
1,0	0,617
10,0	0,591
100,00	0,575
1000,0	0,569
∞	0,566

ciador, $[I]_0$, podrá comprobarse si el valor de m escogido es, en principio, correcto. No obstante es evidente que el valor de este análisis es relativo ya que se basa solo en dos puntos experimentales y servirá solo para una primera estimación del orden de la etapa de propagación con respecto al hidroperóxido.

Este cálculo se ha realizado con los tres experimentos de 80 °C: E1, E2 y E3, cuyos resultados se han indicado en el apartado 4.1.1. de esta memoria:

si se supone $m = 1/2$

$$\frac{A_{1h}}{A_{2h}} = \frac{[\text{ROOH}]_0^{1/2} - [\text{ROOH}]_{1h}^{1/2}}{[\text{ROOH}]_0^{1/2} - [\text{ROOH}]_{2h}^{1/2}}$$

para $m = 1$

$$\frac{A_{1h}}{A_{2h}} = \frac{\ln([\text{ROOH}]_0 / [\text{ROOH}]_{1h})}{\ln([\text{ROOH}]_0 / [\text{ROOH}]_{2h})}$$

para $m = 3/2$

$$\frac{A_{1h}}{A_{2h}} = \frac{[\text{ROOH}]_0^{-1/2} - [\text{ROOH}]_{1h}^{-1/2}}{[\text{ROOH}]_0^{-1/2} - [\text{ROOH}]_{2h}^{-1/2}}$$

para $m = 2$

$$\frac{A_{1h}}{A_{2h}} = \frac{[\text{ROOH}]_0^{-1} - [\text{ROOH}]_{1h}^{-1}}{[\text{ROOH}]_0^{-1} - [\text{ROOH}]_{2h}^{-1}}$$

En la Tabla 5.2 se presentan los valores de estas relaciones para los experimentos indicados

Tabla 5.2

Exp.	$m = 1/2$	$m = 1$	$m = 3/2$	$m = 2$
E1	0,630	0,572	0,512	0,452
E2	0,632	0,621	0,610	0,598
E3	0,623	0,596	0,568	0,540

Teniendo en cuenta la figura 5.1 pueden descartarse los valores de $m = 3/2$ y $m = 2$ ya que resultan algunas relaciones A_{1h}/A_{2h} fuera del intervalo compatible con $n = 1$. Para el valor $m = 1$ se obtiene

Exp.	β	$[I]_0$
E1	398	0,0987
E2	0,50	0,02475
E3	6,30	0,0504

donde evidentemente no se cumple la dependencia entre los valores de β e $[I]_0$ indicada anteriormente, por lo que

también puede descartarse este valor.

Por el contrario, el valor $m = 1/2$ sería compatible aproximadamente con una terminación de primer orden ya que los tres valores obtenidos coinciden de forma aceptable con el indicado en la Tabla 5.1 para $\beta = 0$.

El resultado de este análisis lleva a la conclusión de que si $n = 1$ la velocidad de descomposición del hidropéroxido debería venir dada por

$$-\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_p [X^*] [\text{ROOH}]^{1/2} \quad [5.23]$$

siendo la etapa de terminación de primer orden, es decir,

$$[X^*] = \frac{2 e k_i}{k_{t1}} [I]_0 \exp(-k_i t) \quad [5.24]$$

sustituyendo esta expresión en [5.23] e integrando

$$[\text{ROOH}]^{1/2} = [\text{ROOH}]_0^{1/2} - \frac{e k_p}{k_{t1}} [I]_0 [1 - \exp(-k_i t)] \quad [5.25]$$

ecuación que puede comprobarse gráficamente a partir de los resultados experimentales, como se ha hecho en las figuras

5.2, 5.3 y 5.4.

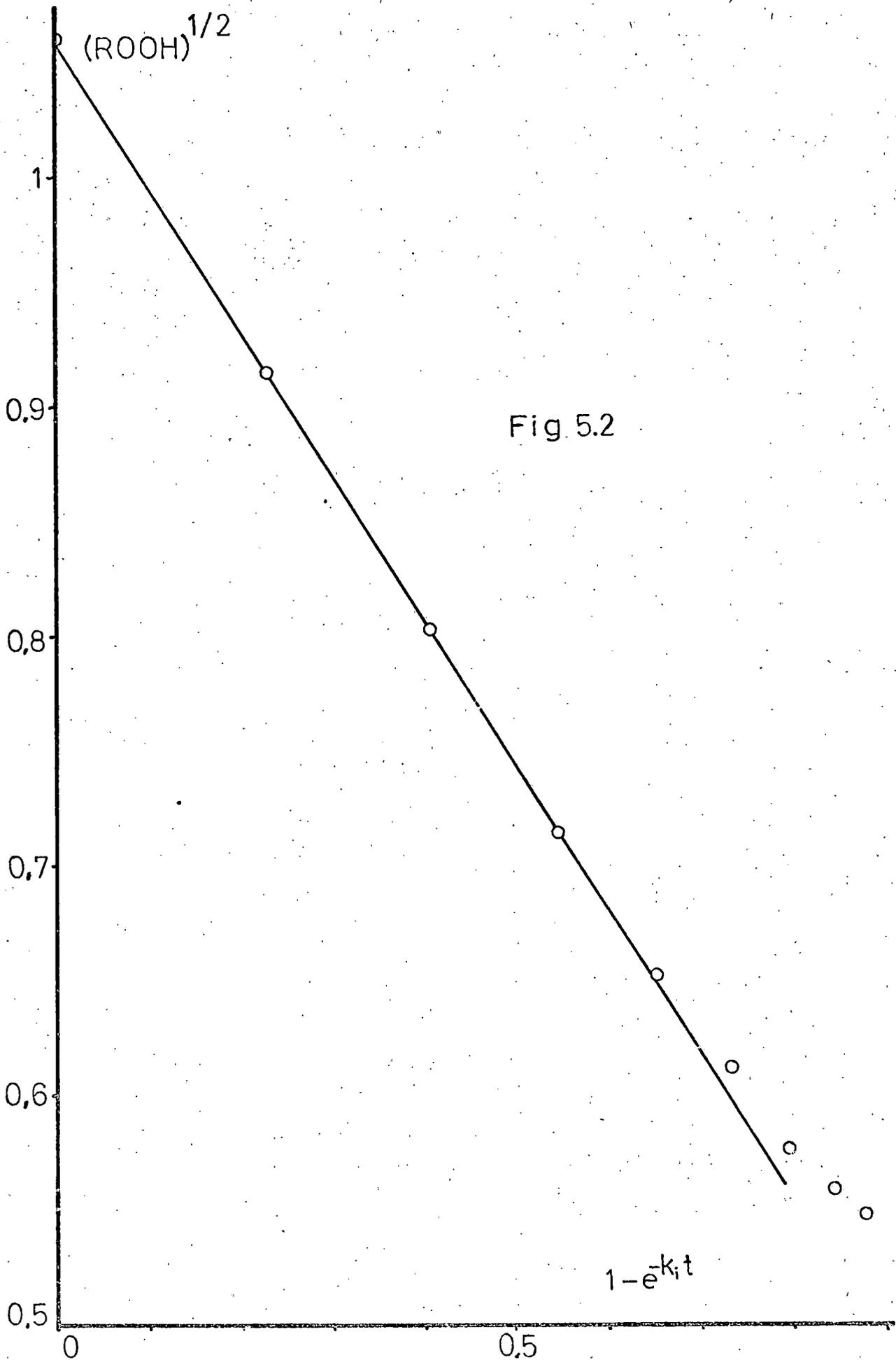
Se puede observar en estas figuras que los datos experimentales se ajustan a la ecuación [5.25] en la mayor parte del intervalo de conversiones investigado, desviándose solamente los últimos puntos en los que la concentración de productos de descomposición, ya importante, y la muy pequeña concentración de iniciador puede alterar el mecanismo de la reacción.

Las pendientes de las rectas trazadas en las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 resultan también aproximadamente proporcionales a la concentración de iniciador

Exp.	pendiente	$[I]_0$	pendiente/ $[I]_0$
E1	0,631	0,0987	6,39
E2	0,157	0,0248	6,36
E3	0,325	0,0504	6,45

como cabría esperar a partir de la ecuación [5.25] .

Un tratamiento semejante se ha realizado con los experimentos a distinta temperatura, F1, F2 y F3, cuyos resultados se indican en el apartado 4.1. Las representaciones gráficas de estos experimentos de acuerdo con la ecuación



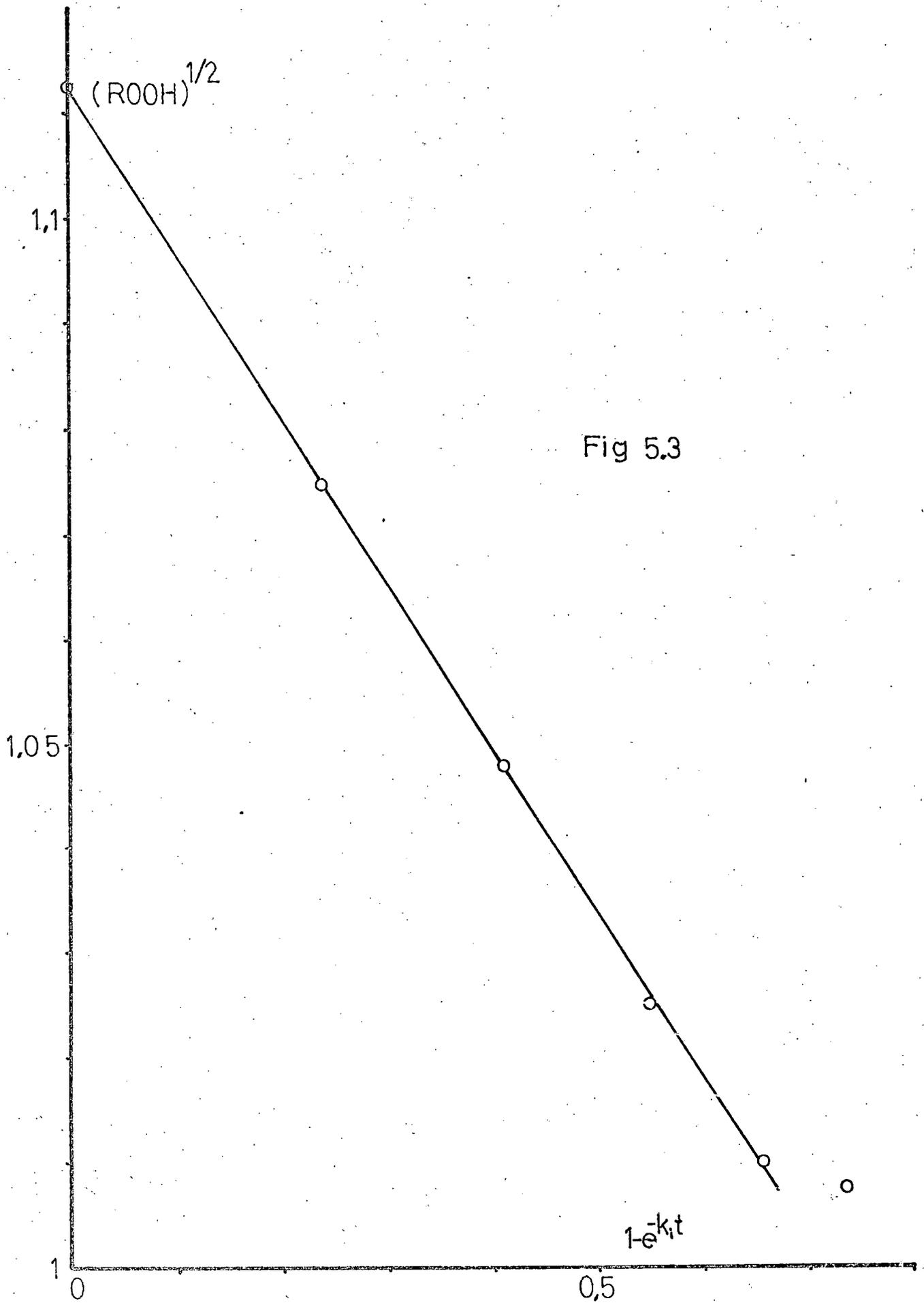
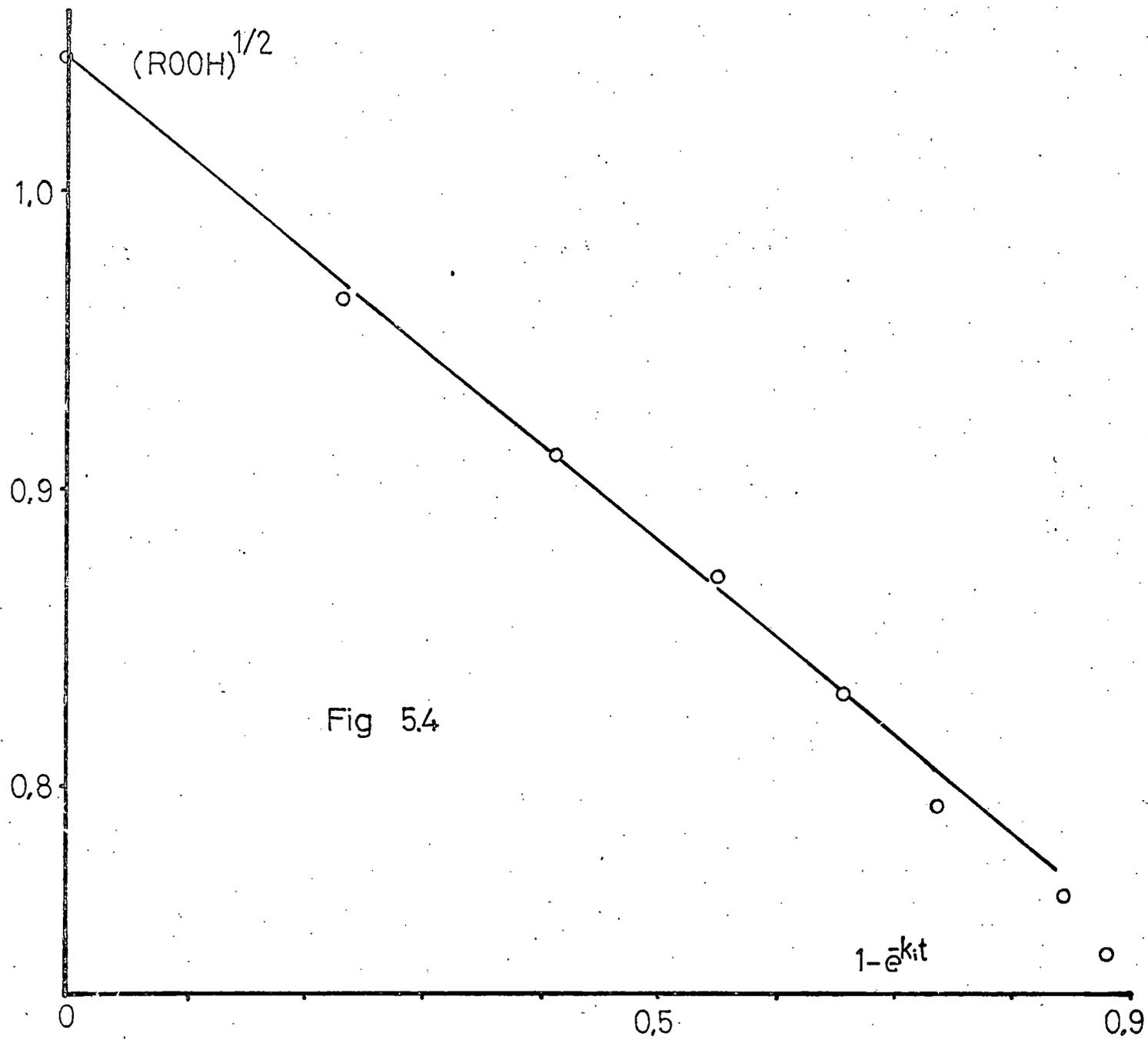


Fig 5.3



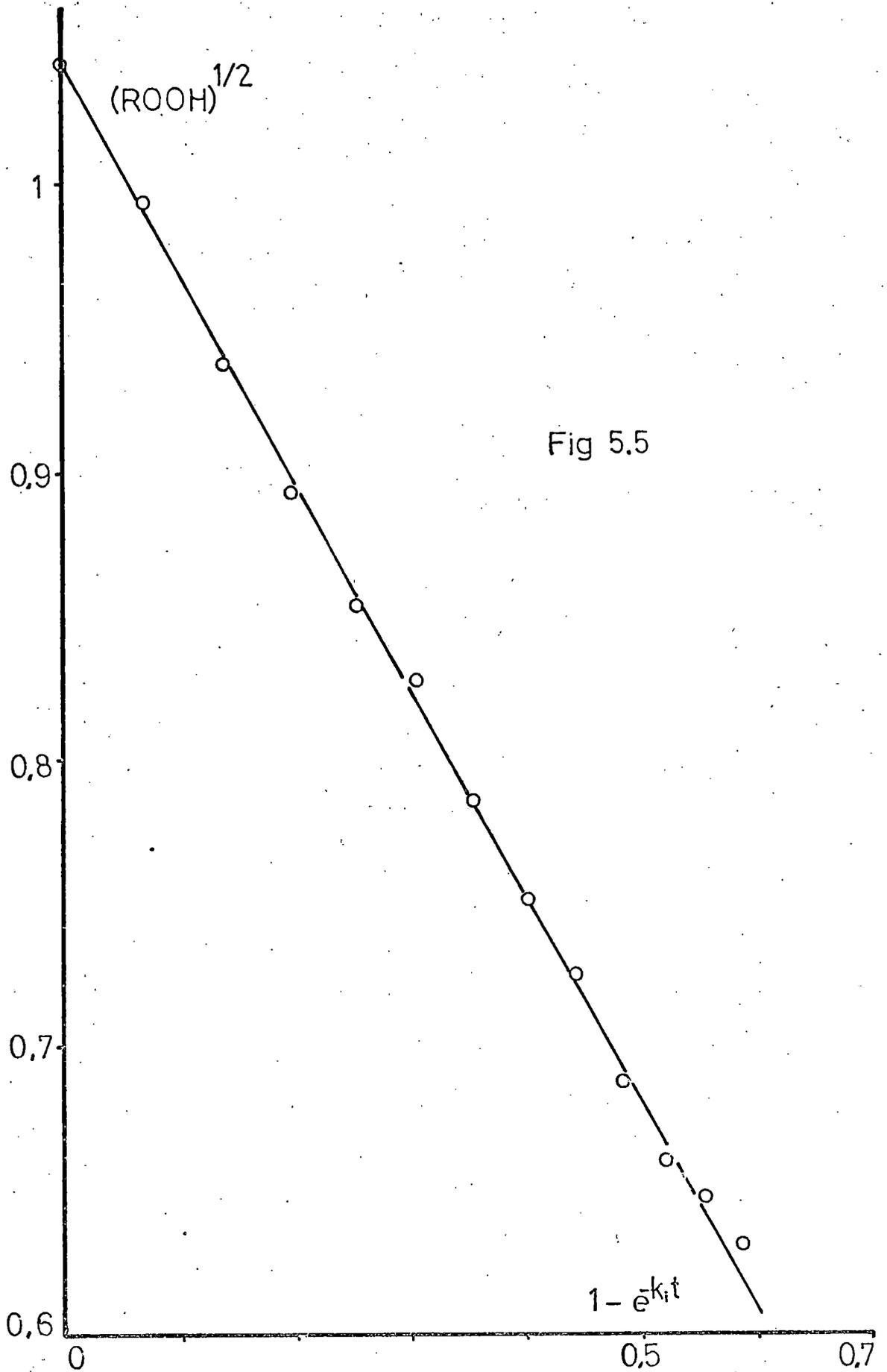
ción [5.25] pueden verse en las figuras 5.5, 5.6 y 5.7 en las que se observa que los datos experimentales se ajustan también a rectas de pendiente negativa, tal como era de esperar. Los valores de las pendientes y de la relación entre la pendiente y la concentración inicial de I son

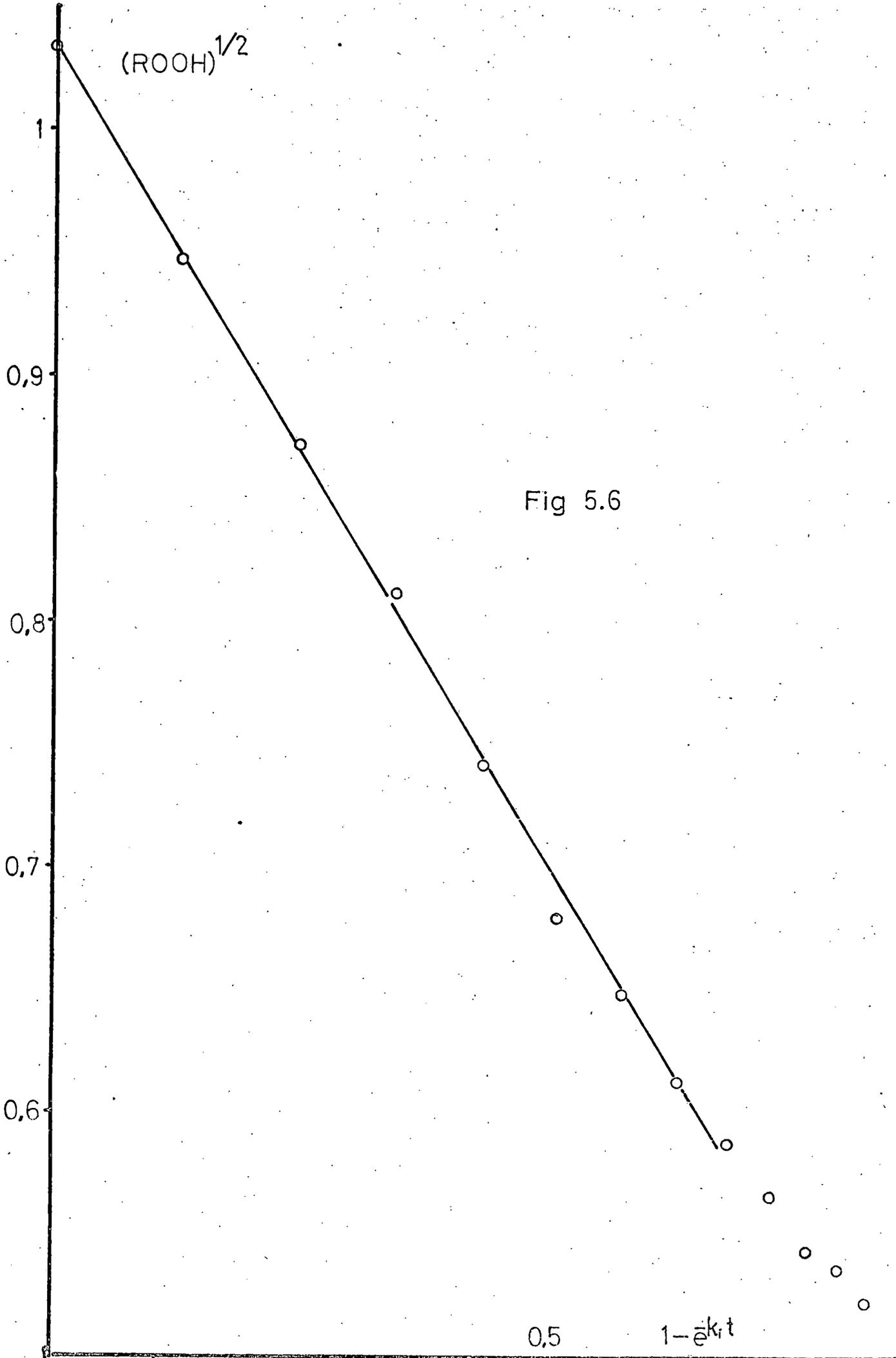
Exp.	pendiente	$[I]_0$	pendiente / $[I]_0$
F1	0,724	0,0987	7,33
F2	0,672	0,0984	6,83
F3	0,588	0,0988	5,95

