La Serie Universitaria de la Fundación Juan March presenta resúmenes, realizados por el propio autor, de algunos estudios e investigaciones llevados a cabo por los becarios de la Fundación y aprobados por los Asesores Secretarios de los distintos Departamentos.

El texto íntegro de las Memorias correspondientes se encuentra en la Biblioteca de la Fundación (Castello, 77. Madrid-6).

La lista completa de los trabajos aprobados se presenta, en forma de fichas, en los Cuadernos Bibliográficos que publica la Fundación Juan March.

Estos trabajos abarcan las siguientes especialidades: Arquitectura y Urbanismo; Artes Plásticas; Biología; Ciencias Agrarias; Ciencias Sociales; Comunicación Social; Derecho; Economía; Filosofía; Física; Geología; Historia; Ingeniería; Literatura y Filología; Matemáticas; Medicina, Farmacia y Veterinaria; Música; Química; Teología. A ellas corresponden los colores de la cubierta.

Edición no venal de 300 ejemplares,
que se reparte gratuitamente a investigadores,
Bibliotecas y Centros especializados de toda España.

Este trabajo fue realizado con una Beca de España, 1974, Departamento de Química.

Fundación Juan March

FJM-Uni 4-San
Combustión de compuestos oxigena
Santiuste Bermejo, José María.
1031780

Biblioteca FJM

SERIE UNIVERSITARIA

Fundación Juan March

Combustión de compuestos oxigenados Oxidación de dietil acetal en fase gaseosa

José María Santiuste Bermejo

FJM
Uni
4
San
4

Combustión de compuestos oxigenados/J. M. Santiuste

Fundación Juan March (Madrid)

Fundación Juan March (Madrid)

Fundación Juan March

Serie Universitaria

4

COMBUSTION DE COMPUESTOS OXIGENADOS
OXIDACION DE DIETIL ACETAL EN FASE GASEOSA

José María Santiuste Bermejo

FUNDACIÓN JUAN MARCH
EX-
LIBRIS

Fundación Juan March
Castelló, 77. Teléf. 225 44 55
Madrid - 6

Fundación Juan March (Madrid)

Depósito Legal: M - 16089 - 1976
Ibérica, Tarragona, 34– Madrid-7

Fundación Juan March (Madrid)

INDICE

1.– INTRODUCCION 1

2.– TECNICAS EXPERIMENTALES 9

2.1. El aparato de vacío 9

2.2. Productos empleados. Obtención. Purificación. 12

2.3. Métodos de análisis 13

3.– RESULTADOS OBTENIDOS 24

3.1. Generalidades de la reacción 24

4.– DISCUSION 27

4.1. Análisis cinético 27

4.2. Agente de ramificación. Vida media y naturaleza 31

4.3. Llamas frías 33

4.4. Mecanismo de reacción 35

4.5. Termoquímica de la reacción 39

5.– CONCLUSIONES 44

Fundación Juan March (Madrid)

Fundación Juan March (Madrid)

1. Introducción.

Desde hace varias décadas se vienen estudiando reacciones homogéneas en fase gaseosa de hidrocarburos y derivados, con oxígeno. La extensa gama de productos encontrados por análisis, tales como alcoholes, éteres, esteres, ácidos, cetocompuestos, peróxidos y otros, aparte de productos finales típicos de reacciones de combustión cuales son óxidos de carbono y agua, sugiere que la oxidación, a determinada temperatura, no se limita a la acción directa del oxígeno sobre el combustible, sino que deben tener lugar otras reacciones secundarias que hacen que el proceso global sea complejo.

A pesar de los avances de la tecnología en los actuales años setenta, pocas reacciones de oxidación pueden ser descritas en su totalidad. Determinados fenómenos que ocurren en las mismas, como aparición y multiplicidad de llamas frías, coeficiente de temperatura anómalo en la velocidad de oxidacion, efectos de superficie del recipiente de reacción, efectos de las sustancias añadidas al sistema, naturaleza del agente de ramificación

Fundación Juan March (Madrid)

de las cadenas (1), entre otros, son hoy aspectos muy controvertidos, no siendo unánime el acuerdo en el establecimiento de sus causas.

Antes de seguir más adelante conviene apuntar una sucinta reseña histórica de la oxidación desde sus primeros pasos hasta nuestros días. La etapa primera puede considerarse extendida desde finales del siglo XIX hasta los años veinte; una etapa intermedia comprendida desde los años 20 hasta la mitad de los 35 y otra tercera, desde éstos hasta nuestros días.

En la primera etapa las investigaciones se orientaron desde un punto de vista puramente químico, limitándose a identificar productos de reacción. En los mecanismos propuestos no se admitían reacciones en cadena.

En la segunda etapa, en que brillan de modo especial Semenov y su escuela, se abandonan los esquemas anteriores.

La teoría de reacciones en cadena parte del supuesto de que átomos y radicales libres juegan un papel importante en la oxidación. Estos son

(1) Se admite hoy día que la oxidacion en fase gaseosa transcurre con ramificación degenerada

Fundación Juan March (Madrid)

muy activos debido a su valencia libre y pueden reaccionar con moléculas con energía de - activación casi nula. Así será, por ejemplo, en el caso del oxígeno, el cual puede considerarse como birradical. Semenov supuso que la valencia libre de los radicales no se destruía en la primera reaccion con una molécula, sino que se creaba un nuevo radical, este último, en el ataque a una nueva molécula originaría un tercer radical, y así sucesivamente. En definitiva, tiene lugar una cadena de transformaciones en que únicamente la generación del primer radical supone un considerable consumo de energía frente a los restantes, que exigen un consumo muy pequeño.

