



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

*“Estudio cinético de la reacción de esterificación de ácido propiónico con tripropilenglicol”*

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

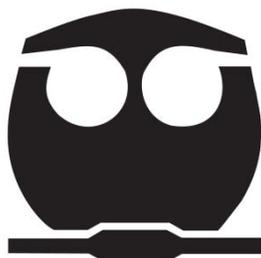
**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

**MIGUEL ERICK MOLINA VELÁZQUEZ**

MÉXICO D.F.

2016





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE	Profesor:	<u>María Rafaela Gutiérrez Lara</u>
VOCAL	Profesor:	<u>Rodolfo Ruiz Trejo</u>
SECRETARIO	Profesor:	<u>Modesto Javier Cruz Gómez</u>
1er. SUPLENTE	Profesor:	<u>Gerardo Omar Hernández Segura</u>
2do. SUPLENTE	Profesor:	<u>Néstor Noé López Castillo</u>

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química, Ciudad Universitaria

Conjunto E, Laboratorio 212

Asesor de Tema: Dr. M. Javier Cruz Gómez

Supervisor Técnico: Dr. Néstor Noé López Castillo

Sustentante: Miguel Erick Molina Velázquez

## **SIMBOLOGÍA**

TPG	Tripropilenglicol
MEHQ	Monometil éter de hidroquinona
UV	Ultra violeta
COV	Compuestos orgánicos volátiles
DATPG	Diacrilato de tripropilenglicol
Ea	Energía de activación
-OH	Grupo hidroxilo
-Cl	Cloruro de acilo
-OOCR	Anhídridos
-NH <sub>2</sub>	Amidas
-OR	Ester
No CAS	Identificación numérica única para compuestos químicos, Chemical Abstracts Service
AMDIS	Automated Mass Spectral Deconvolution & Identification System
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
W(g)	Peso en gramos

## Contenido

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	- 1 -
1.1 RESUMEN .....	- 1 -
1.2 OBJETIVOS .....	- 2 -
1.3 HIPÓTESIS .....	- 2 -
1.4 JUSTIFICACIÓN .....	- 3 -
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	- 5 -
2.1 CINÉTICA QUÍMICA.....	- 5 -
2.2 RAPIDEZ DE REACCION.....	- 5 -
2.3 ORDEN DE REACCIÓN .....	- 7 -
2.4 REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN .....	- 8 -
2.5 DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA.....	- 11 -
2.6 REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN .....	- 13 -
2.7 CURVA DE CALIBRACIÓN .....	- 14 -
2.8 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS REACTIVOS.....	- 15 -
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.....	- 19 -
3.1 METODOLOGÍA .....	- 19 -
3.2 CURVA DE CALIBRACIÓN DE ÁCIDO PROPIÓNICO .....	- 22 -
3.3 PROGRAMA DE REACCIONES.....	- 31 -
3.4 RESULTADOS DE REACCIONES PRIMERA ETAPA .....	- 34 -
3.5 CONSTANTES CINÉTICAS PRIMERA ETAPA.....	- 44 -
3.6 DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA PRIMERA ETAPA.....	- 52 -
3.7 RESULTADOS DE REACCIONES SEGUNDA ETAPA.....	- 55 -
3.8 CONSTANTES CINÉTICAS SEGUNDA ETAPA .....	- 59 -
3.9 DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA SEGUNDA ETAPA.....	- 63 -
3.10 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	- 65 -

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....	- 75 -
ANEXO I. CURVA DE CALIBRACIÓN.....	- 76 -
ANEXO II. REACCIONES PRIMERA ETAPA.....	- 78 -
ANEXO III. REACCIONES SEGUNDA ETAPA .....	- 84 -
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	- 88 -

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1 RESUMEN**

En este proyecto de tesis se realizó un estudio cinético de una reacción de esterificación entre ácido propiónico con tripropilenglicol (TPG) utilizando como catalizador ácido fosfotúngstico hidratado. Para el estudio se llevó a cabo una primera etapa de reacciones donde la variable manipulable fue la temperatura. Realizando 4 reacciones a diferentes temperaturas utilizando proporciones estequiométricas

Luego de realizar las reacciones se obtuvieron cuatro constantes cinéticas de rapidez de reacción, se graficó el logaritmo natural de dichas constantes contra el inverso de la temperatura correspondiente para posteriormente ajustar los datos al modelo de Arrhenius.

Con la gráfica ajustada al modelo de Arrhenius se obtiene la energía de activación de la reacción, llegado a este punto se realizó la segunda etapa de reacciones donde se llevaron a cabo 4 reacciones más a diferentes temperaturas. La diferencia entre las reacciones de la primera etapa con la segunda etapa fue que se utilizó una variable más de reacción, la adición de un inhibidor de polimerización, el inhibidor utilizado fue monometil éter de hidroquinona (MEHQ), al igual que las reacciones de la primera etapa, se obtuvieron otras cuatro constantes cinéticas de rapidez de reacción, así como la energía de activación correspondiente a la segunda etapa.

Finalmente se compararon las dos etapas de reacciones. Los dos conjuntos de constantes cinéticas obtenidas sirvieron para concluir como es que la reacción es afectada por la presencia del inhibidor de polimerización (MEHQ).

## 1.2 OBJETIVOS

- Obtener la constante cinética de la reacción de esterificación de ácido propiónico con tripropilenglicol a diferentes temperaturas, sin la presencia de un inhibidor de polimerización (reacciones primera etapa).
- Obtener la constante cinética de la reacción de esterificación de ácido propiónico con tripropilenglicol a diferentes temperaturas, con la presencia de un inhibidor de polimerización (reacciones segunda etapa).
- Obtener la energía de activación correspondiente al conjunto de reacciones de la primera etapa realizadas sin la presencia del inhibidor de polimerización.
- Obtener la energía de activación correspondiente al conjunto de reacciones de la segunda etapa realizadas con la presencia de un inhibidor de polimerización.
- Analizar y comparar las diferencias obtenidas de ambas etapas de reacciones.

## 1.3 HIPÓTESIS

En el estudio se obtendrán constantes cinéticas de reacción las cuales están en función de la temperatura. A mayor temperatura de reacción se tendrán mayores valores de dichas constantes.

Al obtener las constantes cinéticas de las reacciones donde esté presente el inhibidor polimérico, las cuales corresponden a la segunda etapa de reacciones, se espera obtener constantes cinéticas muy similares a las obtenidas en las reacciones donde no se encuentra presente el inhibidor polimérico, estas reacciones corresponden a la primera etapa de reacciones, puesto que se espera que el inhibidor no afecte la rapidez de reacción.

Se espera observar que la energía de activación calculada correspondiente a la primera etapa de reacciones sea muy similar a la calculada en la segunda etapa de reacciones.

## 1.4 JUSTIFICACIÓN

El diacrilato de tripropilenglicol es un compuesto que se utiliza en la industria de revestimientos de productos UV para papel y cartón (offset UV y tipografía UV), también es utilizado para producir tintas de flexografía UV, serigrafía UV y barnices de sobre impresión. Una de las características de este compuesto en esta industria es que tiene emisiones bajas de compuestos orgánicos volátiles (COV) <sup>(1)</sup>.

En el laboratorio donde se realizó este estudio cinético se pretende obtener diacrilato de tripropilenglicol (DATPG) a partir de tripropilenglicol a través de una reacción de esterificación usando ácido acrílico o de una reacción de transesterificación usando acrilato de metilo. Se han probado diferentes condiciones de reacción así como diferentes catalizadores que conlleven a tener un rendimiento aceptable para la fabricación de este compuesto a nivel industrial.

La reacción para producir el DATPG mostrada en la Figura 1.1 ha generado dificultades. Una de las dificultades es que al elevar la temperatura de reacción los reactivos polimerizan y es por ello que se ocupa la presencia del inhibidor polimérico pero no se ha podido obtener un método que cumpla con los requerimientos de tener una conversión de 90%, así como características de color, olor, viscosidad y curado adecuadas. Para poder entender mejor la reacción de

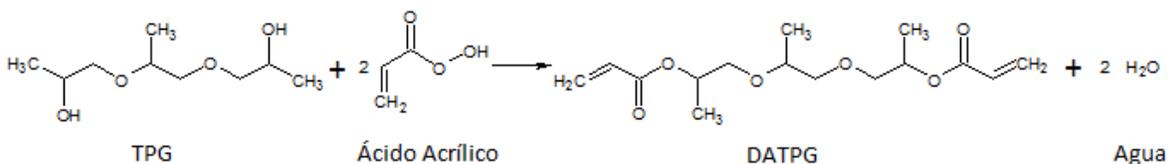


Figura 1.1 Reacción de esterificación de tripropilenglicol y ácido acrílico.

esterificación de TPG y ácido acrílico se pensó en hacer una reacción similar,

hacer reaccionar TPG con ácido propiónico, la diferencia de las reacciones radica en que el ácido acrílico tiene un doble enlace carbono-carbono, mientras el ácido propiónico no lo tiene <sup>(2, 3, 4)</sup>.

Esta diferencia entre los reactivos de ambas reacciones es muy significativa. Cuando se utiliza ácido acrílico el doble enlace carbono-carbono ocasiona que el compuesto pueda polimerizar, el hecho de que la reacción pueda polimerizar trae como consecuencia el tener que utilizar temperaturas de reacción más bajas o tener que añadir un inhibidor de polimerización, lo cual conlleva a tener una variable más en las condiciones de reacción.

Cuando se hace la reacción utilizando ácido propiónico, no importa a que temperatura se lleve a cabo la reacción, ésta no polimerizará, bajo esta premisa y teniendo en cuenta que los compuestos producidos, diacrilato de tripropilenglicol (DATPG) y dipropianato de tripropilenglicol (DPTPG), son muy parecidos, se cree que las reacciones son comparables y similares. Por lo tanto al realizar el estudio cinético de la reacción de esterificación de TPG y ácido propiónico, en el mejor de los casos, se podría inferir el comportamiento de la reacción de producción de DATPG, así como el comportamiento ante el inhibidor polimérico, y entender mejor su comportamiento para poder encontrar las condiciones adecuadas de reacción<sup>(5)</sup>.

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 CINÉTICA QUÍMICA

La cinética química, también denominada cinética de las reacciones, estudia las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas. <sup>(6)</sup>

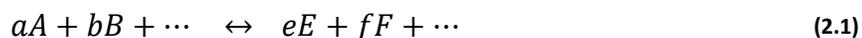
Los objetivos de estudiar la cinética química son la determinación experimental de la rapidez de las reacciones y su dependencia con algunos parámetros tales como concentración, temperatura y catalizadores, así como la comprensión del mecanismo de las reacciones, es decir, el número de etapas involucradas y la naturaleza de los intermediarios que se forman. <sup>(7)</sup>

Las aplicaciones de la cinética de las reacciones son numerosas. En la síntesis de sustancias, las velocidades de reacción son tan importantes como las constantes de equilibrio. El equilibrio termodinámico nos indica la máxima cantidad posible de un producto, que puede obtenerse, a unas  $T$  y  $P$  dadas, a partir de uno o varios reactivos, pero si la velocidad de reacción entre el o los reactivos es baja, la realización de dicha reacción no será económica. <sup>(6)</sup>

Una reacción homogénea es la que se da por completo en una fase, Una reacción heterogénea implica la presencia de especies en dos o más fases. Las reacciones homogéneas pueden dividirse en reacciones en fase gaseosa y reacciones en disolución (fase líquida), durante este estudio solo se realizarán reacciones de tipo homogéneas en disolución.

### 2.2 RAPIDEZ DE REACCIÓN

Consideremos la reacción homogénea que se realiza en un sistema cerrado:



Donde  $a, b, \dots, e, f, \dots$  son los coeficientes estequiométricos y  $A, B, \dots, E, F, \dots$  las especies químicas. La velocidad a la cual cualquier reactivo se consume es proporcional a su coeficiente estequiométrico; por tanto.

$$\frac{dn_A/dt}{dn_B/dt} = \frac{a}{b} \quad \text{y} \quad \frac{1}{a} \frac{dn_a}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} \quad (2.2)$$

Donde  $t$  es el tiempo y  $n_A$  es el número de moles de A. La rapidez de conversión  $J$  para la reacción homogénea (2.2) se define como.

$$J \equiv -\frac{1}{a} \frac{dn_a}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{dn_E}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dn_F}{dt} = \dots \quad (2.3)$$

Dado que A desaparece,  $dn_A/dt$  es negativo y  $J$  es positivo. En el equilibrio  $J = 0$ . En realidad la relación  $-a^{-1}dn_A/dt = -e^{-1}dn_E/dt$  no es válida si la reacción consta de más de una etapa. En una reacción con varias etapas, el reactivo A puede primero convertirse en algún intermedio de reacción en vez de dar directamente el producto. Pero si las concentraciones de los intermedios de reacción son muy pequeñas, su efecto sobre la estequiometría puede despreciarse.

La rapidez de conversión de  $J$  es una magnitud extensiva y depende del tamaño del sistema. La velocidad de conversión por unidad de volumen,  $J/V$ , se denomina velocidad de reacción  $r$ :

$$r \equiv \frac{J}{V} = \frac{1}{V} \left( -\frac{1}{a} \frac{dn_a}{dt} \right) \quad (2.4)$$

$r$  es una magnitud intensiva y depende de  $T$ ,  $P$  y de la concentración en el sistema homogéneo. Cuando  $V$  es constante, tenemos

$$\left( \frac{1}{V} \right) \left( \frac{dn_A}{dt} \right) = \frac{d(n_A/V)}{dt} = \frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_A}{dt} = \frac{d[A]}{dt} \quad (2.5)$$

donde  $c_A \equiv [A]$  es la concentración molar de A. por tanto, para reacción (2.1)

$$r \equiv -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = \frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = \dots \quad (2.6)$$

### 2.3 ORDEN DE REACCIÓN

La relación de rapidez de una reacción química y las concentraciones de los reactivos es tan complicada que debe determinarse de forma experimental. Para muchas reacciones (pero no todas), la forma de  $r$  determinada experimentalmente es

$$r = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots [L]^\lambda \quad (2.7)$$

Donde los exponentes  $\alpha, \beta, \dots, \lambda$  son, en general enteros o semienteros ( $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ ). La constante de proporcionalidad, depende de la temperatura y de la presión. Sin embargo la dependencia de  $k$  con la presión en reacciones de fase condensada es despreciable y generalmente no se tiene en cuenta. Al expresar la rapidez de reacción como se muestra en la ecuación (2.7) es posible definir el orden de reacción. Se dice que la reacción es de orden  $\alpha$  con respecto a  $A$  y de orden  $\beta$  con respecto a  $B$ . Los exponentes  $\alpha, \beta, \dots, \lambda$  se denominan órdenes parciales y la suma de los órdenes parciales es el orden total (o simplemente orden) de la reacción. Es importante entender que, por lo general, no existe ninguna relación entre el orden de un reactivo en la expresión de la rapidez y su coeficiente estequiométrico de la ecuación química balanceada.

El orden de reacción especifica la dependencia empírica de la rapidez con las concentraciones. Se puede usar la ley de rapidez para determinar las concentraciones de los reactivos en cualquier momento durante el transcurso de la reacción. Para hacerlo, es necesario integrar la expresión de la ley de rapidez.

## 2.4 REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN

Las dos formas más comunes de ecuaciones cinéticas de segundo orden son  $r = -k[A]^2$  y  $r = -k[A][B]$ , donde  $A$  y  $B$  son dos reactivos diferentes.

En el caso de una reacción de segundo orden del tipo  $aA \rightarrow \text{productos}$  con una ecuación  $r = -k[A]^2$ , entonces.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (2.8)$$

Integrando la ecuación (2.8).

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt \quad \text{o} \quad \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (2.9)$$

Reordenando la ecuación (2.9).

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0} \quad (2.10)$$

La expresión (2.9) indica que para comprobar si una reacción es de segundo orden hay que representar  $1/[A]_t$  en función de  $t$  y observar si se obtiene una línea recta. Si se corrobora el comportamiento, la reacción es de segundo orden con respecto a  $A$  y la pendiente de la recta es igual a la constante de rapidez.

La expresión (2.10) permite predecir la concentración de  $A$  en cualquier tiempo después del comienzo de la reacción.

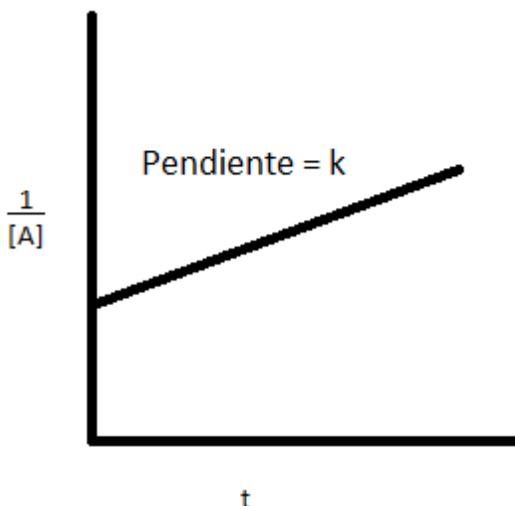


Figura 2.1 Gráfica basada en la ecuación (2.9).

Para el caso de una reacción de tipo  $aA + bB \rightarrow \text{productos}$  donde la reacción es de segundo orden global, pero de primer orden con respecto a cada uno de los dos reactivos  $A$  y  $B$  con una ecuación  $r = -k[A][B]$ , entonces.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (2.11)$$

La ecuación (2.11) no se puede integrar hasta conocer la relación entre las concentraciones de  $B$  y  $A$ . Esto depende de la estequiometría de la reacción y por simplicidad se considera que los coeficientes estequiométricos sean  $a = 1$  y  $b = 1$ . Si las concentraciones iniciales son  $[A]_0$  y  $[B]_0$ , entonces cuando la concentración de  $A$  se ha reducido a  $[A]_0 - x$ , la concentración de  $B$  debió reducirse a  $[B]_0 - x$ , porque para que se consuma una molécula de  $A$  es necesario consumir una molécula de  $B$ . Se deduce que.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k\{[A]_0 - x\}\{[B]_0 - x\} \quad (2.12)$$

Puesto que  $d[A]/dt = d\{[A]_0 - x\}/dt = -dx/dt$ , porque  $[A]_0$  es una constante, se obtiene.

$$\frac{dx}{dt} = k\{[A]_0 - x\}\{[B]_0 - x\} \quad (2.13)$$

Dado que cuando  $t = 0$  entonces  $x = 0$ .

$$kt = \int_0^x \frac{dx}{\{[A]_0 - x\}\{[B]_0 - x\}} \quad (2.14)$$

$$kt = -\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \int_0^x \left\{ \frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right\} dx \quad (2.15)$$

$$kt = -\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \left\{ \ln \left( \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \right) - \ln \left( \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) \right\} \quad (2.16)$$

Para simplificar combinamos los logaritmos y teniendo en cuenta que  $[A]_t = [A]_0 - x_t$  y  $[B]_t = [B]_0 - x_t$ , se llega al siguiente término.

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left\{ \frac{[A]_t [B]_0}{[A]_0 [B]_t} \right\} \quad (2.17)$$

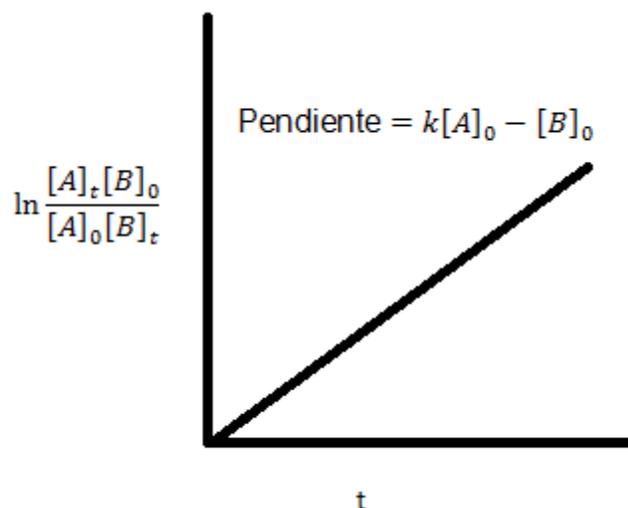


Figura 2.2 Gráfica basada en la ecuación (2.17)

## 2.5 DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA

En la ecuación (2.8) se puede observar claramente la dependencia de la velocidad con respecto a la concentración, pero la constante de rapidez ( $k$ ) incluye los efectos de todas las demás variables. La más importante de ellas es la temperatura, pero existen otras que también pueden ser relevantes. Puede variar  $k$  en una reacción si existen efectos de pared o superficiales apreciables en los que dependerá de la naturaleza y extensión de la superficie. Otro caso es cuando se tiene una reacción homogénea con un catalizador miscible donde la constante  $k$  puede depender de la concentración y la naturaleza de la sustancia catalítica <sup>(10)</sup>.

La relación entre  $k$  y la temperatura para un proceso elemental obedece a la ecuación de Arrhenius

$$k = A_f e^{-E_a/RT} \quad (2.18)$$

Donde  $A_f$  es el factor de frecuencia o preexponencial,  $E_a$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta. Las

unidades del factor preexponencial son idénticas a las de la constante de rapidez y varían dependiendo del orden de reacción. La energía de activación está en unidades de energía mol<sup>-1</sup>. Si combinamos las ecuaciones (2.8) y (2.18) se obtiene.

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = A_f e^{-E_a/RT} [A]^2 \quad (2.19)$$

La ecuación (2.19) proporciona una descripción de la rapidez en términos de variables que se pueden medir (concentración y temperatura). En un sentido estricto la ecuación de Arrhenius está limitada a un proceso elemental. Sin embargo, el efecto exponencial de la temperatura suele representar con bastante precisión los datos de velocidad experimentales para una reacción total, incluso cuando la energía de activación pueda ser una combinación de energías de activación para diversas etapas elementales. El valor de la energía de activación es la barrera de energía que debe superarse para formar el o los productos.

El valor de la ecuación de Arrhenius radica principalmente en la exactitud con la que representa datos experimentales de velocidad y temperatura. Cuando las velocidades experimentales no concuerdan con la teoría, generalmente se encuentra que la reacción no es una etapa elemental y los mecanismos cambian con la temperatura o que existe la presencia de resistencias físicas a las mediaciones.

El logaritmo natural de la ecuación (2.18)

$$\ln k = \ln A_f - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2.20)$$

La ecuación (2.20) predice que una gráfica de  $\ln k$  frente a  $T^{-1}$  dará una recta con pendiente  $-E_a/R$  y ordenada al origen igual a  $\ln A$ .

## 2.6 REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN

Los ésteres son derivados funcionales de los ácidos carboxílicos al igual que los cloruros de acilo, anhídridos y amidas. Estos derivados son compuestos en los que el  $-OH$  de un grupo carbonilo es reemplazado por  $-Cl$ ,  $-OOCR$ ,  $-NH_2$  o para el caso de los ésteres por un  $-OR'$ , donde  $R$  puede ser un grupo alquilo o arilo, como se muestra en la Figura 2.3.

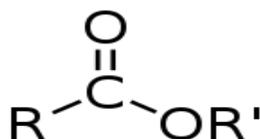


Figura 2.3 Formula general de un éster

Como característica común de los compuestos de acilo (ácidos carboxílicos y sus derivados) sufren reacciones de sustitución nucleofílica. El grupo carbonilo es muy susceptible al ataque nucleofílico en su carbono debido a factores electrónicos y estéricos. La sustitución nucleofílica del acilo procede en dos etapas, con formación intermediaria de un compuesto tetraédrico. Generalmente, la velocidad total de la reacción se ve afectada por los dos pasos, pero el primero es el más importante. La primera etapa, la formación del intermediario tetraédrico es favorecida por la atracción de electrones, lo que estabiliza la carga negativa en desarrollo y es retardada por la presencia de grupos voluminosos que se aglomeran en el estado de transición. La segunda etapa depende de la basicidad del grupo saliente <sup>(11)</sup>.

En la Figura 2.4 se muestra el proceso de sustitución nucleofílica del acilo, en el número 1 se tiene la molécula reaccionante trigonal, en el número 2 se encuentra representado el estado de transición tetraédrico donde el oxígeno posee una carga parcial negativa, en el número 3 se encuentra el intermediario tetraédrico con el oxígeno cargado negativamente, el 4 muestra el producto el cuál al igual que el reactivo cuenta con un arreglo trigonal, por último el número 5 muestra la el grupo saliente.

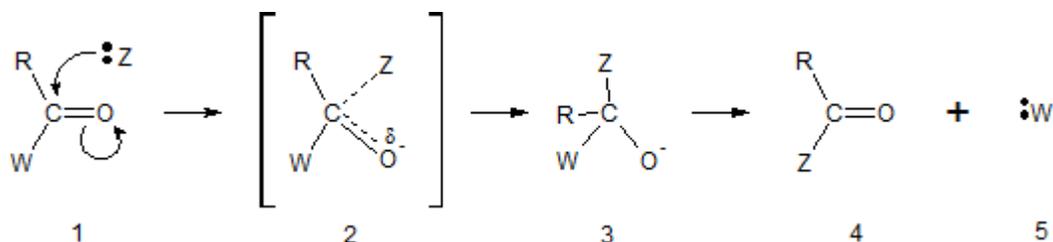


Figura 2.4 Sustitución nucleofílica del acilo.

En 1895 Emil Fischer descubrió que se forman ésteres con sólo calentar un ácido carboxílico en una solución de alcohol que contenga una pequeña cantidad de un ácido fuerte como catalizador. A esta reacción se le conoce como reacción de esterificación de Fischer cuyo mecanismo de reacción se muestra en la Figura 2.5. En medio ácido, se une el  $H^+$  al oxígeno carbonílico, por lo que el grupo carbonílico queda aún más propenso a un ataque nucleofílico, puesto que el oxígeno puede adquirir ahora electrones  $\pi$  sin aceptar una carga negativa. <sup>(12)</sup>

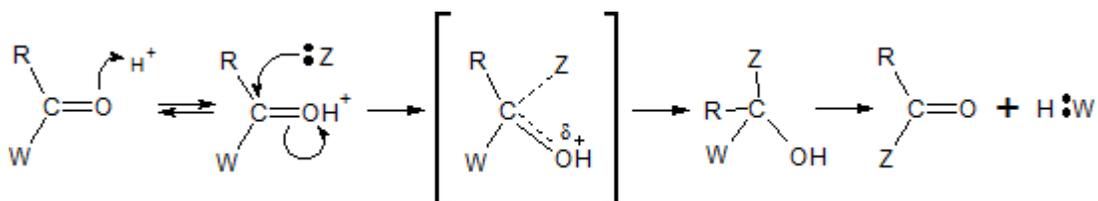


Figura 2.5 Sustitución nucleofílica del acilo catalizada por ácidos.

## 2.7 CURVA DE CALIBRACIÓN

Es un método analítico empleado para medir la concentración de una sustancia en una muestra por comparación con una serie de elementos de concentración conocida. <sup>(13)</sup>

Se basa en la existencia de una relación en principio lineal entre un carácter medible y la variable a determinar (concentración). Para ello, se efectúan diluciones de unas muestras de contenido conocido y se produce su lectura y el consiguiente establecimiento de una función matemática que relacione ambas; después, se lee el mismo carácter en la muestra problema y, mediante la sustitución de la variable independiente de esa función, se obtiene la

concentración de esta. Se dice pues que la respuesta de la muestra puede cuantificarse y, empleando la curva de calibración, se puede interpolar el dato de la muestra problema hasta encontrar la concentración del analito.

Las curvas de calibración suelen poseer al menos una fase de respuesta lineal sobre la que se realiza un test estadístico de regresión para evaluar su fiabilidad <sup>(14)</sup>.

## 2.8 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS REACTIVOS

Los reactivos ocupados en el presente estudio cinético fueron ácido propiónico, tripropilenglicol, ácido fosfotúngstico hidratado y monometil éter de hidroquinona.

### 2.8.1 ÁCIDO PROPIÓNICO

La Tabla 2.1 contiene las propiedades físicas del ácido propiónico. <sup>(15)</sup>

Tabla 2.1 Propiedades físicas del ácido propiónico.

