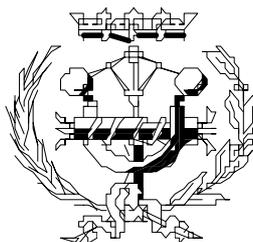


ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

DPTO. QUÍMICA INDUSTRIAL Y POLÍMEROS



ASIGNATURA: INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

**PRÁCTICA 4: INVESTIGACIÓN Y DISEÑO DE UN PROCESO
QUÍMICO. TRANSFORMACIÓN DE ÁCIDO MALEICO EN ÁCIDO
FUMÁRICO**

PARTE B: ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN

**Fernando Gutiérrez Martín
Evangelina Atanes Sánchez
Alberto Cambra Pereira**

PRÁCTICA 4. Investigación y diseño de un proceso químico. Transformación de ácido maleico en ácido fumárico.

Parte B: Estudio de la cinética de la reacción.

1. OBJETIVO

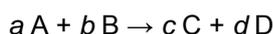
Los principales objetivos de esta práctica son:

- Determinar la constante de velocidad así como el orden de reacción de la transformación de ácido maleico en ácido fumárico.
- Realizar el cálculo de los parámetros mediante el método diferencial, integral y por tiempo de vida fraccional.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Una vez conocidas las condiciones experimentales más adecuadas para llevar a cabo la isomerización del ácido maleico en ácido fumárico (Parte A: Optimización de las condiciones de reacción) se estudia la cinética de la reacción.

Consideremos el siguiente esquema genérica de reacción:



La velocidad de desaparición del reactivo A (r_A) es:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} \text{ (mol/m}^3\cdot\text{s)} \quad [1]$$

donde:

N_A son los moles del reactivo A.

V es el volumen de la mezcla de reacción.

C_A es la concentración del reactivo A.

Las velocidades de reacción de todos los compuestos involucrados en la reacción se relacionan teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción a través de la siguiente ecuación:

$$-\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} \quad [2]$$

Donde r_n ($r_A, r_B, r_C, r_D \dots$) es la velocidad de aparición de los productos (signo positivo) o desaparición de los reactivos (signo negativo). Por tanto:

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} \quad [3]$$

La velocidad de la reacción se puede expresar utilizando cualquiera de las derivadas de la concentración con las modificaciones pertinentes.

La expresión matemática que muestra la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la concentración se llama ley de velocidad diferencial. En muchos casos es posible expresar la ley de velocidad diferencial como un producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a una potencia dada:

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m \quad [4]$$

Los exponentes n y m se denominan órdenes de reacción respecto a cada reactivo o producto al que se refiere. La suma $n+m$ es el orden total de la reacción.

La constante k se denomina constante de velocidad. Cada reacción se caracteriza por su propia constante de velocidad, cuyo valor está determinado por la naturaleza de los reactivos y por la temperatura.

En la presente práctica se estudia la cinética de la reacción de isomerización de ácido maleico a ácido fumárico en las condiciones experimentales consideradas como óptimas en la anterior práctica (Parte A). La reacción está catalizada mediante ácido clorhídrico se lleva a cabo, a una temperatura aproximada de 100°C y con unas concentraciones iniciales de 100 g/L de ácido maleico y 500 mL/L de HCl al 35%. Debido a la insolubilidad del ácido fumárico, el seguimiento de la reacción se realiza mediante la separación del precipitado de ácido fumárico formado a diferentes tiempos de reacción.

3. MATERIALES Y REACTIVOS

3.1. Materiales

Para la preparación de las disoluciones y el análisis de las muestras se dispone del siguiente material:

- Balanza analítica
- Espátula
- Probetas, vasos de precipitado, erlenmeyers
- Matraz aforado (100 mL)
- Varillas de vidrio
- Pipetas 1-10 ml
- Buretas
- Embudos
- Centrifuga
- Estufa
- Tubos de centrifuga.