Más tarde, Semenov descubrió que algunas - reacciones en cadena poseen la propiedad de ramificarse; en pocas palabras, un radical libre en su reacción con una molécula puede producir dos o más radicales libres, uno de los cuales propaga la cadena, mientras el resto comienza nuevas cadenas. Por otra parte, según Semenov,

Fundación Juan March (Madrid)

la oxidación es un caso particular de ramificación, lo que el mismo llamó "ramificación degenerada", que puede representarse esquemáticamente según:

$$\text{Combustible} + O_2 \rightarrow M \begin{cases} \nearrow \text{Productos inertes} \\ \searrow \text{Radicales} \end{cases}$$

La ramificación de la cadena se debe a la presencia de un producto M intermedio, relativamente estable. Aunque la probabilidad de que M se descomponga para producir radicales es mucho menor que la otra posibilidad de descomponerse en productos estables, esto es suficiente para dar a la reacción un carácter autoacelerado por la ramificación que produce.

En la tercera etapa el principal problema que surge en el estudio de la oxidación es establecer con precisión el mecanismo de reacción En este punto es obligado medir velocidades de aparición o desaparición de productos, para lo cual se necesita determinar la naturaleza de - dichas sustancias, sean estables o inestables. Ahora bien, esto es muy dificil pues aún la - química de radicales libres no ha alcanzado el

Fundación Juan March (Madrid)

desarrollo necesario para poder determinar directamente estas sustancias.

Por otra parte, en sistemas que contienen oxígeno esta determinación se hace casi siempre imposible (2).

Como en muchos otros problemas químico-físicos que parten de modelos aproximados puede atacarse la combustión por un método indirecto. Lo que se hace entonces es confeccionar un esquema hipotético utilizando los radicales que se sospecha que existen (en los análisis de productos de reacción pueden conjeturarse los radicales que han debido formar estos productos). El esquema se comprueba a posteriori, comparando los resultados experimentales con los datos cinéticos suministrados por él.

Puede decirse que esta aproximación ha dado buenos resultados en la mayoría de los ca-

(2) Como antes se ha apuntado la mezcla de reacción es muy compleja; al lado de radicales libres coexisten del orden de 15 a 20 especies distintas estables, hidrocarburos, óxidos de carbono, agua, peróxidos aldehidos, cetonas, éteres, esteres, etc. (Véase en el apartado de análisis de productos)

Fundación Juan March (Madrid)

sos. Su eficacia puede probarse por los muchos esquemas de cadenas en que intervienen radicales libres, sacados a la luz en este período, que han permitido describir con cierta exactitud las propiedades y el comportamiento de un pequeño número de radicales libres que tomar parte en la reacción de oxidación.

No puede decirse aún que se haya resuelto el problema de la elucidación del mecanismo, - solamente se han podido establecer de modo apriorístico, pendiente de posterior contrastación experimental, las etapas principales de aquél, quedando algunos aspectos importantes sin explicación satisfactoria en nuestros días. Parece, pues, que este tercer periodo de avance en estos estudios no ha concluido.

La oxidación de compuestos oxigenados es - análoga a la de hidrocarburos en sus rasgos - esenciales, si bien los límites de explosión y llamas frías, por ejemplo, se desplazan a presiones y temperaturas inferiores. La longitud de la cadena carbonada y de la molécula, así

Fundación Juan March (Madrid)

como la clase de los sustituyentes influyen en la velocidad de oxidación. Así por ejemplo, - acetona se oxida más deprisa que etano en las mismas condiciones. Asimismo, los éteres se - oxidan más aprisa que las parafinas. Si no hay mas que grupos metilo en la molécula la oxidación va más lenta que en los correspondientes grupos conteniendo metileno.

También la introducción de un doble enlace disminuye la velocidad de la reacción, como se ve comparando ciclohexano y ciclohexano.

La presencia del oxígeno en la molécula debilita los enlaces C-H por lo que es de esperar que los compuestos oxigenados se oxiden más deprisa que los hidrocarburos correspondientes. En efecto, metanol, etanol y propanol reaccionan con oxígeno más rápidamente que metano, etano y propano.

Para terminar, el interés práctico del estudio en fase gaseosa de la oxidación de compuestos oxigenados es muy notable, ya que está intimamente relacionado con la interpreta-

Fundación Juan March (Madrid)

ción de los fenómenos que tienen lugar en el motor de explosión, con la contaminación atmosférica y además con la sintesis de productos químicos oxigenados, valiosos en la industria.

Los acetales son compuestos en cuya oxidación en fase gaseosa ha publicado el autor algunos trabajos. Constituyen un grupo de compuestos interesantes bajo el punto de vista práctico porque los primeros términos de la serie aumentan el indice de octano de las gasolinas - cuando se añaden a ésta y también sirven para preparar mezclas carburantes.

En es presente trabajo se ha estudiado la oxidación de dietil acetal que es el acetal - dietílico del acetaldehido, $C_6H_{14}O_2$.

Las experiencias se llevaron a cabo entre 160 y 420 ºC y las presiones de mezcla, inferiores a 1 atmósfera. Proporción de reactivos en la mezcla, R, comprendida entre 0,25 y 2.

Fundación Juan March (Madrid)

2. TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1. El aparato de vacío.

En una investiagación de este tipo se precisa un aparato de vacío con dispositivos de introducción de reactivos, extracción de productos y medida de presiones. Son también necesarios procedimientos analiticos con objeto de averiguar la composición de las mezclas de reacción deseadas.

La linea de vacío utilizada es convencional de método estático. Sus partes principales son un sistema de introducción de reactivos, un recipiente de vidrio Pyrex cilíndrico de unos 250 cc de volumen, mantenido a temperatura constante, unos manómetros de mercurio para seguir las variaciones de presión, un tren de tubos en U para fraccionar las muestras y una bomba Toepler para comprimir los gases.