<b>Composición:</b>	
Sinónimos	Ácido propanoico, Ácido etanocarboxílico
Formula	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecular	74.08 g/mol
No. CAS	79-09-4
<b>Aspecto:</b>	
Forma	líquido, claro
Color :	Incoloro
<b>Datos de seguridad:</b>	
pH	2.5 a 100 g/l a 20 °C (68 °F)
Punto de fusión	-24 - -23 °C (-11 - -9 °F)
Punto de ebullición	141 - 142 °C (286 - 288 °F)
Punto de inflamación	54 °C (129 °F) - copa cerrada
Temperatura de ignición	513 °C (955 °F)
Presión de vapor	3.2 hPa (2.4 mmHg) a 20 °C (68 °F)
Densidad	0.992 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidad en agua	soluble

El ácido propiónico utilizado para la reacciones tiene un grado de pureza mayor o igual a 99.5% y fue adquirido mediante la empresa Sigma-Aldrich

## 2.8.2 TRIPROPILENGLICOL

El tripropilenglicol empleado en las reacciones fue proporcionado por la empresa Grupo Sánchez y tiene un grado de pureza nivel industrial. El motivo por el cual se utiliza éste reactivo con grado industrial es para asemejar mejor ésta reacción de producción de dipropianato de tripropilenglicol con la reacción de producción de diacrilato de tripropilenglicol, la cual utiliza el reactivo con este nivel de pureza. La Tabla 2.2 contiene algunas propiedades físicas del tripropilenglicol.

(16)

Tabla 2.2 Propiedades físicas del tripropilenglicol.

<b>Composición:</b>	
Formula	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
Peso molecular	192.25 g/mol
No. CAS	24800-44-0
<b>Aspecto:</b>	
Forma	claro, líquido viscoso
Color :	incoloro
<b>Datos de seguridad:</b>	
pH	sin datos disponibles
Punto de fusión	-30 °C (-22°F)
Punto de ebullición	273 °C (523 °F)
Punto de inflamación	113 °C (235 °F) - copa cerrada
Temperatura de ignición	sin datos disponibles
Presión de vapor	0.0003 kPa (0.002 mm Hg) a 25 °C (77 °F)
Densidad	1.021 g/cm <sup>3</sup> a 25 °C (77 °F)
Solubilidad en agua	Completamente a 20 °C

## 2.8.3 ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO HIDRATADO

El ácido fosfotúngstico hidratado usado como catalizador tiene una pureza de grado reactivo y fue adquirido a la empresa Sigma-Aldrich. La Tabla 2.3 contiene algunas propiedades físicas del ácido fosfotúngstico hidratado. <sup>(17)</sup>

Tabla 2.3 Propiedades físicas del ácido fosfotúngstico hidratado.

<b>Composición:</b>	
Sinónimos	Ácido tungstofosfórico
Formula	$H_3O_{40}PW_{12} \cdot xH_2O$
Peso molecular	2,880.05 g/mol
No. CAS	12501-23-4
<b>Aspecto:</b>	
Forma	crystalino
Color :	blanco
<b>Datos de seguridad:</b>	
pH	sin datos disponibles
Punto de fusión	95 °C (203 °F)
Punto de ebullición	sin datos disponibles
Punto de inflamación	no aplicable
Temperatura de ignición	sin datos disponibles
Presión de vapor	sin datos disponibles
Densidad	sin datos disponibles
Solubilidad en agua	sin datos disponibles

## 2.8.4 MONOMETIL ÉTER DE HIDROQUINONA

El monometil éter de hidroquinona usado como inhibidor polimérico tiene una pureza grado reactivo de 99% y se adquirió a la empresa Sigma-Aldrich. La Tabla 2.4 muestra algunas de las propiedades físicas del monometil éter de hidroquinona. <sup>(18 y 19)</sup>

Tabla 2.4 Propiedades físicas del monometil éter de hidroquinona.

<b>Composición:</b>	
Sinónimos	p-methoxyphenol, MEHQ, Mequinol
Formula	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecular	124.14 g/mol
No. CAS	150-76-5
<b>Aspecto:</b>	
Forma	cristalino
Color :	blanco
<b>Datos de seguridad:</b>	
pH	5.1 a 30 g/l
Punto de fusión	55 - 57 °C (131 - 135 °F)
Punto de ebullición	243 °C (469 °F)
Punto de inflamación	sin datos disponibles
Temperatura de ignición	sin datos disponibles
Presión de vapor	< 0.1 hPa (< 0.1 mmHg) a 20 °C (68 °F)
Densidad	sin datos disponibles
Solubilidad en agua	sin datos disponibles

## CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

La reacción de esterificación de la cual es motivo éste estudio cinético se muestra en la Figura 3.1. Donde se hace reaccionar TPG y ácido propiónico para producir dipropianato de tripropilenglicol (DPTPG) y agua.

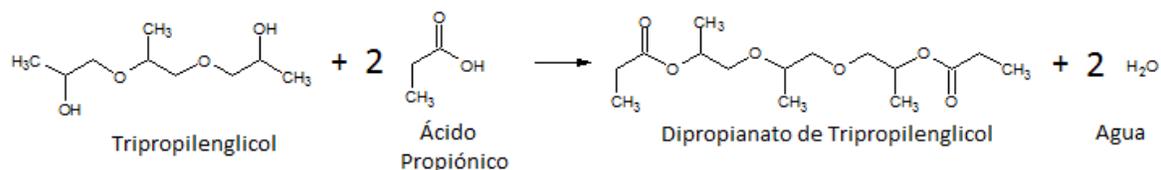


Figura 3.1 Reacción de esterificación entre ácido propiónico con tripropilenglicol.

En este capítulo se expone la forma en que se llevó a cabo la parte experimental y los resultados obtenidos de las dos etapas de reacciones.

### 3.1 METODOLOGÍA

Como se puede observar en la Figura 3.1, la reacción de esterificación de ácido propiónico y tripropilenglicol, la estequiometría de reacción nos dice que para cada mol de TPG se requieren dos mol de ácido propiónico, obteniendo como producto un mol de DPTPG. Siguiendo el comportamiento estequiométrico, todas las reacciones realizadas en este estudio cinético se planearon bajo condiciones estequiométricas.

Al realizar las reacciones se siguió la metodología descrita a continuación:

#### Montaje del equipo de reacción:

La Figura 3.2 muestra el esquema del equipo de reacción. La descripción del montaje del equipo es la siguiente:

- Colocar un matraz de tres bocas de 500 mL en una mantilla, la mantilla se conecta a un reóstato.

- b) En la boquilla central del matraz de tres bocas, se coloca un tubo conector de tres vías, la vía vertical del tubo conector se tapa con un corcho mientras que a la vía perpendicular se le conecta un condensador de forma recta.
- c) Al final del condensador se coloca una cola de destilación, ésta a su vez se conecta a un matraz recolector.
- d) En una boquilla lateral del matraz de tres bocas se coloca un termómetro de 150 °C.

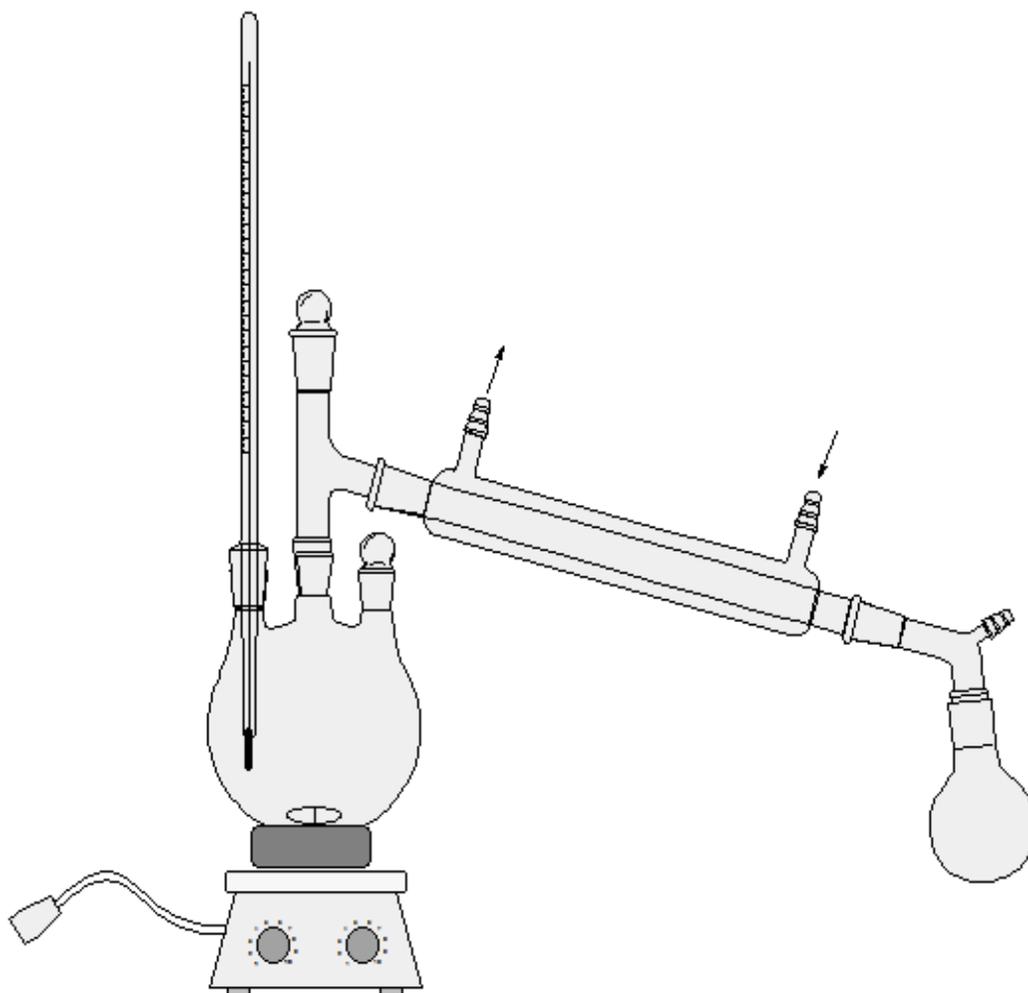


Figura 3.2 Esquema de equipo de reacción.

- e) La boquilla lateral restante del matraz se sella con un corcho. Esta boquilla sirve para agregar los reactantes y para extraer muestras.

- f) Se debe tener en cuenta que todas las uniones de vidrio deben estar lubricadas con vaselina para evitar fugas de destilado y asegurarse que las juntas se encuentren correctamente acopladas.
- g) Mediante una bomba sumergible, se hace circular agua fría a contra flujo en el condensador.

### **Reacción:**

Todas las reacciones se realizaron utilizando como base 100 gramos de TPG, los cuales corresponden a 0.52 mol. La estequiometria de la reacción nos dice que para cada mol de TPG son necesarios dos moles de ácido propiónico. Por lo tanto para 0.52 mol de TPG son necesarios 1.04 mol de ácido propiónico que equivalen a 77.046 gramos.

La cantidad de catalizador utilizado en todas las reacciones fue de 1.25 gramos de ácido fosfotúngstico y de inhibidor 1 gramo de MEHQ. Con las cantidades de los reactivos expuestas se explica a continuación el proceso de reacción.

- a) Pesar y agregar al matraz de tres bocas 100 gramos de TPG y 77.046 gramos de ácido propiónico.
- b) Agregar al matraz de tres bocas un agitador magnético.
- c) Accionar el reóstato del equipo colocando la perilla en una posición estratégica para elevar y mantener la temperatura requerida.
- d) Encender la agitación magnética.
- e) Cuando la temperatura se aproxime a la deseada, pesar 1.25 gramos de ácido fosfotúngstico y si es el caso 1 gramo de MEHQ.
- f) Llegada la temperatura de reacción adicionar el catalizador y si se requiere, también agregar el inhibidor. Este es el punto donde se considera el tiempo 0 de reacción y se extrae la primera muestra.
- g) La reacción continuará por 90 minutos y se extraerán las muestras que se consideren pertinentes durante ese lapso de tiempo.

- h) Al terminar la reacción se debe desconectar el equipo de calentamiento y esperar a que el sistema se enfríe.
- i) Cuando el sistema se encuentre a una temperatura manejable se procede a desmontar el equipo.

Para que las muestras extraídas puedan ser características del tiempo de reacción en el que fueron tomadas se deben colocar en hielo justo después de ser extraídas, para detener la reacción, de lo contrario la reacción seguiría y se obtendrían resultados erróneos.

### **3.2 CURVA DE CALIBRACIÓN DE ÁCIDO PROPIÓNICO**

Anteriormente se ha descrito lo que es una curva de calibración, para poder cuantificar las reacciones de este estudio cinético se analizaron los cambios en las concentraciones del ácido propiónico durante el tiempo de reacción. Para poder determinar estas concentraciones es necesario realizar una curva de calibración de ácido propiónico a partir de la preparación de muestras con concentraciones conocidas utilizando un cromatógrafo de gases conectado a un detector de masas.

El equipo utilizado para hacer el análisis cuantitativo y cualitativo de las reacciones fue un cromatógrafo de gases Agilent modelo G6890N que está conectado a un detector de masas Agilent modelo 5975C. El cromatógrafo de gases tiene integrada una columna Agilent 190911S-433 HP-5MS 5% Metil fenil siloxano, cuya capilaridad es 30.0 m x 250  $\mu\text{m}$  x 0.25  $\mu\text{m}$  nominal a temperatura ambiente. Este equipo utiliza helio como gas de arrastre y cuenta con un robot programable de inyección automática. Este robot de inyección automática implica tener un menor error en la etapa de inyección y que los resultados obtenidos tengan mayor fiabilidad.

Para poder realizar un adecuado análisis tanto cuantitativo como cualitativo es necesario proveer al cromatógrafo un conjunto de condiciones de operación, al conjunto de estas condiciones se le denomina método de análisis. El método de

análisis empleado para realizar la curva de calibración así como para analizar todas las muestras provenientes de las reacciones fue el mismo. Las condiciones que se consideran más importantes del método de análisis se muestran a continuación.

Horno:

Tiempo de equilibrio: 2.00 min

Temperatura máxima: 320 °C

Temperatura inicial: 100 °C

Tiempo inicial: 3.00 min

Rampas:

#	Razón	Temperatura Final	Tiempo Final
1	50.00 °C	310 °C	0.00

Temperatura posterior: 320 °C

Tiempo posterior: 1 min

Tiempo de corrida: 7.20 min

Entrada frontal:

Modo: Split

Temperatura inicial: 300 °C

Presión: 10.5 psi

Flujo inicial: 1.0 mL/ min

Flujo posterior: 1.0 mL/ min

Tipo de Gas: Helio

Por cada muestra analizada se obtiene un cromatograma, el cual estará en función del tiempo de retención de la muestra en la columna del cromatógrafo y de la respuesta eléctrica del detector de masas.

Para obtener la curva de calibración se prepararon seis muestras, éstas constaban de una mezcla de ácido propiónico y TPG a diferentes proporciones. Las muestras preparadas para obtener la curva de calibración se muestran en la Tabla 3.1. Como cada muestra se analizó por duplicado, para poder distinguir entre el primer análisis del segundo se le asignó una letra al nombre de la muestra, por ejemplo la muestra 1A corresponde al primer análisis de la muestra 1 y la muestra 1B corresponde al segundo análisis de la misma muestra.

**Tabla 3.1 Muestras de curva de calibración.**

Muestra	Ácido Propiónico (g)	Tripropilenglicol (g)	Ácido Propiónico %peso
1A	0.0	5.0	0.0
1B	0.0	5.0	0.0
2A	0.5066	4.5224	10.07
2B	0.5066	4.5224	10.07
3A	1.0031	4.0065	20.02
3B	1.0031	4.0065	20.02
4A	1.5031	3.5148	29.95
4B	1.5031	3.5148	29.95
5A	2.0081	3.0085	40.03
5B	2.0081	3.0085	40.03
6A	2.5019	2.526	49.76
6B	2.5019	2.526	49.76

En el Anexo I se encuentran los cromatogramas característicos correspondientes a la Tabla 3.1.

Después de haber analizado las muestras y con el conjunto de cromatogramas obtenido, se procedió a hacer el análisis de estos resultados para elaborar la curva de calibración.

Cada cromatograma muestra un conjunto de picos, cada pico representa un compuesto presente, estos picos tienen asociado un tiempo de retención y un área bajo la curva. El tiempo de retención del compuesto está en función de su peso molecular, esto significa que mientras mayor sea su peso molecular el pico representativo tendrá mayor tiempo de retención. El área bajo la curva está en función de la cantidad de masa, esto nos dice que cuanto mayor sea el área bajo la curva mayor cantidad de masa del compuesto estará presente en la muestra. En la Figura 3.3 se encuentra el cromatograma de la muestra 2A la cual tiene 10.07 % peso de ácido propiónico.

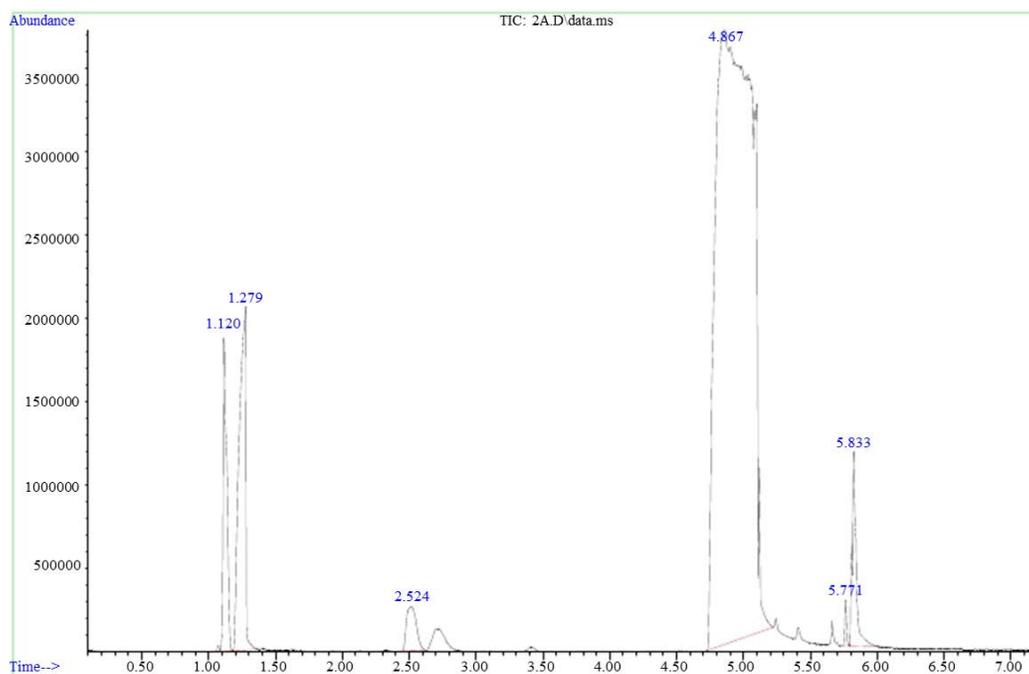


Figura 3.3 Cromatograma muestra 2A

Para poder saber o tener una idea de qué compuesto está representado por cada pico dibujado en el cromatograma se utiliza el software “AMDIS”, por sus siglas en inglés Automated Mass Spectral Deconvolution & Identification System. Dicho software analiza los picos presentes en el cromatograma y para cada pico arroja un espectro de masas. Cada compuesto existente en la naturaleza tiene un espectro de masas característico, es como una huella digital, por lo tanto para saber cuál es el compuesto presente en la muestra es necesario tener una base de datos con la cual comparar el espectro de masas obtenido. El software del detector de masas muestra el espectro del pico y busca en una base de datos, la cual es proporcionada por la empresa fabricante del cromatógrafo, el espectro más similar y expone la probabilidad de que nuestro compuesto sea el mismo que el compuesto encontrado en la base de datos.

En el cromatograma de la muestra 2A (Figura 3.3) se pueden observar los picos característicos y sobre ellos se encuentra un número el cual corresponde al tiempo de retención asociado. A continuación se expone a que compuesto representa cada uno de los picos.

El pico que tiene un tiempo de retención igual a 1.120 minutos corresponde a acetona, este compuesto no se encuentra presente en la reacción, la acetona se le suministra al robot de inyección automática para limpiar la jeringa antes y después de realizar cada inyección, este pico representa la acetona remanente de la jeringa. El espectro arrojado por este pico se representa en la Figura 3.4 donde

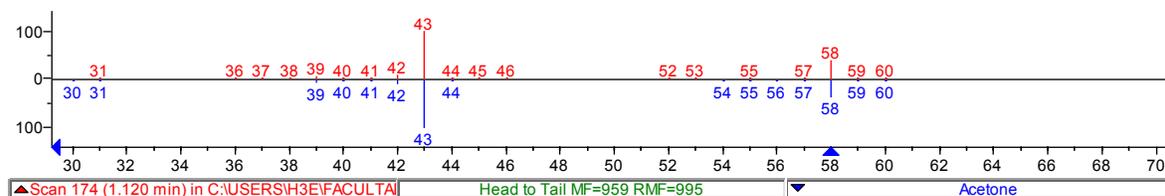


Figura 3.4 Espectro de masas de acetona muestra 2A.

se compara el espectro de masas obtenido experimentalmente (color rojo) y el espectro de masas presente en la base de datos (color azul), la probabilidad de que el compuesto presente sea acetona es de 88%.

El pico con 1.279 minutos de tiempo de retención corresponde al ácido propiónico, nuestro primer reactivo, el área bajo esta curva es la que se utilizará para hacer la curva de calibración. La Figura 3.5 muestra la comparación de los espectros de masas para este tiempo de retención donde la probabilidad de que este pico represente al ácido propiónico es de 93.6%.

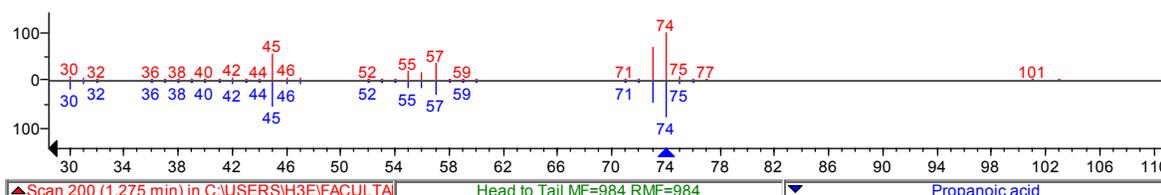


Figura 3.5 Espectro de masas de ácido propiónico muestra 2A.

En el tiempo de retención igual a 2.524 minutos se encuentra un pequeño pico el cual corresponde a dipropilenglicol, éste compuesto no forma parte de la reacción de estudio, está presente en la muestra porque la pureza del tripropilenglicol utilizado es de grado industrial y eso explica la presencia de este tipo de impurezas. En la Figura 3.6 se puede observar que tan similar es el espectro obtenido con el correspondiente al espectro del “2-Propanol, 1,1'-oxybis-“, cuyo nombre es sinónimo del dipropilenglicol, de acuerdo a los datos proporcionados por el software la probabilidad de que este compuesto sea dipropilenglicol es 96.5%.<sup>(20)</sup>

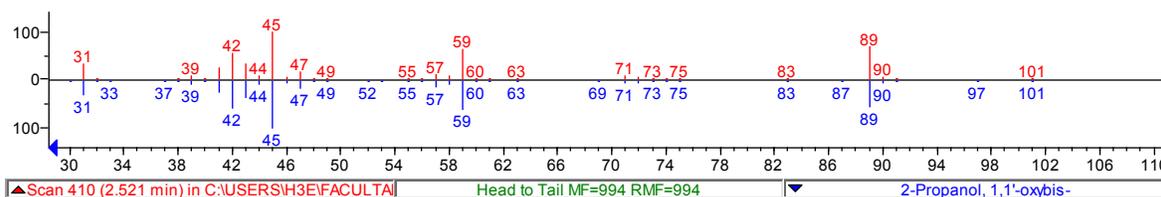


Figura 3.6 Espectro de masas dipropilenglicol muestra 2A.

El siguiente compuesto en aparecer en el cromatograma es el tripropilenglicol, nuestro segundo reactivo, al minuto 4.867. Este es el pico con mayor área puesto que se encuentra en mayor proporción en la muestra. La Figura 3.7 compara el espectro de masas obtenido con el espectro de masas del “2-Propanol, 1,1'-[(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis(oxy)]bis-“, este nombre es un

sinónimo de tripropilenglicol, la probabilidad de que el espectro obtenido corresponda con el de la base de datos es de 71.9%.<sup>(21, 22)</sup>

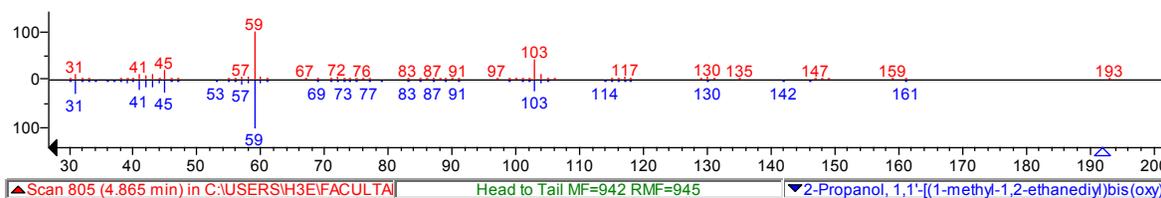


Figura 3.7 Espectro de masas tripropilenglicol muestra 2A.

Por último tenemos dos picos en los minutos 5.771 y 5.833, el software arroja que el pico de 5.771 minutos corresponde a 2-Propanol, 1-[2-(2-methoxy-1-methylethoxy)-1-methylethoxy]-, también conocido como Tripropilenglicol metil éter con una probabilidad de 48.6%. En la Figura 3.8 se muestra el espectro de masas obtenido comparado con el de la base de datos para este tiempo de retención. Para el tiempo de retención de 5.833 minutos el software nos dice que se trata de 2-Propanol, 1-(2-methoxypropoxy)- con una probabilidad del 47.6%, la Figura 3.9 muestra la respectiva comparación de espectros. Para ambos picos, el software arroja bajas probabilidades de concordancia pero este pico se atribuye al producto intermedio de la reacción (monopropianato de tripropilenglicol), el software no cuenta con el espectro de dicho compuesto ni fue posible encontrarlo en bases de datos públicas.

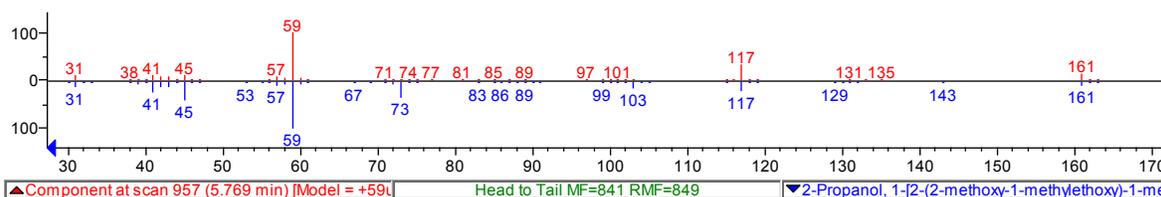


Figura 3.8 Espectro de masas tripropilenglicol metil éter muestra 2A.

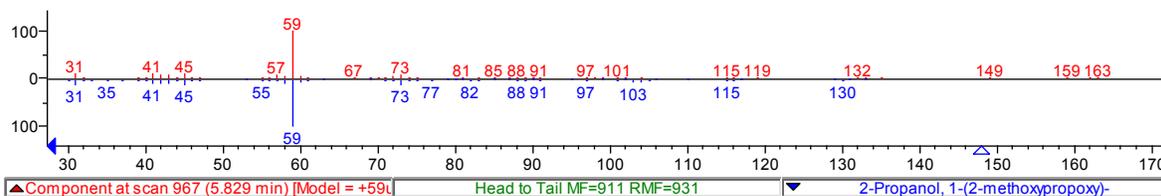


Figura 3.9 Espectro de masas 2-Propanol, 1-(2-methoxypropoxy)- muestra 2A.

En la Tabla 3.2 se muestra: el % en peso del ácido propiónico; el área bajo la curva correspondiente al ácido propiónico; la suma de las áreas de todos los picos característicos (área total) y los porcentajes de área correspondientes al ácido propiónico en relación al área total. Estos datos provienen de los cromatogramas obtenidos de las muestras citadas en la Tabla 3.1.