3.2 Reactivos

- Ácido maleico
- Ácido clorhídrico (35%)
- Disolución de NaOH 1,5 N
- Fenoltaleína.

4. METODOLOGÍA

Con el fin de estudiar la cinética de la reacción, empleando los los valores óptimos de las variables anteriormente comentadas, se realiza una disolución inicial que contiene una concentración de 100 g/L de ácido maleico y 500 mL/L de HCl al 35%.

Se realiza un primer ensayo para conocer los equivalentes iniciales de ácido maleico y ácido clorhídrico contenidos en ocho mililitros de disolución inicial. Se lleva a cabo la valoración con NaOH de este tubo inicial, y el resultado se denomina V_0 .

Por otra parte, se lleva a cabo la reacción en 9 tubos (tarados previamente) con idéntico contenido, deteniendo la reacción por enfriamiento rápido cada cinco minutos. Los dos últimos tubos (8 y 9) se dejan reaccionar totalmente (tiempo infinito). Una vez detenida la reacción, se centrifuga y se decanta el tubo, separándose el ácido fumárico formado. La fracción líquida (maleico sin reaccionar y clorhídrico) se valora con NaOH y mediante comparación con el volumen V_0 se determina el ácido fumárico formado.

El segundo método empleado para conocer la cantidad de fumárico es el gravimétrico. Por diferencia de pesada se calcula la masa del ácido fumárico precipitado en cada experimento. Con los datos de la valoración con NaOH y del método gravimétrico se realiza el estudio de la cinética de la reacción mediante el método diferencial, integral y de tiempo de vida fraccional.

A continuación se indican los principales pasos a seguir para la realización de la práctica:

1. Se numeran y taran los tubos de centrifuga.
2. Se prepara una disolución con el reactivo (ácido maleico) y el catalizador (HCl) de acuerdo con los valores óptimos del experimento anterior (parte A de la práctica). En concreto, se llevan a un matraz aforado de 100 mL, 10g de ácido maleico disueltos en agua destilada, más 50 mL de HCl (35%).
3. Se toman alícuotas de 8 mL en tubos de ensayo, que se colocan en un baño a la temperatura elegida (100 °C).
4. Se comienza la contabilización del tiempo, retirando sucesivamente del baño a 100°C los tubos de centrifuga cada 5 minutos (salvo los tubos 8 y 9 que se dejan reaccionar hasta el final de la reacción).
5. Para detener la reacción, se procede a un enfriamiento rápido y abundante bajo el grifo de agua de cada tubo que se ha retirado del baño. Se observa si se producen precipitados.
6. Se centrifuga el contenido del tubo (previamente tarado) y se decanta el líquido, el cual se valora con NaOH 1,5 N.
7. Se valoran por triplicado 8 mL de la disolución inicial (V_0) para conocer los equivalentes iniciales.
8. Los tubos con precipitado se llevan a la estufa para su secado (105°C) y se pesan una vez fríos.

4.1 Esquema de la realización práctica

1. Marcar y tarar los tubos de centrifuga.
2. Preparar los siguientes tubos, volumen total 8 mL.

Tabla 1. Tubos a preparar y tiempos de reacción.

Tubo	Tiempo (min)
1	5
2	10
3	15
4	20
5	25
6	30
7	35
8*	∞
9*	∞

*(8 y 9 tubos de equilibrio por duplicado).

3. Valorar por triplicado 8 mL de disolución de ácido maleico de 100 g/L + 500 ml/L HCl al 35% con NaOH 1.5 N). Se obtiene V_0 .
4. Se van retirando los tubos cada 5 minutos según la tabla, enfriándolos rápidamente.
5. Se centrifugan los tubos, y se valora con NaOH 1.5 N el líquido sobrenadante.
6. Llevar a la estufa (105°C) los tubos centrifugados con el precipitado formado y pesar posteriormente.
7. Se calculan los parámetros cinéticos.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El análisis de resultados se realiza mediante el método diferencial y el método integral, a partir de los datos de las valoraciones y de las diferencias de pesada (método gravimétrico). Los datos experimentales se recogen según la Tabla 2.