En conjunto el manejo del aparato es complicado y requiere mucha atención del operador, tantas llaves hay que controlar que existe riesgo de confusion no pocas veces.

Fundación Juan March (Madrid)

Una breve descripcion del aparato funcionando podría ser como sigue:

Almacenamiento e introducción de reactivos.-

El dietil acetal purificado se guarda sobre sodio en un bulbo desmontable; cuando se precisa para una experiencia se degasifica manteniéndole sobre CO_2 sólido, destilándolo después a un tubo frio, desde donde se hace pasar al precalentador, que es un globo de vidrio Pyrex de 1/2 lt, que se mantiene a unos 75ºC para evitar en lo posible condensaciones. El oxígeno llega a este precedente de un globo de 4 lt de volumen; las presiones se miden manométricamente. Es suficiente un minuto de residencia en el precalentador para que la mezcla sea homogénea, pasándola después al reactor que tiene forma cilíndrica, 70 mm de diámetro e igual altura. Lleva acoplado un termopar y un manómetro. Va alojado dentro de un horno eléctrico que consta de un tubo interior de hierro (35 mm longitud y 180 mm de diámetro) con resistencias de unos 11 ohmios cada una, un aislante formado por una capa de caolin cubierta de amianto, y el aisla

Fundación Juan March (Madrid)

miento técnico se completa con recubriento de lana de vidrio. La parte exterior tiene forma de paralelepípedo y es de hierro, amianto y uralita. Por la parte superior lleva orificios para la entrada del termopar y el reactor. La temperatura se mide mediante un voltímetro digital y se controla con un regulador electrónico que permite mantener una estabilidad de ± 1 ºC en el horno.

Extracción de muestras.-

El sistema de recogida de productos consiste en tres tubos en U, que se pueden dalentar eléctricamente por medio de arrollamientos de hilo plano Kanthal (4,76 ohm/m), un tubo en U desmontable, con el cual se recogen muestras de peróxidos, un tomamuestras desmontable, un manómetro, y una bomba Toepler, que está conectada al vacío por un tubo capilar y al manómetro y a los tubos en U. A estos se les dió esta forma para aumentar la superficie de calefacción y evitar así condensaciones.

Las muestras liquidas para identificaciones se colectaron a través de un tubo de 1 ml de -

Fundación Juan March (Madrid)

capacidad conectado al aparato por una rótula de vidrio. Los tomamuestras se utilizaron para recoger muestras gaseosas, y constan de un tubo en U con una llave de vacío rotafló de cierre de teflón en cada rama y un puente de tubo capilar entre las dos llaves para facilitar el barrido de los tubos de conexión al cromatógrafo. Los tomamuestras pueden calentarse mediante una resistencia arrollada cuando se desee evitar la condensación de algún producto.

2.2. Productos empleados

Oxígeno.- Es de calidad A29 (99,9% de pureza) y se almacena en globos de vidrio con llaves de rotafló.

Dietil acetal.- Procede de Fluka. Es purificado tratándolo repetidamente con sodio hilado para eliminar el etanol, que es la impureza más importante. Las destilaciones se realizan bulbo a bulbo. Se le asignó una pureza de 99,8%. Es de advertir que el etanol y el dietil acetal forman azeótropo de composición 1:5 aproximadamente. Por este motivo no se pudo purificar

Fundación Juan March (Madrid)

por destilacion.

Otros productos como formaldehido, monóxido de carbono y carbonato de etil metilo fueron preparados en el laboratorio.

Finalmente, se dispuso de muestras puras de metano, etileno, etano, propileno, propano, ácido acético, etanol, carbonato de dietilo, ácido fórmico, acetaldehido y otros compuestos necesarios para fines de identificación o de calibrado cromatográfico.

2.3. Metodos de análisis

Antes del análisis de las muestras se fraccionan éstas en la linea de vacío. Se disponen a la salida del reactor baños de N_2 líquido o CO_2 sólido para enfriar los tubos en U. Cuando se abre la llave de salida del reactor, los compuestos condensables quedan atrapados en aquellos, pasando los gases al Toepler (CO, H_2, etc) Desde los tubos en U se destilan las muestras liquidas a un tomamuestras con rótulas adaptables a los tubos de conexión del cromatógrafo.

Los dos procedimientos utilizados para el análisis de los productos han sido cromatografía

Fundación Juan March (Madrid)

gas-líquido y cromatografía en capa fina.

Se ha dispuesto de un cromatógrafo modelo F-20 de Perkin Elmer con detector de ionización de llama y columnas de acero de 1/8 de pulgada, de un F-7 (Perkin Elmer) con conductividad térmica de hilo caliente, con sistema de doble columna de 1/4 de pulgada. En estos aparatos se identificaron:

eter etil vinílico	propano
acetaldehido	propileno
formiato de etilo	ácido acético
metanol	ácido fórmico
acetato de etilo	oxígeno
dietil acetal	óxido de carbono
etanol	metano
agua	hidrógeno
carbonato de dietilo	etano
formaldehido	etileno

y carbonato de metil etilo, identificado este último por espectrometría de masas.

Los análisis cuantitativos se han llevado a cabo en otros cromatógrafos: uno, modelo 116-E (Perkin Elmer) con detector de hilo caliente

Fundación Juan March (Madrid)

y otro modelo 7620 (Hewlett Packard) con conductividad térmica de termistores y programador automático de temperaturas. Ambos operaron con columnas de 1/4 de pulgada.

Como gases de arrastre se emplearon H_2 y H_e para conductividad térmica y N_2 para detector de llama y también para analizar hidrógeno (producto de reacción) en conductividad.