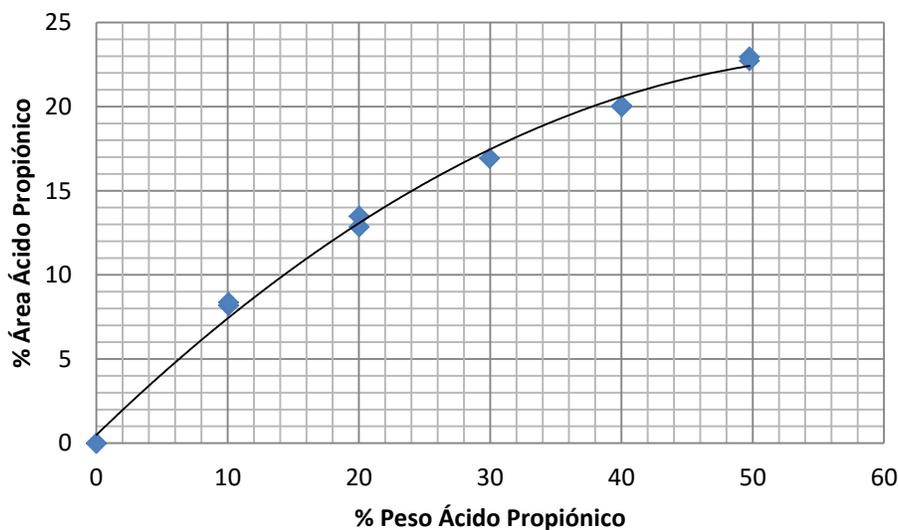
**Tabla 3.2 Área y % de área de ácido propiónico en las muestras de la curva de calibración.**

Muestra	% Peso del Ácido Propiónico	Área del Ácido Propiónico	Área Total	% Área del Ácido Propiónico
1A	0.0	0.0	851,545,997	0.0
1B	0.0	0.0	855,157,186	0.0
2A	10.07	71,485,455	873,970,300	8.18
2B	10.07	66,964,563	800,289,815	8.37
3A	20.02	110,979,589	822,573,140	13.49
3B	20.02	100,661,567	783,164,437	12.85
4A	29.95	99,784,155	693,909,635	14.38
4B	29.95	138,472,074	818,086,587	16.93
5A	40.03	155,865,841	779,670,929	19.99
5B	40.03	155,175,365	773,918,518	20.05
6A	49.76	168,133,131	732,579,471	22.95
6B	49.76	165,400,518	727,869,207	22.72

Como se puede observar el área del ácido propiónico es directamente proporcional al % en peso del mismo. Los resultados por duplicado se asemejan mucho con excepción de los valores de la muestra 4 en la corrida A, se salen por mucho de la tendencia, por lo que se decidió prescindir de los datos arrojados por esa corrida.

Con los datos de la Tabla 3.2 se realizó la Gráfica 3.1 en la que se encuentra representado en el eje de las abscisas el % en peso del ácido

propiónico y en el eje de las ordenadas el % de área correspondiente al ácido propiónico de la muestra.



Gráfica 3.1 Curva de calibración del ácido propiónico.

Cuando se analizan las muestras de las reacciones estas arrojarán el % de área correspondiente al ácido propiónico y para poder determinar el % en peso de ácido propiónico de estas muestras se requiere de una ecuación que describa el comportamiento de la Gráfica 3.1, la ecuación 3.1 describe este comportamiento.

$$Y = -0.00633399x^2 + 0.75592x + 0.4867 \quad (3.1)$$

La ecuación 3.1 es una función polinómica de segundo orden y se encuentra a partir del uso del método de los mínimos cuadrados. Tiene una correlación con los datos proporcionados de  $R^2 = 0.995143$  lo cual nos indica que la ecuación describe de buena manera la tendencia de los datos. Con esta ecuación encontraremos los % en peso de ácido propiónico y con ello podremos calcular la concentración molar de la reacción a diferentes tiempos.

Al ver la Gráfica 3.1 sabemos que estamos en presencia de una ecuación que describe un máximo y para obtener los valores máximos de la ecuación 3.1 se realiza el siguiente procedimiento.

Se deriva la ecuación

$$Y = -0.012667x + 0.75592 \quad (3.2)$$

Se iguala a 0 la ecuación 3.2 y se despeja la variable  $x$

$$x_{M\acute{A}X} = \frac{-0.75592}{-0.012667} = 59.672 \quad (3.3)$$

El valor de la ecuación 3.3 es el valor máximo de  $x$ , sustituyendo este valor obtenido de  $x$  en la ecuación 3.1 encontramos

$$Y_{M\acute{A}X} = -0.00633399(59.672)^2 + 0.75592(59.672) + 0.4867 = 23.04 \quad (3.4)$$

Esta curva de calibración solo puede ser útil para interpolaciones en los intervalos  $x = (0, 49.76)$  y  $Y = (0, 22.72)$ .

### 3.3 PROGRAMA DE REACCIONES

La reacción descrita en la Figura 3.1 es una reacción que puede expresarse como el resultado de dos reacciones, las cuales son mostradas en la Figura 3.10 y 3.11.



Figura 3.10 Reacción de producción de monopropianato de tripropilenglicol.

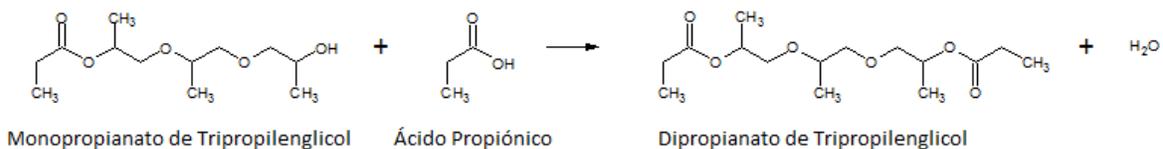


Figura 3.11 Reacción de producción de dipropianato de tripropilenglicol a partir del monopropianato de tripropilenglicol

Para poder llegar a un plan estructurado de reacciones se realizaron reacciones previas en las cuales se observaron errores experimentales y también se delimitaron condiciones para poder realizar el estudio cinético.

Uno de los errores experimentales fue agregar el catalizador durante la etapa de calentamiento. Al realizar estas reacciones se colocaba en el reactor (matraz de tres bocas) el ácido propiónico, el TPG y se añadía también el catalizador, posteriormente se calentaba el matraz para llevarlo a la temperatura de reacción. El problema con este método fue que en el calentamiento de la mezcla reaccionante, que era de alrededor de 50 minutos, ocurría un considerable avance de reacción lo que ocasionaba que al analizar las muestras no se pudiera observar un cambio significativo de concentraciones. Esto se solucionó de una manera muy simple, primero colocando solamente los reactivos y calentándolos hasta llegar a la temperatura de reacción requerida, ya con la temperatura de reacción constante se procede a agregar el catalizador, con esto se garantizaba poder observar un avance significativo y medible de reacción al analizar las muestras.

Para poder delimitar el rango de temperaturas a las que se llevaría a cabo la serie de experimentos se tomaron en cuenta los puntos de ebullición de los reactivos, el ácido propiónico tiene el punto de ebullición menor (141-142°C), por lo que la temperatura más alta a la que se trabajó fue a 120°C para evitar pérdida de materia por evaporación. A partir de éste punto de temperatura máxima de reacción se decidió trabajar con intervalos de 10°C entre las diferentes reacciones y se pensó que sólo eran necesarios 4 puntos para poder observar la tendencia de la rapidez de reacción. Dando como resultado las temperaturas de trabajo que son 90°C, 100°C, 110°C y 120°C.

En la justificación del trabajo se señala que este estudio se realiza para poder comparar los resultados con una reacción similar, entre ácido acrílico y TPG para obtener DATPG, pues al tratarse de compuestos muy similares (ácido acrílico y ácido propiónico) se cree que el comportamiento del inhibidor sería muy similar en ambas reacciones, con los resultados de este estudio se tendrá mayor

conocimiento de la reacción de producción de DATPG. En la reacción de producción de DATPG se utilizan 1.25 gramos de Ácido fosfotúngstico hidratado y 1 gramo de MEHQ por cada 100 gr de TPG, esta proporción es la que mejor resultados ha arrojado por lo que en este estudio se utilizará la misma proporción.

El estudio se divide en dos etapas, la primera etapa consta de reacciones sin la presencia del inhibidor polimérico y la segunda etapa consta de reacciones utilizando el inhibidor polimérico (MEHQ). En la Tabla 3.3 y 3.4 se muestran las condiciones de reacción de los experimentos planteados.

**Tabla 3.3 Condiciones de reacción de experimentos Primera Etapa (sin inhibidor polimérico).**

Temperatura de Reacción (°C)	TPG (g)	TPG (Mol)	Ácido Propiónico (g)	Ácido Propiónico (Mol)	Ácido Fosfotúngstico (g)	MEHQ (g)
90	100	0.052	77.046	1.04	1.25	0
100	100	0.052	77.046	1.04	1.25	0
110	100	0.052	77.046	1.04	1.25	0
120	100	0.052	77.046	1.04	1.25	0

**Tabla 3.4 Condiciones de reacción de experimentos Segunda Etapa (con inhibidor polimérico).**

Temperatura de Reacción (°C)	TPG (g)	TPG (Mol)	Ácido Propiónico (g)	Ácido Propiónico (Mol)	Ácido Fosfotúngstico (g)	MEHQ (g)
90	100	0.052	77.046	1.04	1.25	1
100	100	0.052	77.046	1.04	1.25	1
110	100	0.052	77.046	1.04	1.25	1
120	100	0.052	77.046	1.04	1.25	1

Después de plantear las reacciones se procedió a realizar ambos bloques de reacciones.

### 3.4 RESULTADOS DE REACCIONES PRIMERA ETAPA

Para la primera etapa se necesitan reacciones que representen la rapidez de reacción a 90 °C, 100 °C, 110 °C y 120 °C. En la Tabla 3.5 se muestran las condiciones iniciales a las que se realizaron estas reacciones.

Tabla 3.5 Condiciones iniciales de reacciones primera etapa.

Código de Reacción	Ac. Propiónico (g)	TPG (g)	Catalizador (g)	MEHQ (g)	Temperatura (°C)	Masa Total (g)	Vol. Total (L)
A1	77.1	100	1.2542	0	90	178.3542	0.1786
B1	77.1	100	1.2513	0	100	178.3513	0.1786
B2	77.1	100	1.2573	0	100	178.3573	0.1786
C1	77.1	100	1.258	0	110	178.358	0.1786
C2	77.1	100	1.2568	0	110	178.3568	0.1786
D1	77.3	100	1.255	0	120	178.5550	0.1788

En la Tabla 3.5 el código usado representa con la letra “A” las reacciones a 90 °C, con la letra “B” las realizadas a 100 °C, la letra “C” indica una temperatura de 110 °C y la letra “D” que fueron realizadas a 120 °C. Se puede observar que las reacciones a 100°C y 110°C están por duplicado, esto es solo para corroborar los resultados. A continuación se presentan los resultados de estas 6 reacciones.

#### Reacción A1

Esta reacción se llevó a cabo a una temperatura de 90 °C, en la Tabla 3.5 se puede observar la cantidad de masa agregada de cada uno de los reactivos, se extrajeron 7 muestras, las cuales al igual que para realizar la curva de calibración, fueron sometidas al proceso de análisis en el cromatógrafo antes mencionado.

A continuación se muestran los cromatogramas de la primera y de la última muestra de esta reacción.

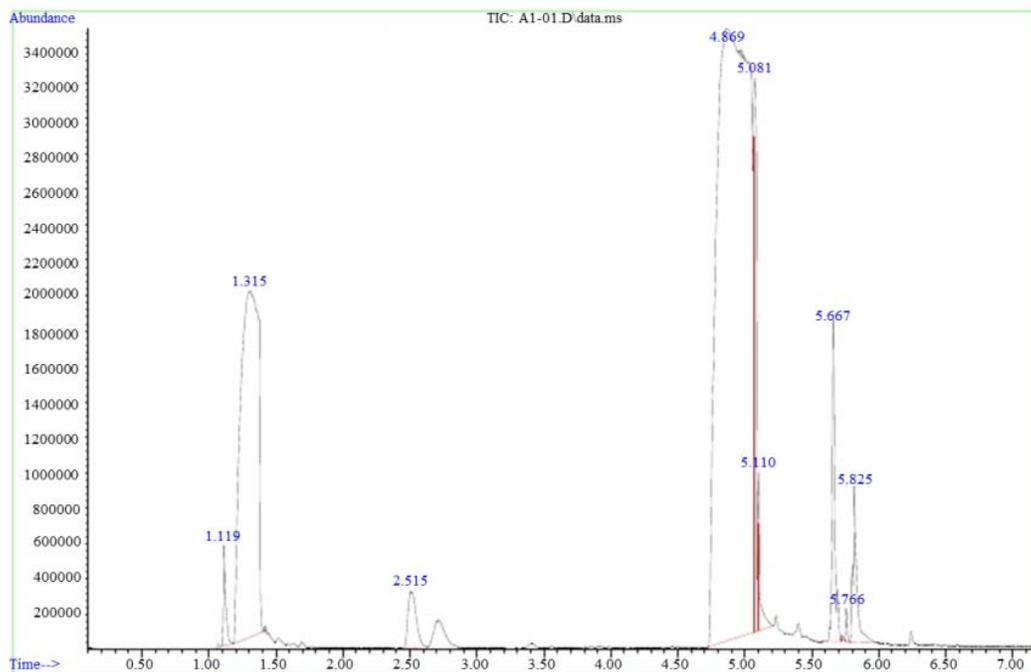


Figura 3.12 Reacción A1 muestra 01 (tiempo 0 de reacción).

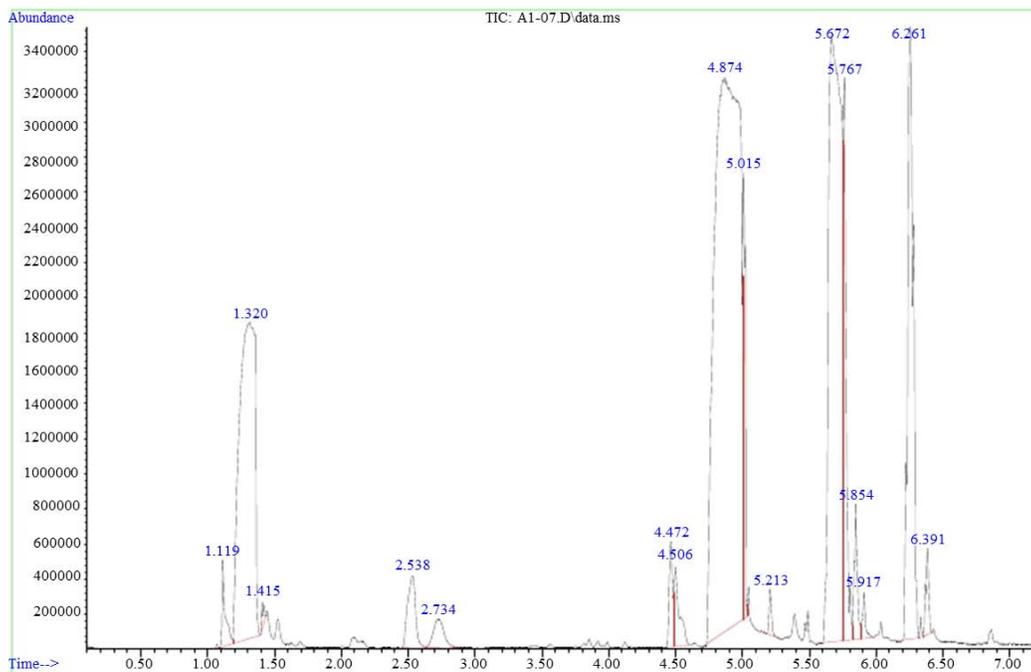


Figura 3.13 Reacción A1 muestra 07 (90 minutos de reacción).

Al existir diferencias entre los picos de las Figuras 3.12 y 3.13 se da por entendido que en el experimento hubo al menos una reacción, a primera vista se nota la presencia de un pico extra a los 6.26 minutos y un incremento en el pico cercano a los 5.6 minutos. Si observamos con más detalle podemos ver que el pico de 1.32 minutos se ve disminuido al igual que el 4.87. Estos 4 picos corresponden a nuestros compuestos de reacción.

Utilizando el software AMDIS obtenemos los espectros de cada uno de los picos, en la Figura 3.14 se muestra la comparación del espectro correspondiente al minuto 6.26 de la muestra 07 con la base de datos.

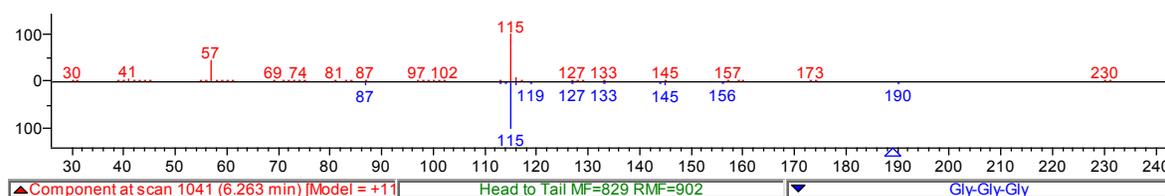


Figura 3.14 Espectro minuto 6.26 muestra A1-07.

En la base de datos el espectro del Gly-Gly-Gly es el más parecido al espectro obtenido experimentalmente con una probabilidad de 78.3, este pico debería ser dipropionato de tripropilenglicol (DPTPG), el compuesto producto, mostrado en la Figura 3.1 pero la base de datos no posee el espectro del DPTPG. Se utilizó el software ACD/ChemSketch para obtener el nombre IUPAC del DPTPG que es propane-1,2-diylbis(oxypropane-1,2-diyl) dipropanoate. Se buscó el compuesto por su nombre IUPAC, nombre común, peso molecular y dibujando la molécula pero no se logró obtener dato alguno del compuesto.<sup>(23)</sup>

Para el compuesto cuyo pico corresponde a los tiempos 5.6 en la base de datos el Methane, diethoxy-, también conocido como Diethoxymethane, tiene el espectro más similar con una probabilidad de 33.8, este pico debería pertenecer al monopropionato de tripropilenglicol, que es el producto intermedio de reacción, mostrado en la figura 3.10 cuyo nombre IUPAC es 1-[[1-(2-hydroxypropoxy)propan-2-yl]oxy]propan-2-yl propanoate pero al igual que con el

DPTPG no se logró obtener ningún dato sobre el compuesto. En la Figura 3.15 se muestra la comparación de los espectros.

Como se mostró en la sección de la curva de calibración del ácido

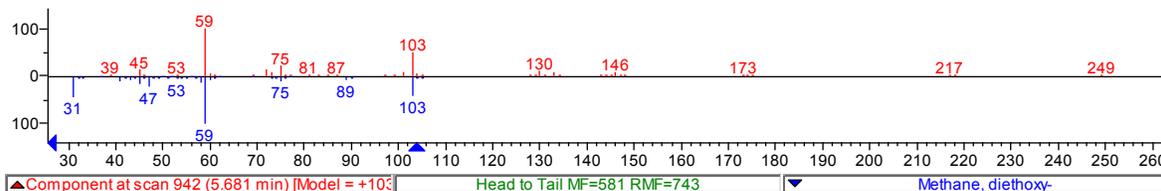


Figura 3.15 Espectro minuto 5.6 muestra A1-07.

propiónico el pico del minuto 1.119 corresponde a la acetona remanente en la jeringa, el del minuto 1.32 al ácido propiónico y el TPG corresponde al pico del minuto 4.87.

Al basar la cinética de la reacción en la concentración del ácido propiónico, es necesario conocer su cambio en la reacción a través del tiempo, la Tabla 3.6 muestra los datos recopilados de las muestras de la reacción A1.

Tabla 3.6 Reacción A1.

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Tiempo (min)	0	15	30	45	60	75	90
Temperatura (°C)	90	94	91	92	86	91	90
% Área Ac. Propiónico	20.22	16.74	15.53	14.99	14.59	14.31	14.07
%Peso Ac. Propiónico	38.56	28.13	25.24	24.02	23.15	22.54	22.04
W(g) Ac. Propiónico	68.7753	50.1624	45.0150	42.8420	41.2918	40.1985	39.3113
Mol Ac Propiónico	0.9284	0.6771	0.6077	0.5783	0.5574	0.5426	0.5307
[Ac. Propiónico]	5.1987	3.7917	3.4026	3.2384	3.1212	3.0386	2.9715

El análisis de la muestra no arroja la concentración de ácido propiónico directamente, es necesario calcularla a partir de las áreas que poseen los picos del cromatograma resultante y de una curva de calibración adecuada, está en función del % de área de ácido propiónico.

Primero es necesario calcular el % en peso del ácido propiónico, para eso se utiliza la ecuación 3.1 donde la variable  $Y$  representa el % de área de ácido propiónico y la variable  $x$  es el % en peso del ácido propiónico. Al tratarse de una ecuación de segundo grado utilizamos la ecuación 3.5. <sup>(24, 25)</sup>

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (3.5)$$

Sabemos que para una ecuación cuadrática existen dos soluciones, la ecuación 3.1 describe un parábola con un máximo en  $x = 0.59672$  y se sabe que si en la ecuación 3.5 se suma el elemento de raíz cuadrada se obtendrán los valores de  $x$  menores al máximo en el intervalo  $(-\infty, x_{M\acute{A}X})$  y si se resta el elemento de la raíz cuadrada se obtendrán los valores de  $x$  mayores al máximo en el intervalo  $(x_{M\acute{A}X}, +\infty)$ . Se utilizó la ecuación 3.5 sumando el elemento de la raíz cuadrada porque los valores de interés son menores a  $x_{M\acute{A}X}$ . Por lo que nuestra ecuación a utilizar para obtener el % en peso del ácido propiónico se muestra en la ecuación 3.6

$$x = \frac{-0.75592 + \sqrt{0.75592^2 - 4 * (-0.00633399) * (0.4867 - Y)}}{2 * (-0.00633399)} \quad (3.6)$$

El valor de  $c$  en la ecuación 3.6 es la resta de  $0.4867 - Y$  porque la ecuación 3.1 debe ser igual a 0 para que la ecuación 3.5 pueda ser su solución.

Ejemplo.

Para encontrar el % en peso de la muestra M1 se utiliza la ecuación 3.6 y se sustituye la variable  $Y$  por el % de área de ácido propiónico.

$$x = \frac{-0.75592 + \sqrt{0.75592^2 - 4 * (-0.00633399) * (0.4867 - \mathbf{0.2022})}}{2 * (-0.00633399)} \quad (3.7)$$

$$x = 38.56 \quad (3.7)$$

Para calcular el W(g) de ácido propiónico que es la cantidad de ácido propiónico en el reactor medido en gramos se calcula multiplicando el valor de % peso de ácido propiónico por la cantidad de materia total presente en el reactor. El valor de la cantidad de materia total presente en el reactor se muestra en la Tabla 3.5.

Ejemplo

Para calcular el W(g) de ácido propiónico de la muestra M2 se tiene que él % en peso de la muestra es 28.13. y la masa total en el reactor es 178.3542 gramos por lo tanto.

$$W(g)Ac. Propiónico = 0.2813 * 178.3542 \text{ g} = 50.1624 \text{ g} \quad (3.8)$$

Para obtener la masa en mol solo se divide el W(g) del ácido propiónico entre el peso molar de ácido propiónico que es 74.08 g/mol.

Ejemplo.

Los mol de ácido propiónico presentes en el reactor a los 30 minutos se calculan a partir de la muestra M3. Se sabe que W(g) de ácido propiónico en la muestra M3 es 45.0150 por lo tanto.

$$Mol \text{ Ac. Propiónico} = \frac{45.0150 \text{ g}}{74.08 \text{ g/mol}} = 0.6077 \text{ mol} \quad (3.9)$$

En la Tabla 3.6 se muestra la concentración molar de ácido propiónico en el reactor representada como [Ac. Ácido Propiónico] el cual se calcula dividiendo el número de moles de ácido propiónico presentes en el reactor entre el volumen total de la mezcla de reacción la cual se reporta en la Tabla 3.5.

Ejemplo.

La concentración de ácido propiónico en el reactor a los 45 minutos está dada por la muestra M4. Para este tiempo se sabe que en el reactor hay 0.5783

mol de ácido propiónico y que el volumen de la mezcla de reacción es 0.1786 litros. Por lo tanto.

$$[\text{Ácido Propiónico}] = \frac{0.5783 \text{ mol}}{0.1786 \text{ L}} = 3.2384 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (3.10)$$

Para todos los cálculos se consideró que el volumen de la mezcla de reacción es constante y no se consideraron los volúmenes ni del catalizador ni del inhibidor.

Se han mostrado los cálculos necesarios para obtener los datos reportados en la Tabla 3.6, se considera innecesario repetir el procedimiento para los reportes de las siguientes reacciones por lo tanto los cálculos se obviarán.

### Reacción B1

La reacción B1 fue planeada para realizarse a 100 °C, en la Tabla 3.7 se puede observar que la temperatura de reacción osciló entre 99 y 102 °C, también puede observarse que la muestra M2 presenta una variación y un posible error porque la concentración de ácido propiónico debe tender a disminuir en todo el transcurso de la reacción y la concentración reportada en M2 es menor que la reportada en las muestras M3 y M4

Tabla 3.7 Reacción B1.

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Tiempo (min)	0	15	30	45	60	75	90
Temperatura (°C)	101	102	101	99	101	99	100
% Área Ac. Propiónico	18.20	12.70	13.34	12.72	12.49	12.10	11.67
%Peso Ac. Propiónico	32.03	19.27	20.53	19.30	18.86	18.10	17.31
W(g) Ac. Propiónico	57.1565	34.3809	36.6362	34.4458	33.6504	32.3052	30.8934
Mol Ac Propiónico	0.7716	0.4641	0.4945	0.4650	0.4542	0.4361	0.4170
[Ac. Propiónico]	4.3180	2.5974	2.7678	2.6023	2.5422	2.4406	2.3339

Las reacciones A1, B1 y C2 fueron las primeras tres reacciones que se realizaron, al igual que todas, con un tiempo de reacción de 90 minutos pero al realizar estas reacciones solo se extrajeron 7 muestras con intervalos de 15 minutos entre cada muestra, en todas las demás reacciones se realizaron 8 extracciones de muestras. La razón por la cual se decidió aumentar el número de muestras es porque se observó que el mayor cambio de concentración entre las muestras tenía cabida en los primeros 15 minutos, entre las muestras M1 y M2, por lo tanto las siguientes reacciones tienen reportada una muestra extra a los 5 minutos de reacción.

## **Reacción B2**

Esta reacción al igual que la B1 fue planeada a una temperatura de 100 °C. En la Tabla 3.8 se pueden observar el comportamiento de la reacción B2, el cual es muy similar al de la reacción B1. En la muestra M1 de la reacción B1 se reportan 57.1565 gramos de ácido propiónico y en la muestra M1 de la reacción B2 se reportan 52.3843 gramos del mismo compuesto, esta diferencia puede ser explicada por un tiempo distinto de calentamiento, la diferencia son casi 5 gramos y comparando las muestras restantes, esta diferencia casi se mantiene. A diferencia de la reacción B1 esta reacción cuenta con un comportamiento más regular de la muestra M1 a la M6 puesto que la concentración de ácido propiónico tiende a disminuir, la muestra M7 podría estar errada al exponer una concentración mayor a M6 y M5.

**Tabla 3.8 Reacción B2.**

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Tiempo (min)	0	5	15	30	45	60	75	90
Temperatura (°C)	99	100	98	100	99	101	99	100
% Área Ac. Propiónico	17.22	12.16	11.64	11.22	10.97	10.69	11.15	10.28
%Peso Ac. Propiónico	29.35	18.23	17.25	16.48	16.01	15.51	16.35	14.78
W(g) Ac. Propiónico	52.3843	32.5305	30.7781	29.4025	28.5788	27.6723	29.1778	26.3787
Mol Ac Propiónico	0.7071	0.4391	0.4155	0.3969	0.3858	0.3735	0.3939	0.3561
[Ac. Propiónico]	3.9575	2.4576	2.3252	2.2213	2.1590	2.0906	2.2043	1.9928

### Reacción C1

Esta reacción se realizó a 110 °C y a pesar de que su temperatura osciló entre los 108 y 114 °C el comportamiento de las concentraciones de ácido propiónico reportado en la Tabla 3.9, tiene una buena tendencia puesto que las muestras exhiben que conforme avanza el tiempo de reacción la concentración de ácido propiónico disminuye, esto significa que la reacción avanzó como se esperaba.