De acuerdo con la ecuación [5.25] la relación entre la pendiente y la concentración inicial de I debe representar

$$e k_p / k_{t1}$$

por lo que con objeto de obtener la energía de activación de esta constante compleja se han calculado los datos que se indican en la Tabla 5.3





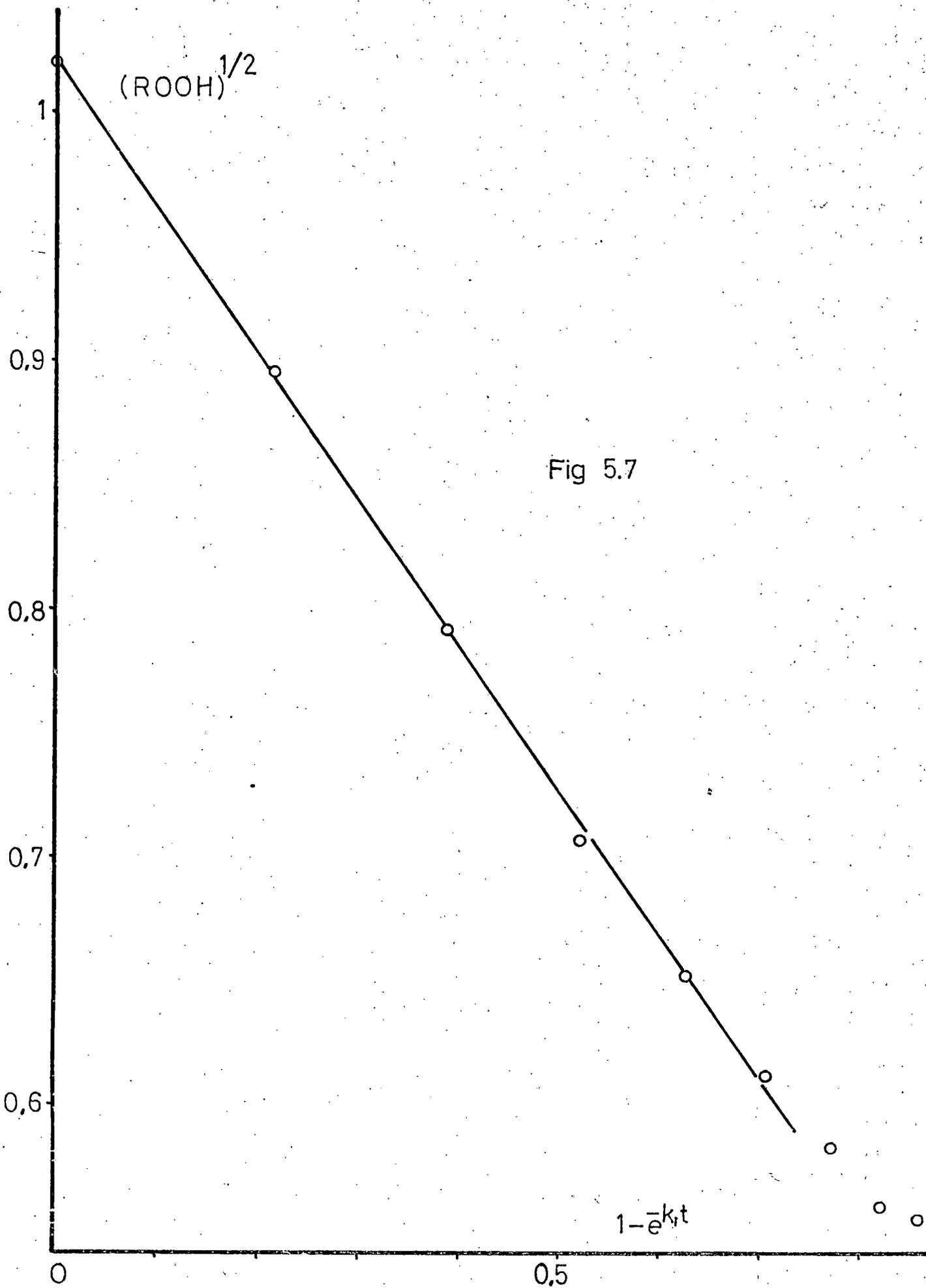


Tabla 5.3

Exp.	$1/T \cdot 10^3, \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$\ln k_p/k_{tl}$
F1	2.915	7,33
F2	2.874	6,83
E1	2,833	6,39
F3	2,793	5,95

y que se han representado en la figura 5.8. Los valores obtenidos se ajustan muy bien a una ley de Arrhenius, aunque de pendiente positiva; la ecuación obtenida es

$$\ln k_p/k_{tl} = 5,41 \cdot 10^{-2} \exp(3345/RT) \frac{t^{1/2}}{\text{hr mol}^{1/2}} \quad [5.26]$$

Para interpretar este resultado será preciso en primer lugar tratar de explicar la influencia de la concentración de hidropéroxido en su velocidad de descomposición, es decir, el orden 1/2 encontrado experimentalmente. Como ya se indicó en la parte 2 de esta memoria existe amplia evidencia experimental de que el hidropéroxido se encuentra

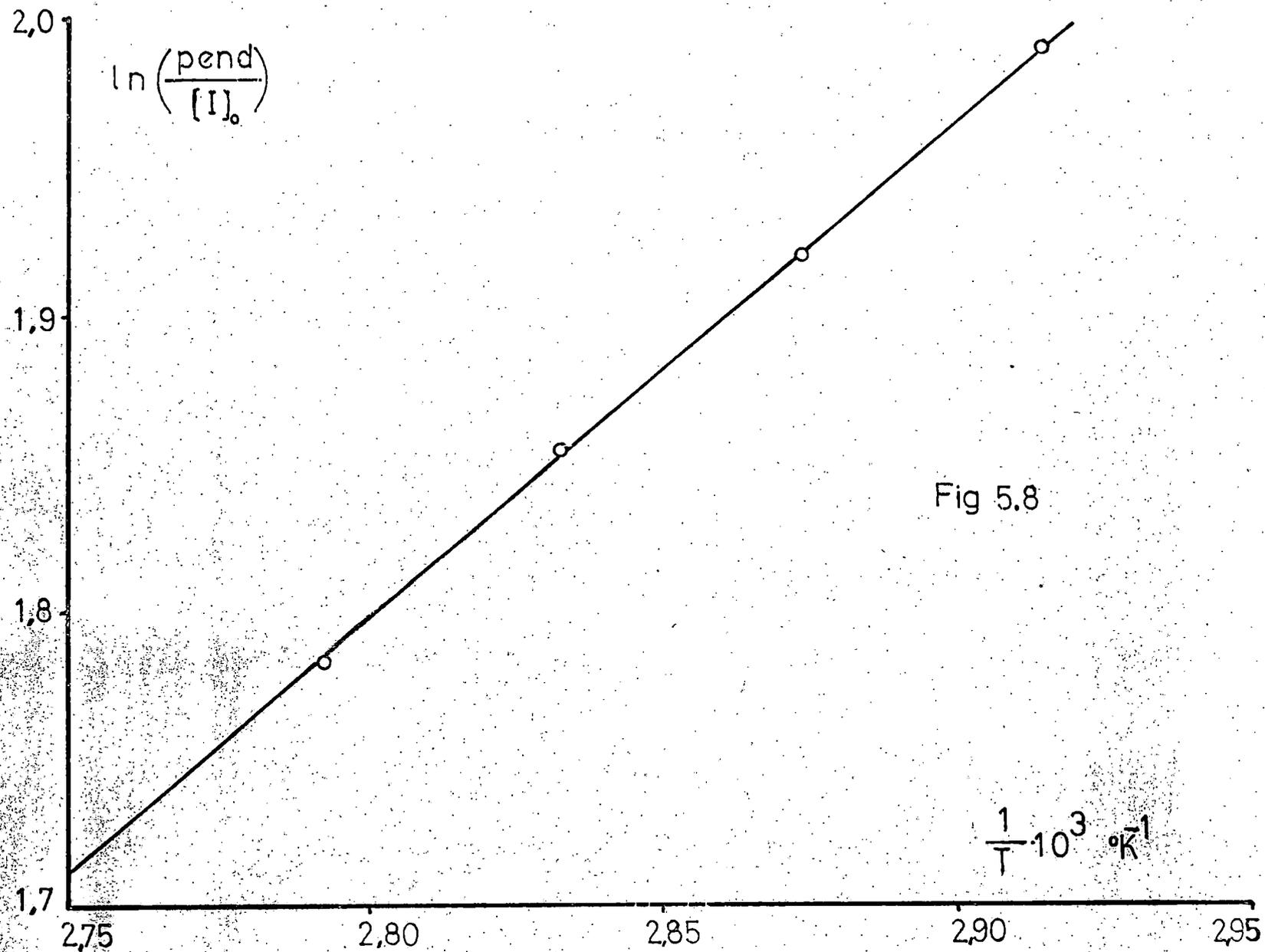


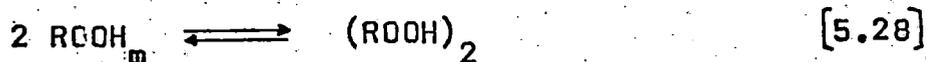
Fig 5.8

asociado en forma dimérica en gran extensión, e incluso como se vió en el apartado 3.2.1, los espectros IR de las muestras parecen poner de manifiesto la existencia de enlaces por puentes de hidrógeno en éstas.

En estas condiciones, la concentración de hidropéroxido medida por análisis vendría dada por

$$[\text{ROOH}] = [\text{ROOH}_m] + 2 [(\text{ROOH})_2] \quad [5.27]$$

siendo $[\text{ROOH}_m]$ la concentración de la especie monómera, y en el medio de reacción podría aceptarse que existe el equilibrio



cuya constante vendría dada por

$$K = \frac{[(\text{ROOH})_2]}{[\text{ROOH}_m]^2} \quad [5.29]$$

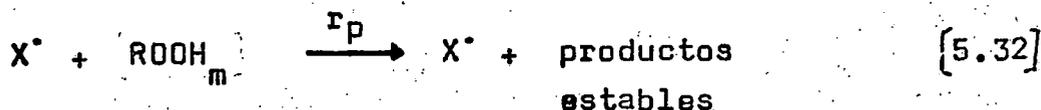
si el equilibrio se encuentra muy desplazado hacia la derecha puede admitirse que

$$[\text{ROOH}] \approx 2 [(\text{ROOH})_2] \quad [5.30]$$

y la concentración de monómero, teniendo en cuenta [5.29] y [5.30], vendría dada por

$$[\text{ROOH}_m] = ([\text{ROOH}] / 2K)^{1/2} \quad [5.31]$$

En principio, parece más lógico suponer que los radicales activos X^\bullet ataquen preferentemente al monómero ya que el dímero se encuentra muy protegido estéricamente por los restos hidrocarbonados de ambas moléculas, es decir, que la etapa de propogación podría ser



en cuyo caso la velocidad de descomposición del hidropéroxido vendría dada por

$$\begin{aligned} - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} &= k_p [X^\bullet] [\text{ROOH}_m] = \\ &= (k_p 2ek_i / k_{t1}) [I]_0 \exp(-k_i t) ([\text{ROOH}] / 2K)^{1/2} \end{aligned} \quad [5.33]$$

que al integrar conduciría a

$$([\text{ROOH}])^{1/2} = ([\text{ROOH}]_0)^{1/2} - \frac{e k_p}{(2K)^{1/2} k_{t1}} [\text{I}]_0 [1 - \exp(-k_i t)] \quad [5.34]$$

Esto significa que la ecuación [5.26] debería escribirse en la forma

$$\frac{e k_p}{(2K)^{1/2} k_{t1}} = 5,41 \cdot 10^{-2} \exp(3345/RT) \frac{1t^{1/2}}{\text{hr mol}^{1/2}} \quad [5.35]$$

Sin embargo, el valor positivo del exponente parece difícil de explicar teniendo en cuenta que k_p debe crecer con la temperatura y que un aumento de ésta favorece siempre las especies más simples, por lo que en principio, la constante de equilibrio K debe disminuir. El resultado obtenido, puesto que la variación de e con la temperatura debe ser pequeña (esta magnitud está relacionada fundamentalmente con fenómenos de difusión) indica una elevada energía de activación para k_{t1} , que confirma de nuevo la terminación de

primer orden, ya que si la etapa de terminación consistiera en la recombinación de radicales, su energía de activación debería ser aproximadamente cero.

Por otra parte, el factor de frecuencia que aparece en la ecuación [5.35] es del orden de magnitud que cabría esperar de un cociente de una constante cinética de segundo orden (para las reacciones bimoleculares este factor es del orden de 10^{10}), por una constante cinética de primer orden (10^{13} , que es el orden de magnitud de las frecuencias de vibración de los enlaces), si bien la presencia de la constante de equilibrio K hace esta última afirmación muy arriegada.

5.1.2 Velocidad de formación de dimetil-fenil-carbinol.

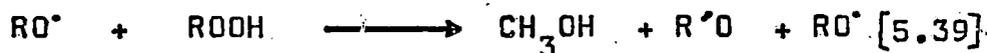
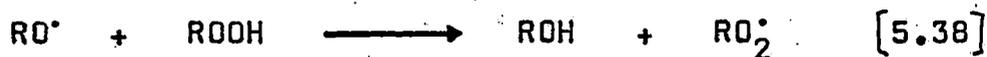
Los radicales procedentes del α, α' -azo-iso-butironitrilo, I^\bullet , iniciarán la descomposición del hidroperóxido por alguna de las dos etapas siguientes





si bien dada la naturaleza del radical I^{\cdot} y la debilidad del enlace peróxidico, parece más probable que la descomposición transcurra por la reacción [5.37].

Los radicales alcoxi o hidropéroxí formados deberán continuar la cadena. En el caso del radical alcoxi, caben también dos posibilidades:



aunque parece más lógico que sea el punto activo del radical alcoxi el que ataque a la molécula de hidropéroxido, ecuación [5.38].

El radical hidropéroxí formado en [5.36] o en [5.38] podría experimentar una descomposición en la forma



o bien

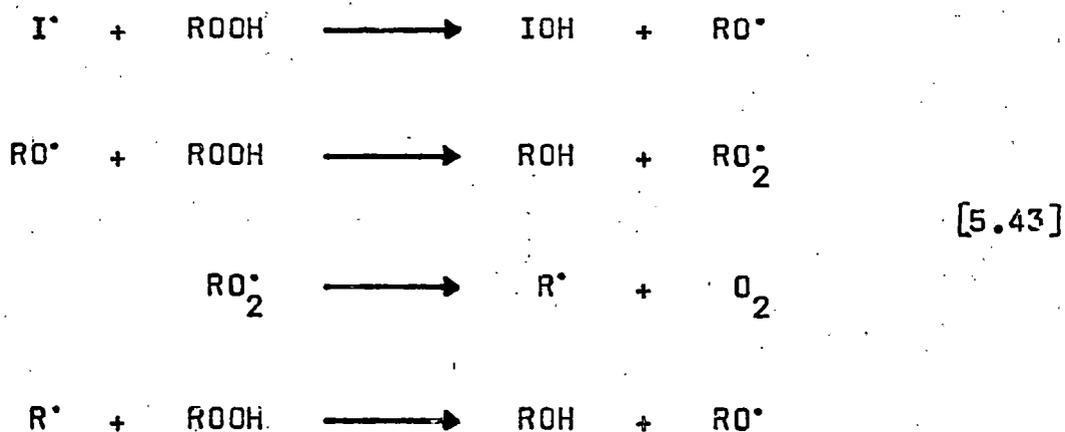


favorecidas ambas por la escasa solubilidad del oxígeno en el medio de reacción y el burbujeo continuo de nitrógeno. A bajas concentraciones de radicales deberá predominar evidentemente la [5.40].

Finalmente, los radicales R^\bullet formados en [5.40] continuarán la cadena mediante la reacción



En resumen, las etapas de propagación más lógicas, en principio, de las indicadas anteriormente serían:



Este mecanismo significa que, para longitudes de ca-

dena largas, cada vez que se descompone una molécula de hidroperóxido se forma una de dimetil-fenil-carbinol, ya que la contribución de la primera etapa de las indicadas en [5.43] será despreciable en este caso. Obsérvese que esta conclusión sería independiente de que se hubiesen tenido en cuenta también las ecuaciones [5.36] o [5.41], pero no si se considera importante la [5.39], aunque esta última parece bastante improbable por lo indicado anteriormente.

Por tanto, para longitudes de cadena larga podrá escribirse:

$$-\frac{d(\text{ROOH})}{dt} = \frac{d(\text{ROH})}{dt} \quad [5.44]$$

que integrada conduce a

$$[\text{ROOH}] = ([\text{ROOH}]_0 + [\text{ROH}]_0) - [\text{ROH}] \quad [5.45]$$

De ser ciertas las hipótesis en que se basa la ecuación [5.45], una representación gráfica de la concentración de hidroperóxido frente a la de dimetil-fenil-carbinol debería conducir a una línea recta de pendiente -1.

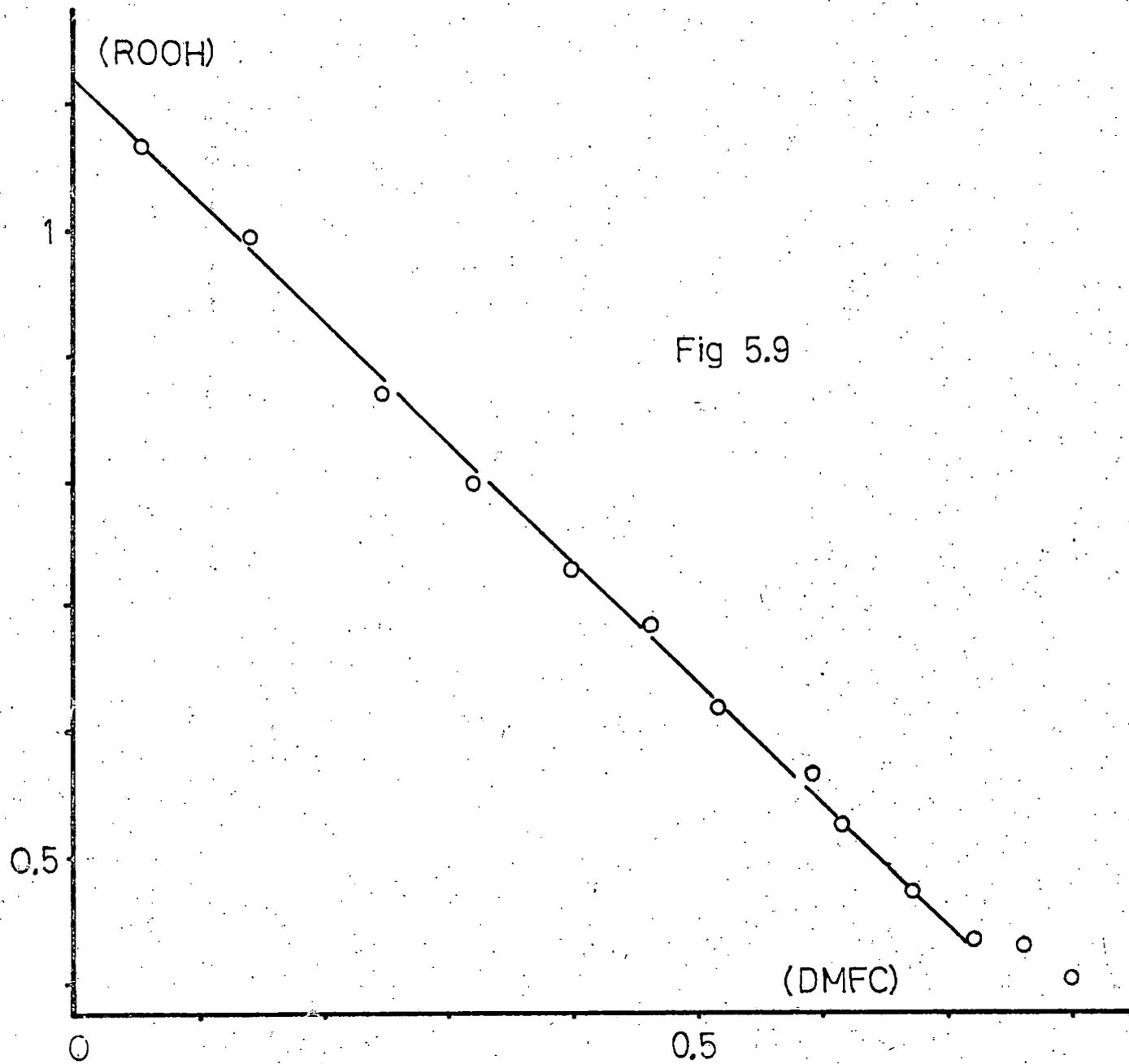
Estas representaciones se han realizado en las figuras

