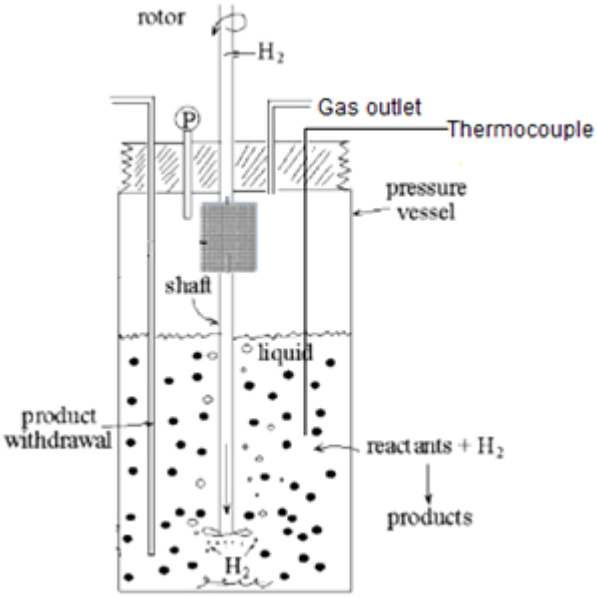
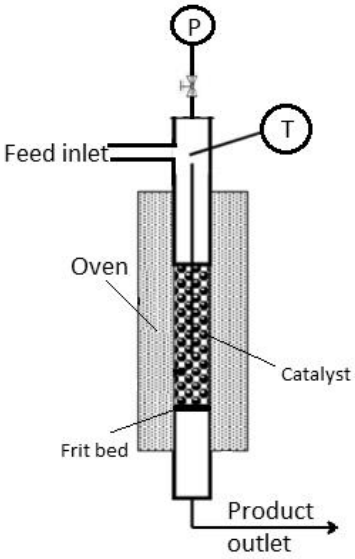
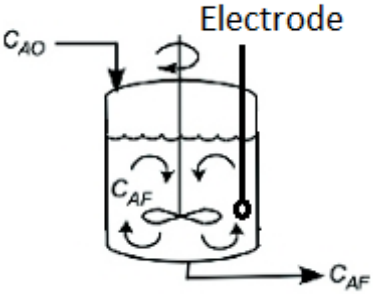
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ







Θ. ΠΕΤΣΗ – Ε. ΚΟΡΔΟΥΛΗ

ΠΑΤΡΑ, 2022

ΚΙΝΔΥΝΟΙ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΚΑΙ ΚΑΝΟΝΕΣ

Οι κίνδυνοι στο εργαστήριο μπορεί να είναι μηχανικοί, κίνδυνοι από πυρκαγιά και έκρηξη, ηλεκτρικοί και τοξικοί.

Α. Μηχανικοί κίνδυνοι

Προέρχονται από τον ανορθόδοξο τρόπο χειρισμού διαφόρων συσκευών. Ο υπεύθυνος της άσκησης θα σας υποδείξει τον τρόπο χρήσεώς τους. Προσοχή στα σπασμένα γυαλικά.

Β. Κίνδυνοι από πυρκαγιά και έκρηξη

Για τυχόν πυρκαγιά ενημερώσατε αμέσως τον υπεύθυνο του εργαστηρίου.

Ενημερωθείτε για τον τρόπο κατάσβεσης πυρκαγιάς με πυροσβεστήρα.

ΑΠΟΓΟΡΕΥΕΤΑΙ ΤΟ ΚΑΠΝΙΣΜΑ στο εργαστήριο (φιάλες αερίων με εύφλεκτο και εκρηκτικό περιεχόμενο).

ΑΠΑΓΟΡΕΥΕΤΑΙ η εκτέλεση πειραμάτων που δεν υπάρχουν στις σημειώσεις του εργαστηρίου.

Γ. Ηλεκτρικοί κίνδυνοι

Τυχόν βλάβη ηλεκτρικής συσκευής πρέπει να την αναφέρετε αμέσως στον υπεύθυνο της άσκησης. Μην επιχειρείτε να την επιδιορθώσετε μόνοι σας.

Μην αγγίζετε με βρεγμένα χέρια ηλεκτρικές συσκευές και πρίζες. Να προσέχετε να μη χύνονται υγρά σε επιφάνειες που υπάρχουν καλώδια.

Δ. Τοξικοί κίνδυνοι

Τοξικές ονομάζονται οι ουσίες που προκαλούν δηλητηριάσεις στον ανθρώπινο οργανισμό: α) λόγω απορρόφησης της χημικής ουσίας από το δέρμα, β) λόγω εισπνοής αερίου ή ατμού και γ) λόγω εισόδου της χημικής ουσίας στο πεπτικό σύστημα.

Πρέπει να τηρούνται οι παρακάτω κανόνες:

α) Απαραίτητη η χρήση εργαστηριακής ποδιάς.

β) Χρησιμοποιείτε πάντα πουάρ για τη λήψη υγρών με σιφώνιο.