**Tabla 3.9 Reacción C1.**

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Tiempo (min)	0	5	15	30	45	60	75	90
Temperatura (°C)	110	111	108	114	109	112	108	110
% Área Ac. Propiónico	16.69	11.82	11.20	10.80	10.43	10.30	10.28	9.95
%Peso Ac. Propiónico	28.00	17.58	16.44	15.72	15.05	14.82	14.79	14.21
W(g) Ac. Propiónico	49.9378	31.3525	29.3194	28.0302	26.8404	26.4349	26.3814	25.3460
Mol Ac Propiónico	0.6741	0.4232	0.3958	0.3784	0.3623	0.3568	0.3561	0.3421
[Ac. Propiónico]	3.7747	2.3699	2.2162	2.1188	2.0288	1.9982	1.9941	1.9159

## Reacción C2

La Tabla 3.10 corresponde a la reacción C2 la cual se realizó a 110 °C al igual que la reacción C1. La reacción tuvo un control de temperatura muy bueno puesto que durante el experimento la temperatura solo osciló un grado, al conservarse constante la temperatura es más probable observar una buena tendencia al analizar las muestras. La concentración de ácido propiónico disminuye conforme avanza la reacción, se puede ver que el menor cambio de concentraciones entre las muestras se encuentra en los últimos 15 minutos de reacción y este comportamiento corresponde a lo esperado.

Tabla 3.10 Reacción C2.

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Tiempo (min)	0	15	30	45	60	75	90
Temperatura (°C)	110	110	109	110	110	110	110
% Área Ac. Propiónico	18.91	14.95	13.96	13.08	12.78	12.46	12.42
%Peso Ac. Propiónico	34.14	23.93	21.80	20.01	19.43	18.81	18.72
W(g) Ac. Propiónico	60.8969	42.6781	38.8804	35.6870	34.6485	33.5449	33.3858
Mol Ac Propiónico	0.8220	0.5761	0.5248	0.4817	0.4677	0.4528	0.4507
[Ac. Propiónico]	4.6031	3.2260	2.9389	2.6975	2.6190	2.5356	2.5236

## Reacción D1

La reacción D1 se realizó a 120 °C, en la Tabla 3.11 se muestran los resultados de las muestras extraídas durante la reacción. La temperatura de reacción osciló un grado por encima y dos grados por debajo de la temperatura objetivo, lo cual podría considerarse como un control de temperatura razonable. Es apreciable que la concentración de ácido propiónico cambió muy poco en los últimos 30 minutos y con esto podríamos considerar por terminada la reacción para ese tiempo de reacción.

Tabla 3.11 Reacción D1.

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Tiempo (min)	0	5	15	30	45	60	75	90
Temperatura (°C)	121	121	119	119	118	120	119	120
% Área Ac. Propiónico	15.21	11.76	10.67	10.20	10.02	9.50	9.27	9.33
%Peso Ac. Propiónico	24.52	17.46	15.47	14.65	14.33	13.44	13.04	13.15
W(g) Ac. Propiónico	43.7275	31.1473	27.5999	26.1329	25.5639	23.9650	23.2652	23.4470
Mol Ac Propiónico	0.5903	0.4205	0.3726	0.3528	0.3451	0.3235	0.3141	0.3165
[Ac. Propiónico]	3.3053	2.3544	2.0862	1.9754	1.9323	1.8115	1.7586	1.7723

En el Anexo II se encuentran los cromatogramas característicos correspondientes a las muestras de las 6 reacciones de esta primera etapa. A partir de estos cromatogramas se obtienen los % de área correspondiente al ácido propiónico.

### 3.5 CONSTANTES CINÉTICAS PRIMERA ETAPA

La reacción de estudio, descrita en la Figura 3.1 al inicio de este capítulo, muestra la estructura molecular del TPG donde se puede apreciar que este compuesto tiene dos grupos funcionales hidroxilo (–OH), por lo tanto la concentración de –OH es dos veces la concentración de TPG.

De acuerdo con la Figura 3.1 se puede decir que por cada 0.5 moles de TPG se requiere un mol de ácido propiónico, por lo tanto por cada mol de –OH se requiere un mol de ácido propiónico.

$$C_{TPG} = 2 C_{OH} \quad (3.11)$$

$$C_{OH} = C_{Ac.Pr.} \quad (3.12)$$

Con la simplificación la ecuación cinética quedaría de la siguiente forma.

$$-\frac{dC_{Ac.Pr.}}{dt} = k C_{Ac.Pr.} C_{OH} \quad (3.13)$$

$$-\frac{dC_{Ac.Pr.}}{dt} = k C_{Ac.Pr.} C_{Ac.Pr.} = k C_{Ac.Pr.}^2 \quad (3.14)$$

Por lo tanto la cinética expuesta corresponde a la de una reacción de segundo orden y la ecuación diferencial 3.14 se resuelve por separación de variables. <sup>(26, 27)</sup>

$$-\frac{dC_{Ac.Pr.}}{C_{Ac.Pr.}^2} = k dt \quad (3.15)$$

Integrando la ecuación 3.15.

$$-\int_{[C_{Ac.Pr.}]_0}^{[C_{Ac.Pr.}]} \frac{dC_{Ac.Pr.}}{C_{Ac.Pr.}^2} = k \int_{t_0}^t dt \quad (3.16)$$

$$\frac{1}{[C_{Ac.Pr.}]} - \frac{1}{[C_{Ac.Pr.}]_0} = kt \quad (3.17)$$

La ecuación 3.17 describe una recta.

$$Y = mx + b \quad (3.18)$$

$$\frac{1}{[C_{Ac.Pr.}]} = kt + \frac{1}{[C_{Ac.Pr.}]_0} \quad (3.19)$$

Donde  $Y = \frac{1}{[C_{Ac.Pr.}]}$ ,  $x = t$  y la ordenada al origen  $b = \frac{1}{[C_{Ac.Pr.}]_0}$ . Por lo tanto para obtener la constante cinética  $k$ , se tiene que elaborar una gráfica del inverso de a concentración de ácido propiónico contra el tiempo. Las unidades de la

constante cinética estarán dadas por el inverso de las unidades de concentración entre las unidades de tiempo ( $\frac{L}{mol \cdot t}$ ).

En la Tabla 3.12 se presenta el inverso de las concentraciones de ácido propiónico de las reacciones de la primera etapa obtenidos de las Tablas 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11 los cuales son necesarios para la obtención de las constantes cinéticas de las reacciones.

**Tabla 3.12 Inverso de la concentración de ácido propiónico en las reacciones de la primera etapa (1/[Ac. Propiónico]).**

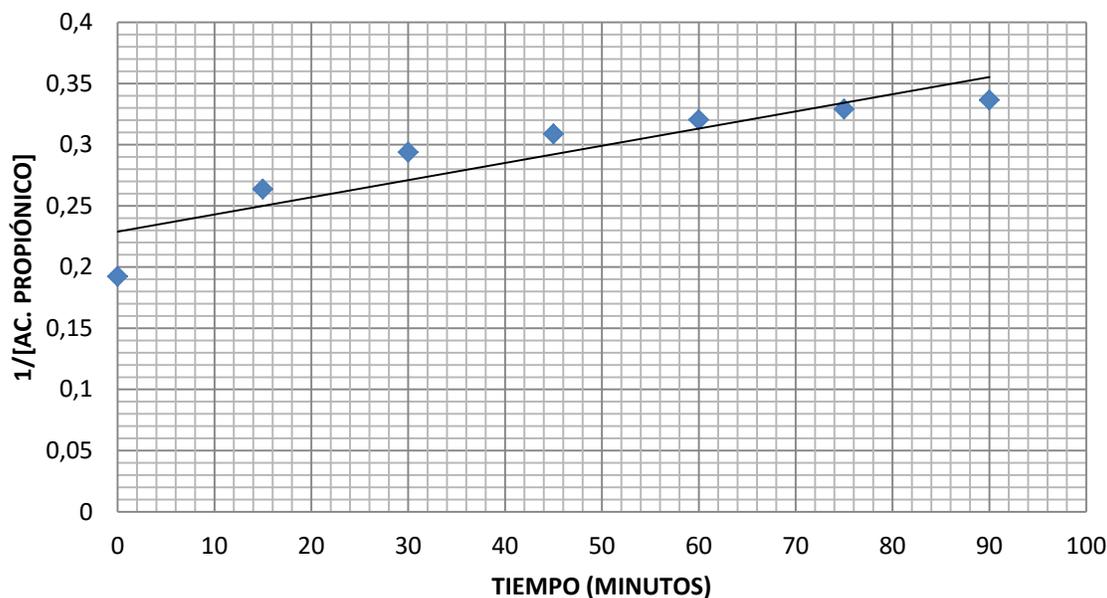
Tiempo (min)	A1	B1	B2	C1	C2	D1
0	0.1924	0.2316	0.2527	0.2649	0.2172	0.3025
5	-	-	0.4069	0.4220	-	0.4247
15	0.2637	0.3850	0.4301	0.4512	0.3100	0.4793
30	0.2939	0.3613	0.4502	0.4720	0.3403	0.5062
45	0.3088	0.3843	0.4632	0.4929	0.3707	0.5175
60	0.3204	0.3934	0.4783	0.5005	0.3818	0.5520
75	0.3291	0.4097	0.4537	0.5015	0.3944	0.5686
90	0.3365	0.4285	0.5018	0.5220	0.3963	0.5642

Las unidades del inverso de las concentraciones expuestas en ésta tabla son  $\frac{L}{mol}$ .

En la Tabla 3.12 se muestran los inversos de las concentraciones de ácido propiónico correspondientes a las 6 reacciones de la etapa uno. Para obtenerlos solo se dividió 1 entre los valores de las concentraciones reportadas en las tablas anteriormente mencionadas. A continuación se muestran las constantes cinéticas de las reacciones las cuales se obtienen al graficar el tiempo de reacción vs el inverso de la concentración.

### Reacción A1

La Gráfica 3.2 muestra el comportamiento de la reacción A1 que fue realizada a 90 °C, donde la tendencia apreciable es bastante cercana a la de una línea recta.

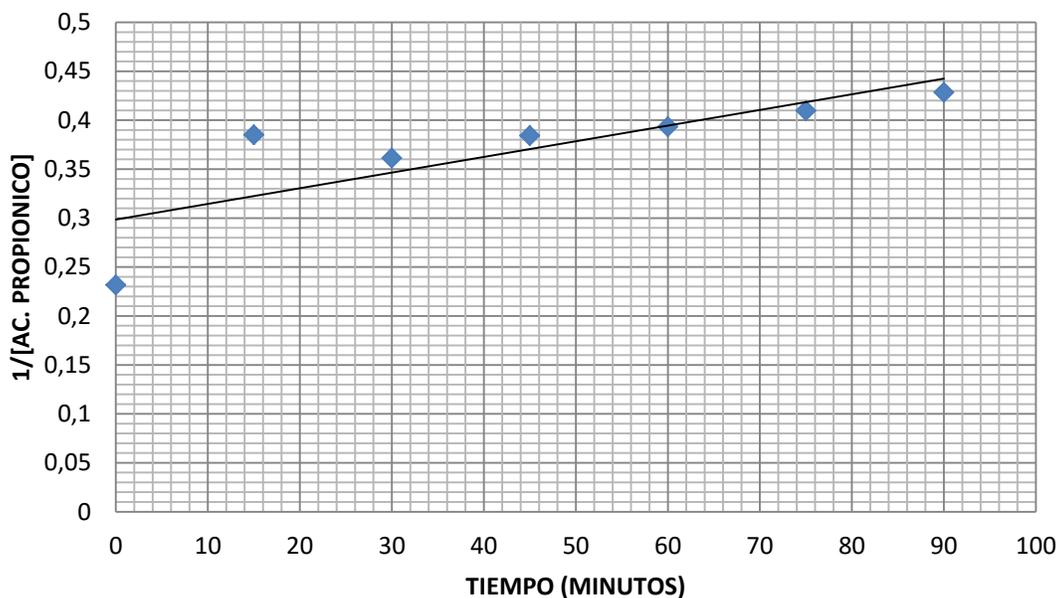


Gráfica 3.2 Reacción A1 tiempo vs inverso de la concentración de ácido propiónico.

La ecuación que describe el comportamiento de los datos en la Gráfica 3.2 es  $y = 0.0014x + 0.2289$ , esta ecuación tiene una correlación  $R^2 = 0.8184$ . El valor de la constante cinética de esta reacción es  $k = 0.0014 \frac{L}{mol \cdot min}$ .

### Reacción B1

La reacción B1 realizada a 100 °C muestra que el comportamiento del inverso de la concentración respecto al tiempo de la reacción B1, se encuentra representado en la Gráfica 3.3. En dicha gráfica se puede observar que el dato correspondiente a la muestra del minuto 15 se sale de la tendencia.

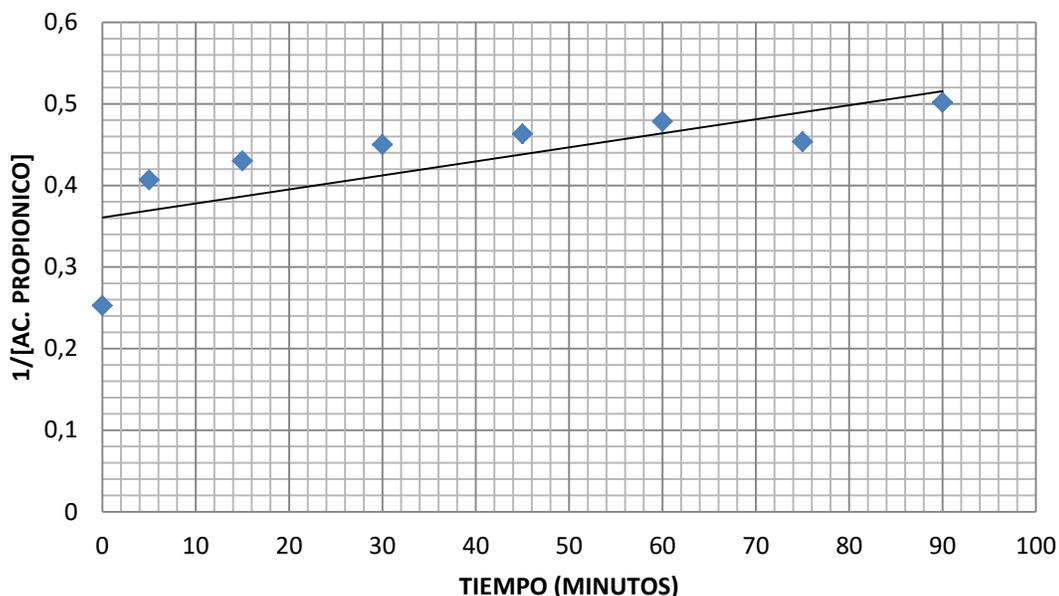


Gráfica 3.3 Reacción B1 tiempo vs inverso de la concentración de ácido propiónico.

Los datos de la Gráfica 3.3 muestran una ecuación de la forma  $y = 0.0016x + 0.2985$  con una correlación  $R^2 = 0.6402$ . El valor de la constante cinética de esta reacción es  $k = 0.0016 \frac{L}{mol \cdot min}$ , el valor obtenido de la constante cinética es mayor al reportado en la reacción A1, este comportamiento es el esperado porque la reacción B1 se realizó a una temperatura 10 °C mayor que la A1.

### Reacción B2

Tanto la reacción B1 y B2 se realizaron a 100 °C, la Gráfica 3.4 muestra el comportamiento del inverso de la concentración de ácido propiónico vs el tiempo de reacción. En la gráfica se aprecia que el dato correspondiente al minuto 75 se pierde de la tendencia lineal de los demás.

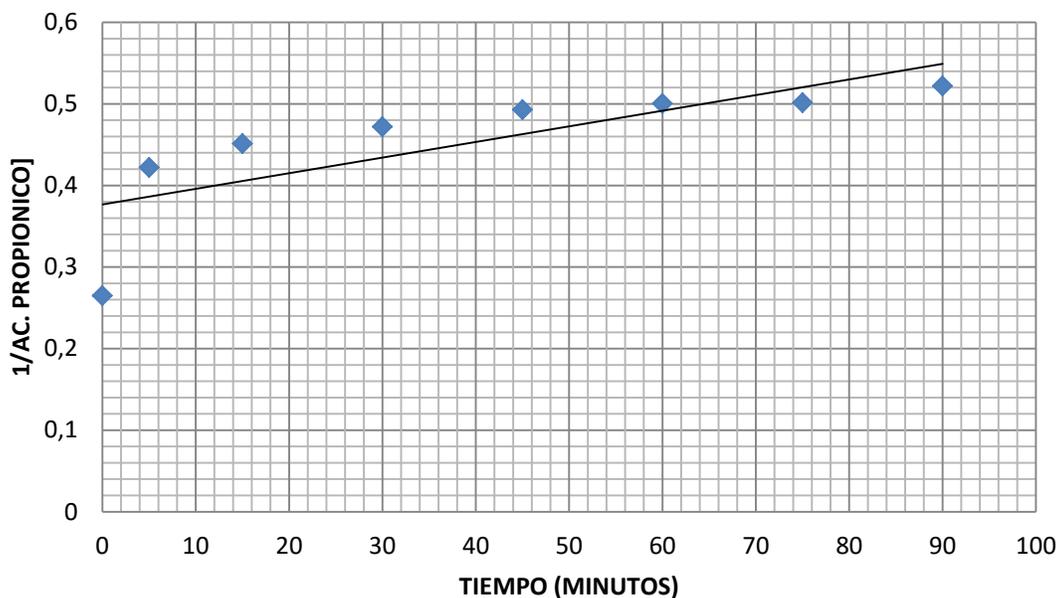


Gráfica 3.4 Reacción B2 tiempo vs inverso de la concentración de ácido propiónico.

La línea de tendencia de la Gráfica 3.4 posee un comportamiento descrito por  $y = 0.0017x + 0.3608$  donde la correlación es  $R^2 = 0.5488$ . Para esta reacción el valor de la constante cinética está dada por  $k = 0.0017 \frac{L}{mol \cdot min}$ , este valor es muy similar al obtenido en la reacción B1 lo cual corresponde porque ambas reacciones tuvieron la misma temperatura de reacción.

### Reacción C1

En la Gráfica 3.5 se puede apreciar la tendencia de los datos arrojados por la reacción C1, la cual se realizó a 110 °C, muestra que el inverso de la concentración de cada una de las muestras aumenta conforme el tiempo de reacción aumenta durante todo el experimento. La ecuación que describe la línea de tendencia de la Gráfica 3.5 es  $y = 0.0019x + 0.3767$  y la correlación es  $R^2 = 0.5936$ , por lo tanto el valor de la constante cinética de esta reacción es  $k = 0.0019 \frac{L}{mol \cdot min}$ .

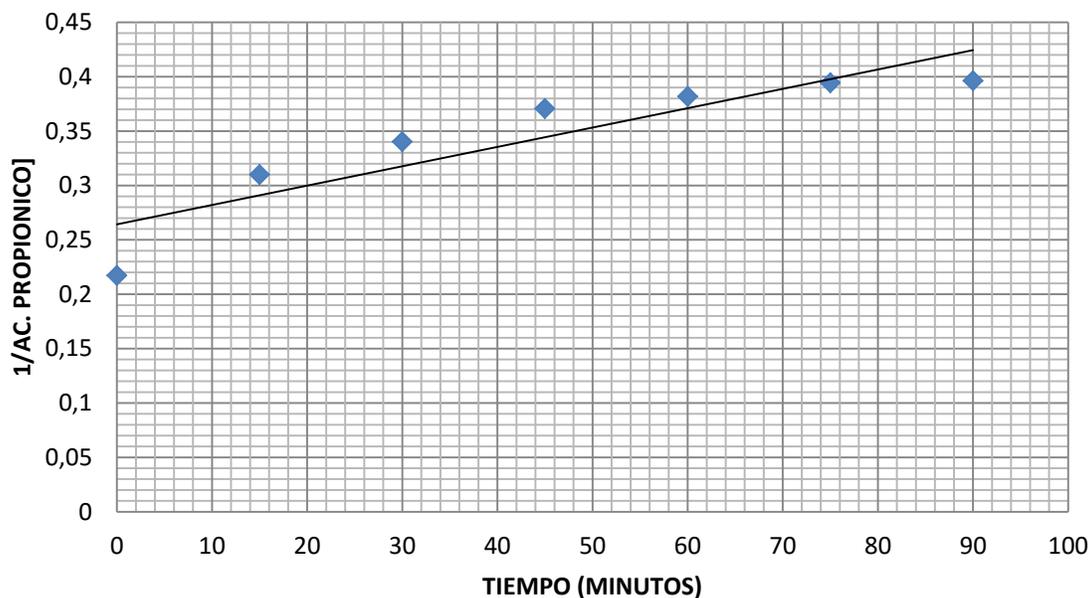


Gráfica 3.5 Reacción C1

## Reacción C2

Al igual que la reacción C1 la reacción C2 se realizó a 110 °C, la Gráfica 3.6 muestra el cambio del inverso de la concentración en función del tiempo, donde se puede apreciar que la tendencia de las muestras aumentar conforme el tiempo de reacción aumenta y que el mayor cambio se da entre la muestra al tiempo 0 y la muestra a los 15 minutos.

La tendencia de los datos en la Gráfica 3.6 está dada por la ecuación  $y = 0.0018x + 0.2643$  donde la correlación es  $R^2 = 0.8093$ . El valor de la constante cinética de esta reacción es  $k = 0.0018 \frac{L}{mol \cdot min}$ , como es de esperarse la constante cinética es muy similar a la obtenida en la reacción C1, la diferencia en las constes cinéticas es de  $0.0001 \frac{L}{mol \cdot min}$ .

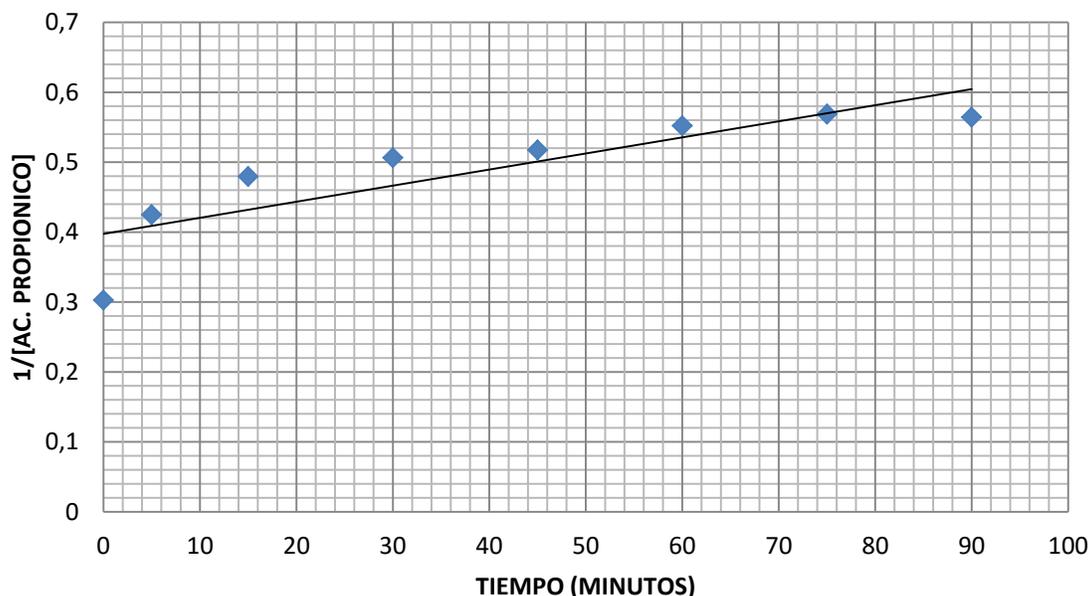


Gráfica 3.6 Reacción C2

## Reacción D1

La reacción D1 es la única reacción realizada a 120 °C sin la presencia del inhibidor de la polimerización, en este experimento se obtuvo la conversión más alta puesto que se realizó a mayor temperatura que las otras reacciones. La Gráfica 3.7 muestra el comportamiento del inverso de la concentración de ácido propiónico con respecto al tiempo.

La ecuación que describe la línea de tendencia lineal en la Gráfica 3.7 está dada por  $y = 0.0023x + 0.3973$  y el valor de la correlación de los datos es  $R^2 = 0.728$ . El valor de la constante cinética de esta reacción es  $k = 0.0023 \frac{L}{mol \cdot min}$ , el valor de esta constante es el mayor y esto corresponde por que tiene una temperatura de reacción mayor.



Gráfica 3.7 Reacción D1

Después de haber obtenido las constantes cinéticas se procede a calcular la dependencia de éstas con respecto a la temperatura y así obtener la energía de activación y el factor preexponencial de Arrhenius para nuestra reacción

### 3.6 DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA PRIMERA ETAPA

Para comprobar la dependencia de las constantes cinéticas encontradas en las reacciones de la primera etapa con respecto a la temperatura a la que se llevaron a cabo se utilizará la ecuación de Arrhenius citada en la sección 2.5 en la ecuación 2.18.<sup>(28, 29)</sup>

$$k = A_f e^{-E_a/R T} \quad (2.18)$$

Para poder encontrar el factor preexponencial y la energía de activación de la ecuación de Arrhenius es necesario utilizar dicha ecuación en su forma logarítmica representada anteriormente en la ecuación 2.20.

$$\ln k = \ln A_f - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2.20)$$

La ecuación 2.20 describe una recta donde  $Y = \ln k$ ,  $x = \frac{1}{T}$  y la ordenada al origen  $b = \ln A_f$ . Por lo tanto para obtener la energía de activación  $E_a$  y el factor preexponencial  $A_f$  se tiene que elaborar una gráfica del logaritmo natural de la constante cinética contra el inverso de la temperatura expresada en kelvin. Las unidades de la energía de activación están expresadas en  $\frac{J}{mol}$  y las unidades del factor preexponencial estarán dadas por el inverso de las unidades de concentración entre las unidades de tiempo que para nuestro caso son  $(\frac{L}{mol \cdot min})$ .

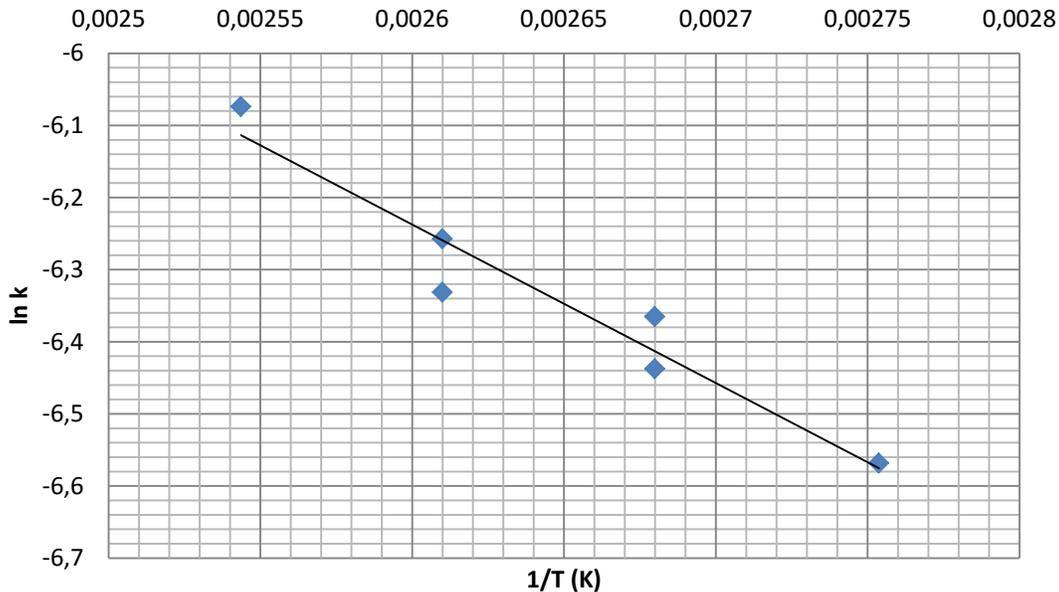
(30)

La Tabla 3.13 expone datos característicos de las reacciones correspondientes a la etapa 1; muestra la temperatura de reacción en °C y en kelvin, el inverso de la temperatura de reacción expresada en kelvin, los valores de las constantes cinéticas obtenidas en la sección 3.5 y el valor del logaritmo natural de dichas constantes.