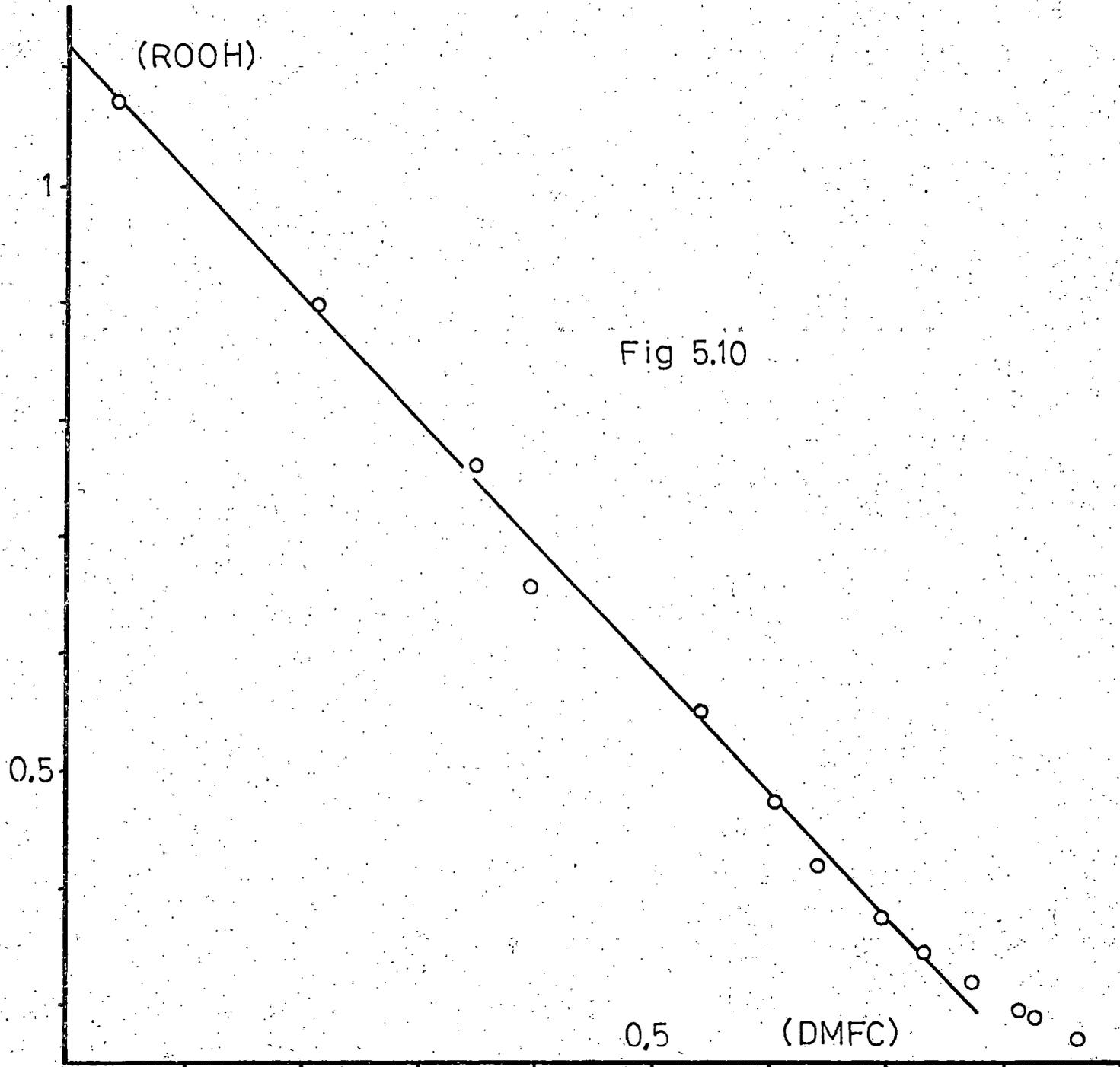
5.9, 5.10, 5.11, 5.12 y 5.13 para los experimentos F1, F2, E3, E2 y F3 respectivamente. En ellas se observa que los datos experimentales quedan bien alineados en rectas de pendiente negativa; los valores de estas pendientes se indican a continuación, Tabla 5.4

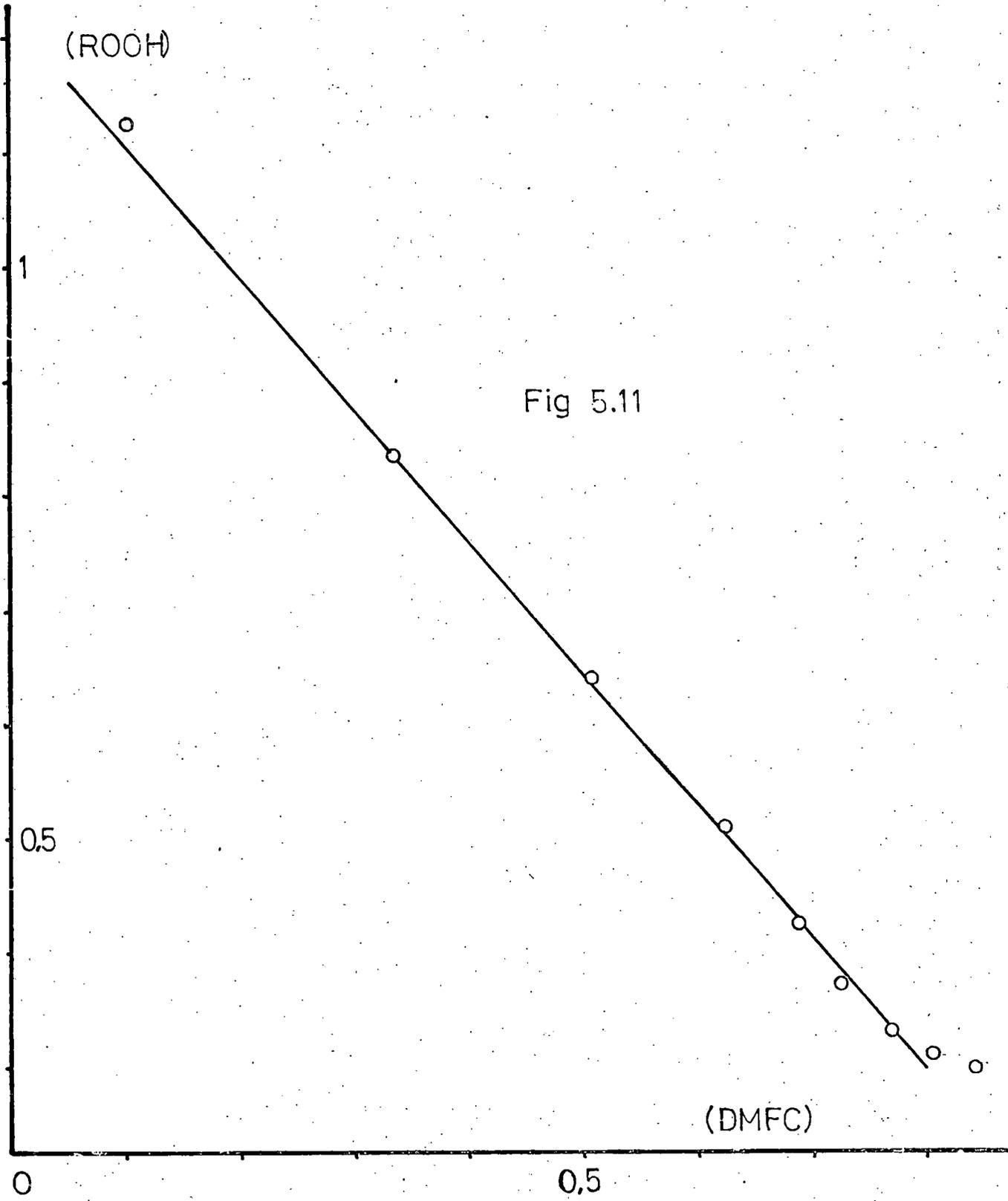
Tabla 5.4

Exp.	T °C	$[I]_0$	-(pendiente)
F1	70	0,0987	0,97
F2	75	0,0984	1,06
E3	80	0,0987	1,16
E2	80	0,0504	1,04
F3	85	0,0988	1,24

El acuerdo con lo esperado para el mecanismo [5.43] es muy aceptable para bajas temperaturas o baja concentración de iniciador, sin embargo para las dos temperaturas superiores se observan desviaciones del valor 1 significativas y que se incrementan al aumentar la temperatura. Las desviaciones son a valores absolutos de la pendiente superiores a 1 como sería de esperar de acuerdo con el







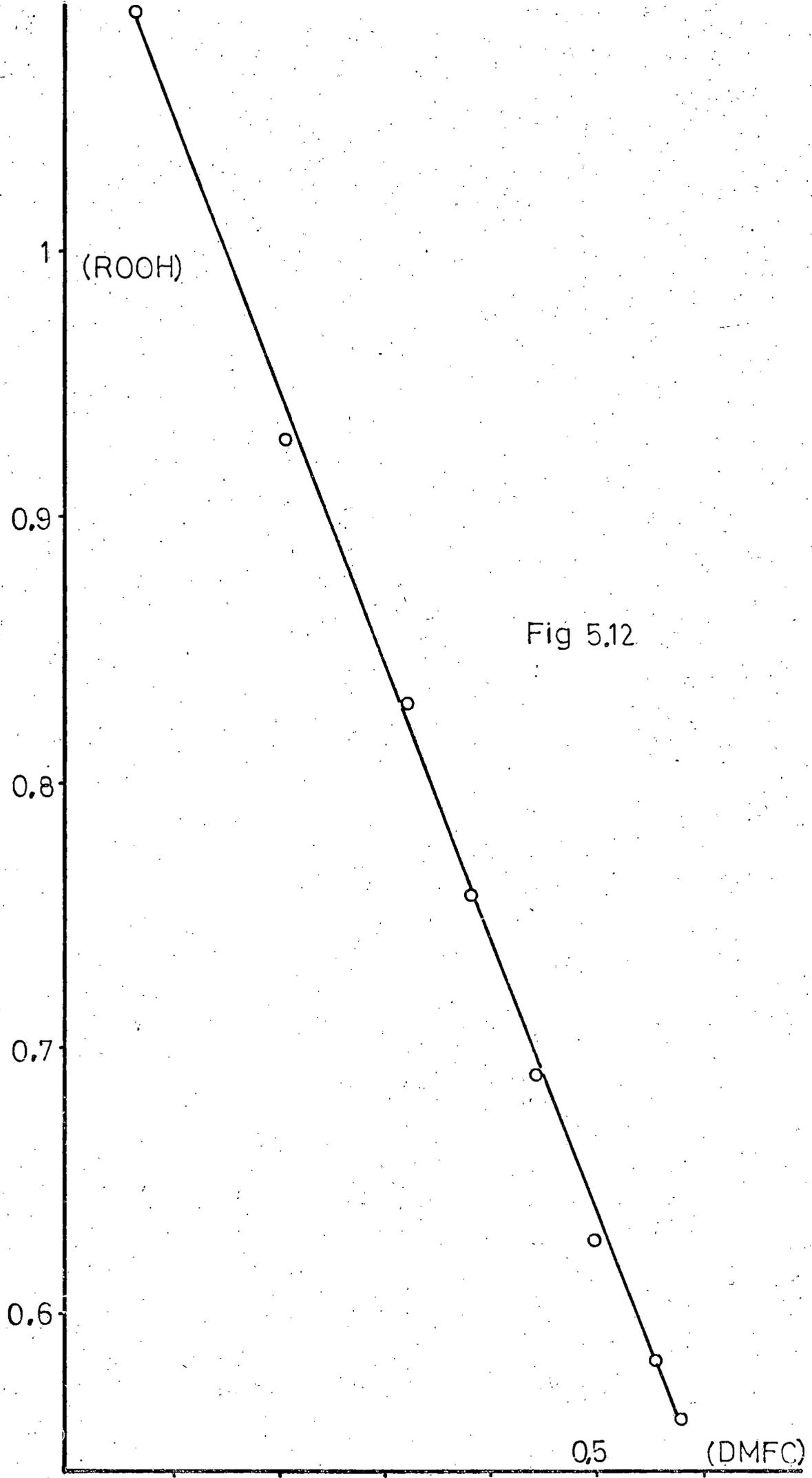
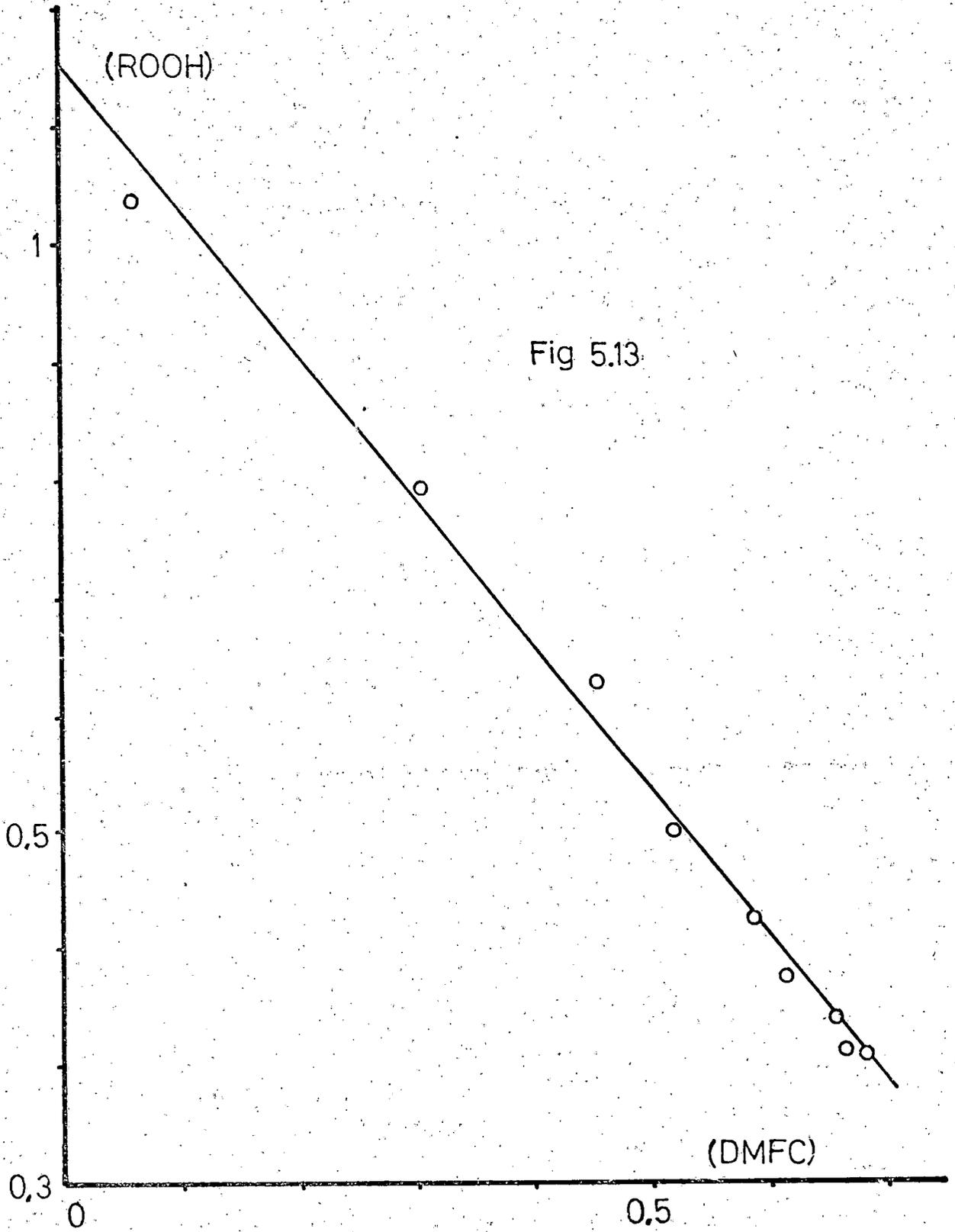


Fig 5.12



mecanismo propuesto en el caso de que la longitud de cadena no fuese muy grande y hubiera de tenerse en cuenta la primera etapa de [5.43]. Por otra parte, la conclusión obtenida en el apartado 5.1.1 de que la energía de activación de k_{t1} debe ser elevada explicaría perfectamente el acortamiento de la longitud de cadena al elevarse la temperatura; y evidentemente si la concentración de iniciador es pequeña debe disminuir también la importancia relativa de la primera etapa de [5.43] cuya contribución a la velocidad de descomposición del hidroperóxido se ha despreciado en la hipótesis de cadena larga en que se basa [5.45].

Aproximadamente los valores de las pendientes en los experimentos E3 y F3 serían compatibles con unas longitudes de cadena de 7 y 5 respectivamente.

5.1.3 Velocidad de formación de acetofenona.

En general suele aceptarse en la bibliografía que la etapa más importante de formación de acetofenona consiste en la β -escisión del radical cumiloxi



Los resultados experimentales obtenidos en esta investigación parecen indicar que la reacción [5.46] constituye básicamente la etapa de terminación, bien porque los radicales metilo escapen del medio de reacción o bien porque rápidamente se combinen con otros radicales, debido a su gran movilidad, siendo [5.46] la etapa controlante de éste último proceso, en el caso de que ocurra.

En efecto, como ya se vió en el apartado 5.1.1 los datos de desaparición de hidroperóxido con el tiempo parecen indicar que la terminación es de primer orden y con una energía de activación apreciable, siendo estas dos características lógicas para la etapa [5.46]. Por otra parte, a partir de la acetofenona formada en los experimentos realizados podría determinarse la eficacia media del iniciador para la producción de radicales ya que si [5.46] constituye la etapa de terminación y se considera que toda o casi toda la acetofenona es formada a través de ella podrá escribirse

$$k = \frac{[R'O]}{2 ([I]_0 - [I])} \quad [5.47]$$

aplicando esta ecuación al intervalo de los experimentos anteriores que se ajusta a las conclusiones indicadas en el

apartado 5.1.1 se obtienen los datos que se indican a continuación, Tabla 5.5,

Tabla 5.5

Exp.	T °C	$[I]_0$	e
F1	70	0,0987	0,50
F2	75	0,0984	0,58
E3	80	0,0987	0,64
E2	80	0,0504	0,43
F3	85	0,0988	0,66

y que como puede apreciarse estan de acuerdo con el valor ya establecido en la bibliografía de $e = 0,60$; si bien se observa que e parece crecer con la temperatura y con la concentración de iniciador, como sería de esperar dado que la temperatura favorece la difusión rápida de los radicales formados por descomposición del iniciador y cuanto menor sea la concentración de este último menos probable es un encuentro entre dos radicales procedentes de su descomposición

Las anteriores consideraciones parecen indicar que la terminación viene dada por [5.46] y por consiguiente la velo-

cidad de formación de acetofenona será

$$\frac{d[R'O]}{d t} = k_{t1} [RO^*] \quad [5.48]$$

Comparando esta ecuación con la obtenida en el apartado 5.1.1 para la velocidad de descomposición del hidropéroxido

$$-\frac{d[ROOH]}{d t} = \frac{k_p}{(2 k)^{1/2}} [X^*] ([ROOH])^{1/2} \quad [5.49]$$

y teniendo en cuenta que si la terminación se produce por β -escisión de los radicales RO^* , tendrá que ser porque estos son la mayor parte de los radicales presentes en el medio de reacción, es decir

$$[RO^*] \approx [X^*] \quad [5.50]$$

se obtiene, dividiendo [5.49] por [5.48]

$$-\frac{d[ROOH]}{d[R'O]} = \frac{k_p}{k_{t1} (2 k)^{1/2}} ([ROOH])^{1/2} \quad [5.51]$$

que integrando conduce a

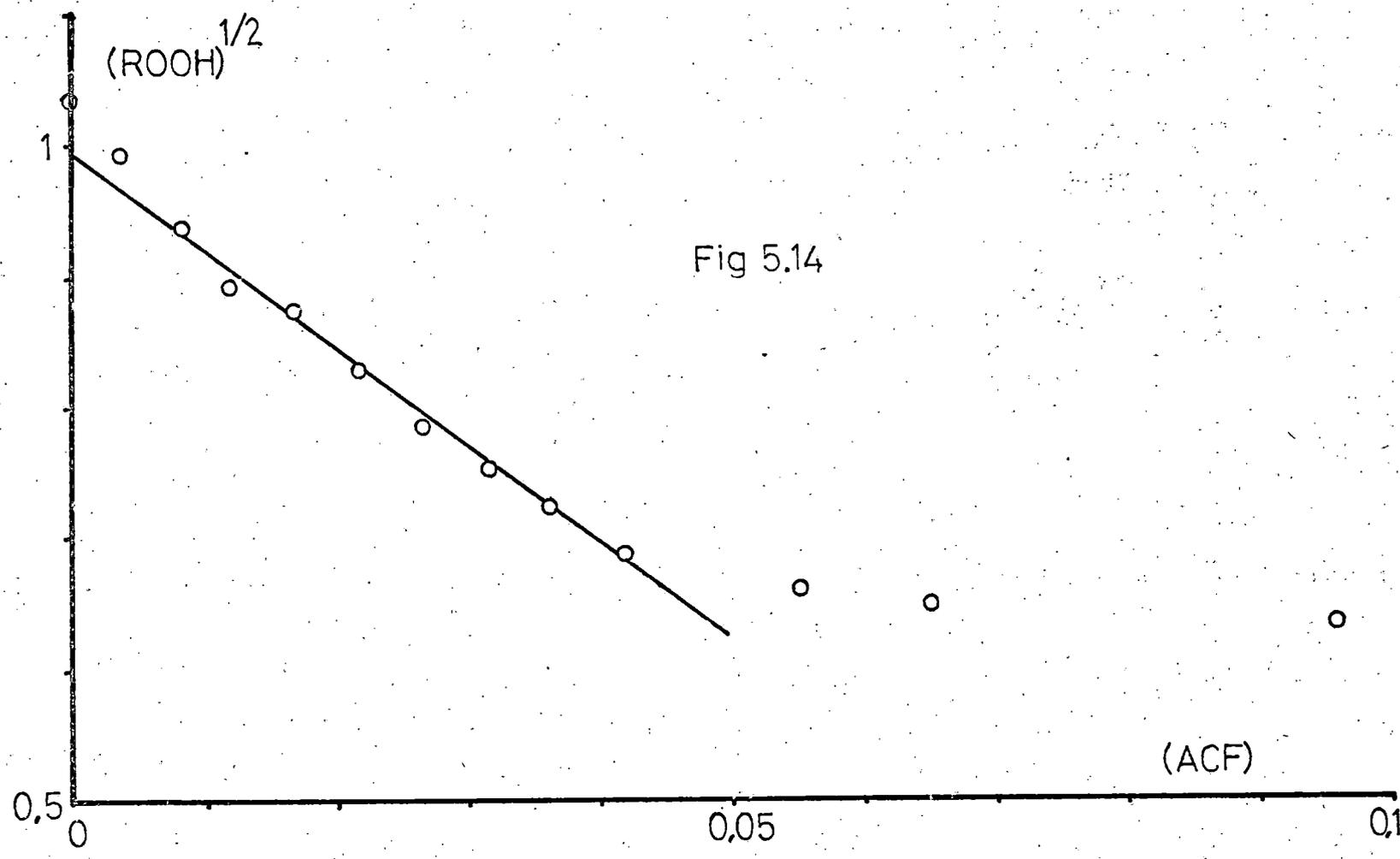
$$([\text{ROOH}])^{1/2} = ([\text{ROOH}]_0)^{1/2} - \frac{k_p}{2 k_{t1} (2 K)^{1/2}} [R^{\cdot}O] \quad [5.52]$$

Con objeto de comprobar ésta ecuación se ha representado $([\text{ROOH}])^{1/2}$ frente a la concentración de acetofenona para los experimentos F1, F2, E3, E2 y F3 en las figuras 5.14, 5.15, 5.16, 5.17 y 5.18 respectivamente.