Algunas de las columnas utilizadas fueron:
ethofat 60/25 (7,5%) + ácido m-ftálico (5%) - sobre Chromosorb) T.
ethofat 60/25 (16%) + ácido m-ftálico (5%) sobre Chromosorb W, sobre carbón activo.
Porapak Q
Escualano
Carbowax 1540
Ucon oil LB 55o X, etc.

Para calibrar los líquidos se prepararon por pesada en frascos herméticamente cerrados mezclas de 3 a 5 productos inyectando distintos volúmenes de estas mezclas con microjeringa Hamilton. Los valores resultantes de las - medidas de las áreas de los picos se refirieron al dietil acetal (patrón) del cual se hizo

Fundación Juan March (Madrid)

un calibrado absoluto inyectando diferentes volúmenes del mismo. Disponiendo de éste que suministra moles de dietil acetal/área se combina matemáticamente con cada uno de los calibrados relativos de las otras sustancias, obteniéndose así los factores absolutos de las mismas.

Los gases se calibraron inyectando distintas presiones de cada uno de ellos por medio de tomamuestras de volumen conocido.

Finalmente el área de los picos cromatográficos se midió con un planímetro Aristo nº 1137 L de la casa Denner & Paps.

Para análisis de peróxidos totales (H_2O_2 y otros) se utilizó espectrofotometría en la zona visible-ultravioleta 410 nm. El reactivo empleado fué sulfato de titanio (IV) y ácido sulfúrico al 20%.

Para separar los peróxidos se utilizó cromatografía en capa fina. Hasta tres peróxidos distintos al de hidrógeno fueron vistos. Las tiras de gel de sílice fueron de 20 x 5 tipo SA (Gelman Instrument Co.) tratadas con solución de

Fundación Juan March (Madrid)

5% de etilenglicol en acetona. La fase móvil fué n-butanol al 10% en éter de petróleo 90-100 ºC y el revelador químico, diclohidrato de N,N^{1}-parafenilendiamina.

Identificación del carbonato de etil metilo

Su identificación ha sido laboriosa y merece consideración más detallada.

El análisis cromatográfico revela que el volumen de retención del pico en una columna muy polar es muy superior al de dietil acetal, es decir, debe tratarse de un compuesto muy - polar.

Se hicieron espectros de masas del pico a 70 y 12 e V. La masa molecular resultó ser - M^{+} = 104. Otros picos habidos en dichos espectros se reunen en la Tabla siguiente:

m/e	% abundancia
28	16,2
31	33,3
33	8,3
43	9,8
44	6,7

Fundación Juan March (Madrid)

m/e	% abundancia
45	100
59	22,6
60	2,4
61	2,1
73	2,4
76	3,0
77	62,5
79	1,0
89	0,9
103	0,93
104	1,72
105	0,36

Puede verse la secuencia de masas típicas de las funciones oxigenadas: m/e 31, 45, 59, 73

Por otra parte puede deducirse:

a) la abundancia relativa del ion molecular - es baja, esto denota que no se trata de un compuesto cíclico.

b) el pico base lo presenta a m/e 45.

c) se aprecia una périda de masa muy importante, el segundo gran pico del espectro a - m/e 77, que corresponde a $M^{+\cdot}$ - 27. Esta -

Fundación Juan March (Madrid)

pérdida sólo puede atribuirse a C_2H_3 y es debida a un reordenamiento de H_2 de Mc Laffrty. Esta masa coincide con las características de los carbonatos: 77, 91,...

d) No presenta el pcio $M^{+}-18$ el espectro (pérdida de agua tipica de alcoholes), esto parece eliminar la función alcohol. Esto último se ha comprobado haciendo un espectro al metil cellosolve, resultando los espectros completamente distintos.

Eliminadas las funciones acetal y alcohol, a la masa 104 caben asignársele sólo dos fórmulas brutas $C_5H_{12}O_2$ y $C_4H_2O_3$. La primera corresponde a dialcoxihidrocarburo y la segunda, a ésteres, tipo carbonato de alquilo o acetatos o formiatos de alcoxilos.

Por cromatografía de gases, empleando dos tipos de columnas (carbowax 1540 y escualano) se ha exluido la primera fórmula. Inyectando 1,2-dimetoxietano (4 carbonos) y 1,2-dietoxietano (6 carbonos) se representó el logaritmo del volumen de retención frente al número de carbonos

Fundación Juan March (Madrid)

resultando una recta, en la cual, interpolando psra un número de carbonos igual a 5 daba un tiempo de retención muy distinto al del pico - problema, por tanto se desechó la fórmula - $C_5H_{12}O_2$.

Se hizo una recta análoga inyectando en - Carbowax carbonato de metilo (3C) y el de etilo (5C); interpolando para n = 4 carbonos el tiempo de retención coincidió bien con el del pico desconocido en el cromatograma de productos de reaccion verificado en las mismas condiciones. Parecia, pues, procedente sospechar que aquél podría ser el carbonato alquílico de 4 carbonos, es decir, carbonato de etil metilo.

Tal suposición está apoyada porque han sido vistos carbonatos de metilo y de etilo (a - veces escrito como dietilo) en la oxidación de metilal y etilal (3) (4) en condiciones parecidas.

(4) M.J. Molera, J.A. García Dominguez, A. Rodríguez and J,M. Santiuste, "SlowGas-Phase Oxidation of Ethylal". En prensa. Presentado al 4th Symposium on Gas Kinetics.Edinburgo, 1975.

Fundación Juan March (Madrid)

Pudiera tratarse de un ester tipo acetato, por ejemplo, metoxiacetato de metilo o acetato de metoximetilo, también productos de oxidación de acetales.