**Tabla 3.13 Constantes cinéticas etapa 1**

Reacción	T (°C)	T (K)	1/T (K)	k	ln k
A1	90	363.15	0.00275	0.00140	-6.5682
B1	100	373.15	0.00267	0.00160	-6.4375
B2	100	373.15	0.00267	0.00172	-6.3651
C1	110	383.15	0.00260	0.00177	-6.3314
C2	110	383.15	0.00260	0.00191	-6.2572
D1	120	393.15	0.00254	0.00230	-6.0737

Con los datos de la Tabla 3.13 y de la ecuación 2.20 se obtuvo la Gráfica 3.8, la cual se hizo utilizando la columna del inverso de la temperatura en el eje  $x$  y la columna del logaritmo natural de la constante cinética de reacción en el eje  $y$ .



Gráfica 3.8 Arrhenius etapa 1

La ecuación que describe el comportamiento de los datos de la Gráfica 3.8 es  $y = -2,197.579309x - 0.523771$  cuyo valor de correlación es  $R^2 = 0.930653$ . El valor de la pendiente es  $m = -2,197.579309$ , por lo tanto  $-\frac{Ea}{R} = -2,197.579309 K$  donde  $R$  es la constante universal de los gases ideales expresada como  $R = 8.314472 \frac{J}{mol K}$ . Por último, con un simple despeje obtenemos el valor de la energía de activación representada en la ecuación 3.21. (31, 32)

$$Ea = (2,197.579309 K) * 8.314472 \frac{J}{mol K} = 18271.7116 \frac{J}{mol} \quad (3.21)$$

En la ecuación resultante de la Gráfica 3.8 la ordenada al origen  $b = -0.523771$  representa al logaritmo natural del factor preexponencial por lo tanto  $\ln A_f = -0.523771$ . El factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius se encuentra representado en la ecuación 3.22

$$A_f = 0.592282 \frac{L}{mol \cdot min} \quad (3.22)$$

### 3.7 RESULTADOS DE REACCIONES SEGUNDA ETAPA

Después de realizar las reacciones correspondientes a la primera etapa donde la presencia del inhibidor polimérico fue nula, se prosiguió a realizar las reacciones de la segunda etapa. Las reacciones de la segunda etapa representan la rapidez de reacción a 90 °C, 100 °C, 110 °C y 120 °C con la presencia del inhibidor de polimerización (MEHQ). En la Tabla 3.4 se muestran las condiciones de reacción teóricas y la Tabla 3.14 muestra las condiciones de reacción experimentales iniciales.

Tabla 3.14 Condiciones iniciales de reacciones segunda etapa.

Código de Reacción	Ácido Prop. (g)	TPG (g)	Catalizador (g)	Inhibidor (g)	Temperatura °C	Masa Total (g)	Vol. Total (L)
AX	77.1	100	1.25	1.0030	90	179.3530	0.178583
BX	77.1	100	1.256	1.0416	100	179.3976	0.178583
CX	77.1	100	1.2575	1.0080	110	179.3655	0.178583
DX	77.2	100	1.2528	1.0058	120	179.4586	0.178682

El código de reacción mostrado en la tabla anterior consta de dos letras; la primera especifica la temperatura a la que se llevó a cabo la reacción, conservando los mismo parámetros del código de la primer etapa de reacciones donde la letra “A” corresponde a 90 °C, la “B” a 100 °C y así sucesivamente; la segunda letra del código es la letra “X” y se utiliza solo para especificar la presencia del inhibidor polimérico.

A continuación se presentan los resultados de cada una de las reacciones expuestas en la Tabla 3.14. En las Tablas 3.15, 3.16, 3.17 y 3.18 se exhiben datos que corresponden al % Área de ácido propiónico presente en las muestras, cada uno de estos datos fue obtenido utilizando la . En el Anexo III se encuentran los cromatogramas característicos correspondientes a las muestras de las 4 reacciones.

Los caculos pertinentes para obtener los datos expuestos en las Tablas 3.15, 3.16, 3.17 y 3.18 son los mismos mostrados en la sección 3.4.

### Reacción AX

Esta reacción, al igual que la reacción A1 se realizó a 90 °C, con la diferencia de que a ésta se le agregó el inhibidor polimérico, en la Tabla 3.15 se exhiben los resultados de la reacción AX.

Tabla 3.15 Reacción AX.

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Tiempo(min)	0	5	15	30	45	60	75	90
Temperatura (°C)	90	89	92	89	93	88	92	90
% Área Ac. Propiónico	0.1989	0.1689	0.1574	0.1487	0.1341	0.1322	0.1301	0.1276
%Peso Ac. Propiónico	0.3737	0.2850	0.2572	0.2375	0.2069	0.2029	0.1987	0.1938
W(g) Ac. Propiónico	66.6538	50.8299	45.8666	42.3575	36.8932	36.1949	35.4460	34.5584
Mol Ac Propiónico	0.8998	0.6861	0.6191	0.5718	0.4980	0.4886	0.4785	0.4665
[Ac. Propiónico]	5.0383	3.8422	3.4670	3.2018	2.7887	2.7359	2.6793	2.6122

En la tabla anterior se puede apreciar que el mayor cambio de concentración de ácido propiónico, si que siendo entre la muestra M1 y M2, éste debería ser cada vez más pequeño conforme el tiempo de reacción avanza pero se observa que pese a que la concentración de ácido propiónico disminuye a lo largo de la reacción esta disminución de concentraciones no se hace cada vez más pequeña, si no que presenta variaciones, dichas variaciones se atribuyen a que la temperatura de reacción tuvo oscilaciones importantes

### Reacción BX

La reacción BX se realizó a 100 °C, esta reacción es comparable con las reacciones B1 y B2 porque se realizaron a la misma temperatura, la Tabla 3.16 muestra los resultados arrojados por las muestras extraídas de la reacción BX

Tabla 3.16 Reacción BX.

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Tiempo(min)	0	5	15	30	45	60	75	90
Temperatura (°C)	100	102	100	98	101	98	100	100
% Área Ac. Propiónico	0.1826	0.1393	0.1309	0.1127	0.1096	0.1074	0.1067	0.1064
%Peso Ac. Propiónico	0.3221	0.2174	0.2003	0.1657	0.1599	0.1561	0.1548	0.1542
W(g) Ac. Propiónico	57.4845	38.8002	35.7418	29.5623	28.5391	27.8524	27.6268	27.5163
Mol Ac Propiónico	0.7760	0.5238	0.4825	0.3991	0.3852	0.3760	0.3729	0.3714
[Ac. Propiónico]	4.3428	2.9312	2.7002	2.2333	2.1560	2.1042	2.0871	2.0788

Como se puede notar en la tabla anterior el cambio de la concentración de ácido propiónico tiene la tendencia de disminuir de una manera gradual conforme avanza la reacción y este cambio de concentraciones es cada vez menor pero existe una fluctuación, la diferencia entre las concentraciones de las muestras M2 y M3, es menor a la diferencia de las concentraciones entre las muestras M3 y M4, cabe señalar que el intervalo de tiempo entre M2 y M3 es de 10 minutos mientras que entre M3 y M4 se tiene un intervalo de 15 minutos pero aún con esta consideración el cambio de M3 a M4 es el doble al de M2 y M3 lo que impide que el comportamiento se explique por esta diferencia de tiempo, esta fluctuación de la tendencia solo se puede atribuir a un error experimental puesto que la temperatura de extracción de M4 es de 98°C lo cual indicaría que el cambio en la concentración tendría que ser incluso menor.

### Reacción CX

La Tabla 3.17 corresponde a la reacción CX cuya temperatura de reacción fue de 110 °C, al igual que las reacciones C1 y C2, dicha tabla muestra que al inicio de la reacción se tuvieron temperaturas de 113 °C y 114 °C lo que posiblemente afecte considerablemente los resultados.

Tabla 3.17 Reacción CX.

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Tiempo (min)	0	5	15	30	45	60	75	90
Temperatura (°C)	113	114	110	110	108	110	110	110
% Área Ac. Propiónico	0.1725	0.1250	0.1165	0.1103	0.1096	0.1085	0.1097	0.1090
%Peso Ac. Propiónico	0.2944	0.1888	0.1727	0.1613	0.1599	0.1581	0.1601	0.1589
W(g) Ac. Propiónico	52.5081	33.6798	30.7966	28.7639	28.5232	28.1948	28.5607	28.3398
Mol Ac Propiónico	0.7088	0.4546	0.4157	0.3883	0.3850	0.3806	0.3855	0.3826
[Ac. Propiónico]	3.9690	2.5458	2.3279	2.1742	2.1560	2.1312	2.1589	2.1422

Al observar los resultados de la reacción que el cambio en la concentración de ácido propiónico avanza muy poco después del minuto 30 de reacción y la concentración final de ácido propiónico es mayor a la obtenida en la reacción BX hecho inesperado puesto que al realizar la reacción CX a una temperatura mayor se esperaba obtener una concentración de ácido propiónico menor, lo anterior expone que este experimento podría estar completamente errado.

### Reacción DX

Esta fue la última reacción realizada en este estudio, con una temperatura de reacción de 120 °C, al igual que la reacción D1, la Tabla 3.18 muestra el comportamiento de la reacción DX.

La concentración de ácido propiónico mostrada en la Tabla 3.18 muestra una tendencia a disminuir gradualmente conforme el tiempo de reacción transcurre, se esperaba que el cambio de la concentración entre una muestra y otra fuese cada vez menor, por el contrario la tabla no muestra ese comportamiento y la explicación para la conducta de los datos mostrados es que la temperatura de reacción no fue constante puesto que fluctuó de 118 °C a 123 °C. Podemos observar que la concentración final de ácido propiónico es menor a la obtenida en las reacciones CX, BX y AX, este comportamiento es el esperado porque la temperatura de reacción es mayor.

**Tabla 3.18 Reacción DX.**

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Tiempo(min)	0	5	15	30	45	60	75	90
Temperatura (°C)	120	123	118	120	118	121	121	120
% Área Ac. Propiónico	0.1764	0.1391	0.1209	0.1173	0.1117	0.1072	0.1003	0.0948
%Peso Ac. Propiónico	0.3046	0.2171	0.1809	0.1742	0.1639	0.1557	0.1434	0.1340
W(g) Ac. Propiónico	54.3320	38.7164	32.2560	31.0735	29.2324	27.7673	25.5850	23.8942
Mol Ac Propiónico	0.7334	0.5226	0.4354	0.4195	0.3946	0.3748	0.3454	0.3225
[Ac. Propiónico]	4.1069	2.9265	2.4382	2.3488	2.2097	2.0989	1.9339	1.8061

### 3.8 CONSTANTES CINÉTICAS SEGUNDA ETAPA

Para poder encontrar las constantes cinéticas de las reacciones correspondientes a la segunda etapa es necesario repetir el procedimiento descrito en la sección 3.5 y utilizar los datos de la sección anterior.

La Tabla 3.18 presenta el inverso de las concentraciones de ácido propiónico correspondientes a las reacciones de la primera etapa, esta tabla fue construida a partir de las concentraciones reportadas en las Tablas 3.15, 3.16, 3.17 y 3.18.

**Tabla 3.19 Inverso de la concentración de ácido propiónico en las reacciones de la primera etapa (1/[Ac. Propiónico]).**

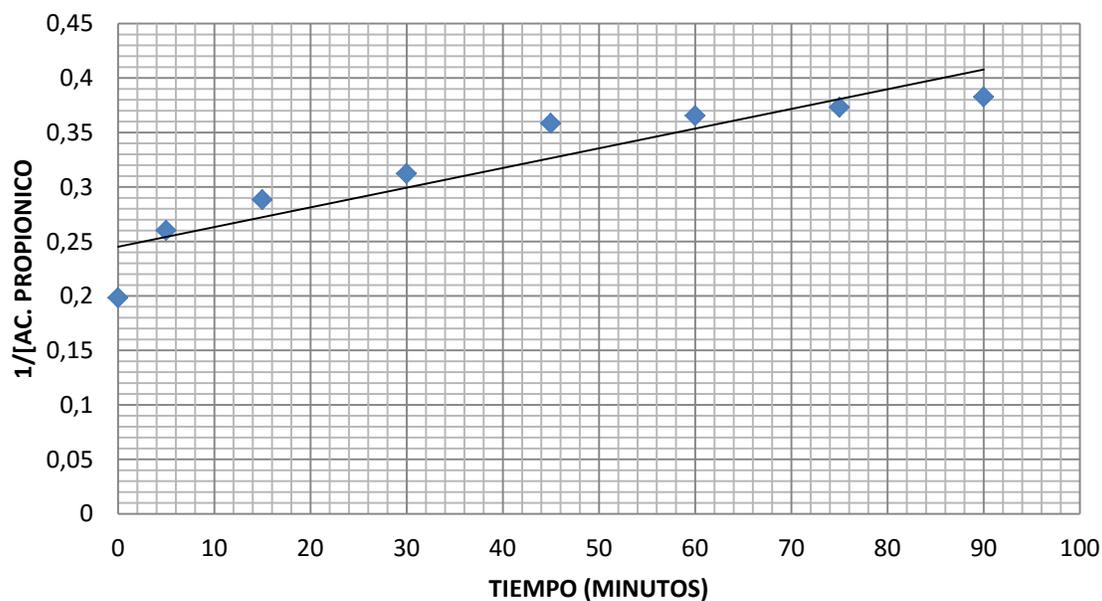
Tiempo (min)	AX	BX	CX	DX
0	0.1985	0.2303	0.2520	0.2435
5	0.2603	0.3412	0.3928	0.3417
15	0.2884	0.3703	0.4296	0.4101
30	0.3123	0.4478	0.4599	0.4257
45	0.3586	0.4638	0.4638	0.4526
60	0.3655	0.4752	0.4692	0.4764
75	0.3732	0.4791	0.4632	0.5171
90	0.3828	0.4811	0.4668	0.5537

Las unidades del inverso de las concentraciones expuestas en ésta tabla son  $\frac{L}{mol}$ .

Como se mostró en la sección 3.5 para poder obtener el valor de las constantes cinéticas de reacción es necesario graficar el inverso de la concentración en función del tiempo de reacción. A continuación se muestran las gráficas correspondientes para las cuatro reacciones de la segunda etapa de este estudio cinético, dichas gráficas se construyen con los datos presentados en la Tabla 3.19.

### Reacción AX

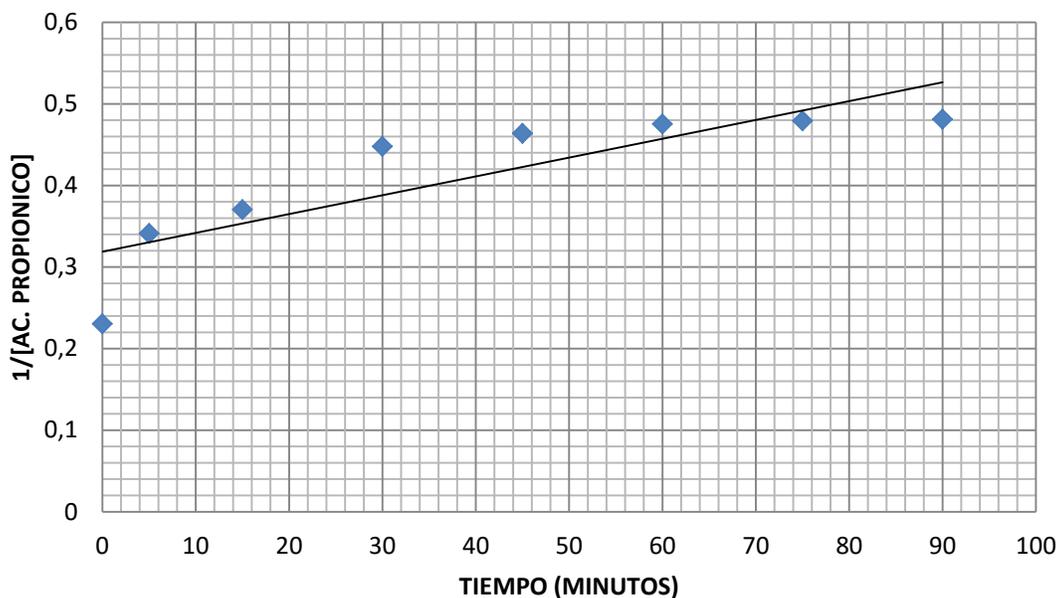
Recordando que la reacción AX se llevó a cabo a 90 °C, la Gráfica 3.9 representa su comportamiento. La ecuación que describe la tendencia lineal de los datos en la Gráfica 3.9 es  $y = 0.0018x + 0.2451$  y los datos poseen una correlación de la forma  $R^2 = 0.8484$  donde el valor de la pendiente de la línea descrita es igual al valor de la constante cinética de esta reacción dada por  $k = 0.0018 \frac{L}{mol \cdot min}$ .



Gráfica 3.9 Reacción AX

### Reacción BX

La Gráfica 3.10 exhibe el comportamiento de la reacción BX donde la temperatura de reacción fue de 100 °C.

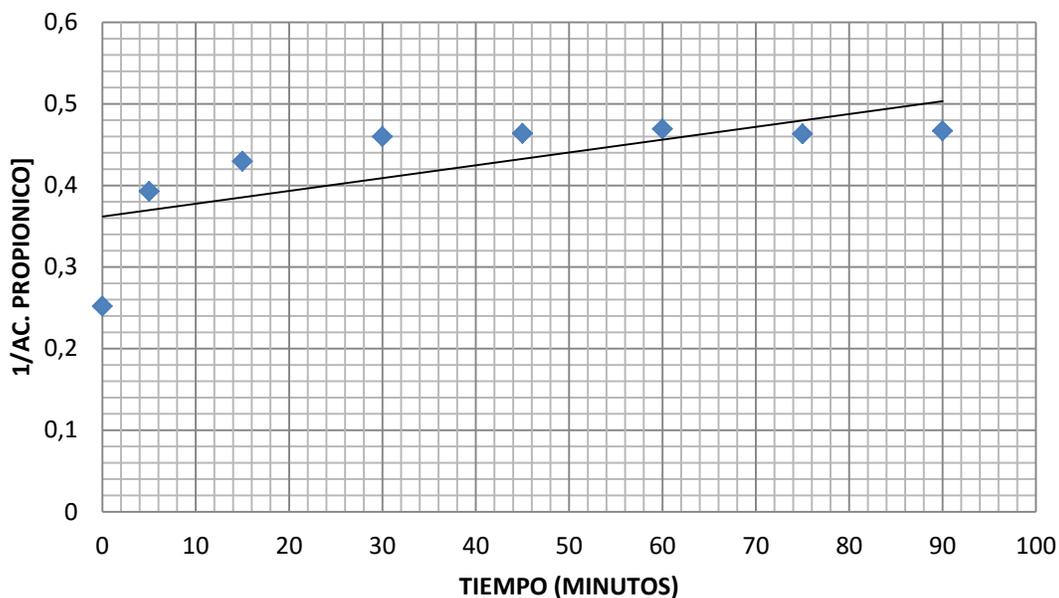


Gráfica 3.10 Reacción BX

En la gráfica anterior se sigue apreciando que el mayor cambio entre una muestra y otra sigue siendo en los primeros cinco minutos de reacción. La ecuación que describe el comportamiento lineal de los datos en la Gráfica 3.10 es  $y = 0.0023x + 0.3188$  con un valor de correlación  $R^2 = 0.7184$ , el valor de la constante cinética de esta reacción es  $k = 0.0023 \frac{L}{mol \cdot min}$ .

### Reacción CX

La reacción CX llevada a cabo a 110°C se representa en la Gráfica 3.11.

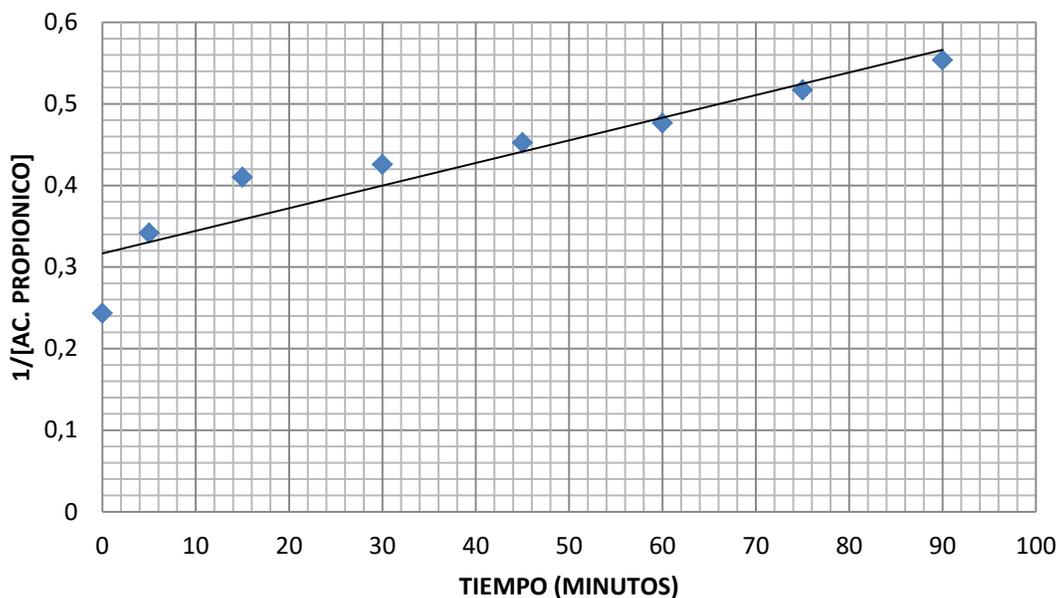


Gráfica 3.11 Reacción CX

La ecuación que describe el comportamiento de la gráfica anterior es  $y = 0.0016x + 0.3619$  con una correlación  $R^2 = 0.4882$ , el valor de la constante cinética de esta reacción es  $k = 0.0016 \frac{L}{mol \cdot min}$ , la correlación y la constante cinética para esta reacción es baja y esto podría significar que el experimento esté herrado.

### Reacción DX

La reacción DX se realizó a la mayor temperatura ( $120^{\circ}C$ ) y la Gráfica 3.12 expone el comportamiento de la misma donde la ecuación que describe el comportamiento de los datos expuestos es  $y = 0.0028x + 0.3166$ , donde los datos poseen una correlación de  $R^2 = 0.8653$ , El valor de la constante cinética de esta reacción es  $k = 0.0028 \frac{L}{mol \cdot min}$ .



Gráfica 3.12 Reacción DX

### 3.9 DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA SEGUNDA ETAPA

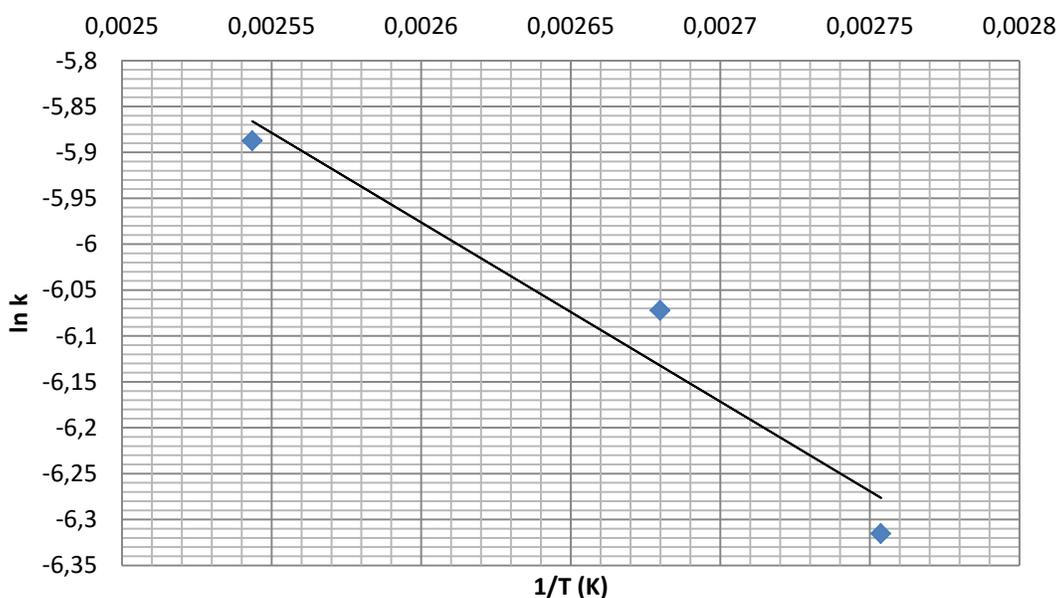
Para comprobar la dependencia de las constantes cinéticas encontradas en las reacciones de la segunda etapa con respecto a la temperatura a la que se llevaron a cabo se utilizó el mismo procedimiento descrito en la sección 3.6.

Los datos correspondientes a las reacciones de la segunda etapa se exponen en la Tabla 3.20 donde se muestran las temperaturas de reacción (en grados centígrados y kelvin), el inverso de las temperaturas de reacción (en kelvin), las constantes cinéticas (obtenidas en la sección 3.8, cuyas unidades son L/mol min) y el logaritmo natural de dichas constantes (L/mol min).

Tabla 3.20 Constantes cinéticas etapa 2

Reacción	T (°C)	T (K)	1/T (K)	k	ln k
AX	90	363.15	0.00275	0.00180	-6.3153
BX	100	373.15	0.00267	0.00230	-6.0720
CX	110	383.15	0.00260	0.00157	-6.4564
DX	120	393.15	0.00254	0.00277	-5.8873

Para poder comparar la dependencia de las constantes cinéticas con respecto a la temperatura (de acuerdo al modelo de Arrhenius) utilizamos los datos de la Tabla 3.20, con la columna del inverso de la temperatura y la del logaritmo natural de la constante cinética de reacción construimos la Gráfica 3.13.



Gráfica 3.13 Arrhenius etapa 2

La reacción CX no se graficó porque la constante cinética obtenida no concuerda con la tendencia de las otras tres reacciones y al ser un estudio experimental se puede prescindir del dato arrojado por esta reacción, se considera que el experimento de la reacción CX fue hecho de manera incorrecta.