Tabla 2. Datos experimentales.

Tiempo (min)	Volumen NaOH (mL) V_n	mi (g)
t_0	V_0	-
t_5	V_1	m_0
t_{10}	V_2	m_1
t_{15}	V_3	m_2
t_{20}	V_4	m_3
t_{25}	V_5	m_4
t_{30}	V_6	m_5
t_{35}	V_7	m_6
t_∞	V_∞	m_7

x = Conversión del ácido maleico.

V_0 = Media de los volúmenes de NaOH para los ensayos a tiempo cero.

V_∞ = Media de los volúmenes de NaOH para los ensayos a tiempo infinito.

C_{A0} = Concentración inicial de ácido maleico (0,1 kg/L).

C_A = Concentración de ácido maleico remanente para cada tiempo de reacción.

$$x_n = \frac{V_0 - V_n}{V_0 - V_\infty} \quad [5]$$

La conversión de la reacción, para el método por valoración con NaOH, se calcula mediante la ecuación 5. La concentración de ácido maleico remanente (C_A) se calcula mediante la ecuación 6. En la tabla 2 se recogen los datos necesarios para el análisis de la cinética de la reacción.

$$C_A = C_{A0} \cdot (1 - x_A) \quad [6]$$

Para calcular la conversión de la reacción a partir de la masa de ácido fumárico obtenido, se emplearía la siguiente relación:

$$x = m_i / m_\infty \quad [7]$$

x_A = conversión del ácido maleico

m_i = masa de ácido fumárico obtenida (g).

m_∞ = masa de fumárico obtenida para tiempo infinito, tubos 8 y 9 (g).

Ejemplo de cálculo:

$$x_A = \frac{V_0 - V_1}{V_0 - V_\infty}$$

$$C_A = C_{A0} \cdot (1 - x_A) = 0.1 \cdot (1 - 0.082) = 0.0918 \text{ kg/L}$$

Una vez obtenidas las concentraciones a los diferentes tiempos se calculan los parámetros cinéticos mediante los siguientes métodos.

Tabla 3. Conversión y concentración de ácido maleico en función del tiempo.

Tiempo (min)	Volumen NaOH (mL)	x_A	C_A (Kg·L ⁻¹)
t_0	V_0	$x_{A0}=0$	0.1000
t_5	V_1	x_{A1}	C_{A1}
t_{10}	V_2	x_{A2}	C_{A2}
t_{15}	V_3	x_{A3}	C_{A3}
t_{20}	V_4	x_{A4}	C_{A4}
t_{25}	V_5	x_{A5}	C_{A5}
...
∞	V_∞	1.000	0.0000

5.1. Método diferencial

El método consiste en ajustar, mediante técnicas de regresión numérica, los datos experimentales a la ecuación cinética expresada en su forma diferencial:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^n \quad [8]$$

Para ello es preciso determinar la velocidad de la reacción a partir de la pendiente de la recta tangente a la curva C_A representada frente al tiempo, para cada tiempo. Puede calcularse la velocidad de reacción gráficamente, determinando la pendiente en cada punto de la curva (por ejemplo mediante el método de las varillas). Puede emplearse también un procedimiento analítico mediante ajuste de la concentración C_A frente al tiempo a una ecuación empírica y derivando la misma.

El principal problema del método diferencial estriba en el cálculo de la velocidad de reacción cuando se dispone de puntos discretos, ya que el cálculo de la derivada aumenta significativamente el propio error asociado con los puntos experimentales. Se minimiza el error aumentando el número de puntos experimentales, así como la precisión en la toma de las medidas. En general, se prefiere por tanto el ajuste de los puntos experimentales a una función y la derivación analítica de la misma.