Para decidir sobre estos dos tipos de ésteres hubieron de realizarse experimentos cromatoquimicos y espectros de resolución media.

A la salida de un cromatógrafo F-7 de Perkin Elmer se dispuso un serpentín de tubo de acero de 1/4 de pulgada para colectar el pico problema sobre un pequeño tubo de ensayo conteniendo reactivo de hidroxamato férrico. Este reactivo, rosado, enrojecería si el pico fuese un acetato. No se produjo tal coloración roja. Este argumento parece descartar al acetato.

Por otra parte, a resolución media, 3000 (la resolución media para distinguir el doblete m/e 45 debido a CH_3CH_2O y a COOH era aproximadamente 1240), se hicieron espectros de los carbonatos de metilo, de etilo y del problema.

En el caso de carbonato de metilo, el do-

Fundación Juan March (Madrid)

blete estaba compuesto de los picos C_2H_5O a m/e 45,034037 y COOH a m/e 44,997653 en la relación 85% a 15%, de acuerdo con los resultados de la bibliografía. El esquema propuesto en el artículo estudiado proponía para la formación del fragmento a m/e 45 la migración de un protón de un metilo al oxígeno, de acuerdo con:

$$O = C \begin{cases} OCH_3 \nearrow \text{a) } OH - C - \overset{+}{O} \div CH_2OCH_3 \\ OCH_3 \searrow \text{b) } OH - C - O \div \overset{+}{C}H_2OCH_3 \end{cases}$$

En el caso de carbonato de etilo el caso a) parece evidente que tiene mucha menor importancia que el b) ya que el fragmento $C_2H_5O^+$ está preformado. En efecto, el segundo pico del doblete es mucho menor. En dicho trabajo se hace notar, y en la presente investigación se confirma, que el pico base de los carbonatos alquílicos es m/e 45.

Al no disponerse de carbonato de etil metilo se hizo un espectro de una mezcla de carbonatos de metilo y etilo, resultando, como

Fundación Juan March (Madrid)

cabía esperar, una situación intermedia.

Más adelante fué posible sintetizar el compuesto y se encontró una absoluta coincidencia entre el producto de sintesis y el producto de reacción desconocido.

Se deduce, pues, que el pico problema de formula $C_4H_8O_3$ es carbonato de etil metilo.

Las condiciones en que se realizaron los espectros fueron: sintesis de inyección, mediante un globo de vidrio adaptado al cromatógrafo, en lugar de emplear columna. De esta forma se conseguia una salida continua de muestra para cada inyección, mucho mayor que si se hubiese utilizado columna. El gas de arrastre fué helio a muy poco caudal.

Las condiciones del espectrómetro fueron:
temperatura de la fuente de ionización, 150 ºC,
energia de ionización 70 y 12 e V
resolución media, 3000
barrido de masas, masa más alta, 46; masa más baja, 43
salida velocidad de papel, constante.

Fundación Juan March (Madrid)

3. RESULTADOS

3.1. Generalidades de la reacción

La reproducibilidad fué comprobada periódicamente; desde el punto de vista de la superficie del reactor pocas veces se plantearon problemas. Cuando se encontraron signos de irreproducibilidad se acondicionó el reactor lavándolo repetidamente con oxígeno a unos 500 ºC. Desde el punto de vista del propio dietil acetal, perfectamente conservado sobre Na hilado y aislado completamente por medio de una llave rotafló del resto del aparato, no hubo ningún problema. De vez en cuando se comprobó la pureza del dietil acetal almacenado por cromatografía.

La morforlogía de la reacción se ha determinado (180 - 420 ºC) para mezclas a relación de composiciones 1%2. Representando los límites de llama fría y explosión frente a la temperatura, claramente se distinguen tres zonas, zona de reaccion lenta, zona explosiva y zona de lla

Fundación Juan March (Madrid)

mas frías (una sola). También cabe señalar - en la zona de altas temperaturas la aparición de un coeficiente anómalo de temperatura.

A 160-175 ºC, P_o = 200 torr y R = 1/2 se ha determinado la energía de activación de la reacción lenta por la representación típica - de Arrhenins, resultando unas 20 Kcal/mol.

Se ha observado que en determinadas condiciones experimentales, al aumentar la presión total de las mezclas se produce un tránsito - de llama fría a explosión no brusco sino continuo. Asi, se ha comprobado ésto a 210 y - 220 ºC, R = 3/2. Las curvas ΔP frente a P_o muestras tres zonas definidas: pequeña ΔP - corresponden a pequeñas llamas frías, grandes ΔP a explosiones y puntos intermedios a grandes llamas frías o cuasi explosiones.

Se realizaron análisis cuantitativos de - productos en la reacción lenta, 170 ºC y R=1/2 y de llamas frías a 210 ºC. Las curvas de variación de concentración con el tiempo indican

Fundación Juan March (Madrid)

que la mayoría de los productos varía igual - que la curva de incremento de presión. En cuanto a las curvas de los productos de las llamas frías, se ve que algunos productos varían como en la reacción lenta, mientras que la presión total de alguno de ellos disminuye al aumentar P_o.

En el análisis de llamas frías se detectan hidrocarburos C_3 no vistos en reacción lenta.

En los productos no de craqueo (acetaldehido, ésteres, etc) se aprecia un máximo de concentración justo en la transición.

Finalmente, agua, ácido acético y etanol - parecen comportarse como H_2, CO, y demás compuestos típicos de craqueo.

Los peróxidos totales de la reacción lenta presentan un máximo a unos 28 minutos.

Por cromatografía en capa fina se identificaron tres peróxidos a R_F = 0,81, 0,68 y 0,41, con máximos en 28-30 minutos, es decir, más o menos en la zona de máximo de velocidad de in-

Fundación Juan March (Madrid)

cremento de presión.