En estas figuras se observa que los datos experimentales se ajustan a lo previsto por la ecuación [5.52] sólo en un cierto intervalo de conversiones y, por otra parte, los valores de las pendientes obtenidos presentan las discontinuidades con la temperatura y la concentración de iniciador que se indican en la Tabla 5.6

Tabla 5.6

Exp.	T °C	$[I]_0$	-(pendiente).
F1	70	0,0987	7,46
F2	75	0,0984	3,69
E3	80	0,0987	3,48
E2	80	0,0504	7,35
F3	85	0,0988	3,33



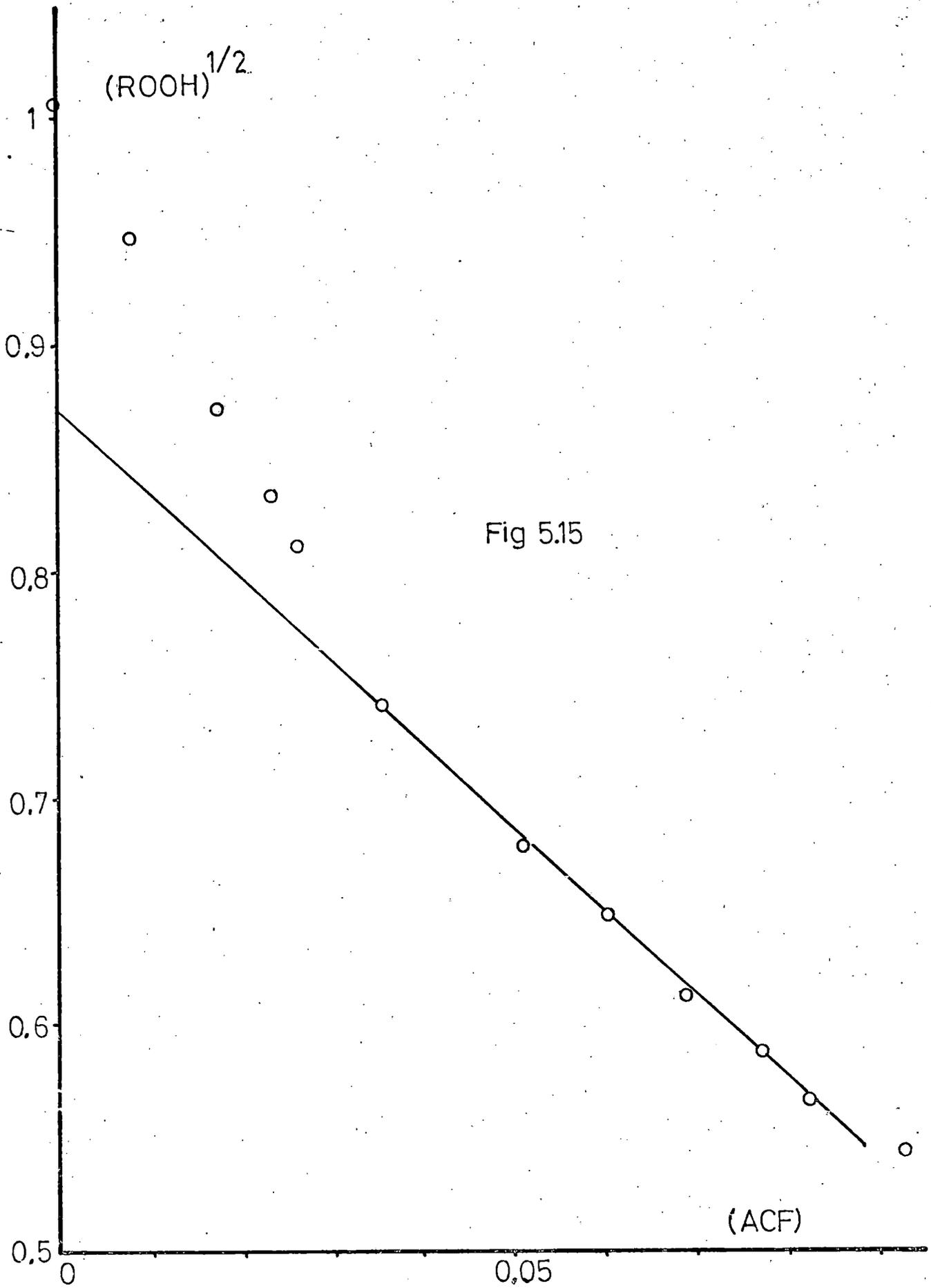
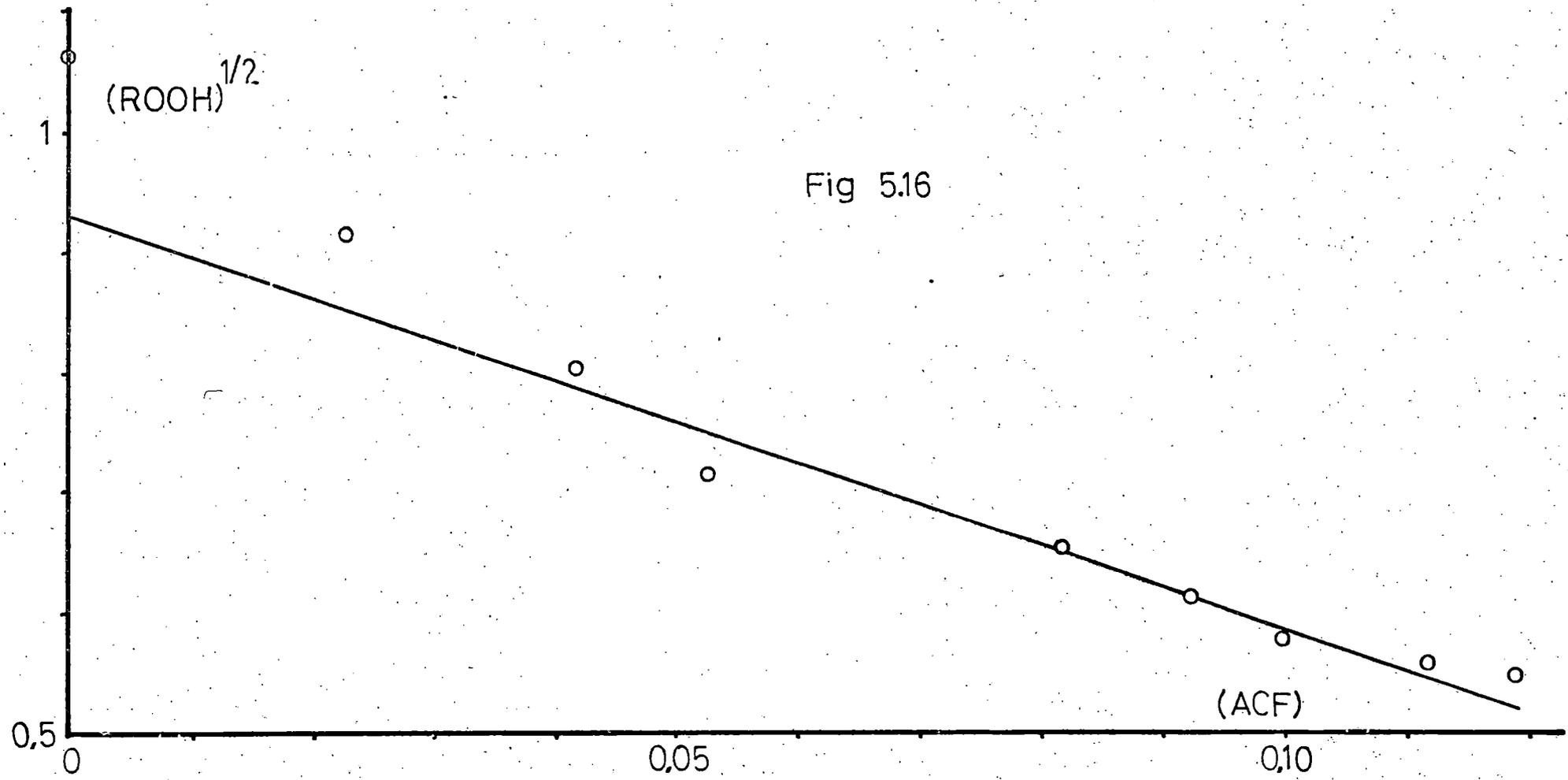
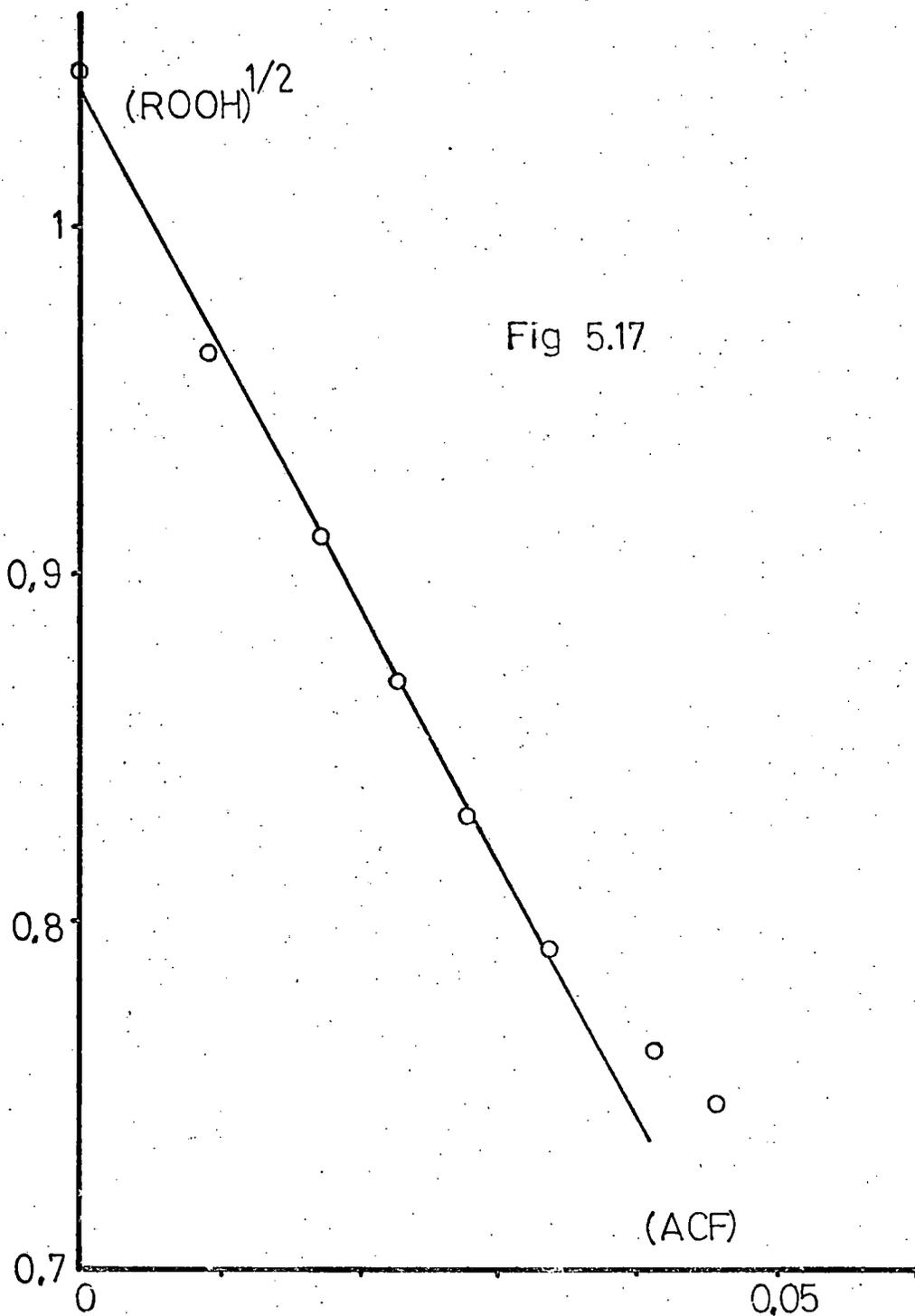
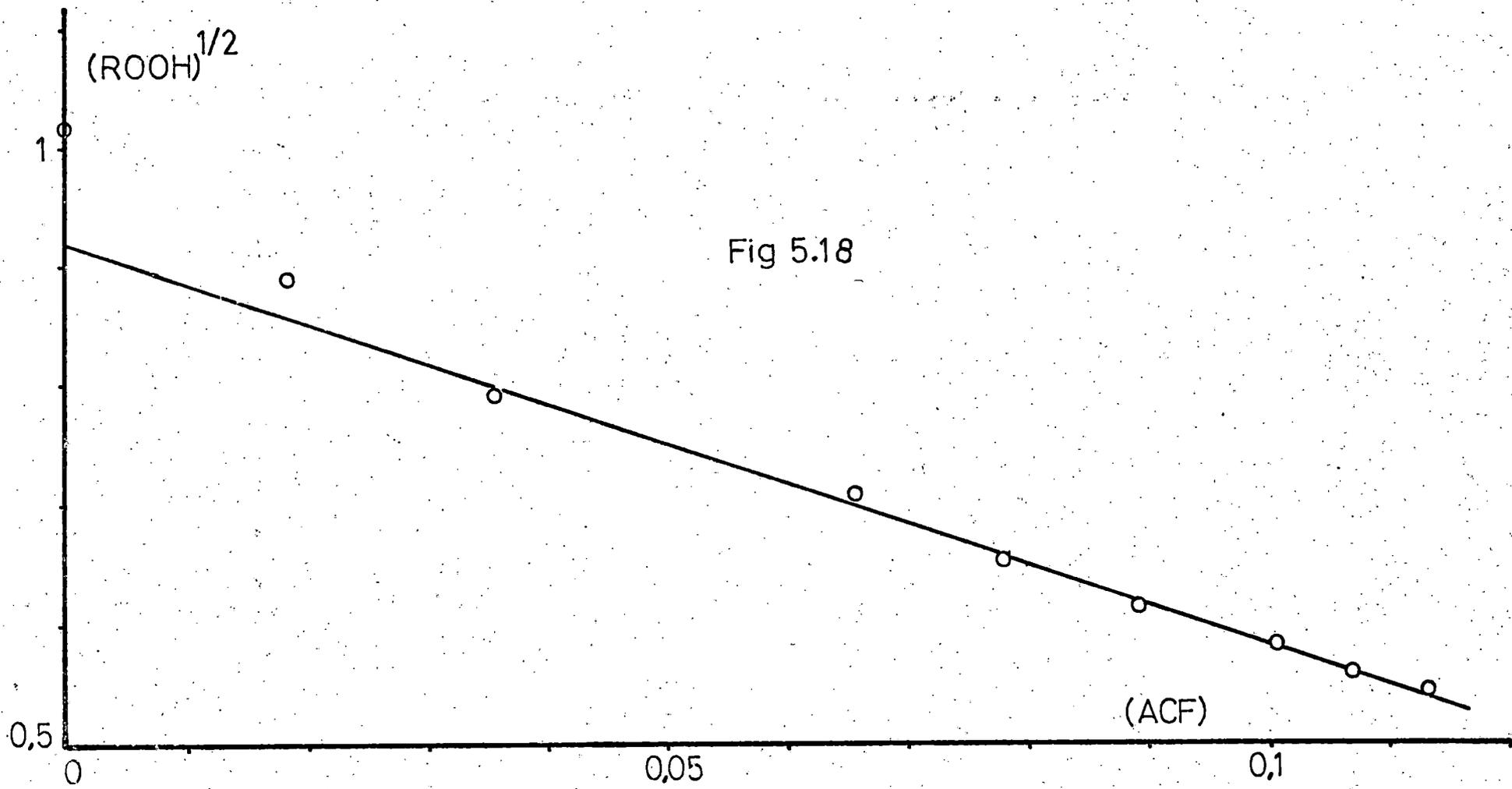


Fig 5.15







En esta última Tabla se observa que los valores de la pendiente correspondientes a los experimentos realizados a la temperatura más baja, 70 °C, y a la temperatura de 80°C pero con menor concentración de iniciador, 0,0504 molar, la pendiente obtenida es del orden de -7,50. Por el contrario, a altas temperaturas y altas concentraciones de iniciador las pendientes son del orden de -3,50, si bien se desvían de la recta los datos experimentales correspondientes a los primeros instantes de la reacción, y tanto más cuanto menor es la temperatura.

Si se tiene en cuenta que la pendiente de las gráficas anteriores, ecuación [5.52], debe estar relacionada con el valor determinado para la expresión

$$\frac{k_p}{k_{t1} (2k)^{1/2}}$$

de la ecuación [5.34] en el apartado 5.1.1, puede calcularse el valor que debería esperarse para la misma utilizando los resultados obtenidos en la Tabla 5.5, los cuales se indican a continuación, Tabla 5.7,

Tabla 5.7

Valores esperados de la pendiente en la representación de $([ROOH])^{1/2}$ frente a la concentración de acetofenona.

Exp.	-(pendiente)
F1	7,33
F2	5,89
E3	4,99
E2	7,40
F3	4,51

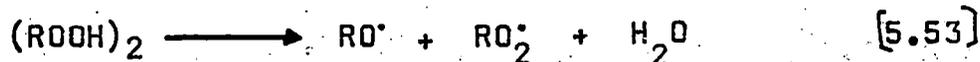
De estos últimos datos se deduce que la hipótesis hecha anteriormente de que toda la acetofenona formada procedía de la etapa [5.46] y que esta última constituye la etapa de terminación es consistente con los resultados obtenidos en los experimentos F1 y E2, pero no lo es con la mayoría de los datos experimentales de los experimentos F2, F3 y E3; los valores más bajos de las pendientes obtenidas en estos últimos experimentos parecen indicar que la velocidad de formación de acetofenona es superior a la de la etapa de terminación lo que podría explicarse admitiendo alguna otra etapa en que se formara acetofenona, y que se diera fundamentalmente a las

temperaturas más altas y mayores concentraciones de iniciador.

Teniendo en cuenta que los datos experimentales de los tres experimentos citados que se ajustan a una recta de acuerdo con la ecuación [5.52] son generalmente los últimos, y que los datos correspondientes a los primeros instantes de la reacción parecen indicar una pendiente mayor, como era de esperar, es lógico pensar que en esta nueva etapa de formación de acetofenona intervenga alguno de los productos de la reacción cuya concentración crece con el tiempo, que podría ser el dimetil-fenil-carbinol.

5.2 Descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno en cumeno.

En estas condiciones, en la etapa de iniciación deberá intervenir también el propio hidroperóxido. Si se supone en principio que sea el dímero el que experimenta una ruptura unimolecular, la ecuación correspondiente sería



que correspondería a una cinética de primer orden con respecto a la concentración medida de hidroperóxido, si a esta temperatura todavía es la forma dímera la predominante, o a una cinética de segundo orden si fuera el monómero la especie mayoritaria.

En el caso de que la homólisis térmica se produjera fundamentalmente en el monómero la etapa de iniciación sería



que correspondería a un orden $1/2$ si domina la especie dímera y a primer orden si domina la especie monómera.

Por otra parte, la presencia de cumeno en el medio de reacción determinaría que entre las etapas de propagación deban considerarse también las siguientes



5.2.1 Influencia de la temperatura.

En la figura 4.7 se observa que la velocidad de desaparición de hidropéroxido en estas condiciones parece ser de orden cero a las temperaturas de 120, 130 y 140 °C, si bien a 120 °C se observa un pequeño período de inducción; sin embargo a 150 °C es evidente que la velocidad de desaparición de hidropéroxido es de orden superior a cero.

Ajustando por mínimos cuadrados las concentraciones de hidropéroxido en función del tiempo para las tres temperaturas inferiores comentadas anteriormente se obtienen las ecuaciones que se indican a continuación, junto con su coeficiente de correlación.