A partir de la velocidad de reacción calculada para cada tiempo se determina la ecuación cinética. Para ello, se toman logaritmos en la ecuación (8), y se representa $\lg(-r_A)$ frente a $\lg C_A$. Se obtiene la constante cinética (k) y el orden global de reacción (n) a partir de la ordenada en el origen y la pendiente respectivamente

$$\log(-r_A) = \log\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \log(kC_A^n) = \log k + n \log C_A \quad [9]$$

Las unidades de la constante cinética dependen por tanto del orden de reacción.

5.2. Método Integral.

Este método consiste en la integración de la ecuación cinética en su forma diferencial obteniéndose la ecuación cinética integrada, cuya forma final depende del orden de reacción considerado. Las ecuaciones integradas se expresan, en general, en función de las concentraciones (o conversiones) y el tiempo aparece como variable independiente.

Los datos experimentales (concentración de reactivos en función del tiempo) se ajustan mediante técnicas de regresión numérica a varias ecuaciones integradas de distinto orden, comprobándose cual de ellas proporciona un mejor coeficiente de regresión. De esta forma se obtiene el orden de reacción y la constante cinética de la misma.

Para el caso bajo estudio (reacción en la que interviene un único reactivo), partimos de la ecuación cinética (8) en su forma diferencial, e integramos para diversos órdenes de reacción:

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^n \quad \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{-dC_A}{C_A^n} = \int_{t_0}^t k dt \quad [10]$$

Orden 0:

$$n = 0: \quad \int_{C_{A0}}^{C_A} -dC_A = \int_{t_0}^t k dt \quad \text{Integrando se obtiene: } C_A = C_{A0} - k \cdot t \quad [11]$$

Se representan los datos experimentales de C_A frente al tiempo y se comprueba si se ajustan a una recta, de acuerdo a la ecuación (11).

Orden 1:

$$n = 1: \quad \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{-dC_A}{C_A} = \int_{t_0}^t k dt \quad \text{Integrando se obtiene } \ln C_A = \ln C_{A0} - kt \quad [12]$$

Se representan los datos experimentales de $\ln(C_A)$ frente al tiempo y se comprueba si se ajusta a una recta, de acuerdo a la ecuación (12).

5.3. Método de tiempos de vida fraccional

Se denomina tiempo de vida fraccional (t_f) al tiempo necesario para alcanzar una determinada conversión del reactivo limitante. A partir de las ecuaciones de velocidad integradas pueden obtenerse las siguientes expresiones para el tiempo de vida fraccional y la conversión correspondiente, en función del orden de reacción.

Para el caso de una reacción de primer orden, se obtiene la siguiente expresión para el tiempo de vida fraccional:

$$t_f = \frac{-\ln(1 - x_A)}{k} \quad [13]$$

En general, para una reacción de orden distinto de uno se obtiene:

$$t_{f1} = \frac{(1 - x_{A1})^{1-n} - 1}{k \cdot C_{A0}^{n-1} (n-1)} \quad [14]$$

Y por tanto, podemos escribir también:

$$t_{f2} = \frac{(1 - x_{A2})^{1-n} - 1}{k \cdot C_{A0}^{n-1} (n-1)} \quad [15]$$

Dividiendo las ecuaciones (14) y (15) obtenemos otra ecuación que permite calcular el orden de la reacción de la siguiente forma:

$$\frac{t_{f1}}{t_{f2}} = \frac{(1 - x_{A1})^{1-n} - 1}{(1 - x_{A2})^{1-n} - 1} \quad [16]$$

En la ecuación (16) pueden sustituirse dos tiempos experimentales y sus correspondientes conversiones. Se van asignando valores al orden de reacción (n) de forma que por tanteo se encuentre el valor de orden de reacción que más aproxime ambos miembros de la ecuación (16).

Una vez determinado el valor de n, y a partir de las ecuaciones (14) o (15), se obtiene la constante cinética (k).