El R_F de H_2O_2 resultó se 0,14.

4. DISCUSION

4.1. Análisis cinético

Se admite generalmente que la oxidación en fase gaseosa transcurre a través de un mecanismo de cadena con ramificación degenerada.

En la oxidación de dietil acetal las curvas de variación de incremento de presión con el tiempo presentan tres zonas definidas; en la primera de ellas el incremento de presión es muy lento, apenas medible, en la segunda la reacción se acelera rápidamente y el incremento de presión depende linealmente del tiempo, y en la tercera los incrementos van disminuyendo hasta cesar en apariencia la reacción.

En general, el incremento de presión es sólo una medida del incremento de moles en el reactor. Si no se conoce el número de moles -

Fundación Juan March (Madrid)

formados por mol de reactivo consumido, es necesario, en principio, medir la desaparición de los reactivos por análisis para poder estimar la velocidad de reacción.

Ahora bien, normalmente el incremento de presión da una medida razonablemente buena del avance de la reacción. En el presente trabajo, con vistas a comprobar si se podia utilizar esta magnitud en lugar de la velocidad de reacción se han llevado a cabo medidas del O_2 que es consumido en tres series de experimentos de - oxidacion, a 160, 169 y 180 ºC a R = 1/2 t presiones totales comprendidas entre 150 y 200 - torr.

La proporcionalidad de la concentración - de O_2 y el incremento de presión se demuestra por las rectas paralelas obtenidas a estas - tres temperaturas.

Por tanto, los valores del incremento de presion miden la velocidad de reacción de oxidación.

Fundación Juan March (Madrid)

En la zona de crecimiento de P de las curvas sigmoides, hasta alcanzar la máxima velocidad, se cumple que dicho incremento depende logarítmicamente del tiempo. Este rasgo, junto con los fenómenos observados de llamas frías, coeficiente negativo de temperatura, y otros, confirman que el proceso transcurre por ramificación degenerada. De acuerdo con el tratamiento teórico de Semenov y admitiendo que la probabilidad de ramificación de la cadena es mayor que la de terminación, se obtiene la siguiente expresión aproximada para la velocidad de reacción W:

$$W = A \exp(\phi t)$$

donde ϕ es llamado factor de ramificación (o constante de aceleración) que es, según un tratamiento cinético no considerado aquí, igual a la diferencia entre los coeficientes cinéticos de ramificación y terminación; t, tiempo de reacción y A es una constante que depende de la velocidad de iniciacion de la cadena y de los coeficientes cinéticos de propagacion,

Fundación Juan March (Madrid)

ramificación y terminación de dichas cadenas.

Si aplicamos la aproximación del estado estacionario, esta expresión es general para cualquier proceso implicando el número de radicales que sea. Tomando logaritmos,

$$\log W = \phi t + \text{constante}$$

Representando este logaritmo de la velocidad (torr/min) frente al tiempo, se obtendrá una recta cuya pendiente mide directamente el valor de ϕ.

Esto se ha llevado a cabo para mezclas dietil acetal-oxígeno a una presión de O_2 constante igual a 133,3 torr, con cantidades variables de dietil acetal a 160 ºC. De la recta se deduce un valor para ϕ de 0,026 minuto^{-1}, valor que se ajusta bien a un mecanismo de ramificación degenerada.

El valor de ϕ parece aumentar en función lineal de la concentración de dietil acetal.

Fundación Juan March (Madrid)

4.2. Agente de ramificación

Knox, en 1959, evaluó Ø en función de las constantes de velocidad de las reacciones elementales en la ramificación degenerada de etano y propano a 31¿ ºC. Knox modificó la teoría de Semenov suponiendo que sólo una fracción de los eslabones de la cadena produce - compuesto M intermedio activo y que solamente reacciona una fracción de este último para formar radicales libres que inician nuevas cadenas.

Aplicando este tratamiento a la oxidación de dietil acetal, la vida media del agente de ramificación se obtiene como el recíproco de la intersección con la parte negativa del eje de ordenadas de la recta Ø frente a la concentración de dietil acetal, en este caso. El valor hallado ha sido unos 15 minutos.

La concentración máxima del agente de ramificación ha de coincidir con el máximo de la velocidad de oxidación para ramificación degenerada.

Fundación Juan March (Madrid)

En la oxidación de dietil acetal a 170 ºC solamente dos productos, formaldehido y peróxidos cumplen esta condición. El máximo del primero es amplio y no está localizado, en cambio el de los peróxidos se sitúa bien en 28 minutos, tiempo en que la velocidad de reacción tiene el máximo valor. Por otra parte, la reacción de ramificación atribuida a los aldehidos es una oxidación.

$$RCHO + O_2 \longrightarrow R\dot{C}O + H\dot{O}_2$$

y el formaldehido no se oxida a esta temperatura. Por esta razón debe ser descartado.

El único agente de ramificación posible es pues el hidroperóxido ROOH. La vida media de 15 minutos coincide bien con su identificación como hidroperóxido. Según la bibliografía los peróxidos de acetales lineales son inestables y no se ha intentado su síntesis.

Los resultados habidos con otros acetales más sencillos estudiados con anterioridad en otros trabajos demuestran más o menos claramen

Fundación Juan March (Madrid)

te que son los correspondientes hidroperóxidos los causantes de la ramificación de las cadenas.

Por otra parte, si se establece una comparación entre dietil acetal y otros acetales se observa paralelismo en todos los rasgos de la oxidación, lo cual lleva a pensar que sea el hidroperóxido el agente que produce la ramificación; ésta es, pues, la posibilidad más razonable.