T °C	Relación [ROOH] - tiempo	coeficiente correlación
120	$[ROOH] = 1,0023 - 0,0252 t$	0,9962
130	$[ROOH] = 0,9659 - 0,0530 t$	0,9987
140	$[ROOH] = 0,9572 - 0,1190 t$	0,9978

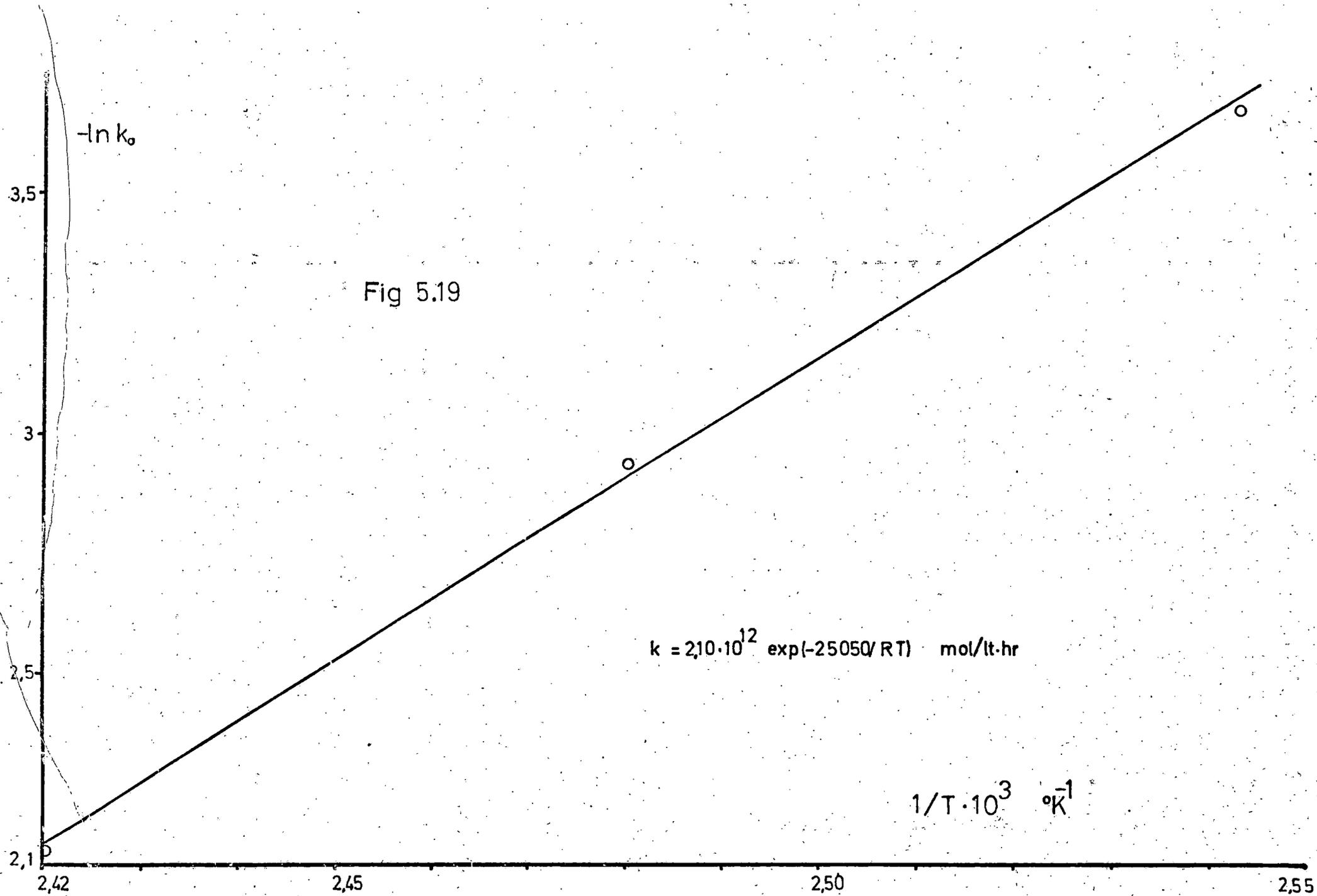
donde el coeficiente del tiempo representaría la constante cinética de orden cero. En la figura 5.19 se han representa

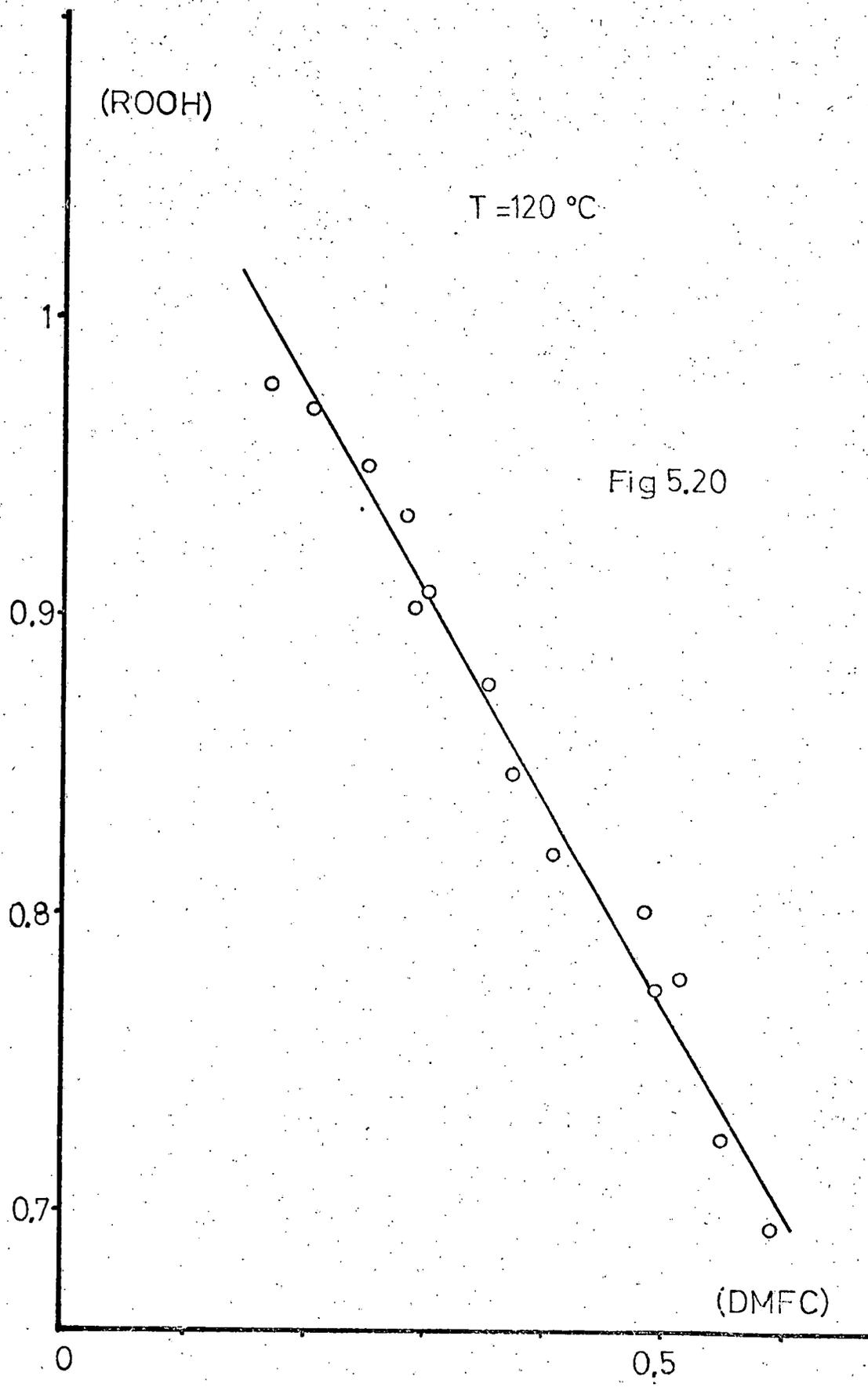
do los valores del \ln de esta constante frente a la inversa de la temperatura absoluta. Puede observarse en esta figura que los puntos experimentales quedan aceptablemente alineados en una recta que conduce a la ecuación

$$k_0 = 2,10 \cdot 10^{12} \exp(-25050/RT) \frac{\text{mol-g}}{\text{lt hr}} \quad [5.57]$$

Es evidente que es difícil explicar un orden cero cuando el hidroperóxido ha de ser en este caso el responsable de la etapa de iniciación y evidentemente tienen que intervenir en las etapas de propagación, por lo que k_0 debe representar una constante compleja. Teniendo en cuenta esta circunstancia se trató de aplicar a estas tres temperaturas el mismo tratamiento para los productos estables que se ha explicado en los apartados 5.1.2 y 5.1.3. Las representaciones correspondientes se indican en las figuras 5.20 a 5.25.

En las figuras 5.20 a 5.22 se observa que los datos experimentales de concentraciones de hidroperóxido frente a concentraciones de dimetil-fenil-carbinol se alinean en rectas de pendientes semejantes y menores que 1 para las tres temperaturas citadas. Ajustando también por mínimos





(ROOH)

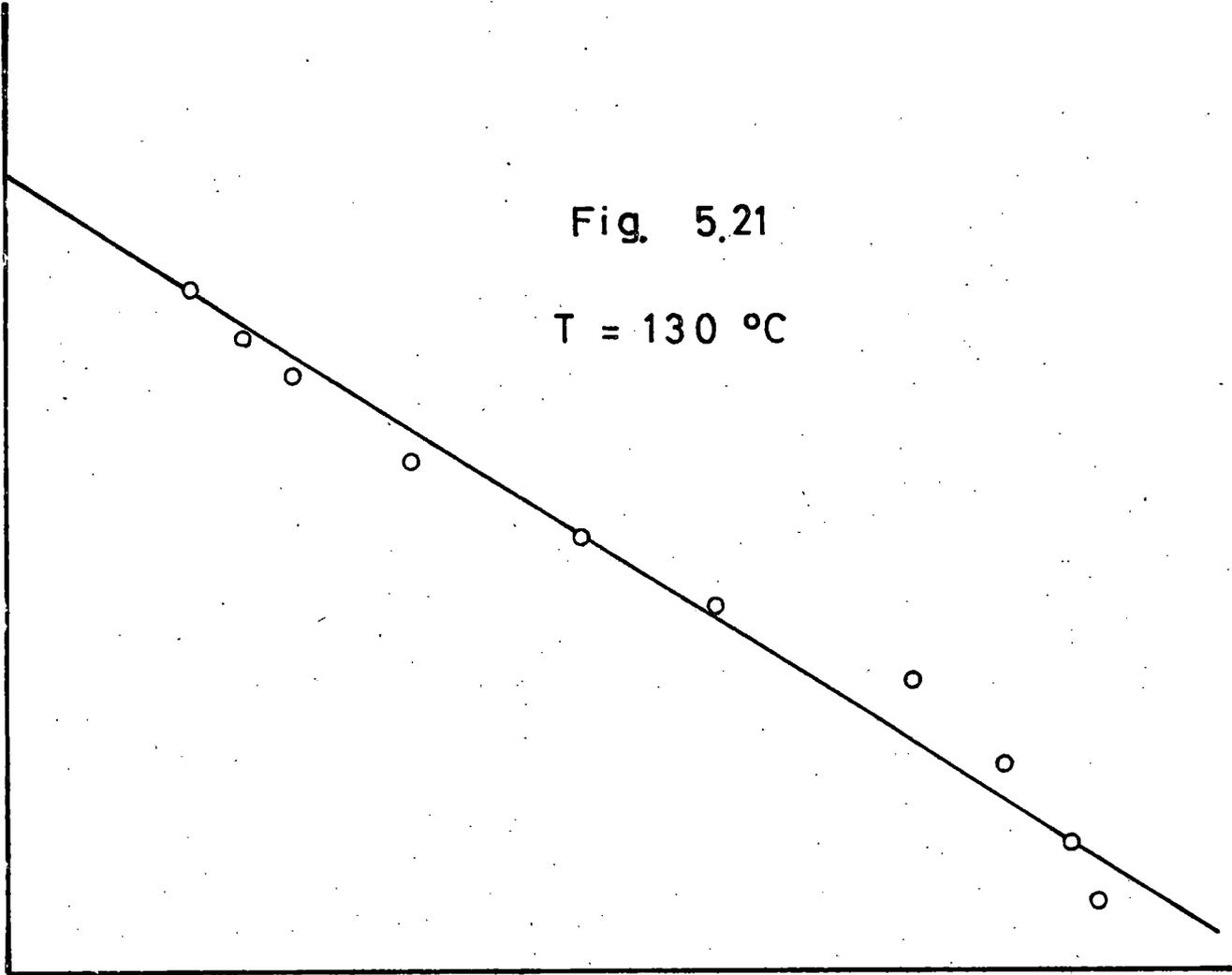
1.0

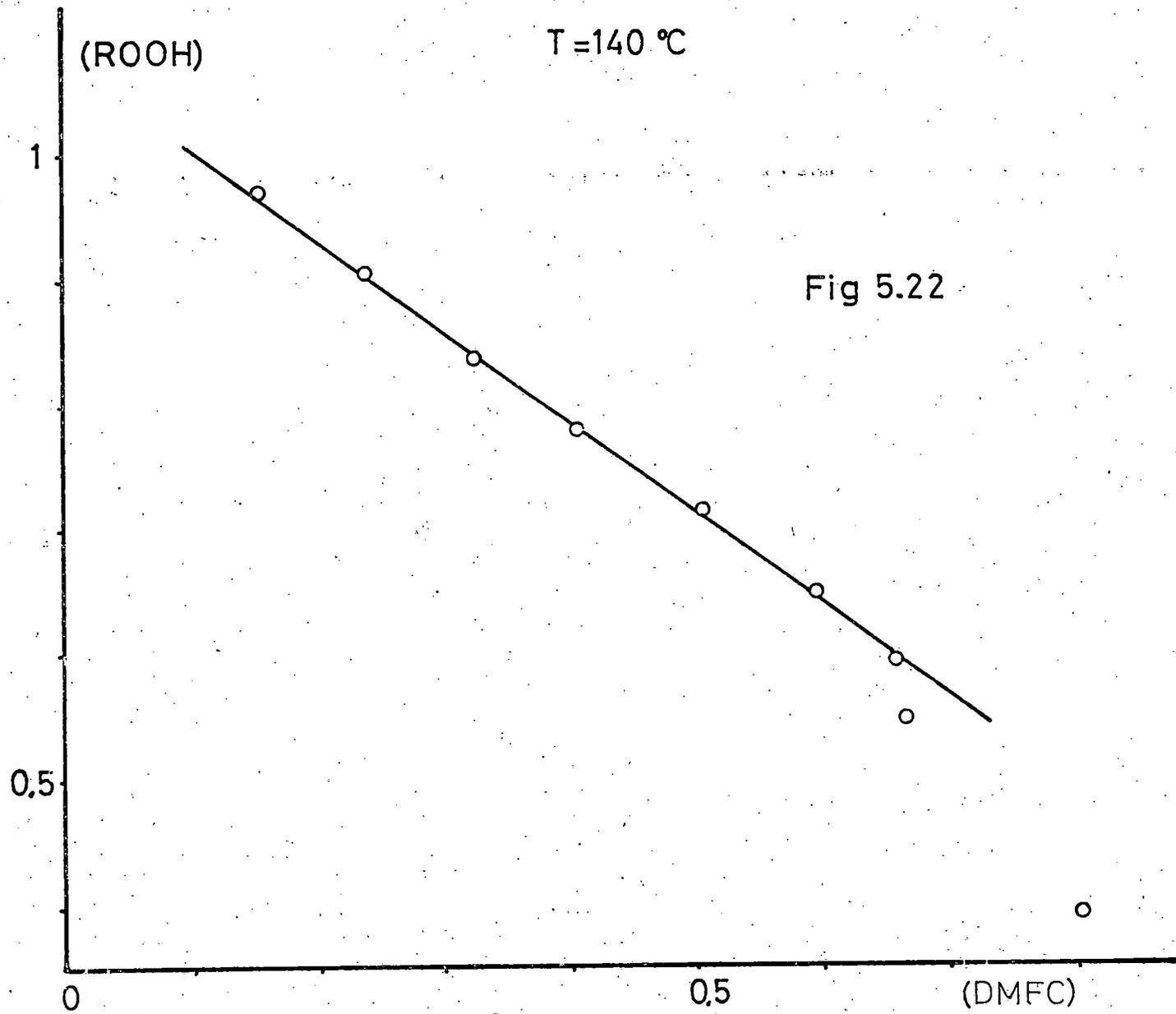
Fig. 5.21

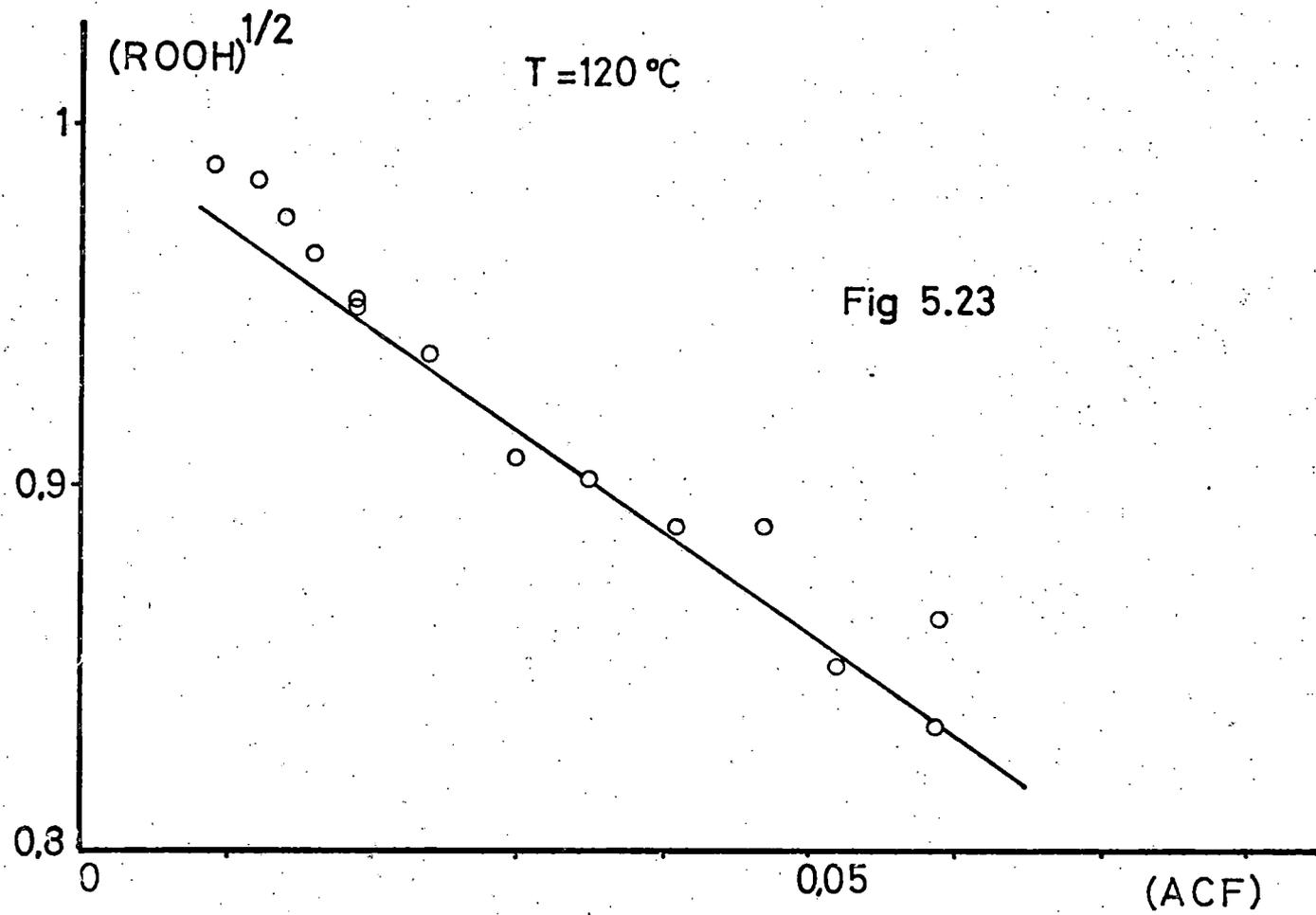
T = 130 °C

0.5
0.0

0.5 (DMFC) 0.8







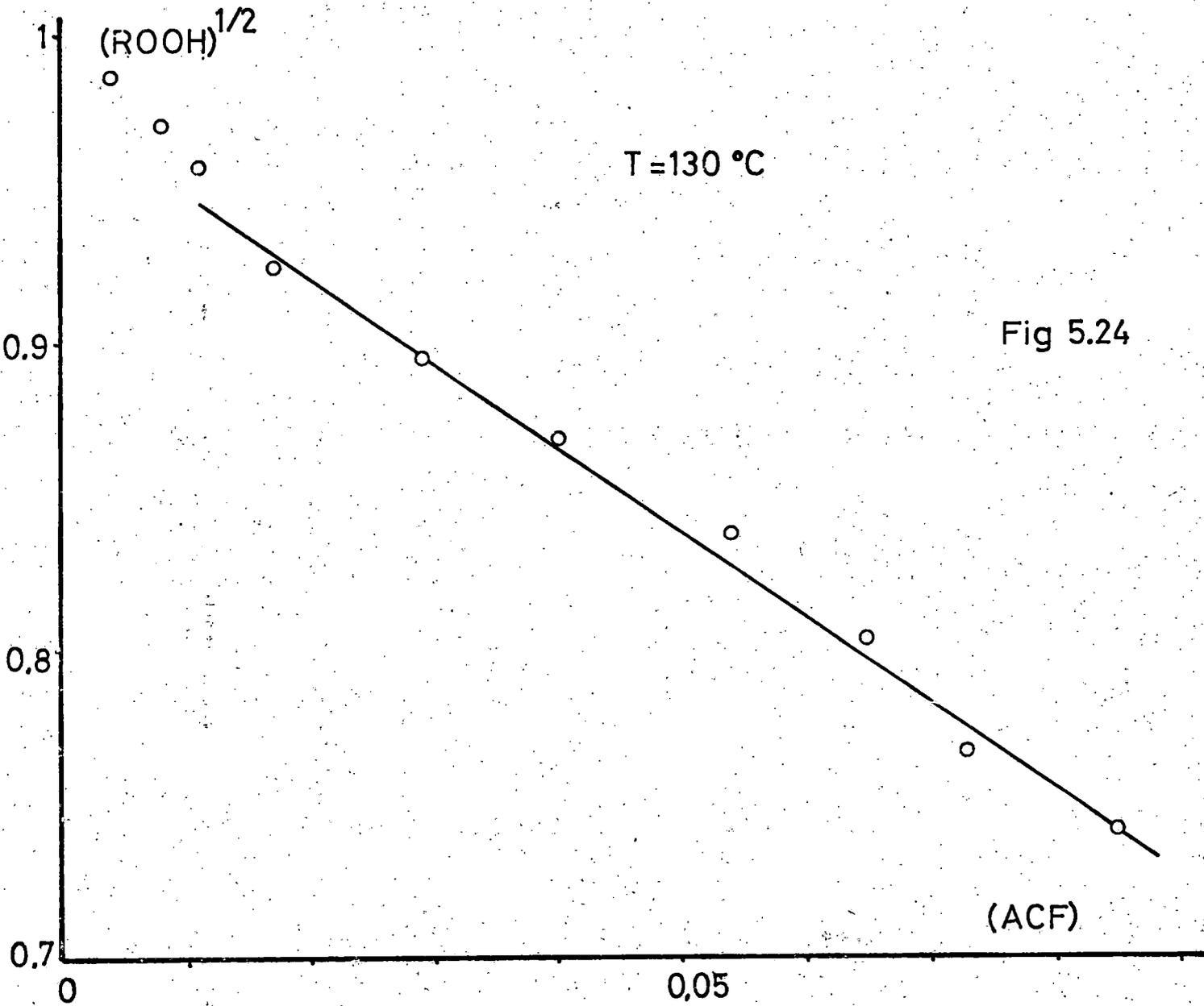
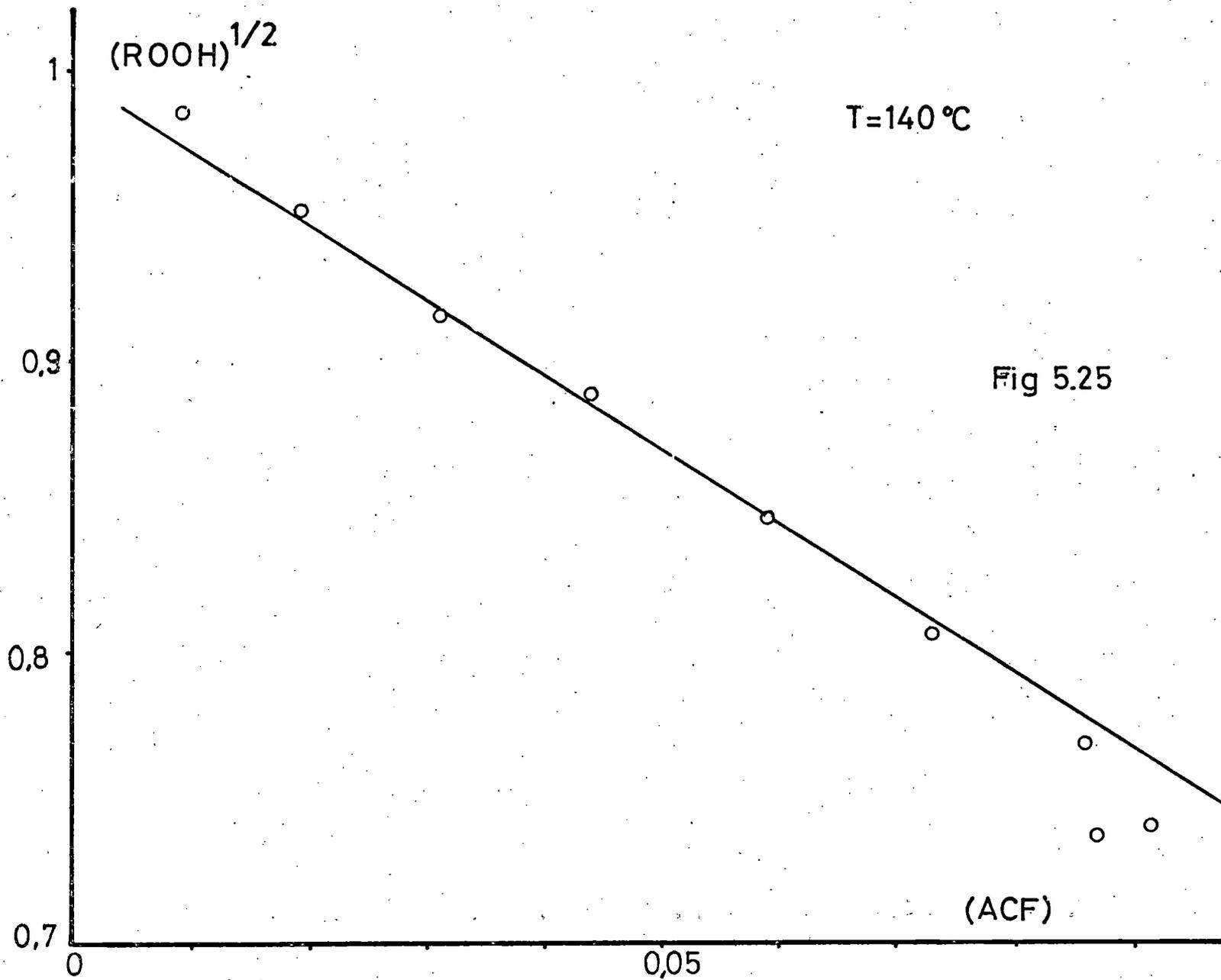


Fig 5.24



cuadrados se obtienen las ecuaciones siguientes

T °C	Relacion [ROOH] - [DMFC]	coeficiente de correlación
120	[ROOH] = 1,1107-0,6827 [DMFC]	0,9686
130	[ROOH] = 1,0466-0,6157 [DMFC]	0,9750
140	[ROOH] = 1,0875-0,7583 [DMFC]	0,9915

El que la variación del coeficiente de [DMFC] no corresponda con la variación de temperatura parece indicar que éste es independiente de T y que sus oscilaciones alrededor de un valor medio son debidas a errores experimentales.