La ecuación que describe el comportamiento de la Gráfica 3.13 es  $y = -1,951.743805x - 0.901825$  y tiene una correlación  $R^2 = 0.939303$ . El valor de la pendiente es  $m = -1,951.743805$  por lo tanto  $-\frac{Ea}{R} = -1,951.743805 K$  donde  $R$  es la constante universal de los gases ideales expresada como  $R = 8.314472 \frac{J}{mol K}$ . El valor de la energía de activación se representada en la ecuación 3.23.

$$Ea = (1,951.743805 K) * 8.314472 \frac{J}{mol K} = 16227.7192 \frac{J}{mol} \quad (3.23)$$

En la ecuación de la Gráfica 3.13 la ordenada al origen  $b = -0.901825$  representa al logaritmo natural del factor preexponencia por lo tanto  $\ln A_f = -0.901825$ . El factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius se encuentra representado en la ecuación 3.24

$$A = 0.405828 \frac{L}{mol \min} \quad (3.24)$$

### 3.10 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Realizando un análisis general del comportamiento de los resultados. La primera observación fue que todas las reacciones de la primera y segunda etapa muestran que en el tiempo cero de reacción, la concentración de ácido propiónico es menor que la concentración presente al iniciar el proceso de calentamiento (concentración inicial), no podemos olvidar el hecho de que consideramos el tiempo cero de reacción cuando la mezcla reaccionante se encuentra a la temperatura deseada y el catalizador es agregado (ácido fosfotúngstico), dicho lo anterior se demuestra que la reacción tiene lugar sin la presencia del catalizador con el simple hecho de calentar los reactivos. En los anexos II y III podemos observar los cromatogramas iniciales (al tiempo 0) de las reacciones y en todas

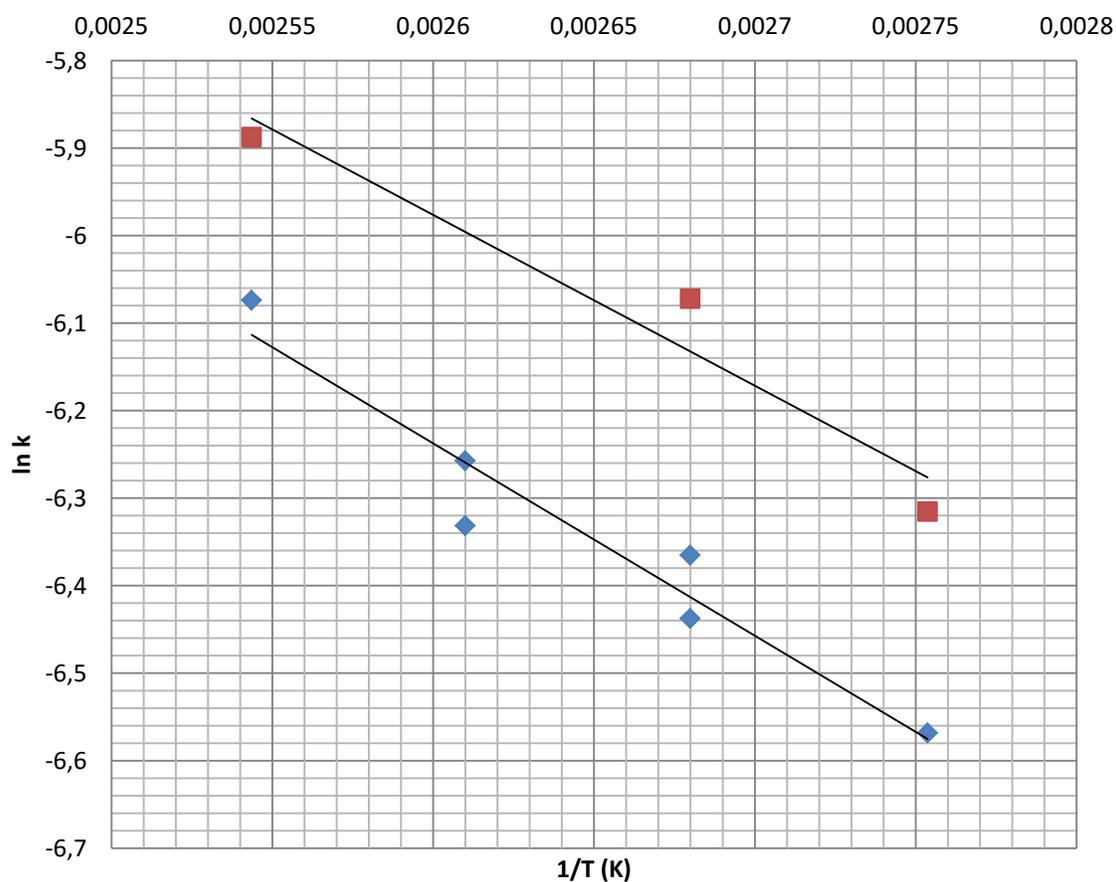
existe un pico cerca del minuto 5.7, el cual fue expuesto en la sección 3.4, relacionado con el producto intermedio de la reacción mostrada en la Figura 3.11, dicho pico correspondería al monopropianato de tripropilenglicol y su presencia en el tiempo 0 asegura que la reacción ya ha avanzado. Pero también es posible decir que la reacción no solo tiene lugar en el calentamiento de los reactivos sino que también a temperatura ambiente, esta aseveración la comprobamos al observar los cromatogramas de la curva de calibración (Anexo I) existen picos en tiempos de retención cercanos a 5.7 minutos, el área de dichos picos no es constante en las muestras y su comportamiento no corresponde a la presencia de impurezas de los reactivos puesto que no es directamente proporcional a ningún reactivo, se ve un aumento conforme las muestras se acercan a las proporciones estequiométricas, de acuerdo al principio de Le Chatelier. Para obtener las curvas de calibración las muestras no fueron sometidas a ningún proceso térmico por lo tanto la reacción es espontánea a temperatura ambiente. <sup>(33)</sup>

El objetivo de hacer dos etapas de reacciones fue para comparar el comportamiento de la rapidez de reacción con y sin la presencia del inhibidor de polimerización, y así determinar cómo es que éste afecta a la rapidez de reacción, para comparar los resultados utilizamos los datos de las Tablas 3.13 y 3.20 para formar la Tabla 3.21, con esta tabla procedemos a comparar los resultados de ambas etapas en Gráfica 3.14, donde se muestran los logaritmos de las constantes cinéticas obtenidas contra el inverso de la temperatura para ambas series de reacciones, dicha gráfica es el resultado de unir la Gráfica 3.8 junto con la Gráfica 3.13.

En la Gráfica 3.14 los puntos en color azul en forma de rombo representan los datos de la primera etapa de reacción, mientras que los puntos en color rojo en forma de cuadrado representan los datos de la segunda etapa de reacción.

Tabla 3.21 Constantes cinéticas etapas 1 y 2

REACCIÓN	T (°C)	T (K)	1/T (K)	k	ln k
A1	90	363,15	0,00275	0,00140	-6,5682
B1	100	373,15	0,00267	0,00160	-6,4375
B2	100	373,15	0,00267	0,00172	-6,3651
C1	110	383,15	0,00260	0,00177	-6,3314
C2	110	383,15	0,00260	0,00191	-6,2572
D1	120	393,15	0,00254	0,00230	-6,0737
AX	90	363,15	0,00275	0,00180	-6,3153
BX	100	373,15	0,00267	0,00230	-6,0720
DX	120	393,15	0,00254	0,00277	-5,8873



Gráfica 3.14 Arrhenius de la primera y segunda etapa.

De la gráfica anterior se deduce la presencia del inhibidor de la polimerización efectivamente afecta la rapidez de la reacción. Ahora sabiendo que la rapidez de reacción se ve afectada por el inhibidor procedemos a hacer la pregunta ¿Qué tanto afecta la presencia de éste inhibidor a la rapidez de reacción?, al escribir un número como el resultado de la diferencia entre valores del logaritmo natural de las constantes cinéticas ( $\ln k$ ) para reacciones con la misma temperatura difícilmente podríamos percibir dicha diferencia, pero para representarlo de una manera más tangible en la gráfica se observa que para una reacción realizada a 90 °C (reacción AX) con la presencia del inhibidor obtenemos una rapidez de reacción similar a la de una realizada a 110°C (reacciones C1 y C2) sin el inhibidor, el fenómeno se repite al comparar la rapidez reacción a 100 °C (reacción BX) con la presencia del inhibidor con la rapidez de reacción de a 120 °C (reacción D1) sin el inhibidor, al observar que las líneas de tendencia entre ambas series de datos son casi paralelas, quiere decir que el cambio de la rapidez de reacción con la que el inhibidor afectada es constante, al menos en este intervalo de temperaturas.

Ahora calculemos el logaritmo natural de la constante de reacción a 110 y 120 °C sin la presencia del inhibidor polimérico utilizando la ecuación de la línea de tendencia encontrada y deduciremos a que temperatura se deben realizar las reacciones para obtener el mismo valor del logaritmo natural de dichas constantes con la presencia del inhibidor polimérico. Utilizando la ecuación que describe el comportamiento de los datos de la Gráfica 3.8 que es  $y = -2,197.579309x - 0.523771$  donde  $y$  es igual al valor del logaritmo natural de  $K$  y  $x$  el inverso de la temperatura en kelvin, calculamos  $y$  para una temperatura de 110 y 120 °C cuyo valor inverso en kelvin es 0.00260 y 0.00254 respectivamente.

$$y = -2,197.579309 * (0.00260) - 0.523771 = -6.25 \quad (1.11)$$

$$y = -2,197.579309 * (0.00254) - 0.523771 = -6.11 \quad (2.11)$$

Ahora utilizando la ecuación de la Gráfica 3.13 donde  $y = -1,951.743805x - 0.901825$ , despejamos el inverso de la temperatura ( $x$ ) y sustituimos los valores antes encontrados.

$$x = \frac{y + 0.901825}{-1,951.743805} \quad (3.11)$$

$$x = \frac{(-6.25) + 0.901825}{-1,951.743805} = 0.00274 \quad (4.11)$$

$$x = \frac{(-6.11) + 0.901825}{-1,951.743805} = 0.00267 \quad (5.11)$$

Donde 0.00274 corresponde al inverso de 91.15 °C y 0.00267 corresponde al inverso de 101.34 °C, de acuerdo a los cálculos mostrados, una reacción a 110 °C sin inhibidor polimérico tendrá la misma rapidez que una realizada a 91.15 con inhibidor polimérico (con las proporciones antes mencionadas) y a su vez una reacción a 120 °C sin inhibidor tendrá la misma rapidez que una a 101.34 °C con inhibidor. Esto nos dice que la diferencia de temperaturas es muy cercana a 19 °C y el hecho de que se pueda obtener una rapidez de reacción similar a una temperatura menor podría significar una oportunidad de beneficio económico si dicha reacción se llevara a cabo dentro de una planta de proceso.

Como consecuencia de lo descrito anteriormente existen motivos para creer que el inhibidor polimérico está actuando como un catalizador en la reacción de estudio, pero solo con lo anterior no es posible asegurar que esto ocurre, al cuantificar la cantidad de reactivo consumido solo es posible asegurar que efectivamente el ácido propiónico presente en los experimentos se consume de una manera más rápida cuando se llevan a cabo reacciones con la presencia del inhibidor polimérico pero para estar seguros de que la reacción se ve favorecida es necesario también cuantificar el producto de la reacción que para el caso es el DATPG.

El problema presente es que no se cuenta con una curva de calibración para éste compuesto, como se ha descrito en la sección 3.4, no se cuenta con un espectro de masas para poder estar seguros de que la reacción efectivamente produce dipropianato de tripropilenglicol. Para ello primero se tendría que hacer un estudio para caracterizar el compuesto. Sin embargo se pueden comparar los cromatogramas obtenidos y ver cualitativamente que es lo que ocurre.

Comparando el cromatograma de la muestra final de la reacción a 90 °C con inhibidor polimérico (AX) con los cromatogramas de las muestras finales de las reacciones a 90 °C y a 110°C sin inhibidor polimérico (A1 y C2), los cuales corresponden a la Figura 3.16 para la muestra A1-07, la Figura 3.17 para la muestra AX-08 y la Figura 3.18 para la muestra C2-07.

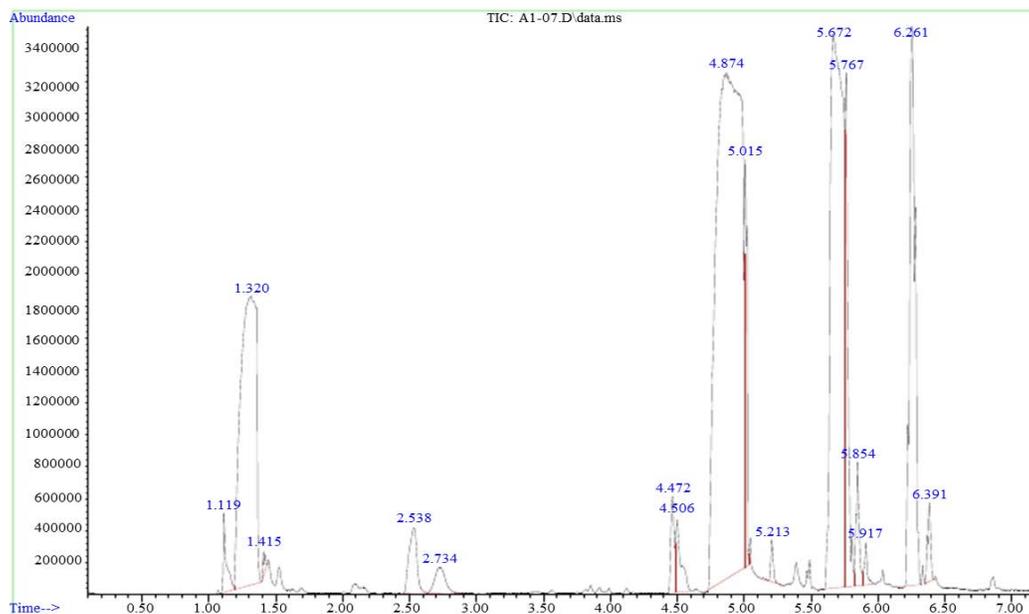


Figura 3.16 Reacción A1 muestra 07 (90 minutos de reacción).

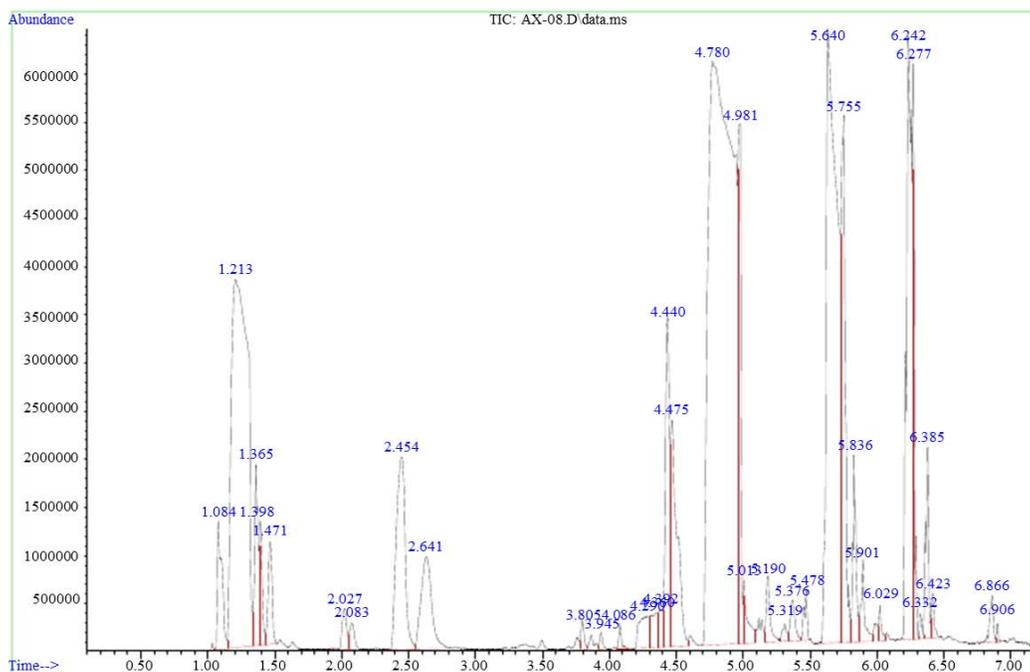


Figura 3.17 Reacción AX muestra 08 (90 minutos de reacción).

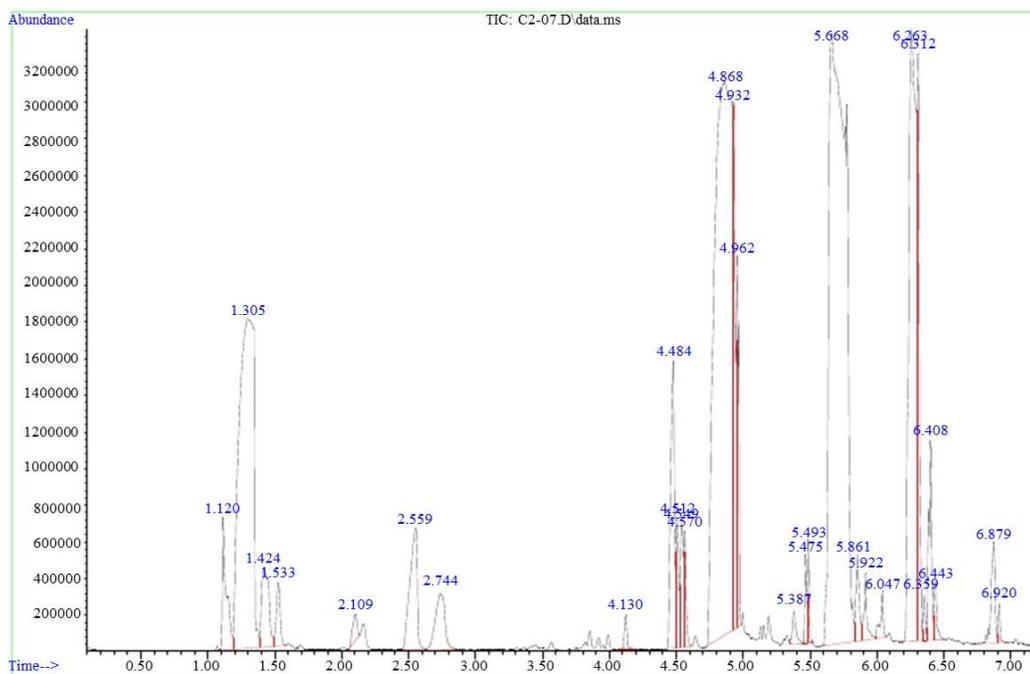


Figura 3.18 Reacción C2 muestra 07 (90 minutos de reacción).

Al comparar los cromatogramas A1-07 vs AX-08 podemos notar que en el AX-08 existen picos que no aparecen en el A1-07, con esta premisa podríamos decir que existen reacciones paralelas a reacción de estudio a raíz de la presencia del inhibidor con lo que podríamos cuestionar si ¿En realidad el cambio en la rapidez del consumo de ácido propiónico está produciendo más DATPG? o si ¿El DATPG que se está produciendo en ambas reacciones es el mismo y el cambio de rapidez en el consumo de ácido propiónico solo se debe a las reacciones paralelas?. Evidentemente hace falta comparar la reacción C2, elegimos la reacción C2 porque las velocidades de las reacciones C2 y AX son similares y también preferimos utilizar C2 ante C1 porque su constante cinética se encuentra más cerca de la línea de tendencia en la Gráfica 3.14. Comparando los cromatogramas, C2-07 vs A1-07 también encontramos picos nuevos y estos picos corresponden a los encontrados en AX-08, por lo tanto el inhibidor podría no estar generando nuevas reacciones, podría solo provocar la aparición de reacciones que se llevarían a cabo a una temperatura más alta sin su presencia.

Ahora comparando el cromatograma de la muestra final de la reacción a 100 °C con inhibidor polimérico (BX) con los cromatogramas de las muestras finales de las reacciones a 100 °C y a 120°C sin inhibidor polimérico (B1 y D1), los cuales corresponden a la Figura 3.19 para la muestra B1-07, la Figura 3.20 para la muestra BX-08 y la Figura 3.21 para la muestra D1-08.

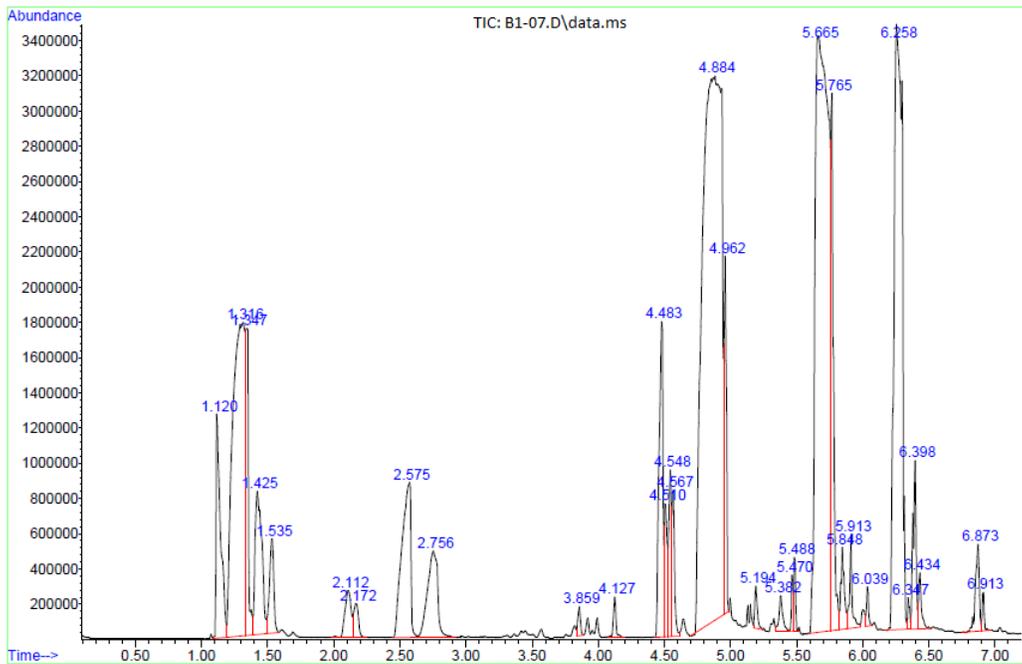


Figura 3.19 Reacción B1 muestra 07 (90 minutos de reacción).

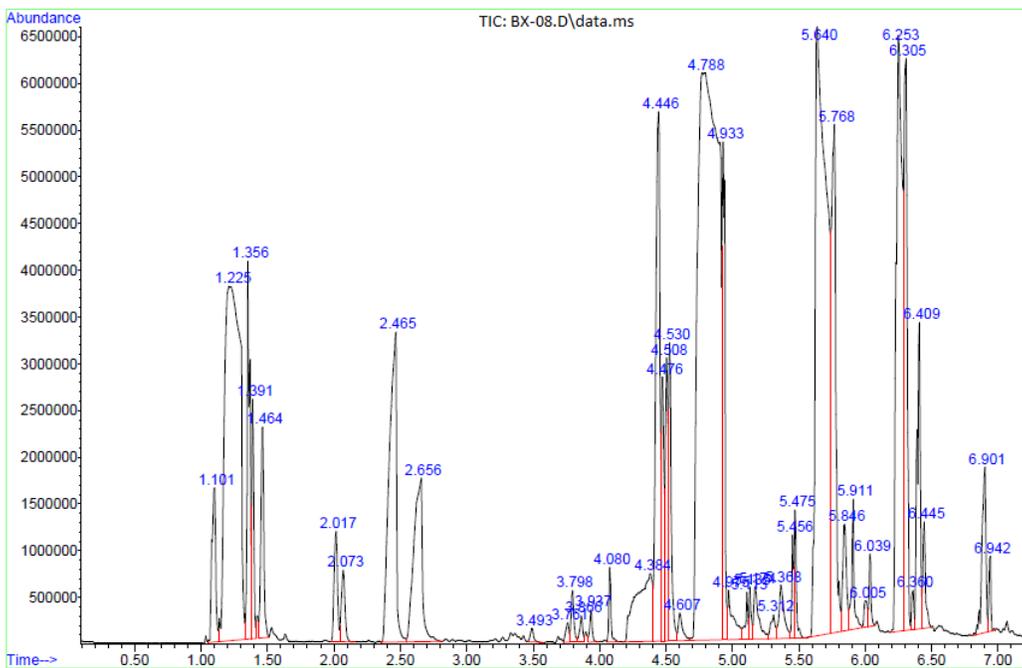


Figura 3.20 Reacción BX muestra 08 (90 minutos de reacción).

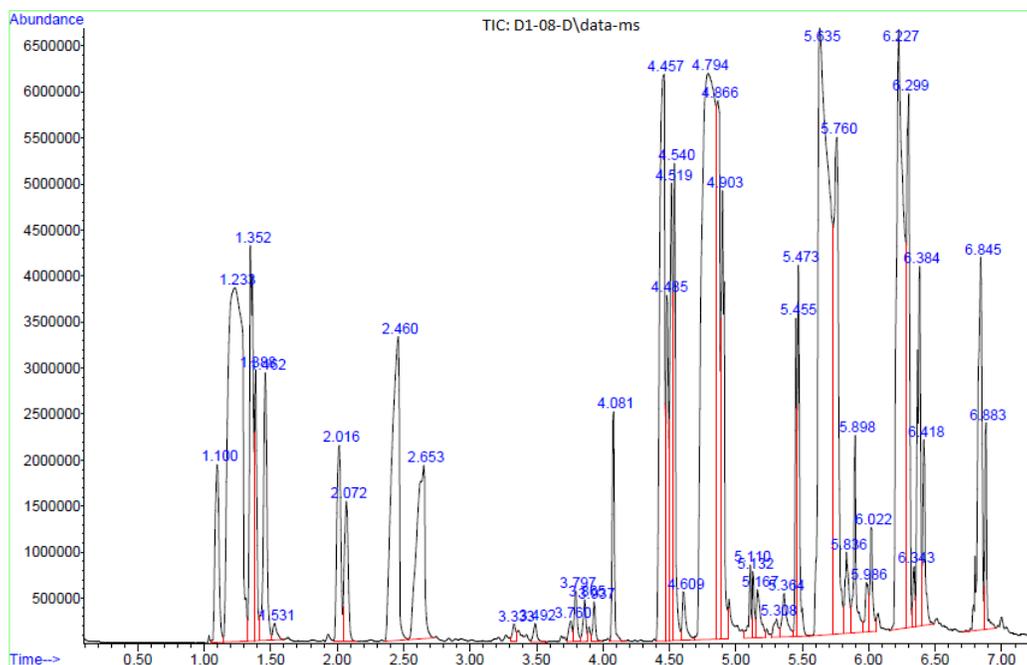


Figura 3.20 Reacción D1 muestra 08 (90 minutos de reacción).

Al comparar los cromatogramas de las reacciones con la misma temperatura corroboramos que los picos de los compuestos provenientes de reacciones secundarias en la muestra BX-08 se encuentran en proporciones mayores y concuerdan con las proporciones de la muestra D1-08 comprobando nuestra aseveración de la comparación anterior. Sin embargo existe un pico en distinto en la muestra BX-08 el cual no aparece en ninguna muestra extraída de reacciones que no cuenten con la presencia del inhibidor, el pico se encuentra a los 4.3 minutos, en la Figura 3.21 se muestra la comparación de su espectro.

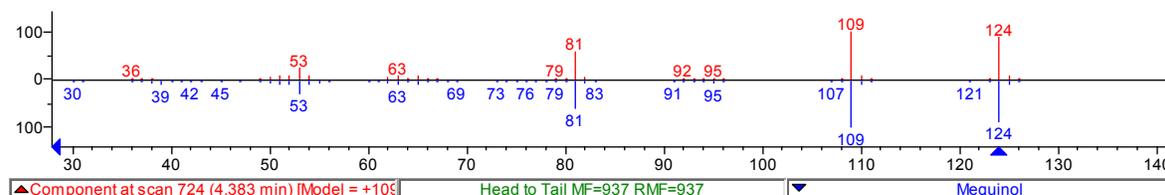


Figura 3.21 Espectro minuto 4.383 muestra BX-08..

El software muestra que el compuesto es mequinol con una probabilidad de 79.7. El mequinol es un sinónimo de MEHQ, nuestro inhibidor de polimerización. Por lo tanto podríamos afirmar que el inhibidor de polimerización vinílica está actuando como catalizador de la reacción de esterificación.

## CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

En la hipótesis, descrita en la sección 1.3, supone que la rapidez de reacción ante la presencia de MEHQ no se afectaría, que los valores de las constantes cinéticas obtenidas serían mayores conforme se aumente la temperatura y que las energías de activación serían muy similares. Efectivamente las constantes cinéticas encontradas se comportaron de la manera descrita pero el inhibidor polimérico que se esperaba se mantuviera al margen de la reacción tuvo una interacción con el desarrollo de la misma haciendo que la rapidez de reacción fuera mayor provocando que las energías de activación fueran diferentes.