4.3. Llamas frías

Consisten en ondas de combustión de pequeña intensidad y son características de la oxidación en fase gaseosa de sustancias orgánicas por debajo de 350-400 ºC. Emiten algo de calor y una luz pálida azulada. Se desplazon con lentitud (unos 10 cm/sg) y en un sistema estático se manifiestan por un pulso de presión que sólo produce un incremento pequeño en la presión final.

Pueden aparecer más de una llama fría en

Fundación Juan March (Madrid)

algunos sistemas. El espectro de fluorescencia de la llama fría coincide con el espectro de fluorescencia del formaldehido excitado, pero la relación entre los cuantos de luz emitidos y el número total de moléculas reaccionantes es pequeña (10^{-6}-10^{-16}).

En dietil acetal no se han visto llamas frías múltiples.

El análisis revela que la composición de la mezcla reaccionante al terminar una pequeña llama fría es parecida a la de la mezcla de reacción lenta. A medida que la llama fría se hace más intensa existen en la mezcla más productos de craqueo hasta alcanzar la composición típica de una explosión.

Estos resultados parecen indicar que la causa de la formación de llamas frías y explosiones no debe ser diferente y su origen debe ser común, destrucción de peróxidos formados en una concentración crítica. Al ser la reacción exotérmica, el calor desprendido no favo

Fundación Juan March (Madrid)

rece la formación de más hidroperóxidos, sino que destruye los radicales ROO· antes de que estos puedan sustraer hidrógeno de la mezcla.

4.4. Mecanismo de reacción

La cadena se inicia probablemente por - sustracción de un átomo de hidrógeno, con - arreglo al siguiente esquema:

$$CH_3-CH(OCH_2CH_3)(OCH_2CH_3) + O_2 \rightarrow \dot{H}O_2 + R_1^{\cdot} \quad (1)$$

$$\rightarrow \dot{H}O_2 + R_2^{\cdot} \quad (2)$$

$$\rightarrow HO_2^{\cdot} + R_3^{\cdot} \quad (3)$$

$$\rightarrow H\dot{O}_2 + R_4^{\cdot} \quad (4)$$

donde los radicales R_1-R_4 representan las - cuatro posibilidades de abstracción de H en la molécula de dietil acetal. Estos radicales no requieren la misma energía para su formación debido a la distinta reactividad de los hidrógenos de la molécula. Así, por ejemplo, el más lábil será el del grupo - CH, y sería este radical el de mayor probabilidad si se

Fundación Juan March (Madrid)

consideran requerimientos energéticos, ahora bien, hay otros 9 H diferentes en el resto de la molécula por 1 sólo en el grupo $-\overset{1}{C}H-$; en conjunto es de esperar que las cuatro reacciones tengan velocidades del mismo orden de magnitud.

El siguiente paso será la reacción de estos radicales con moléculas de O_2, proceso que está facilitado por no tener apenas energía de activación y por la gran concentración de oxígeno en el sistema:

$$CH_3 - \dot{C}\begin{matrix} \nearrow OC_2H_5 \\ \searrow OC_2H_5 \end{matrix} + O_2 \rightarrow CH_3 - C(\dot{O}O)(OC_2H_5)_2$$

etc.

Recientemente se ha obtenido evidencia experimental directa de la existencia de radicales peróxidos derivados de los hidrocarburos.

Estos radicales peróxidos sustraerán con facilidad un átomo de hidrógeno de las demás

Fundación Juan March (Madrid)

moléculas de la mezcla gaseosa, en especial de dietil acetal, que es el compuesto más - abundante durante la primera parte de la reac ción, formando hidroperóxidos:

$$R\dot{O}O + RH \longrightarrow ROOH + R_1^{\bullet}$$

Como el ataque se puede llevar a cabo - en los cuatro sitios posibles en cada ecuación $R^{\bullet}$ puede ser R_1, R_2, R_3 y R_4, es decir, resultarían 16 ecuaciones.

En el apartado de resultados se dijo que habían sido detectados tres peróxidos, pero eso no quiere decir que solo haya tres, pudieran solapar dos manchas.

Los hidroperóxidos pueden seguir tres - caminos de reacción distintos: descomponerse, generando radicales libres (ramificación), - descomponerse dando productos finales estables, o pueden isomerizarse.

Una de las reacciones posibles de ramificación sería:

$$ROOH \longrightarrow R\dot{O} + \dot{O}H$$

Fundación Juan March (Madrid)

y la descomposición en productos inertes, - por ejemplo, la correspondiente a formación de carbonato de dietilo,

$$CH_3 - C(OOH)(OC_2H_5)_2 \rightarrow CO(OC_2H_5)_2 + CH_3OH$$

Este tipo de reacciones es muy posible pues son bastante exotérmicas. El carbonato de dietilo ha sido visto aún en llamas frías.

En cromatogramas llevados a cabo con detector de ionización de llama han sido vistos tres pequeños picos que pudieran tener que ver con los otros tres productos cetónicos homólogos al carbonato de dietilo. La dificultad de síntesis de estos compuestos y sus proporciones exiguas aconsejan abandonar su identificación. Conviene decir que el - autor ha demostrado la existencia de carbonat de metilo y formiato de metoximetilo en oxidación de metilal (3).

(3) M.J. Molera, J.A. García Dominguez y - J.M. Santiuste "Slow Gas-Phase Oxidation of Methylal".
An. Quim. 70 579 (1974)

Fundación Juan March (Madrid)

4.5. Termoquímica de la reacción

Los datos empleados en los cálculos termodinámicos están referidos en su mayor partea 298 K. No se pretendió exactitud sino solamente apreciar el valor aproximado de las magnitudes para poder, de modo semicuantitativo, correlacionar la exotermicidad de una reacción con su probabilidad de que tenga lugar.