Las ecuaciones anteriores implicarían por tanto que se cumple

$$-\frac{d[\text{ROOH}]}{d[\text{DMFC}]} = 0,69 \quad [5.58]$$

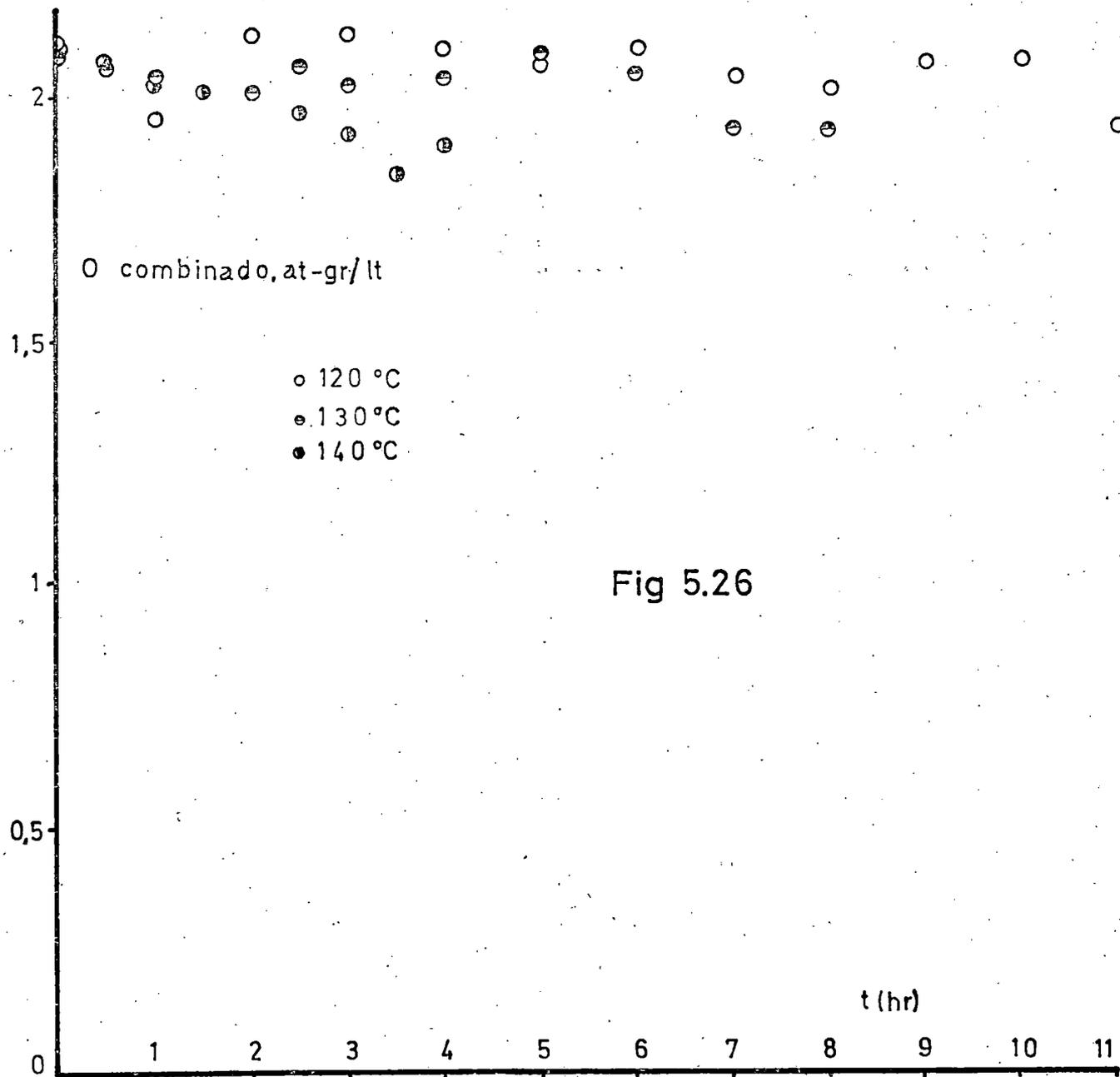
lo que indica que se forman aproximadamente 1,5 moles de alcohol por cada mol de hidroperóxido que se descompone y confirma la participación de una manera importante de la etapa [5.55] en la propagación de la cadena.

Esta última conclusión queda demostrada completamente en la figura 5.26 en la que se representa el contenido total de oxígeno combinado en la mezcla reaccionante frente al tiempo. Esta operación equivale a realizar un balance de oxígeno y la ordenada de la figura 5.26 ha sido calculada mediante la ecuación

$$[O_{\text{comb}}] = 2[ROOH] + [ACF] + [DMFC] \quad [5.59]$$

El hecho de que la concentración de oxígeno combinado se mantenga casi constante indica que la participación de la etapa [5.40] es escasa habiendo sido sustituida en estas condiciones por la [5.55].

En las figuras 5.23 a 5.25 se aprecia que se cumple también la relación obtenida en la descomposición iniciada entre la concentración de hidroperóxido y la de acetofenona. Las ecuaciones correspondientes son, obtenidas también mediante ajuste por mínimos cuadrados



T °C	Relación [ROOH] - [ACF]	coeficiente de correlación
120	$([ROOH])^{1/2} = 1,010 - 2,8189 [ACF]$	0,9707
130	$([ROOH])^{1/2} = 0,9892 - 2,9466 [ACF]$	0,9917
140	$([ROOH])^{1/2} = 1,0023 - 2,7122 [ACF]$	0,9847

que indicarían una relación del tipo

$$- \frac{d[ROOH]}{d[ACF]} = 5,65 ([ROOH])^{1/2} \quad [5.59]$$

siendo la constante 5,65 prácticamente independiente de la temperatura.

En resumen, en la descomposición térmica del hidropéroxido de cumeno, a temperaturas por debajo de 140 °C y concentraciones de hidropéroxido del orden de 1 mol/litro, la velocidad de desaparición de hidropéroxido parece ser de orden cero con una constante cinética dada por la ecuación [5.57] y las velocidades de formación de dimetil-fenil-carbi

nol y acetofenona estan relacionadas con la desaparición de hidroperóxido por las ecuaciones [5.58] y [5.59] , siendo en estas condiciones la distribución de productos estables obtenida aparentemente independiente de la temperatura.

5.2.2 Influencia de la concentración de hidroperóxido.

Como se ha indicado en el apartado anterior, a 150 °C la velocidad de desaparición de hidroperóxido no es ya de orden cero, indicando que se ha producido un cambio en el mecanismo o que se ha producido un cambio en la etapa controlante de la velocidad global del mismo.

De entre todos los órdenes con respecto a la concentración de hidroperóxido probados para los experimentos a 150 °C, G4, H1 y H2 , el que ajusta mejor en un mayor intervalo de conversiones es el 3/2, si bien en los primeros momentos de la reacción parece observarse, al igual que en las temperaturas bajas, orden cero.

En la figura 5.27 se ha representado $([ROOH])^{-1/2}$ frente al tiempo para los tres experimentos indicados. Puede observarse en esta figura que los datos experimentales quedan

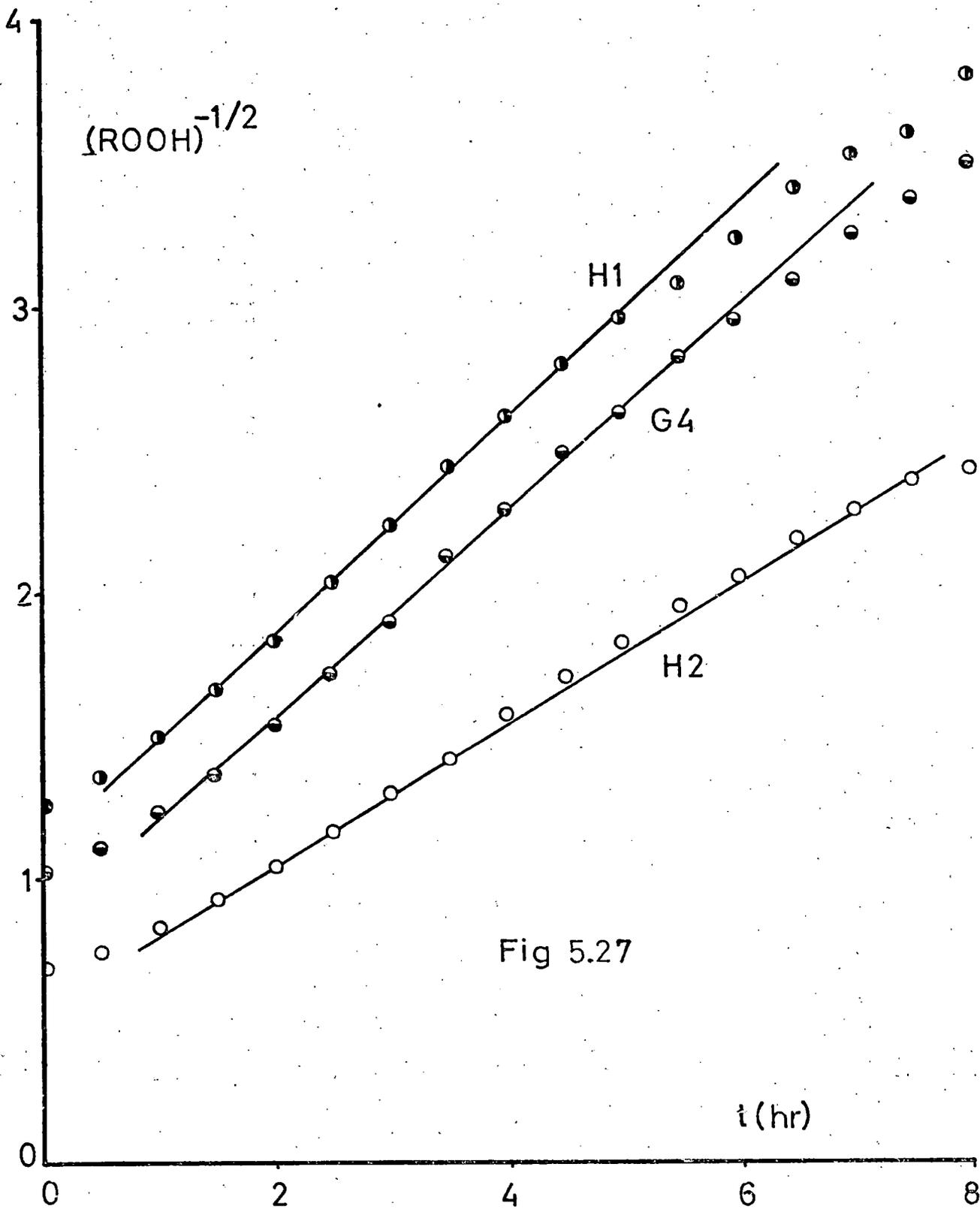


Fig 5.27

aceptablemente alineados en rectas como sería de esperar de cumplirse la ecuación

$$-\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k ([\text{ROOH}])^{3/2} \quad [5.60]$$

si bien los primeros puntos se desvían de esta relación, período en el que, como se ha indicado anteriormente se cumple el orden cero, y también los últimos puntos correspondientes ya a conversiones muy elevadas y por tanto a concentraciones apreciables de los productos estables de descomposición que pueden interferir en el mecanismo. Las ecuaciones obtenidas mediante ajuste por mínimos cuadrados y sus correspondientes coeficientes de correlación se indican seguidamente

$[\text{ROOH}]_0$	Relación $[\text{ROOH}]$ - Tiempo	coeficiente de correlación
0,641	$([\text{ROOH}])^{-1/2} = 1,2206 + 0,3309 t$	0,9950
0,955	$([\text{ROOH}])^{-1/2} = 0,9430 + 0,3288 t$	0,9960
2,170	$([\text{ROOH}])^{-1/2} = 0,6068 + 0,2369 t$	0,9960

Un resultado semejante se obtiene con los experimentos I1, e I2, realizados a 140 °C pero con una concentración de hidroperóxido de aproximadamente 0,5 y 0,25 moles/litro respectivamente. En estas condiciones la velocidad de desaparición de hidroperóxido se ajusta aceptablemente al orden 3/2 en vez del orden cero que se obtenía en el experimento G3, tal como se observa en la figura 5.27b, las correspondientes ecuaciones en este caso son

$[ROOH]_0$	Relación $([ROOH])^{-1/2}$ -tiempo	coeficiente de correlación
0,245	$([ROOH])^{-1/2} = 2,0416 + 0,0869 t$	0,9950
0,4775	$([ROOH])^{-1/2} = 1,4589 + 0,0765 t$	0,9962

Es interesante destacar que a pesar de que en los últimos cinco experimentos comentados es evidente que se ha producido un cambio en la cinética de la descomposición de hidroperóxido, sin embargo, la velocidad de aparición de los productos estables, acetofenona y dimetil-fenil-carbi

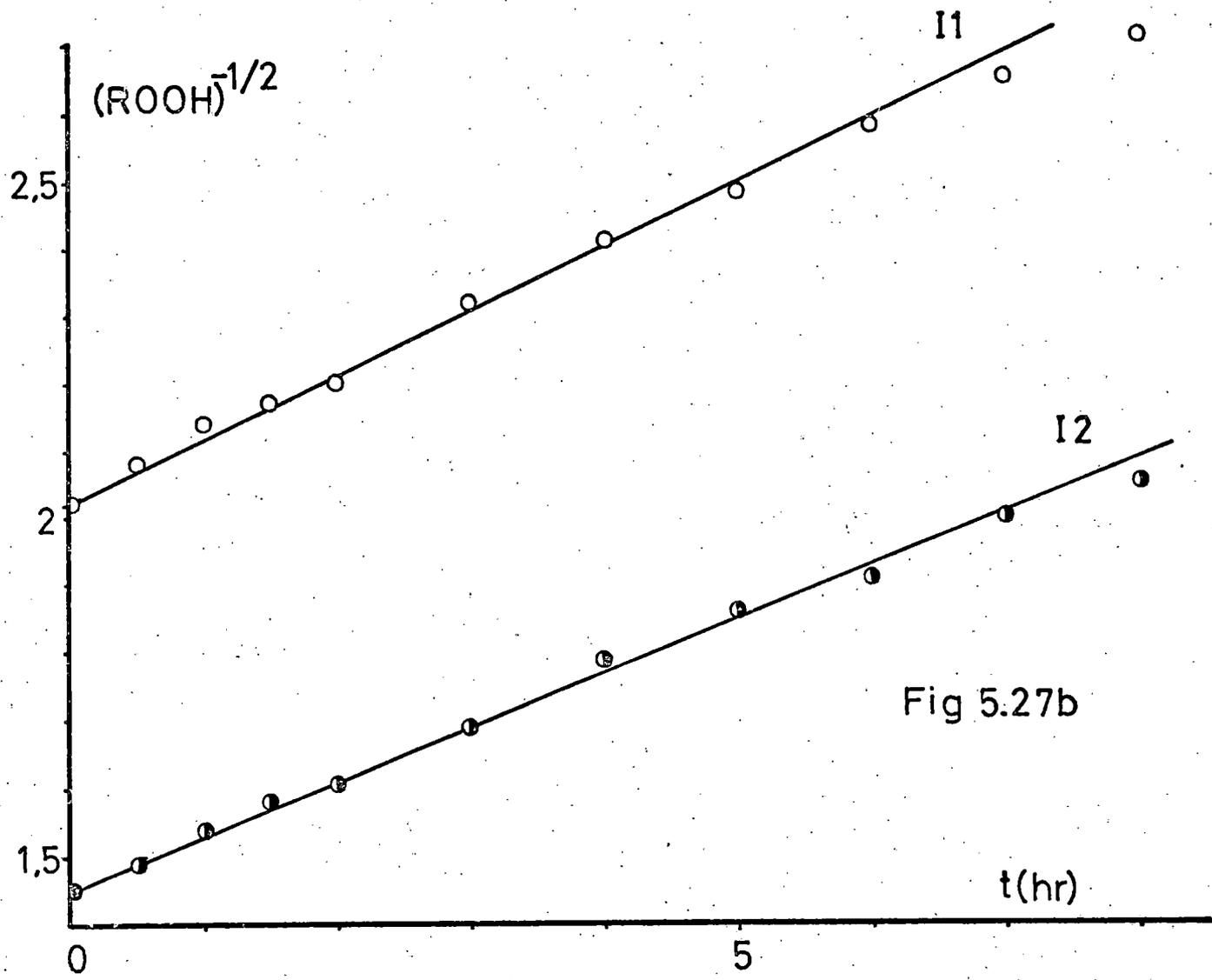


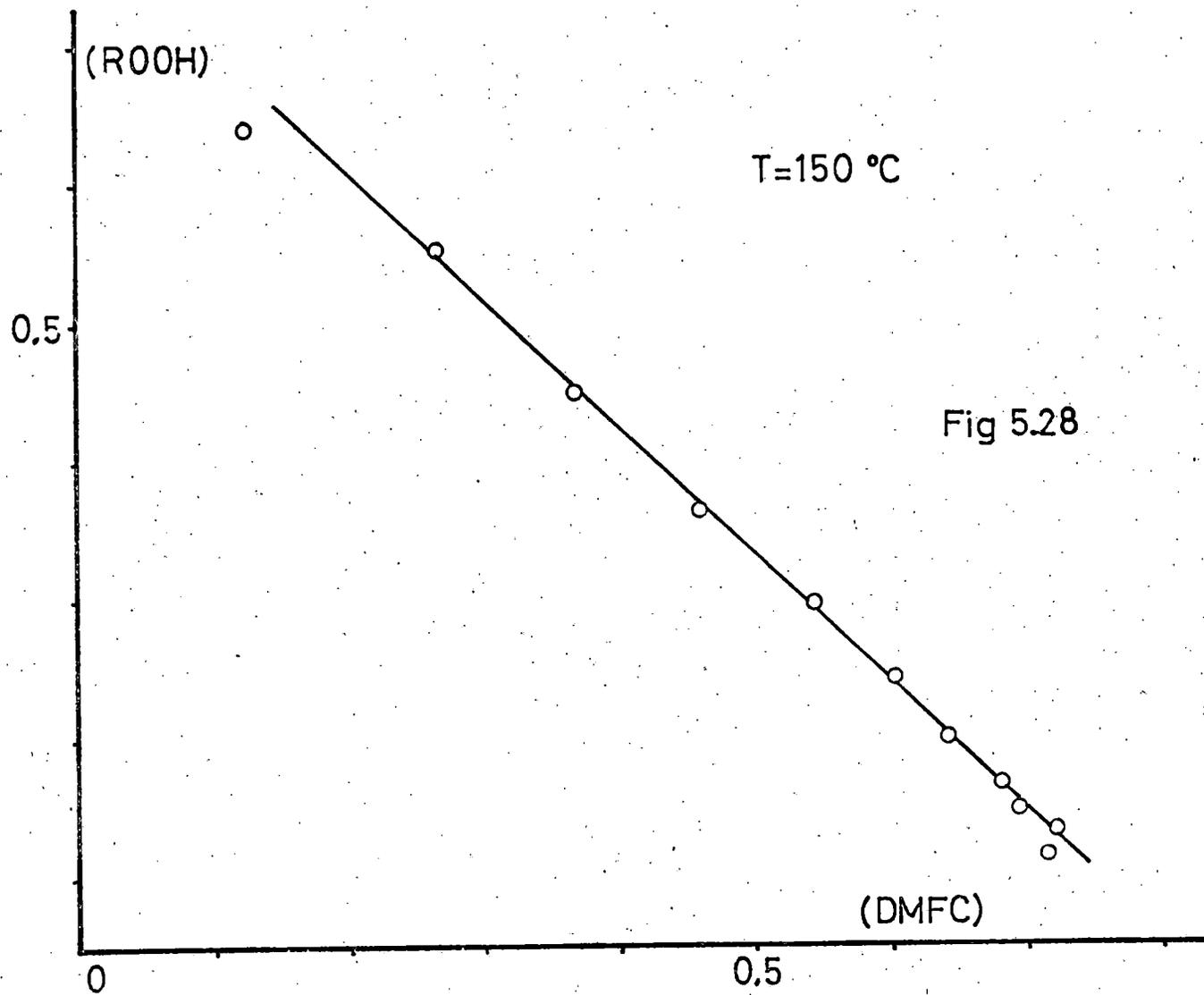
Fig 5.27b

no, siguen cumpliendo las mismas relaciones obtenidas anteriormente como se indica en las figuras 5.28 a 5.33.