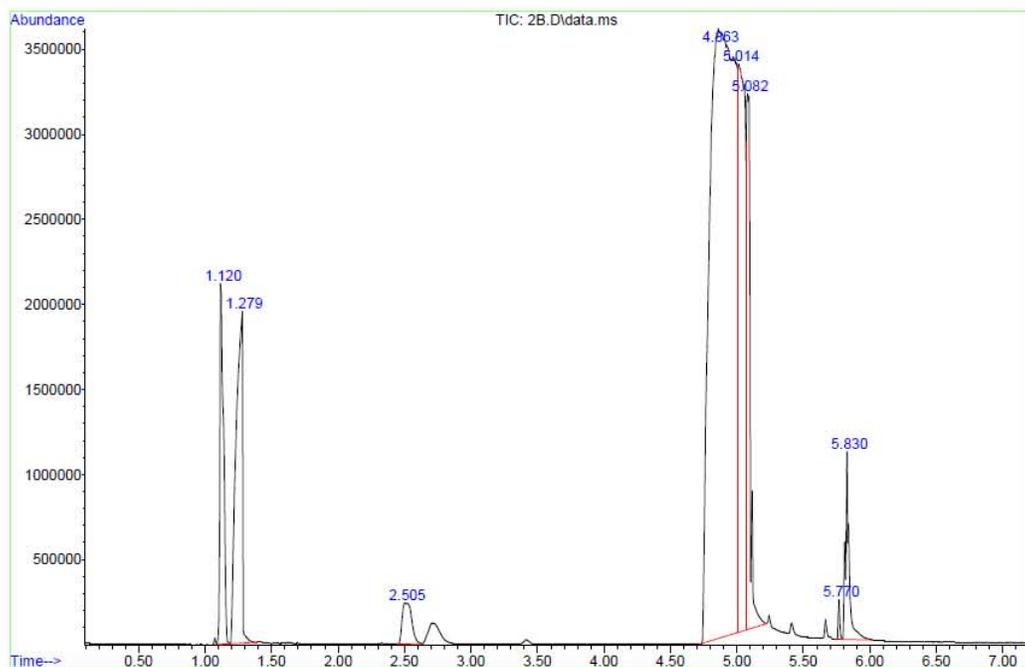
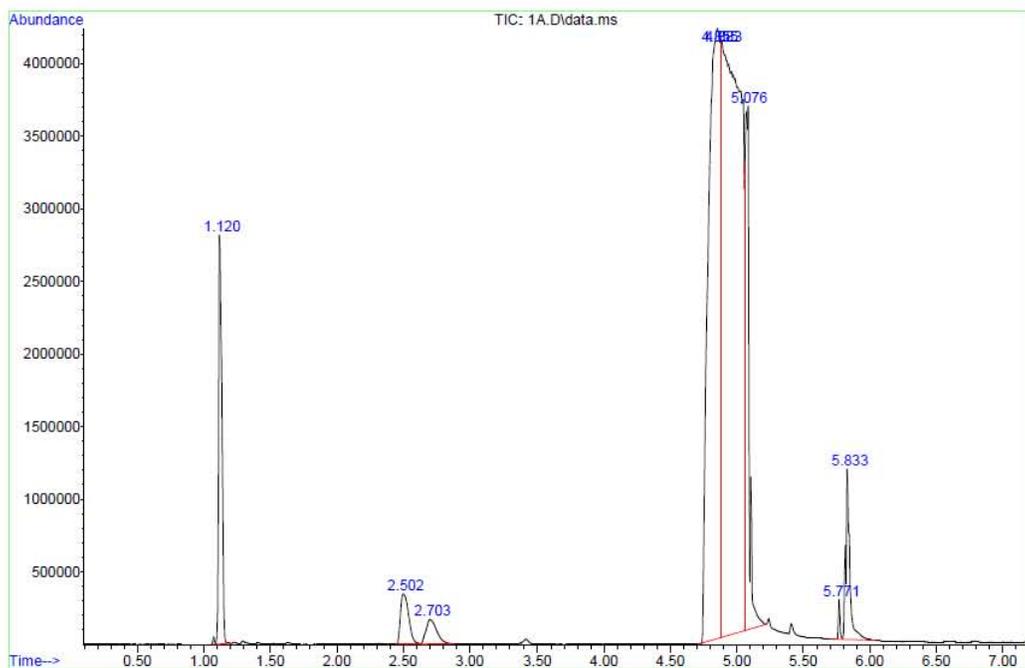
Se obtuvo la constante cinética de reacción de esterificación de ácido propiónico con tripropilenglicol a diferentes temperaturas con y sin la presencia del inhibidor polimérico (secciones 3.5 y 3.8), así como la energía de activación para las dos etapas de reacciones (secciones 3.6 y 3.9).

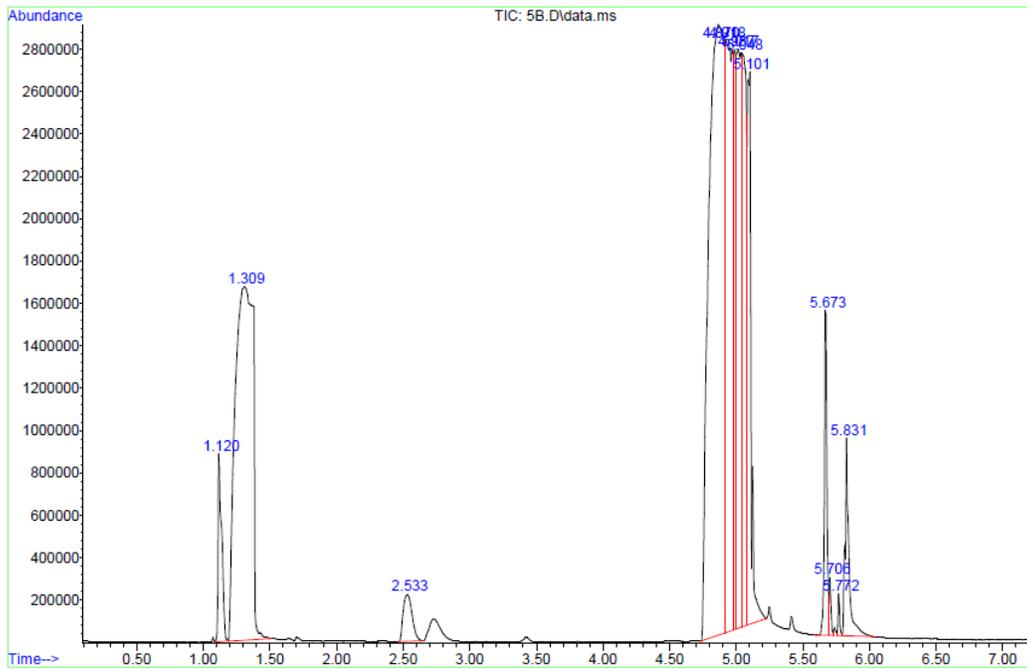
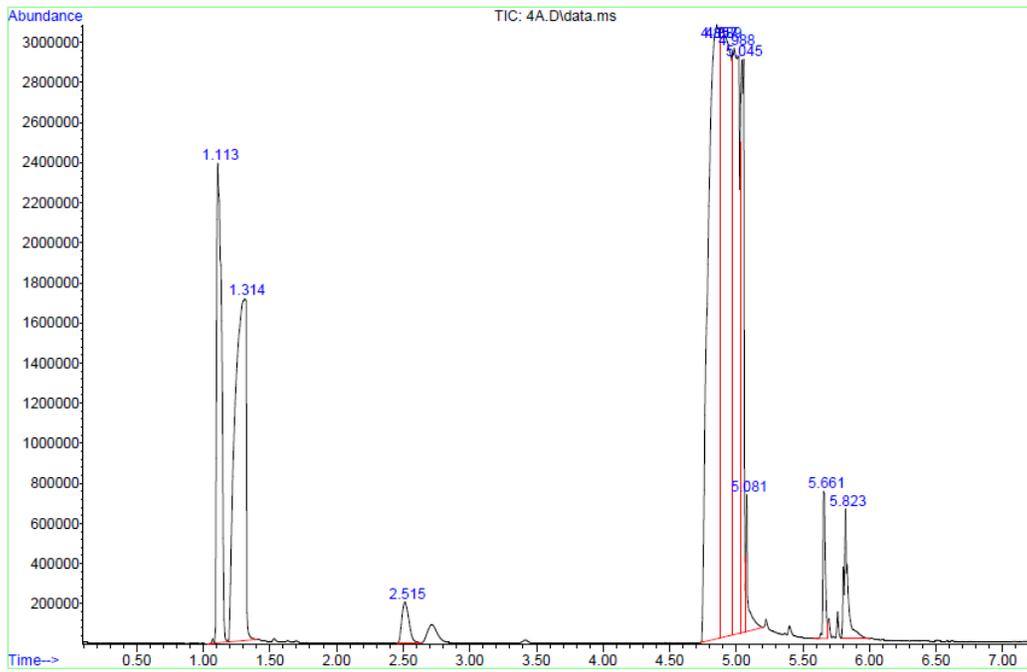
Por todo lo mostrado en el presente estudio nos es posible concluir que:

- La curva de calibración tiene un error. El error se debe a que al preparar las muestras, a partir de una mezcla con proporciones conocidas de ácido propiónico y tripropilenglicol, éstos reaccionan a temperatura ambiente provocando un consumo de los mismos y haciendo que la estimación de la repuesta del equipo contra la proporción del reactivo colocado en la muestra se vea afectada. Al tratarse de una temperatura baja de reacción y una pérdida de reactivo baja se considera que es posible utilizar la curva de calibración.
- Las constantes cinéticas son mayores en las reacciones donde se utiliza el inhibidor polimérico.
- La diferencia entre la energía de activación de la primera y la segunda etapa de reacciones es del orden de 2,000 J/mol siendo la segunda etapa la de menor energía.
- El inhibidor polimérico actúa como un catalizador.

## ANEXO I. CURVA DE CALIBRACIÓN

En éste anexo se muestran los cromatogramas característicos de las muestras analizadas para la elaboración de la curva de calibración.

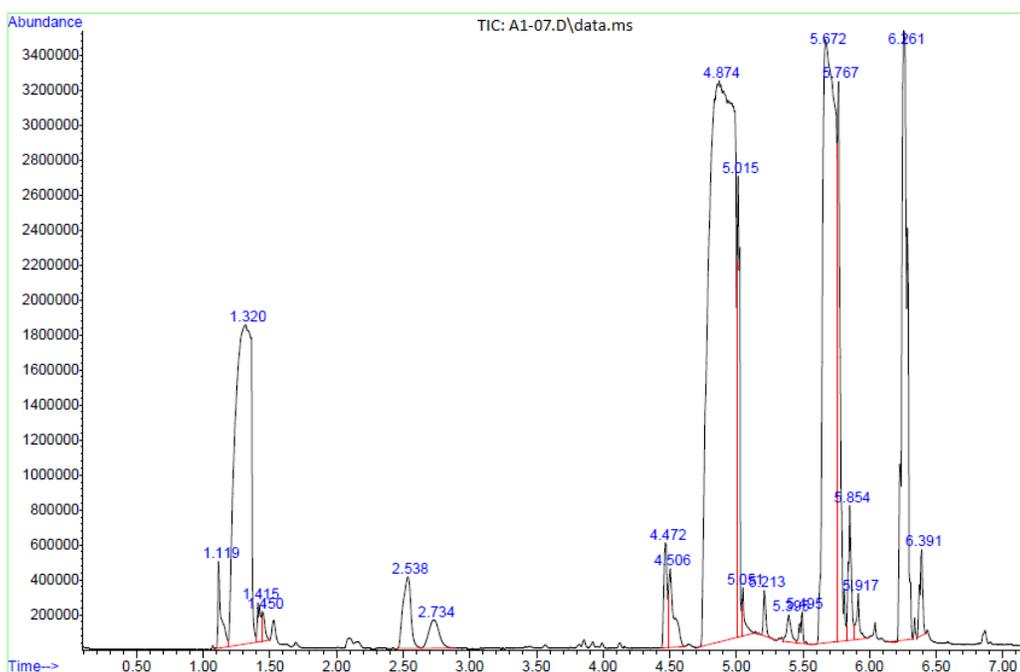
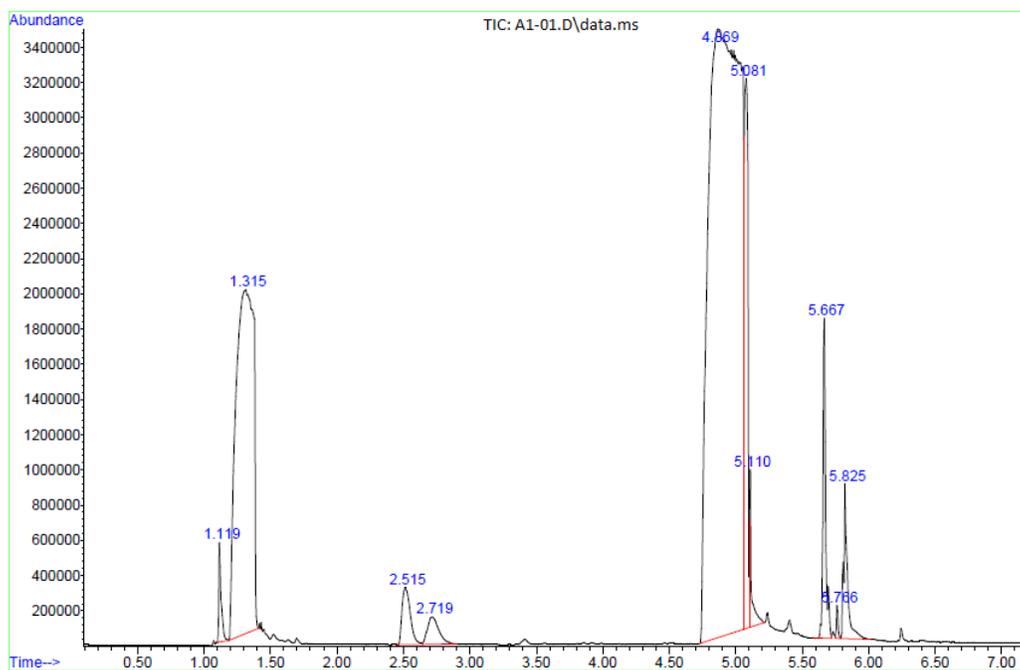




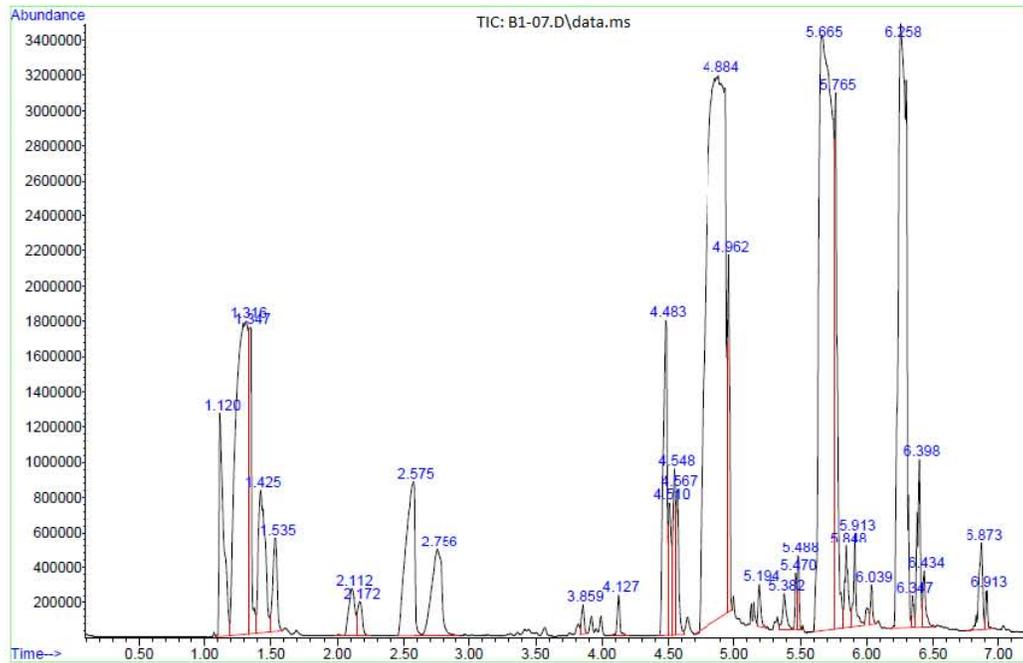
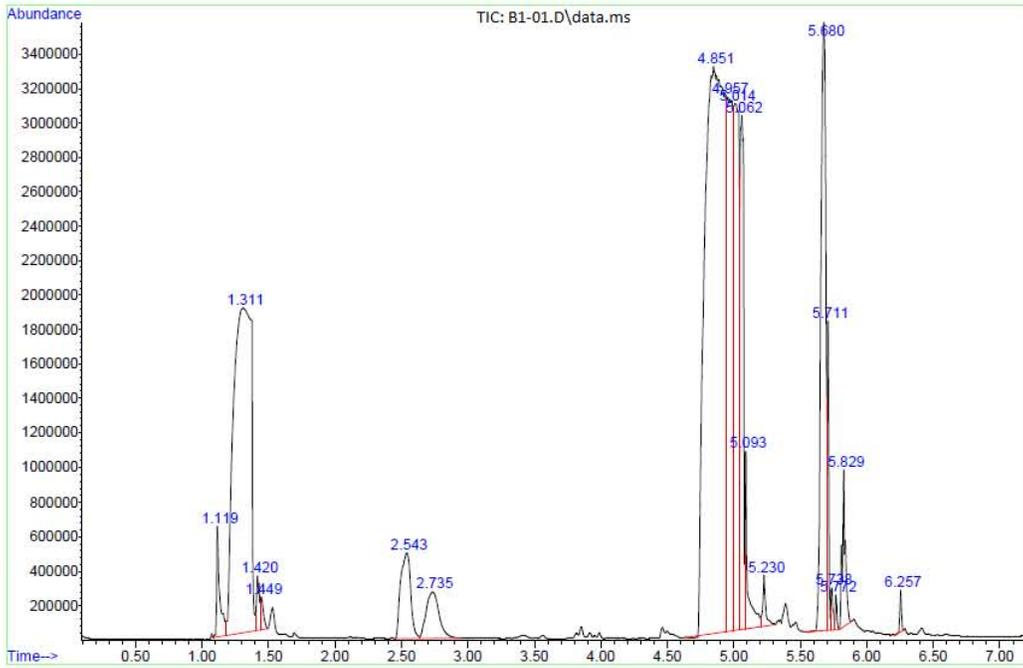
## ANEXO II. REACCIONES PRIMERA ETAPA

En éste anexo se muestra el cromatograma inicial y final de cada una de las reacciones de la primera etapa

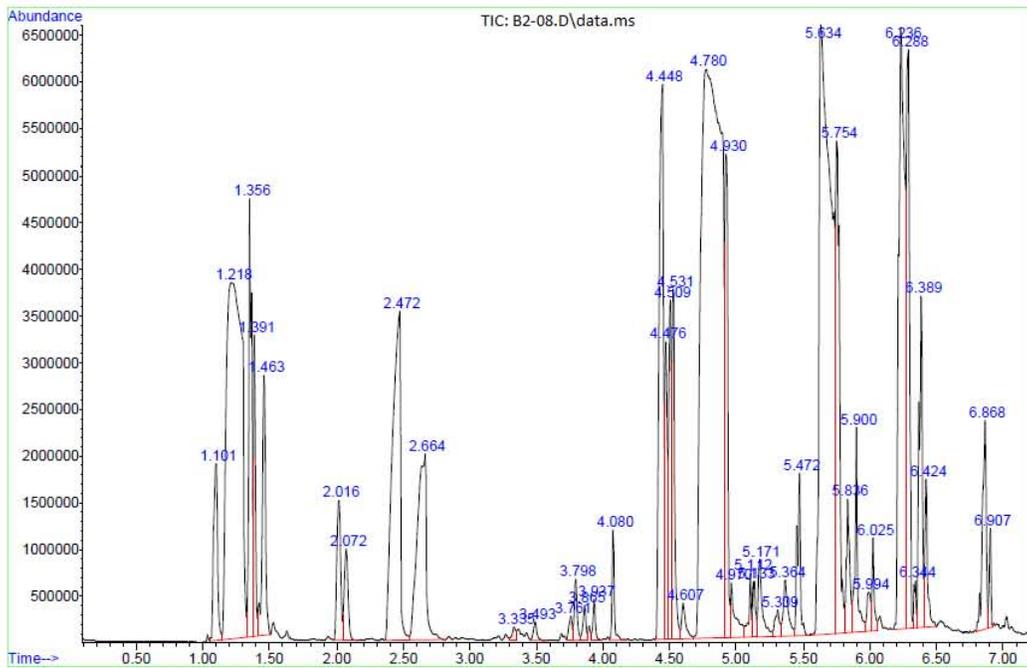
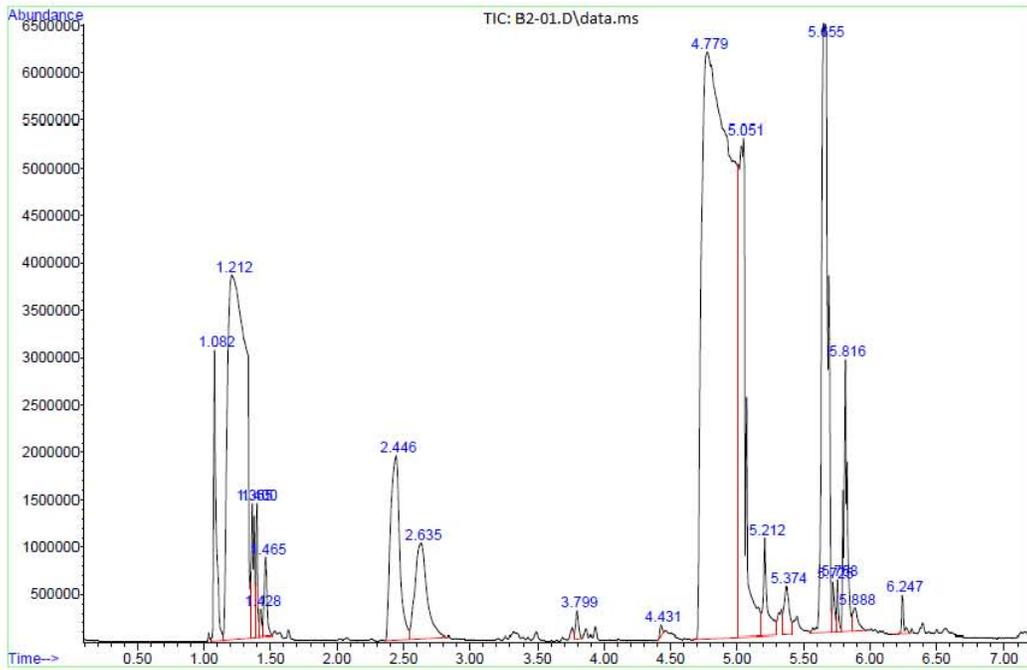
### Reacción A1



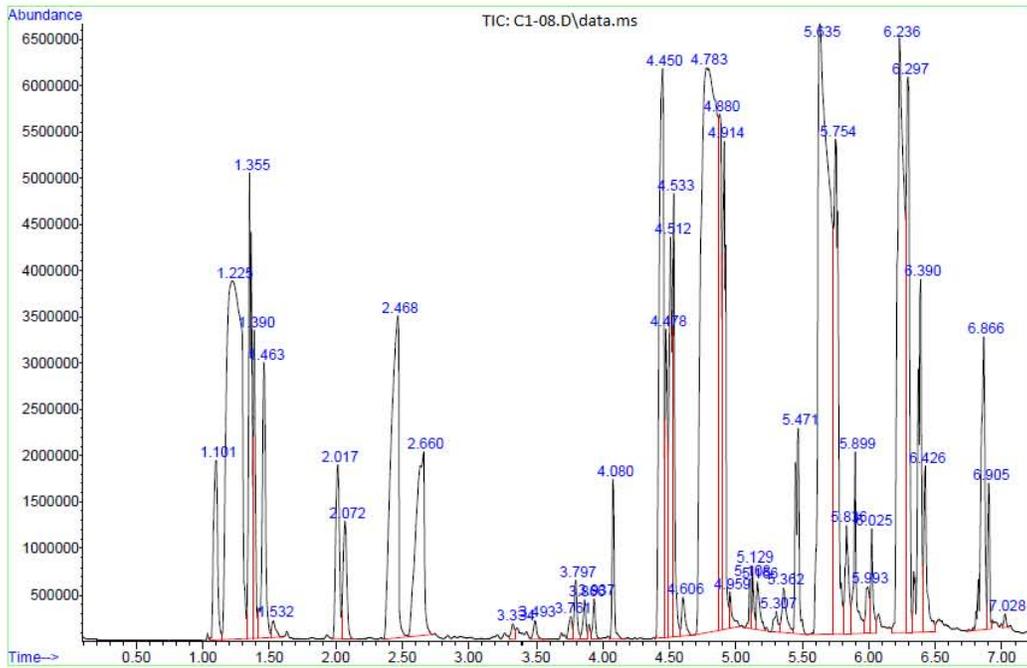
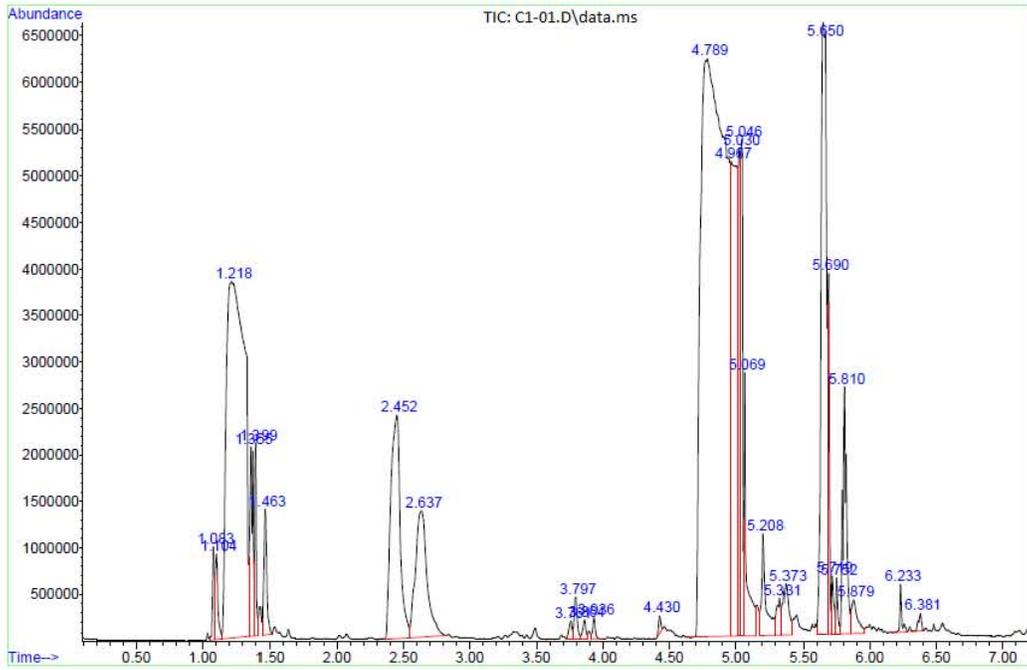
## Reacción B1



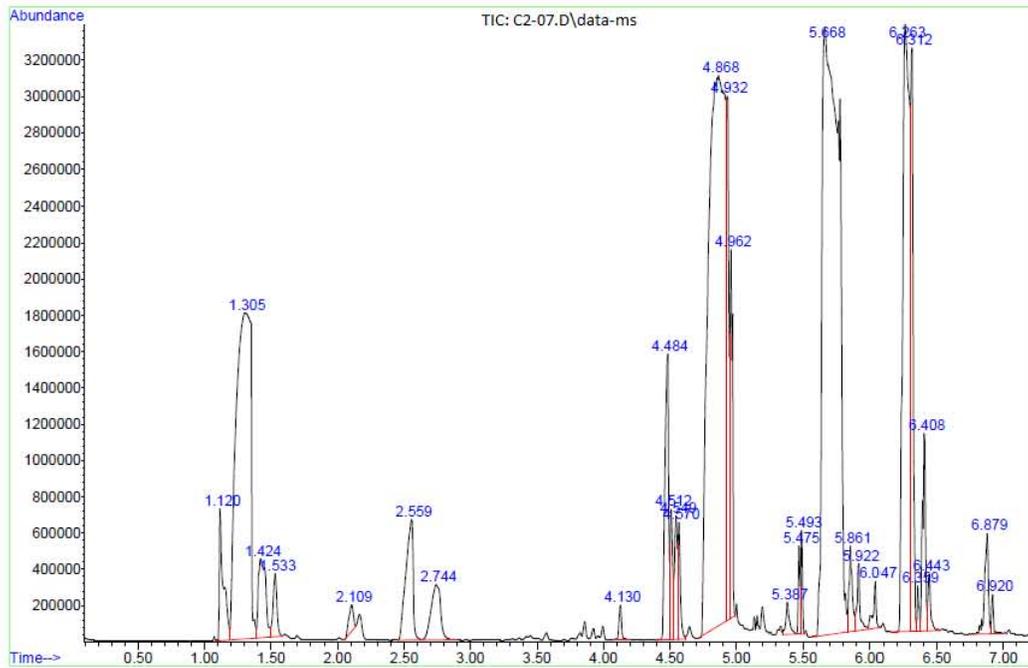
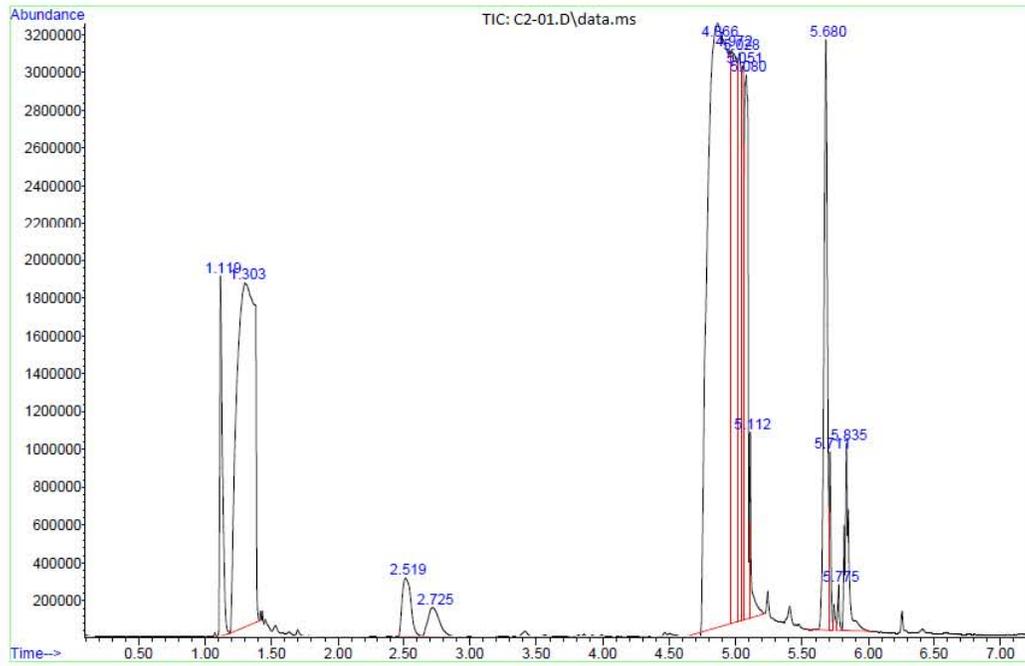
## Reacción B2