Mediante el método de Gray y Williams se ha determinado las entalpias de formación de los radicales R (entalpia de formación de dietil acetal = -102 Kcal/mol idem de $H\dot{O}_2$ = 5 kcal/mol) resultando ser del orden de - 50 kcal/mol. Esto da para las entalpias de las reacciones (1)-(4) valores de 45-55 kcal/mol, es decir, son endotérmicas.

El valor estimado para las entalpias de formacion de los radicales peroxídicos es de un orden de magnitud de 24 kcal/mol, apli

Fundación Juan March (Madrid)

cando consideraciones de enlace, ya que se rompe un enlace de O_2 con lo que se desarrollarán 63 kcal/mol, como se forma un enlace C-O, - 87 kcal/mol la diferencia da aproximadamente el calor de reacción.

Calculando estas entalpias aproximadamente (faltan datos en la bibliografía para el cálculo exacto) se obtienen 30-40 kcal/mol, en buen acuerdo con lo anterior.

Para el cálculo de las entalpias de formación de los hidroperóxidos se utiliza la aditividad de grupos de Benson y Buss; a veces ha sido preciso introducir ecuaciones de moléculas conocidas para obtener los grupos no incluidos en las tablas.

Para ver el camino seguido basta con el ejemplo siguiente:

$$\Delta H^{o}_{f} \left[CH_3 - C(OOH)(OC_2H_5)_2\right]$$

será igual a $3\left[C-(H)_3(C)\right] + 2\left[C-(H)_2(O)(C)\right] + 2\left[O-(C)_2\right] + \left[C-(O)_3(C)\right] + \left[O-(O)(H)\right] + \left[O-(O)(C\right.$

Fundación Juan March (Madrid)

Tomando los valores existentes en las tablas queda:

$$\Delta H^{o}_{f}\left[R\ OOH\right] = -146 + \left[C-(O)_3(C)\right]$$

Este último grupo se puede hallar a partir de la entalpia del trimetoximetano, cuya entalpia (por Gray y Williams) resulta ser - 121,2 kcal/mol.

Se tendrá:

$$-121{,}2 = 3\left[C-(H)_3(O)\right] + 3\left[O-(C)_2\right] + \left[C-(O)_3(C)\right] + \left[C-(H)_3(C)\right]$$

de donde $\left[C-(O)_3(C)\right]$ = 21,8 kcal/mol. Así resulta ΔH^{o}_{f} (ROOH) = 124,2 kcal/mol

Valores similares: -121,2 y - 22 kcal/mol resultan para los restantes hidroperóxidos.

De este modo se han podido calcular las entalpias de las reacciones

$$R + O_2 + RH \longrightarrow ROOH + R\ .$$

en total dieciseis, resultando valores comprendidos entre - 11 y - 33 kcal/mol, es decir, se

Fundación Juan March (Madrid)

trata de reacciones exotérmicas y, por tanto, posibles desde un punto de vista termodinámico.

Las entalpias de las reacciones de ramificación resultan ser del orden de 40 kcal/mol (endotérmica) en buen acuerdo con los valores de energías del enlace O-O en hidroperóxidos 40-50 kcal/mol.

En cuanto a las reacciones de descomposición de los hidroperóxidos, se han estimado, como sigue: se conoce la entalpia de formación del carbonato de etilo, -156,9 kcal/mol y se han evaluado los valores de las de dietoxi acetaldehido, acetato de etoxi etilo y el compuesto $CH_3CH(OC_2H_5)(OCH_2\text{-}CHO)$ es decir, los otros tres productos no identificados, resultando ser, respectivamente, -118,5, -121,4 y -118,5 kcal/mol. Empleando un valor de -57,8 kcal/mol para $\Delta H^o_f(H_2O)$ se han calculado los calores de las reacciones de terminación, que están comprendidos entre -50 y -80 kcal/mol. La apre

Fundación Juan March (Madrid)

ciable energía liberada en estas reacciones acredita que son reacciones posibles en el sistema que se está considerando.

La posibilidad de isomerización de los radicales peroxídicos no se ha tenido en cuenta en este estudio.

Fundación Juan March (Madrid)

5. CONCLUSIONES

De este trabajo deben sacarse al menos las consideraciones siguientes:

1- Se demuestra que la oxidación de dietil acetal en fase gaseosa presenta rasgos morfológicos análogos a la oxidación de hidrocarburos: zonas de explosión, llamas frías, reacción lenta y gradiente negativo de temperatura análogos, en el intervalo estudiado.

2- Se trata de una reacción en cadena con ramificación degenerada.

3- Los hidroperóxidos, con una vida media de unos 15 minutos, parecen ser los responsables de la ramificación de las cadenas.

4- No existe diferencia fundamental entre los fenómenos de llama fría y explosión: aquella puede considerarse como una explosión inhibida o la explosión, como una -

Fundación Juan March (Madrid)

llama fría que se desarrolla por completo. Ambos fenómenos se deben probablemente a razones térmicas.

5- Mediante argumentos termodinámicos se demuestra que el mecanismo propuesto da cuenta de los resultados experimentales.

Fundación Juan March (Madrid)

Fundación Juan March (Madrid)

FUNDACION JUAN MARCH

SERIE UNIVERSITARIA

Libros Publicados:

1.– *Semántica del lenguaje religioso/ A. Fierro*
2.– *Calculador en una operación de rectificación discontinua/A. Mulet*
3.– *Skarns en el batolito de Santa Olalla/F. Velasco*

Fundación Juan March (Madrid)

Fundación Juan March (Madrid)

Fundación Juan March (Madrid)