A continuación se indican las relaciones obtenidas a partir de las figuras indicadas anteriormente

$[ROOH]_0$	Relación $[DMFC]$ o $[ACF]$ - $[ROOH]$	coeficiente de correlacion
0,641	$[ROOH] = 0,7669 - 0,8811 [DMFC]$	0,9897
0,955	$[ROOH] = 1,1056 - 0,8939 [DMFC]$	0,9667
2,17	$[ROOH] = 2,6307 - 0,9835 [DMFC]$	0,9778
0,641	$([ROOH])^{1/2} = 0,8046 - 1,6052 [ACF]$	0,9996
0,955	$([ROOH])^{1/2} = 0,9438 - 1,3816 [ACF]$	0,9820
2,17	$([ROOH])^{1/2} = 1,4670 - 1,1427 [ACF]$	0,9940

Es decir, parece que sigue cumpliéndose la relación



(ROOH)

T=150 °C

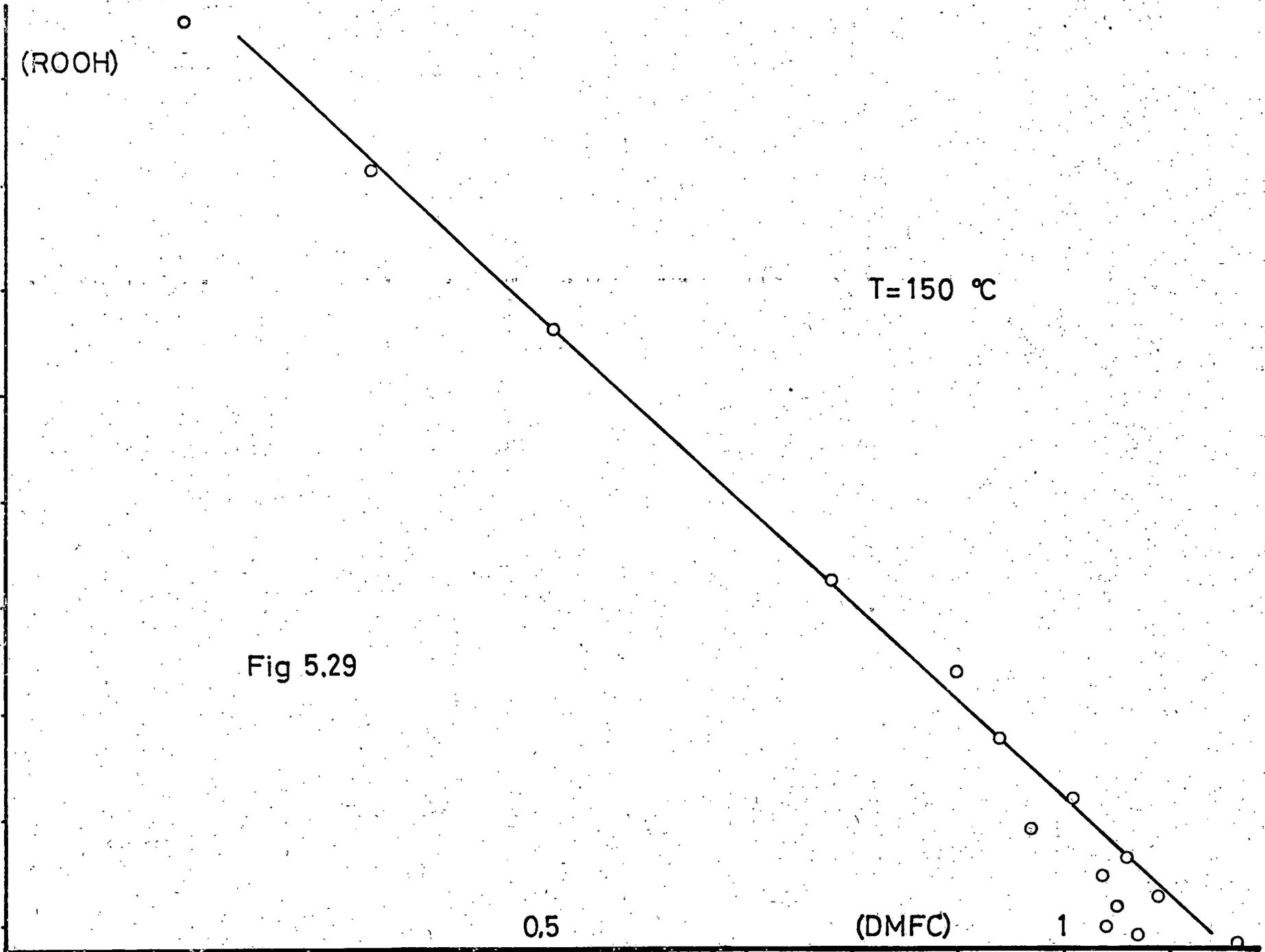
0.5

Fig 5.29

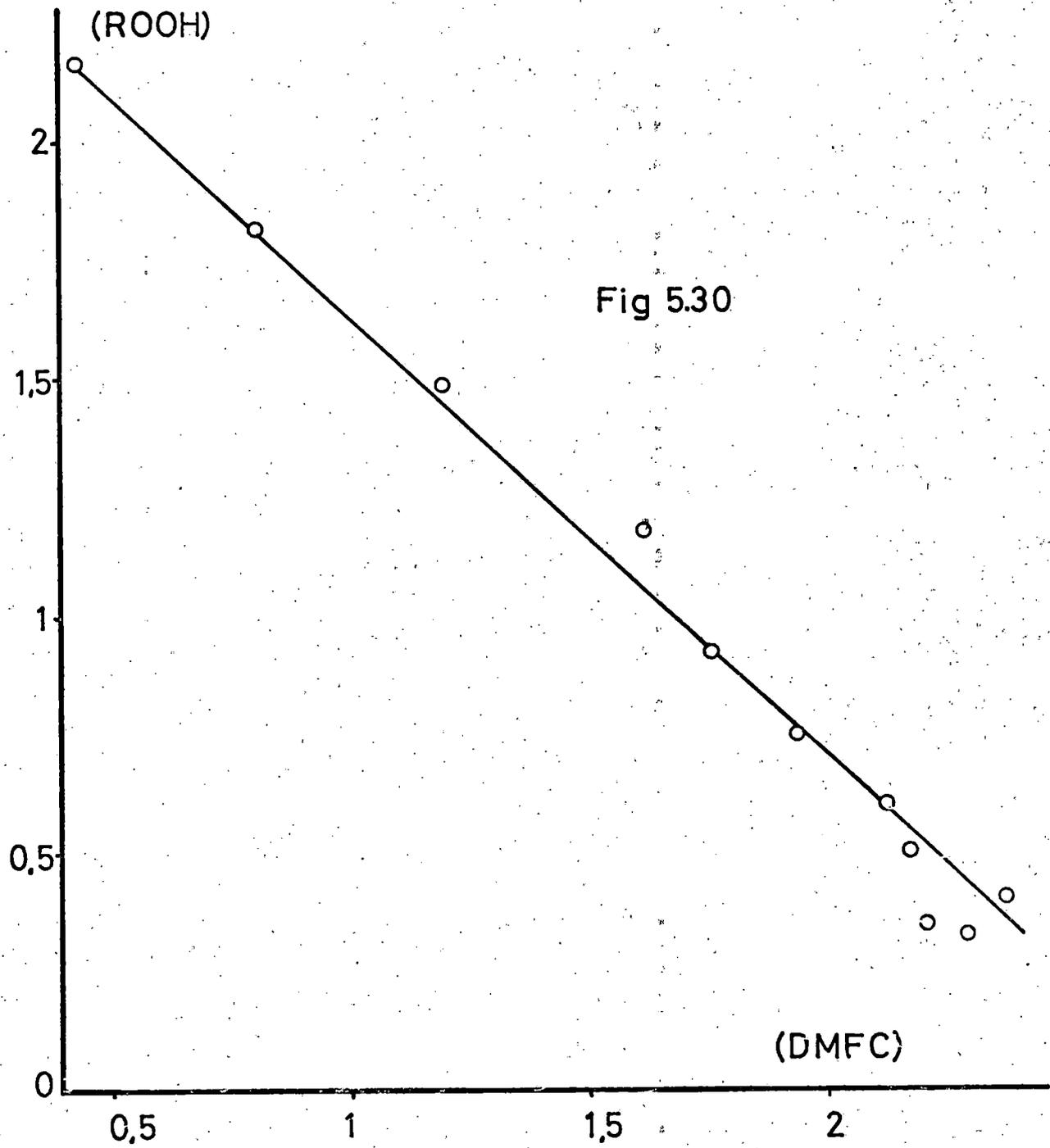
0.5

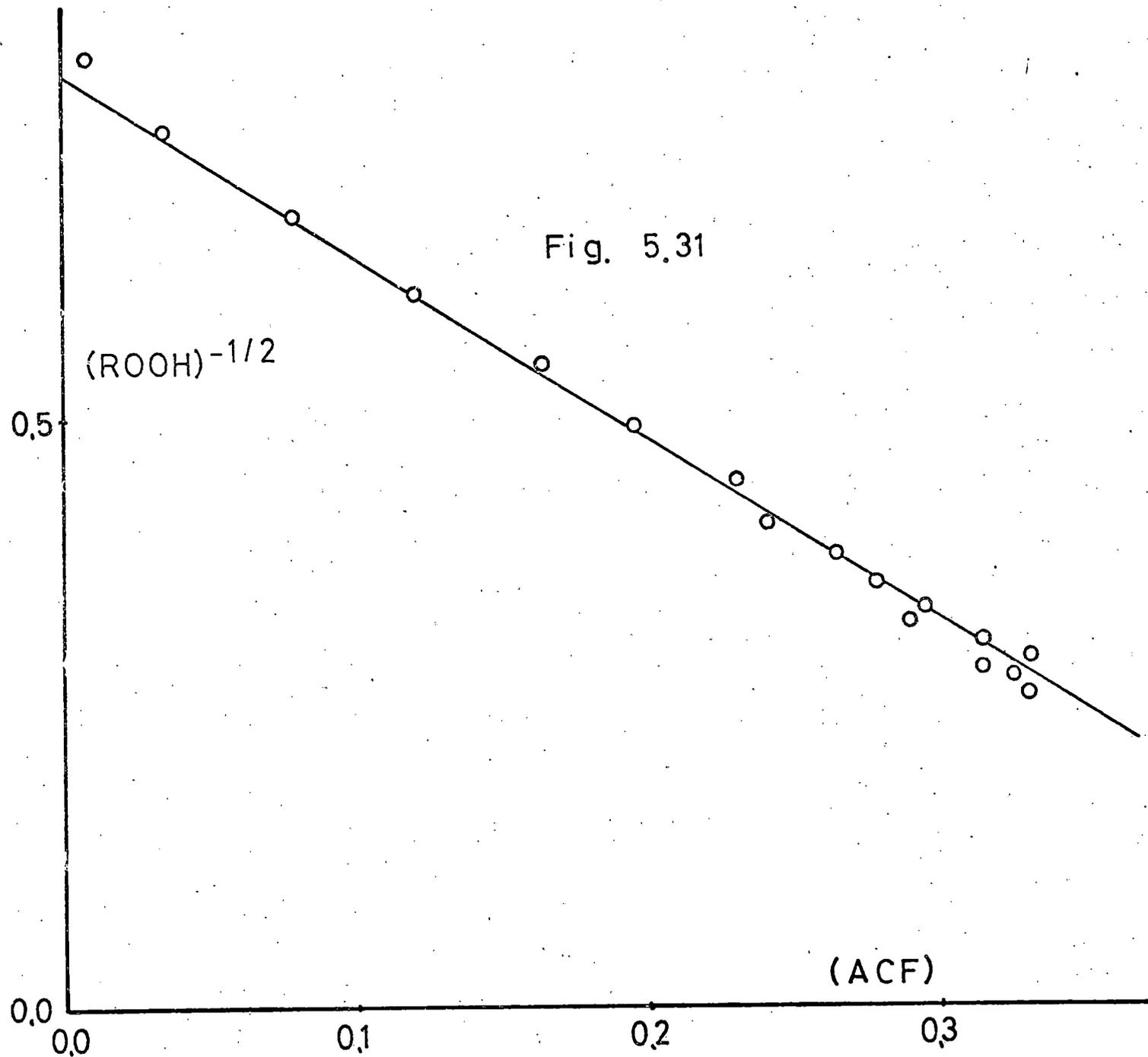
(DMFC)

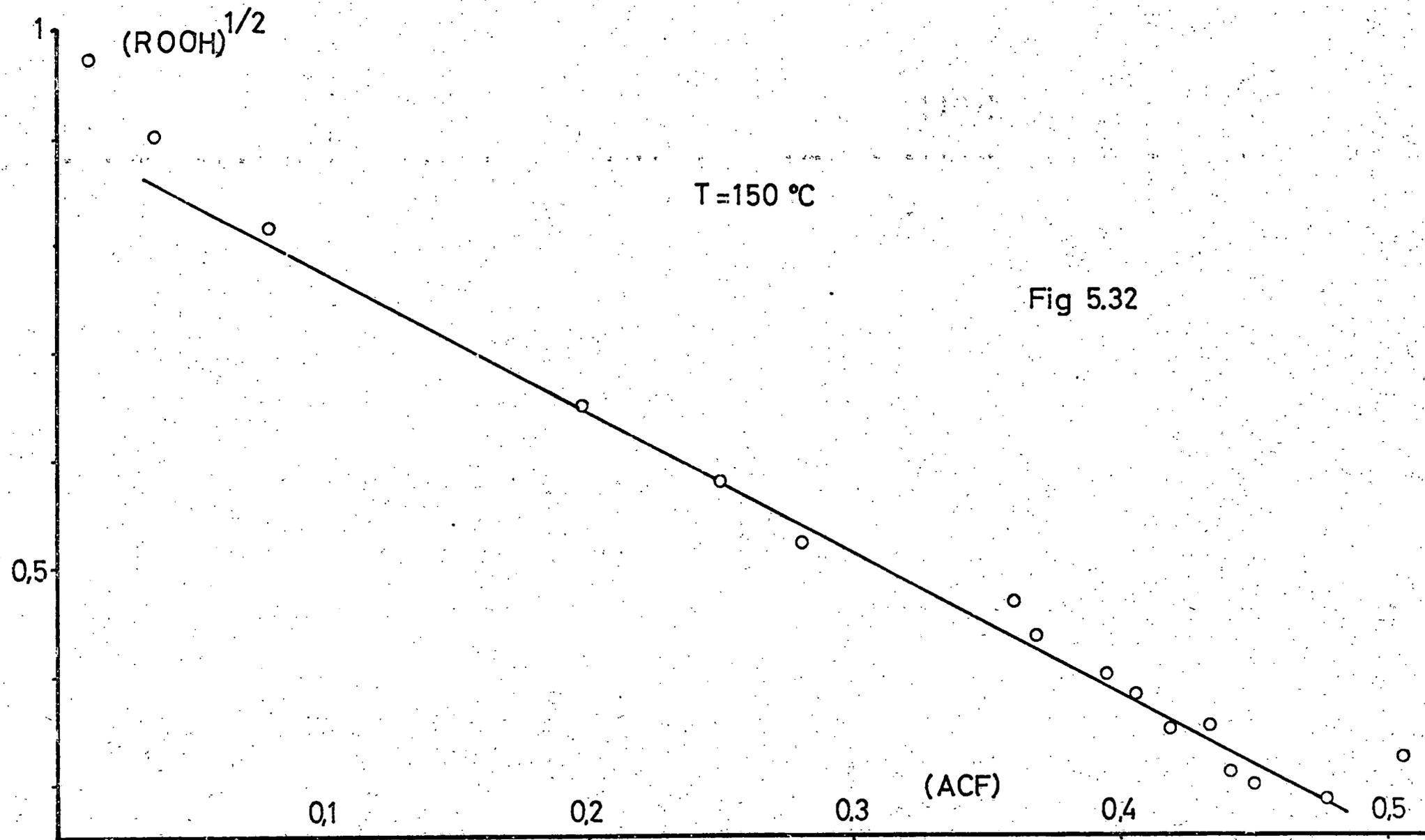
1

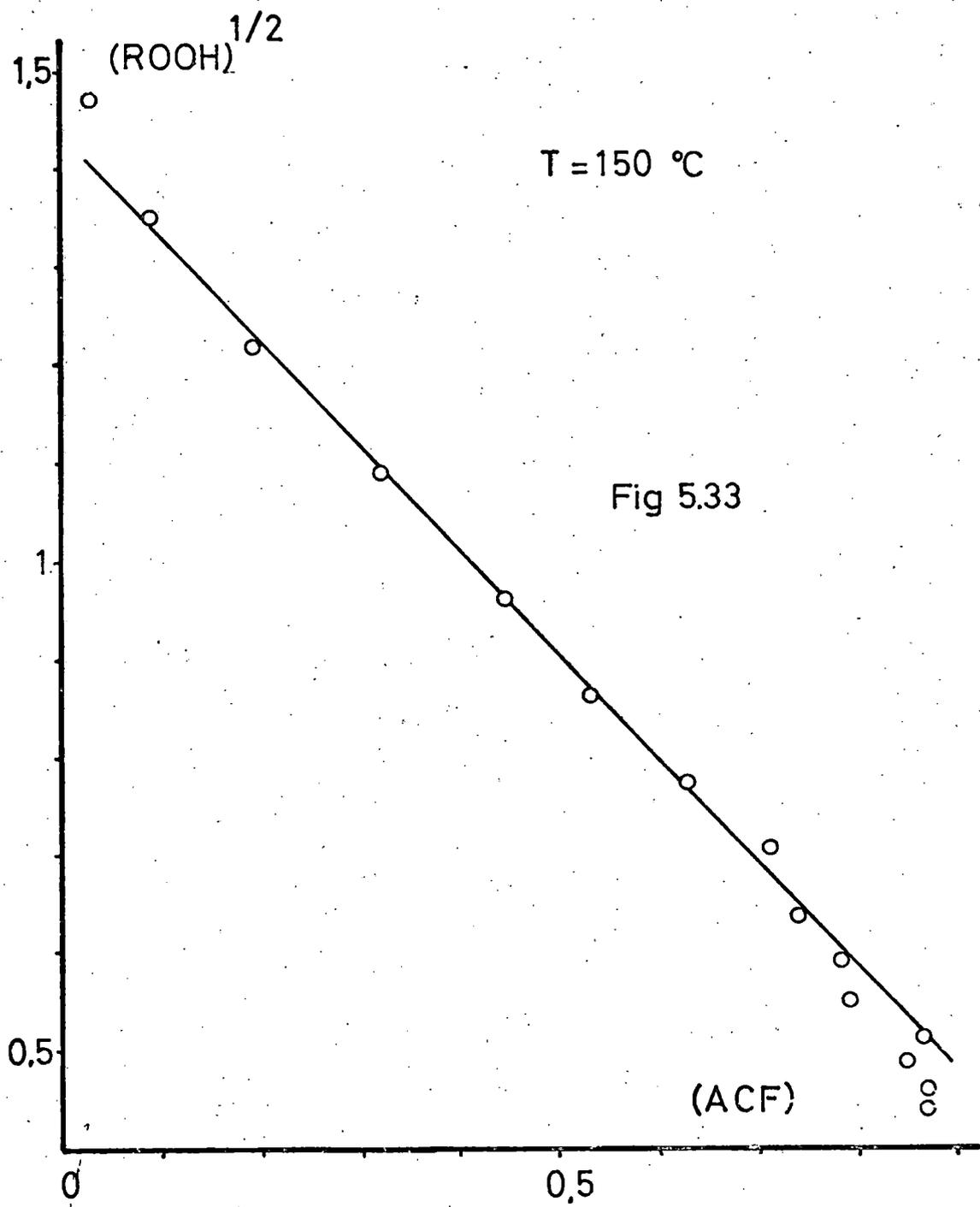


T=150 °C









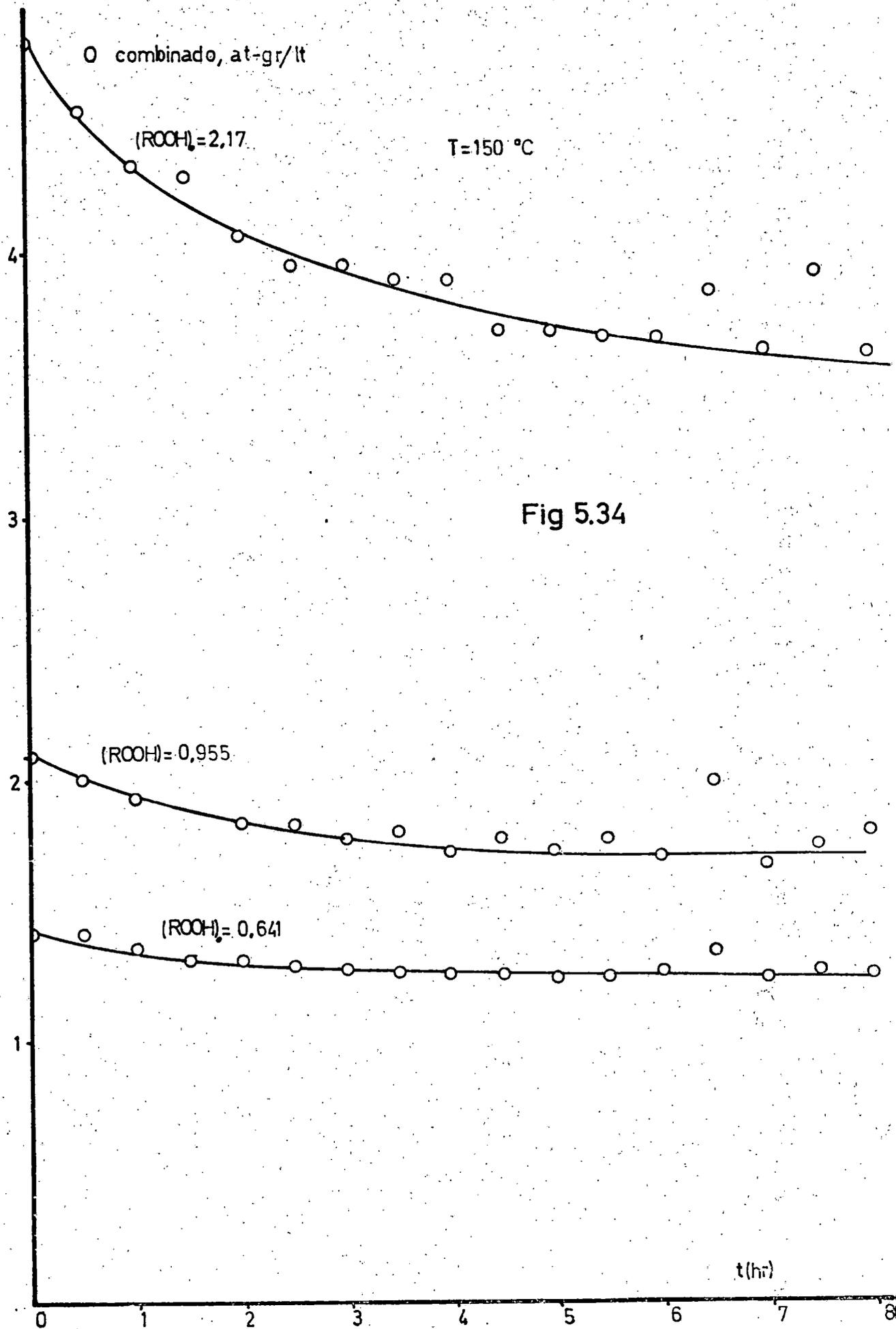
$$- \frac{d[\text{ROOH}]}{d[\text{DMFC}]} = a \quad [5.61]$$

si bien el valor de la constante a parece crecer tendiendo a uno al aumentar la concentración inicial de hidróperóxido; y también se sigue cumpliendo la relación

$$- \frac{d[\text{ROOH}]}{d[\text{ACF}]} = b ([\text{ROOH}])^{1/2} \quad [5.62]$$

si bien el valor de b parece disminuir al aumentar la concentración inicial de hidróperóxido.