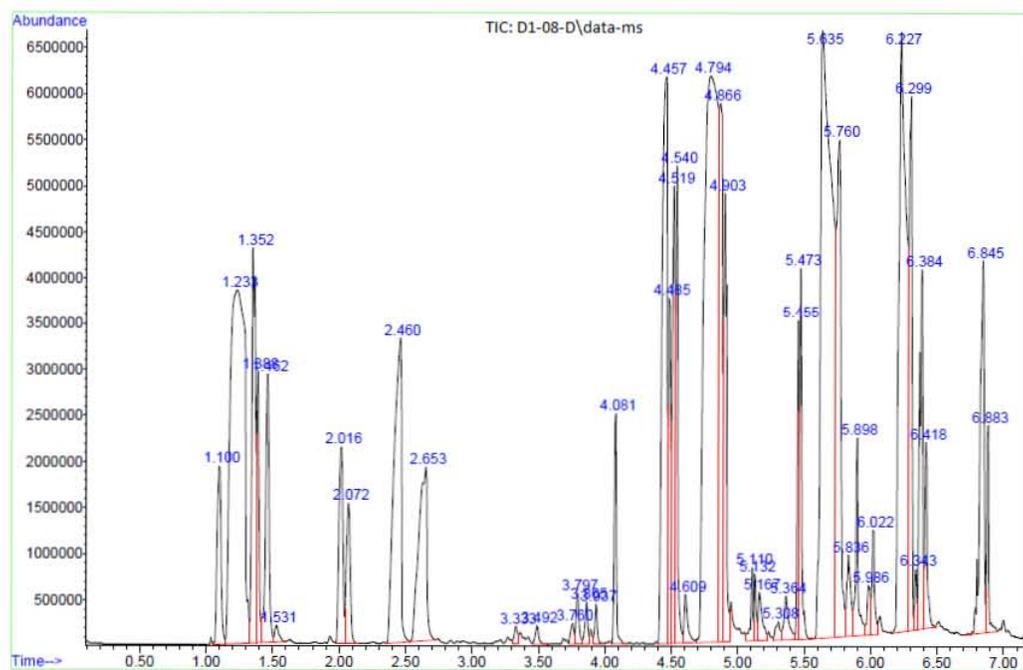
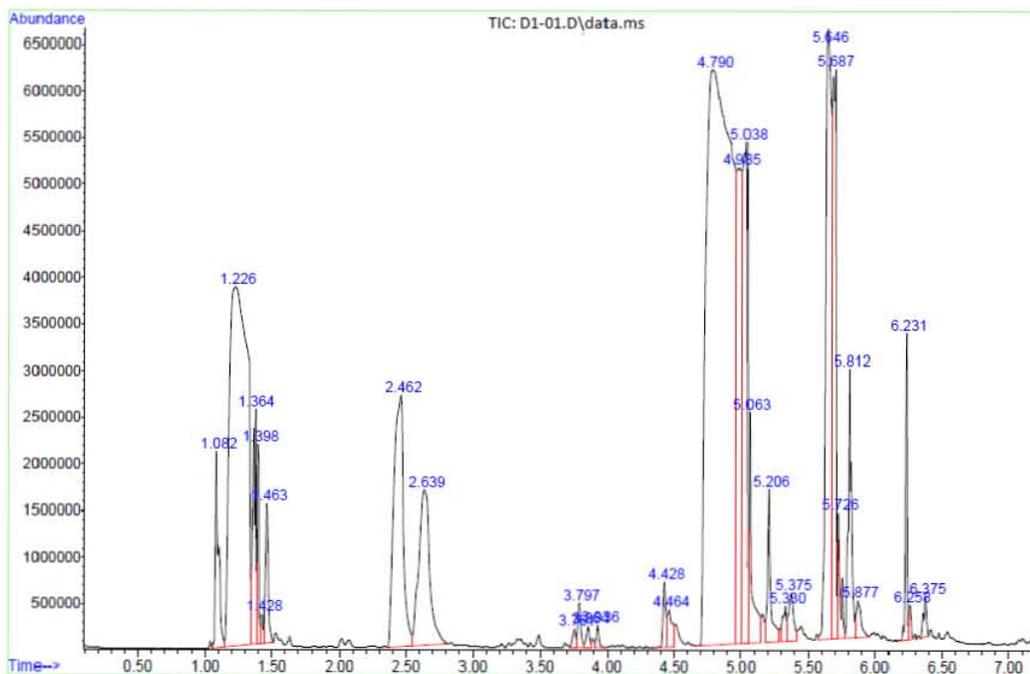
# REACCIÓN C1



## REACCIÓN C2



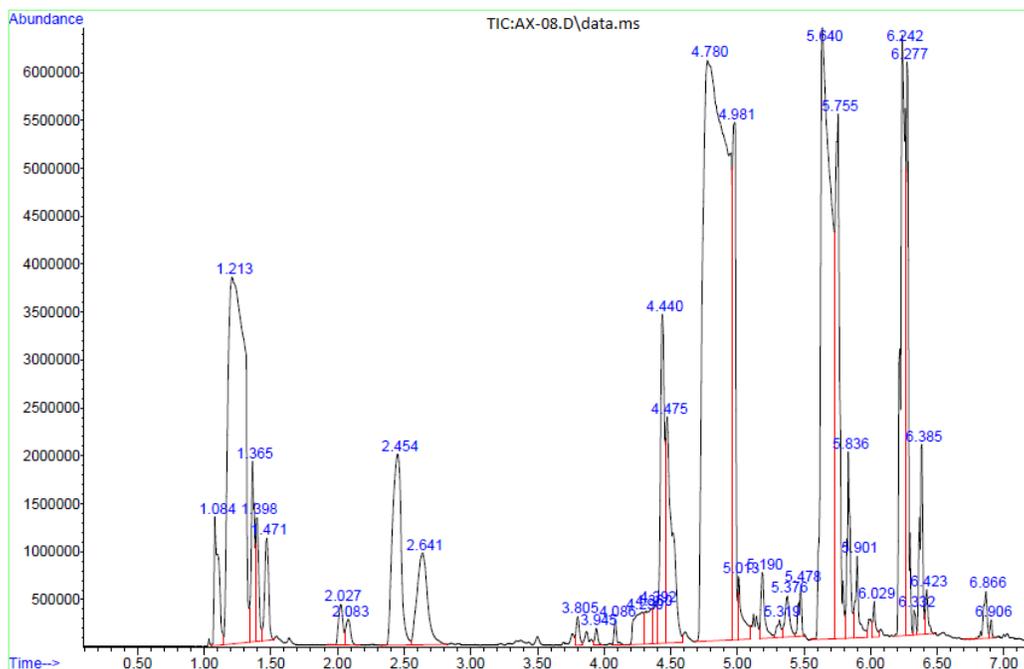
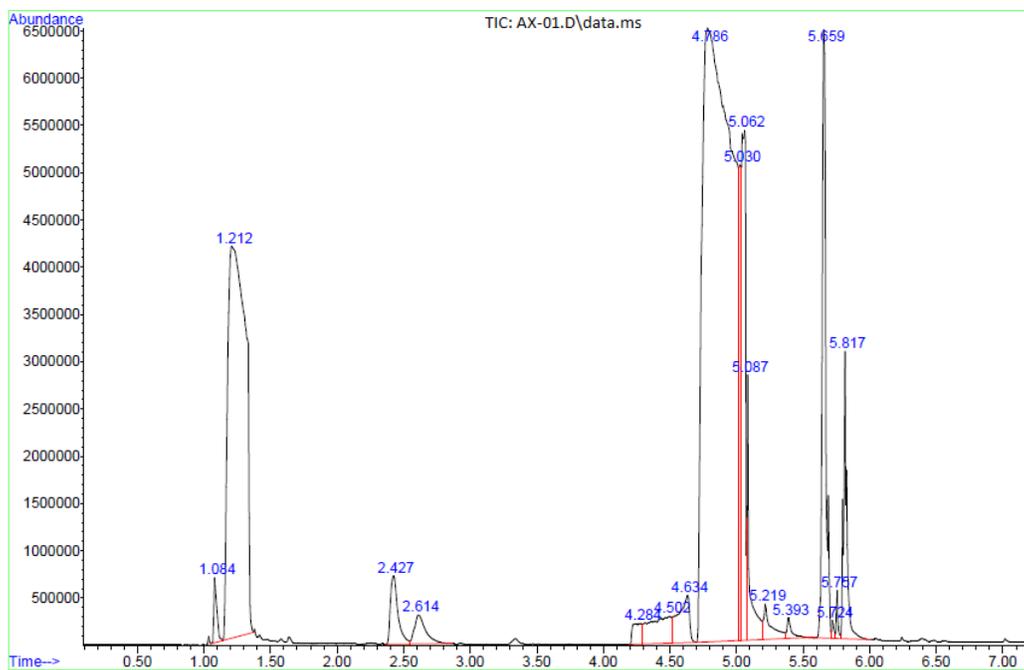
# REACCIÓN D1



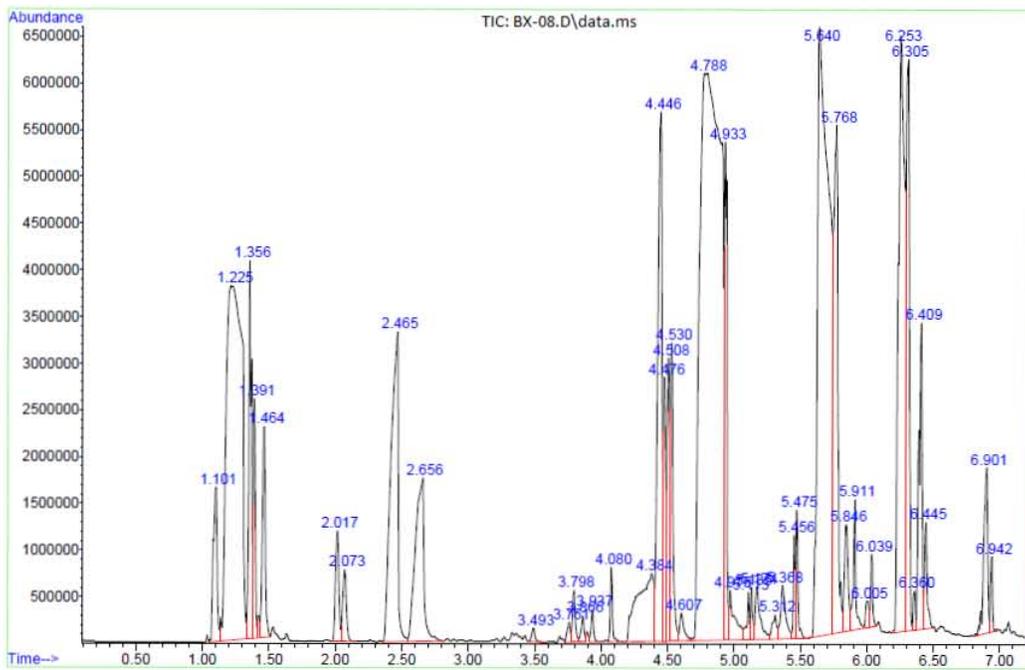
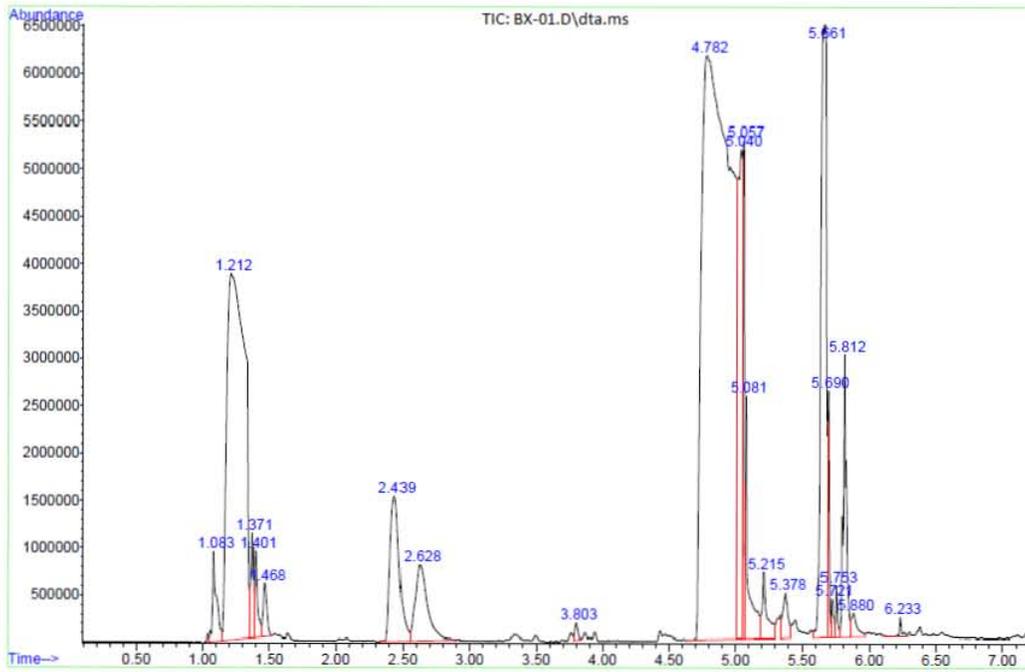
## ANEXO III. REACCIONES SEGUNDA ETAPA

En éste anexo se muestra el cromatograma inicial y final de cada una de las reacciones de la segunda etapa

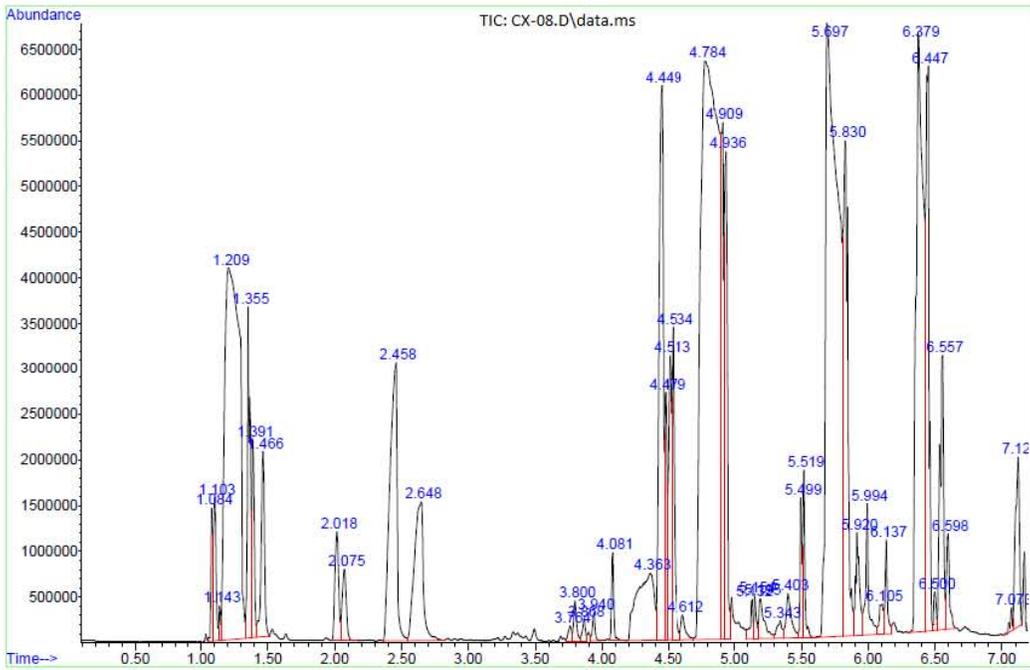
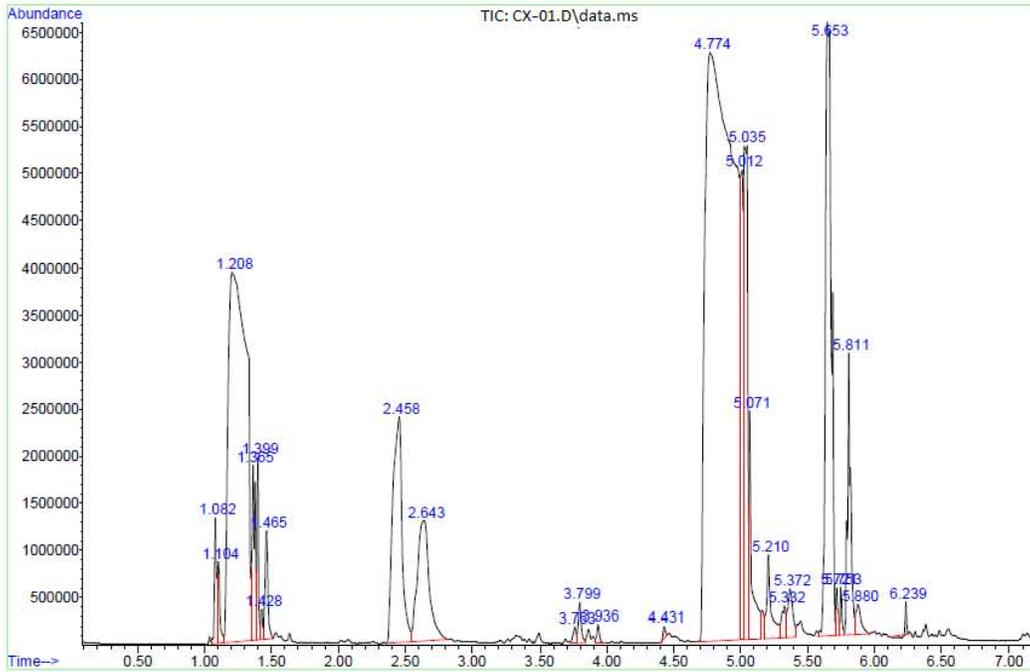
### Reacción AX



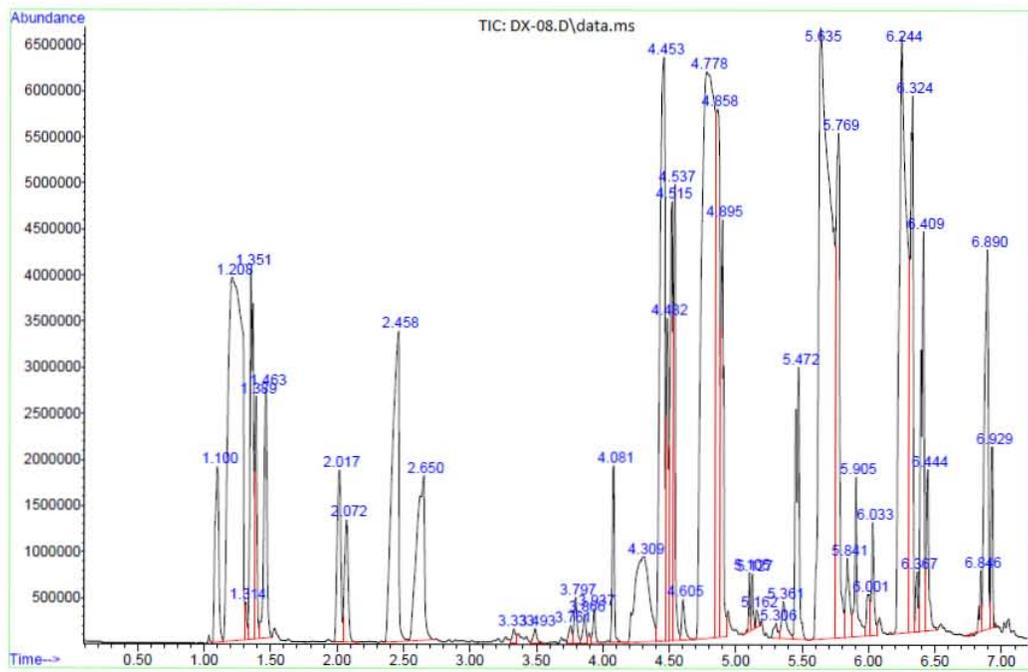
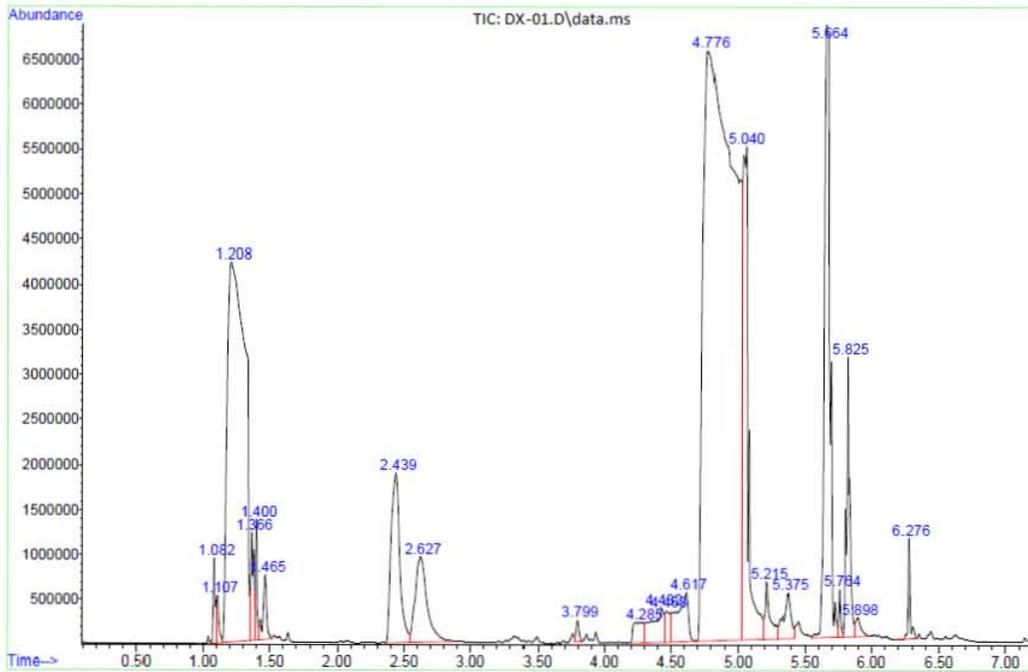
# Reacción BX



# Reacción CX



## Reacción DX



## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Revestimientos, tintas y adhesivos curados con ultravioleta y haz de electrones, julio de 2004, Clean Air Technology Center (MD-12), Information transfer and program integration división, Office of air quality planning and standars, U:S Enviromental Protection Agency, Research Triangle Park, North of Carolina 27711, EE.UU.
- (2) <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=147230&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dacrylic%2Bacid%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3Dproduct>, Enero 2015.
- (3) <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=MX&brand=ALDRICH&productNumber=187593&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dtripropyleneglycol%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3Dproduct>, Enero 2015.
- (4) <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=MX&brand=SIAL&productNumber=P1386&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dpropionic%2Bacid%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3Dproduct>, Enero 2015.
- (5) Salvador Hidalgo, E. J. (2012). *Obtención de diacrilato de tripropilenglicol, monómero usado en tintas y barnices UV.* ( tesis de licenciatura) Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F.
- (6) Levine, I. N., Físicoquímica, 4ª edición, Madrid, McGraw Hill, 1996, volumen 2, capítulo 17.
- (7) Raymon Chang, Físicoquímica para las ciencias químicas y biológicas, 3ª edición, Mexico D.F., McGraw Hill, 2008, capítulo 12.

- (8) P.W. Atkins, Fisicoquímica, 3ª edición, Oxford Inglaterra, Addison-Wesley Iberoamericana, 1991, capítulo 28.
- (9) Gilbert W. Castellan, Fisicoquímica, 2ª edición, Massachusetts, E.U.A., Addison-Wesley Iberoamericana, 1987, capítulo 32.
- (10) J.M Smith, Ingeniería de la cinética química, 3ª edición, México, McGraw Hill, 1986, capítulo 2.
- (11) Robert Thornton Morrison, Química orgánica, 5ª edición, Estados Unidos, Addison-Wesley Iberoamericana, 1990, capítulo 24.
- (12) John McMurry, Química orgánica, 6ª edición, México, Thomson, 2005, capítulo 21.
- (13) [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CURVASDECALIBRACION\\_23498.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CURVASDECALIBRACION_23498.pdf), Mayo 2015.
- (14) Daniel C Harris, Quantitative chemical analysis, 7ª edición, W. H. Freeman and Company, 2007, capítulo 4.
- (15) [http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_0925/0901b8038092597f.pdf?filepath=oxysolvents/pdfs/noreg/327-00019.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0925/0901b8038092597f.pdf?filepath=oxysolvents/pdfs/noreg/327-00019.pdf&fromPage=GetDoc), Mayo 2015.
- (16) [http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_0917/0901b80380917475.pdf?filepath=propyleneglycol/pdfs/noreg/117-19201.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0917/0901b80380917475.pdf?filepath=propyleneglycol/pdfs/noreg/117-19201.pdf&fromPage=GetDoc), Mayo 2015.
- (17) <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=P4006&brand=SIAL&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Finterface%3DAI%26term%3Dphosphotungstic%2520acid%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3Dproduct%26N%3D0%2B220003048%2B219853196%2B219853286>, Mayo 2015.
- (18) <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=M18655&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Finterface%3DAI%26term%3Dmonomethyl%2520ether%2>

520of%2520hydroquinone%26N%3D0%26focus%3Dproduct%26lang%  
3Des%26region%3DMX, Mayo 2015.

- (19) <https://www.spectrumchemical.com/MSDS/TCI-M0123.pdf>, Mayo 2015.
- (20) [http://www.dow.com/propyleneglycol/products/dipropylene\\_regular.htm](http://www.dow.com/propyleneglycol/products/dipropylene_regular.htm). Junio 2015.
- (21) <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1638160&Mask=200>, Junio 2015.
- (22) [http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB3462094\\_EN.htm](http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB3462094_EN.htm), Junio 2015.
- (23) <http://iaspub.epa.gov/>; <http://www.lookchem.com/>;  
<http://www.chemicalregister.com/>; <https://www.sigmaaldrich.com/>;  
<http://www.dow.com/>; <https://www.basf.com/>;  
<http://www.chemicalbook.com/>; <http://www.chemspider.com/>;  
<http://www.chemindustry.com/>; <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>;  
<http://sdb.sdb.aist.go.jp/>; <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>;  
<http://www.chemwill.com/>, Junio 2015.
- (24) <http://mathworld.wolfram.com/QuadraticEquation.html>, Junio 2015.
- (25) [http://www.encyclopediaofmath.org/index.php?title=Quadratic\\_equation&oldid=14167](http://www.encyclopediaofmath.org/index.php?title=Quadratic_equation&oldid=14167) Junio 2015.
- (26) Murray R. Spiegel, Ecuaciones diferenciales aplicadas, 3ª edición, México, Prentice Hall, 1983, capítulo 2.
- (27) Francisco M., Ecuaciones diferenciales, Madrid, McGraw Hill, 1990, capítulos 1 y 15.
- (28) Kennet A. Connors, Chemical Kinetics, United States of America, 1990, capitulo 6.
- (29) <http://goldbook.iupac.org/A00446.html>, Junio 2015.
- (30) <http://goldbook.iupac.org/A00102.html> Junio 2015.
- (31) <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch22/activate.html>, Junio 2015.

- (32) <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/Preprints/lsa2010.pdf> Junio  
2015
- (33) Raymon Chang, Química, 10<sup>a</sup> edición, Mexico D.F., McGraw Hill,  
2010, capítulo 14.