Por otra parte, para los tres experimentos que se están comentando G4, H1 y H2, se ha realizado también el balance de oxígeno como se indicó anteriormente y los resultados se indican en la figura 5.34. En la que se observa que si bien para el experimento de mayor concentración inicial de hidróperóxido se produce en los primeros momentos de la reacción una disminución apreciable del contenido en oxígeno combinado en la mezcla reaccionante, en los otros dos la participación de la etapa [5.40] debe ser despreciable al igual que en los experimentos realizados a temperaturas bajas.



Es indudable, que el hecho de que se sigan cumpliendo las relaciones [5.61] y [5.62] parece indicar que las etapas de propagación de la cadena, que deben ser en éste caso las responsables fundamentales de las velocidades de aparición de los productos estables no se han modificado. De una forma cualitativa, estas etapas deberan ser



lo que explicaría el aumento de la constante a y la disminución de la b al aumentar la concentración inicial de hidroperóxido, es decir, al disminuir la concentración de hidrocarburo.

La apreciable pérdida de oxígeno en el experimento de mayor concentración de hidroperóxido, y precisamente en sus momentos iniciales podría explicarse si en esta circunstancia se diera también la reacción



seguida de la etapa [5.40].

Por otra parte, el hecho de que en todos los experimentos comentados hasta ahora en el apartado 5.2 se cumpla la relación [5.62] parece indicar que a estas temperaturas sigue predominando la forma dímera del hidropéroxido y por tanto el orden 3/2 observado sería compatible con la etapa de iniciación [5.53] y con una etapa de terminación de primer orden al igual que en la descomposición iniciada.

5.3 Descomposición térmica del hidropéroxido de cumeno en n-decano.

En el estudio experimental de la descomposición térmica del hidropéroxido de cumeno en n-decano se observan los mismos fenómenos indicados anteriormente.

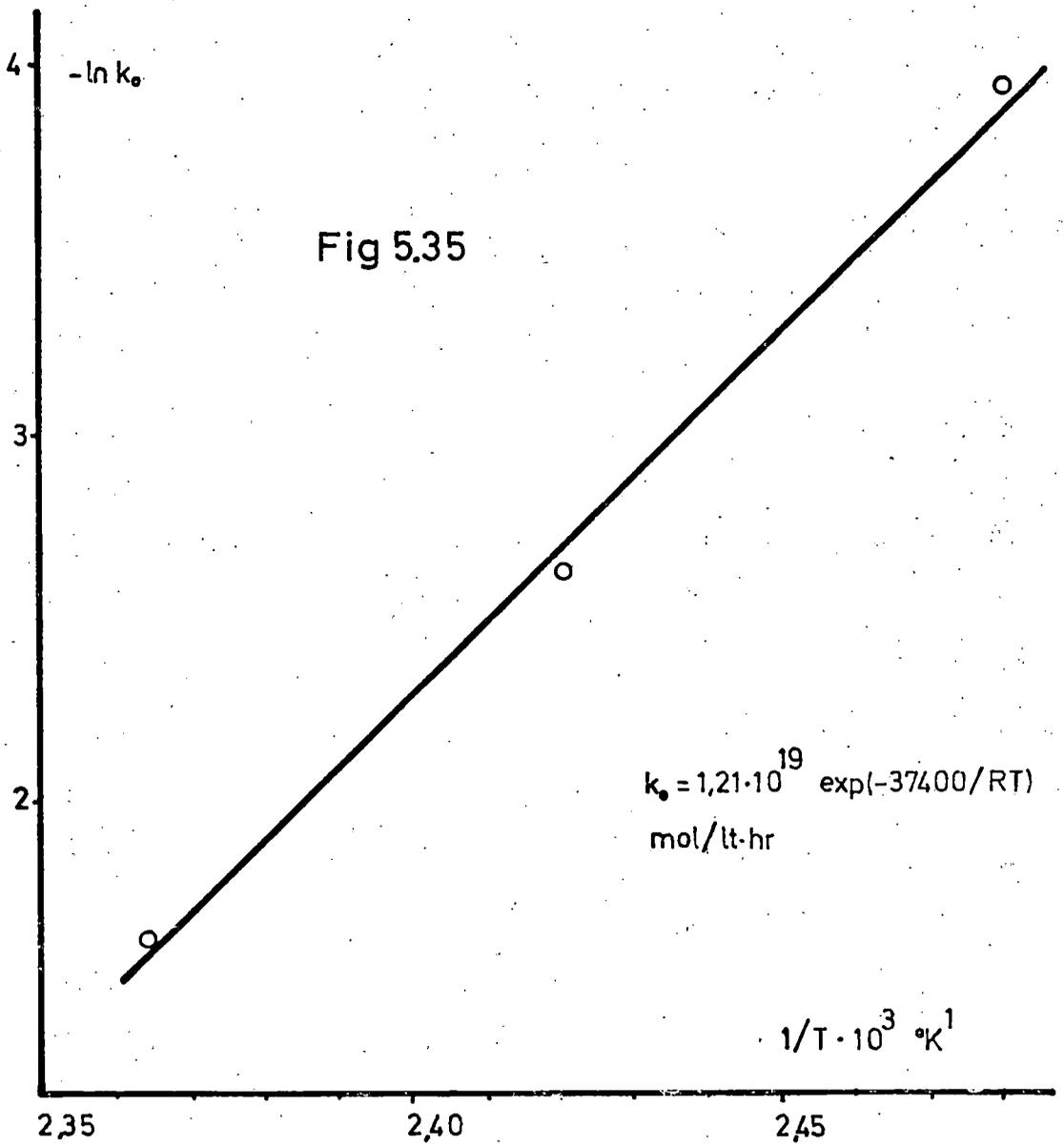
Como se ve en la figura 4.14, la descomposición parece presentar un período de inducción muy acusado a 130 °C y que se aprecia ligeramente a 140 y 150 °C; pasado dicho período de inducción la descomposición parece seguir un orden

den cero en todo el intervalo investigado en los experimentos de 130 y 140 °C (doce y ocho horas respectivamente) y hasta aproximadamente las 3,5 horas en el de 150 °C (tiempo en el que se ha alcanzado una conversión del rodén de un 75 %). En este último experimento, para conversiones mayores la descomposición parece ya ser de un orden superior a cero con respecto al hidroperóxido, si bien no se dispone de suficientes datos experimentales para sacar conclusiones cuantitativas en este sentido.

Por otra parte la figura 4.15 pone de manifiesto la escasa influencia de que se burbujee o no, un gas inerte a través de la mezcla reaccionante. Es también interesante señalar que el análisis cromatográfico de las últimas muestras de los experimentos realizados a 150 °C ponía claramente de manifiesto la participación activa del disolvente, en-decano en el mecanismo en cadena.

Las constantes de velocidad de orden cero obtenidas a partir de la figura 4.14 son

T °C	130	140	150
k_0 (mol/l ^o t hr)	0,0192	0,0716	0,1942



En la figura 5.35 se han representado los datos de acuerdo con la ley de Arrhenius obteniéndose la siguiente ecuación

$$k_0 = 1,21 \cdot 10^{19} \exp(-37400/RT) \frac{\text{mol}}{\text{lt hr}} \quad [5.66]$$

La comparación de esta ecuación con la [5.57] parece poner de manifiesto una apreciable influencia del dióxido de carbono sobre la descomposición en el rango de orden cero.

6. CONCLUSIONES

Como resultado de la investigación de que se da cuenta en esta memoria se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- 1) La velocidad de descomposición del hidropéroxido de cumeno en clorobenceno iniciada por α, α' -azo-iso-butironitrilo, en el intervalo de temperaturas de 70 a 85 °C, es de orden $1/2$ con respecto a la concentración de hidropéroxido y de primer orden con respecto a la de iniciador

$$-\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k [\text{I}]([\text{ROOH}])^{1/2}$$

la constante cinética compleja de la ecuación anterior viene dada en función de la temperatura por la expresión

$$k = 5,41 \cdot 10^{-2} \exp(3345/RT) \frac{1t^{1/2}}{\text{hr mol}^{1/2}}$$

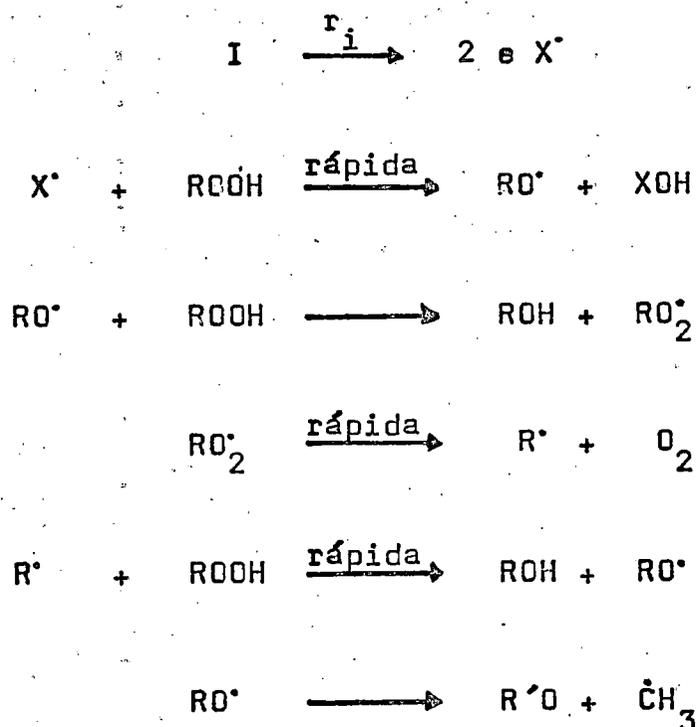
- 2) Se han relacionado las velocidades de aparición de dimetil-fenil-carbinol y acetofenona con la velocidad de desaparición de hidroperóxido obteniéndose las ecuaciones

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{d[\text{DMFC}]} = 1$$

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{d[\text{ACF}]} = (k/e) ([\text{ROOH}])^{1/2}$$

- 3) Se han determinado los valores del factor de efectividad del iniciador e , que en las condiciones experimentales utilizadas en esta investigación oscila entre 0,50 y 0,66, en buen acuerdo con el valor de 0,60 ya establecido en la bibliografía para el empleo del α, α' -azo-iso-butironitrilo en disolventes aromáticos.

4) Las conclusiones indicadas anteriormente parecen indicar que en estas condiciones la descomposición del hidropéroxido de cumeno transcurre por el siguiente mecanismo en cadena



siendo esta última etapa, β -escisión del radical alcoxi, la de terminación de la cadena, y aceptando que en la mezcla reaccionante existe el equilibrio



muy desplazado hacia la derecha, como ha sido repetidas veces señalado en la bibliografía.

- 5) En la descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno en cumeno se ha encontrado que para temperaturas inferiores a 140 °C y concentraciones de hidroperóxido del orden de 1 mol/litro, la velocidad de descomposición del mismo parece ser de orden cero con una constante cinética dada por

$$k_0 = 2,10 \cdot 10^{12} \exp(-25050/RT) \frac{\text{mol}}{\text{lt hr}}$$

y se han obtenido relaciones semejantes a las indicadas en la conclusión 2), entre las velocidades de aparición de productos estables y las de descomposición de hidroperóxido. En estas condiciones, la temperatura parece no influir sobre la distribución de productos obtenida.

- 6) A altas temperaturas o bajas concentraciones de hidroperóxido la velocidad de desaparición de éste parece ser de orden $3/2$ con respecto a su concentración

$$-\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k ([\text{ROOH}])^{3/2}$$

con una constante de velocidad de $0,33 \frac{1t^{1/2}}{\text{hr mol}^{1/2}}$
para $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y de $0,08 \frac{1t^{1/2}}{\text{hr mol}^{1/2}}$ para $140 \text{ }^\circ\text{C}$.

- 7) Los dos rangos observados en la descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno en cumeno, orden cero a bajas temperaturas o altas concentraciones de hidroperóxido, y orden $3/2$ a altas temperaturas o bajas concentraciones de hidroperóxido, junto con el hecho de que las relaciones entre las velocidades de aparición de los productos estables y la velocidad de desaparición de hidroperóxido no se modifiquen cua

litativamente parecen indicar, en nuestra opinión, que la hipótesis de estado estacionario para la concentración total de radicales no se cumple siempre.

8) En el estudio experimental de la descomposición térmica del hidroperóxido de cumeno en n-decano se observan cambios parecidos a los indicados anteriormente para la descomposición en cumeno, y en el rango de orden cero se ha obtenido la siguiente ecuación para la constante cinética

$$k_0 = 1,21 \cdot 10^{19} \exp(-37400/RT) \frac{\text{mol}}{\text{lt hr}}$$

que comparada con la indicada en la conclusión 5), parece poner de manifiesto una apreciable influencia del disolvente sobre la descomposición del hidroperóxido en el rango de orden cero.

7. NOMENCLATURA

A,	absorbancia
a, b,	constantes
ACF,	acetofenona
b,	espesor de la célula, cm
C, c,	concentración, moles/lit
C ₀ , c ₀ ,	concentración inicial, moles/lit
C _{In} ,	constante del inhibidor, definida por k_a/k_p ó k_b/k_p
DMFC,	dimetil-fenil-carbinol
d,	densidad, gr/ml
E,	energía de un fotón
e,	factor de efectividad del iniciador para la producción de radicales libres
E _a ,	energía de activación
Exp.,	experimento
exp,	exponencial de base e

FEN,	fenol
h,	constante de Planck
HPC,	hidropéroxido de cumeno
I,	iniciador
In,	inhibidor
K,	constante del equilibrio monomero-dimero del hidropéroxido
k,	constante de velocidad para la descomposición de primer orden del hidropéroxido, hr^{-1} o sg^{-1}
$k_a, k_b,$	constantes de velocidad para la reacción $X^\bullet + \text{In} \longrightarrow \dots$, lt/mol hr
$k_i,$	constante de velocidad de primer orden para la descomposición del iniciador, hr^{-1}
$k_p,$	constante de velocidad para la etapa de propagación de cadena $X^\bullet + \text{ROOH} \longrightarrow \dots$, lt/mol hr
$k_{t1},$	constante de velocidad para la terminación de primer orden, hr^{-1}
$k_{t2},$	constante de velocidad para la terminación de segundo orden, lt/mol hr

M,	peso molecular, gr/mol
m, n,	orden de reacción
α ME,	α -metil-estireno
R,	constante de los gases
R \cdot ,	radical con el electrón libre sobre un átomo de carbono, generalmente se trata del radical cumilo
r_i ,	velocidad de descomposición del iniciador, mol/lt hr
RO \cdot ,	radical alcoxi, generalmente cumiloxi
ROH,	alcohol procedente del radical R \cdot , generalmente dimetil-fenil-carbinol
RO $_2$ ·,	radical peroxi ó hidroperóxi, en la mayoría de los casos cumilperóxi
ROOH,	hidroperóxido derivado del radical R \cdot , frecuentemente hidroperóxido de cumeno
ROOH $_m$,	hidroperóxido monomero
(ROOH) $_2$,	hidroperóxido dimero
R'CO,	cetona procedente del radical RO \cdot por β -escisión de un radical metilo

$r_p,$	velocidad de propagación de cadena, mol/lt hr
$r_t,$	velocidad de terminación de cadena mol/lt hr
SH,	disolvente
T,	temperatura, °C o °K
t,	tiempo
v, v',	volumen de muestra, ml
X,	cualquier radical activo
X,	producto estable
$\epsilon,$	absortividad molar
$\lambda,$	longitud de onda, Å
$\tau,$	vida media del iniciador
$\nu,$	frecuencia de un fotón

Todas las concentraciones de especies expresadas entre corchetes (parentesis en las gráficas) están en moles/litro.

8. BIBLIOGRAFIA

- Antonovskii, V. L. y col.: Chem. Abs. 64, 1923d(1966)
- Ashmore, P. G.: "Catalysis and inhibition of chemical reactions", Butterworths (1963)
- Bailey, H. C. y Godin, G. W.: Trans. Far. Soc.
52, 68(1956)
- Bartlett, P. D. y col.: J. Am. Chem. Soc.
82, 1762(1960)
- Bartlett, P. D. y Nozaki, K.: J. Am. Chem. Soc.:
69, 2299(1947)
- Bartlett, P. D. y Traylor, T. G.: J. Am. Chem. Soc.
85, 2407(1963)
- Barton, J. y Horanská, V.: Makr. Chem. 157, 87(1972)
- Bateman, L.: Quart. Rev. 8, 147(1954)
- Bateman, L. y Hughes, H.: J. Chem. Soc., 4594(1952)
- Benson, S. W.: J. Chem. Phys. 40, 1007(1964)

- Blanchard, H. S.: J. Am. Chem. Soc. 81, 4548(1959)
- Bolland, J. L.: Quart. Rev. 3, 1(1949)
- Boozer, C. E. y col.: J. Am. Chem. Soc. 76, 3233(1955)
- Bordier, E.: Bull. Soc. Chim. Fr. 3, 1147(1972)
- Burn, A. J. y col.: J. Inst. Pet. 57, 320(1971)
- Capla, M. y col.: Chemické zvesti 29, 92(1975)
- Chodák, I. y col.: Collect. Czech. Chem. Comm.
39, 3689(1974)
- Descotes, G. y Legrand, P.: Bull. Soc. Chim. Fr.
7, 2937(1972)
- Emanuel, N. M.: "The oxidation of hydrocarbons in the
liquid phase", Pergamon Press(1965)
- Factor, A. y col.: J. Am. Chem. Soc. 87, 3692(1965)
- Farkas, A. y Passaglia, E.: J. Am. Chem. Soc.
72, 3333(1950)
- Frost, A. y Pearson, R.: "Kinetics and mechanisms",
John Wiley and Sons Inc. (1965)
- Hammond, G. S. y col.: J. Am. Chem. Soc. 77, 3244(1955)

- Hiatt, R. y Traylor, T. G.: J. Am. Chem. Soc.
87, 3766(1965)
- Hiatt, R. y col.: J. Org. Chem. 33, 1416(1968)
- Hiatt, R. y col.: J. Org. Chem. 33, 1421(1968)
- Hiatt, R. y col.: J. Org. Chem. 33, 1428(1968)
- Hiatt, R. y col.: J. Org. Chem. 33, 1430(1968)
- Hiatt, R. y col.: J. Org. Chem. 33, 1436(1968)
- Huyser, E. S. y Bredeweg, C. J.: J. Am. Chem. Soc.
86, 2401(1964)
- Kateva, Y. D. e Ivanov, S. K.: Comptes rendus de L'Academie
bulgare des sciences 28, 83(1975)
- Kateva, J. e Ivanov, S.: J. Polym. Sci. 40, 79(1973)
- Kharasch, M. S. y col.: J. Org. Chem. 15, 753(1950)
- Kharasch, M. S. y col.: J. Org. Chem. 16, 113(1951)
- Letort, M.: J. Chim. Phys., 1581(1967)
- Mageli, O. L. y Kolczynsky: Ind. Eng. Chem.
58, 25(1966)
- Pop, A. y Cormos, L.: St. cerc. chim. 18, 1009(1970)

- Parlant, C. y col.: Bull. Soc. Chim. Fr., 2542(1963)
- Phillipots, A. R. y Thain, W.: Anal. Chem. 24, 638(1952)
- Pryor, W. A.: "Free radicals", Mc. Graw Hill Inc.(1966)
- Rado, R. y Chodák, I.: Collect. Czech. Chem. Comm.
38, 2614(1973)
- Raley, J. H. y col.: J. Am. Chem. Soc. 70, 88, 1336,
2767(1948)
- Rossi, E. e Imperato, L.: La Chimica e L'Industria,
53, 838(1971)
- Russell, G. A.: J. Am. Chem. Soc. 79, 3871(1957)
- Semenov, N. N.: "Some problems of chemical kinetics and
reactivity", Pergamon Press(1958)
- Shabalin, I. I. y Simanov, V. A.: Chem. Abs.
63, 2872a(1965)
- Shabalin, I. I. y Simanov, V. A.: Chem. Abs.
63, 4948a(1965)
- Stannett, V. y Mesrobian, R. B.: J. Am. Chem. Soc.
72, 4125(1950)
- Thomas, J. R.: J. Am. Chem. Soc. 77, 246(1955)

- Thomas, J. R. y Harle, O. L.: J. Phys. Chem.
63, 1027(1959)
- Thomas, J. R.: J. Am. Chem. Soc. 87, 3935(1965)
- Thomas, J. R.: J. Am. Chem. Soc. 89, 4872(1967)
- Topchiev, A. V. y col.: "Alkylations with olefins",
Cap. 5, Elsevier Publishing Co. (1964)
- Traylor, T. G. y Russell, G. A.: J. Am. Chem. Soc.
87, 3698(1965)
- Wagner, C. D., Smith, R. H. y Peters, E. D.: Anal. Chem.
19, 976(1947)
- Walling, C. y Heaton, L. D.: J. Am. Chem. Soc.
87, 38(1965)
- Waters, W. A.: "Mecanismos de oxidación de compuestos
orgánicos", Ed. Grijalbo(1967)

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado por los Doctores, Don Enaqua Costa Novella, Don Leonardo Loraño Ceballos, Don Agustín Arceño Medina, Don Benito Rodríguez Brios y Don Eusebio Loraño Ceballos y Don Andrés Vives Serrano. (Vale la enmienda)

Andrés Vives

mereciendo la calificación de **SERBRESALIENTE** con la de La Laguna, 10 de Julio de 1976

F. Canacho *[Signature]*

~~*Francisco Loraño Ceballos Medway*~~

Andrés Vives