γ) Να αποφεύγεται η επαφή με το δέρμα οποιασδήποτε χημικής ουσίας (υγρής, στερεής, αέριας). Αν συμβεί κάτι τέτοιο, πλύνετε με άφθονο νερό και ενημερώστε

τον υπεύθυνο του εργαστηρίου. Πιθανόν να χρειάζεται επίσκεψη στο γιατρό. Ανατρέξτε στο Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας της ουσίας.

δ) Προφυλάξτε καλά τις πληγές ή κοψίματα του δέρματος. Η απορρόφηση των χημικών ουσιών είναι ευκολότερη δια μέσου αυτών.

στ) Απαγορεύεται η λήψη τροφής στο εργαστήριο ή η διατήρηση τροφίμου στην εργαστηριακή σας θέση.

ΟΜΟΓΕΝΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

ΓΕΝΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πλαίσιο του μαθήματος των Χημικών Διεργασιών, συζητήσαμε τη χρήση διαφόρων τύπων αντιδραστήρων, για τον προσδιορισμό της εξίσωσης ταχύτητας χημικών αντιδράσεων και τον προσδιορισμό των κινητικών σταθερών. Θυμηθείτε τα όσα έχουμε συζητήσει για τη διαφορική μέθοδο και τη μέθοδο ολοκλήρωσης, καθώς και για την εύρεση της εξίσωσης της ταχύτητας από κινητικά δεδομένα, που έχουν ληφθεί σε διαφορετικούς τύπους αντιδραστήρων.

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ 1, 2, 3

Στο πλαίσιο αυτών των ασκήσεων θα χρησιμοποιήσουμε την αντίδραση της αλκαλικής υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα:

$$CH_3COOC_2H_5 + KOH \rightarrow CH_3COOK + C_2H_5OH \qquad (1)$$

Για τον προσδιορισμό της προόδου αυτής της αντίδρασης θα χρησιμοποιήσουμε την μετατροπή του οξικού αιθυλεστέρα, η οποία ισούται με τη μετατροπή του καυστικού καλίου, εξ αιτίας της στοιχειομετρίας της αντίδρασης (1) και επειδή, σε όλες τις ασκήσεις που θα ακολουθήσουν, θα χρησιμοποιήσουμε ισομοριακές ποσότητες των παραπάνω ουσιών. Τη μετατροπή του καυστικού καλίου μπορούμε να τη μετρήσουμε εύκολα με τη χρήση ενός **συνδυασμένου ηλεκτροδίου υάλου**, που είναι συνδεδεμένο με ένα **pH-μετρο**. Η τεχνική αυτή μας επιτρέπει να παρακολουθούμε την κατανάλωση καυστικού καλίου μέσω της μεταβολής του pH, που λαμβάνει χώρα εξαιτίας της αντίδρασης

<u>ΤΡΟΠΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΚΑΛΙΟΥ.</u>

1. Τοποθετούμε το ηλεκτρόδιο διαδοχικά σε δυο ρυθμιστικά διαλύματα [**Ρυθμιστικό διάλυμα pH 7.413** (0.008695 M KH_2PO_4 και 0.03043 M Na_2HPO_4) και **Ρυθμιστικό διάλυμα pH 9.18** (Borax 0.01M)**]**

2. Καταγράφουμε τις αντίστοιχες ενδείξεις σε mV. Υπολογίζουμε με αυτόν τον τρόπο την κλίση του ηλεκτροδίου , από τη σχέση:

$$\text{κλίση}_{\text{ηλεκτ}} = \frac{pH_1 - pH_2}{mV_1 - mV_2} \qquad (2)$$

Για να προσδιορίσουμε του pH ενός άγνωστου διαλύματος, μετράμε τα mV που μας δείχνει το ηλεκτρόδιο βυθιζόμενο σε αυτό και χρησιμοποιούμε τη σχέση:

$$pH = pH_1 + \text{κλίση}_{\text{ηλεκτ}} (mV - mV_1) \quad (3)$$

Σε κάθε pH μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση της βάσης, C_A, αν συνδυάσουμε τις σχέσεις (4), (5), (6) και (7) που ακολουθούν:

$$[H^+] = \frac{10^{-pH}}{f_1} \quad (4)$$

$$[H^+][OH^-] = \frac{K_w}{{f_1}^2} \quad (5)$$

όπου f_1 είναι ο συντελεστής ενεργότητας για μονοσθενή ιόντα και υπολογίζεται από τη σχέση Davies:

$$f_1 = 10^{-0.5115\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}\right)-0.3I} \quad (6)$$

όπου I είναι η ιονική ισχύς του διαλύματος και ισούται με:

$$I = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2 \quad (7)$$

Από τη συγκέντρωση της βάσης στο αρχικό διάλυμα αντιδρώντων, C_{Ao}, και τη συγκέντρωσή της σε ένα διάλυμα αντιδρώντων όπου έχει προχωρήσει η αντίδραση, μπορεί να υπολογιστεί η μετατροπή του καυστικού καλίου, (x),

$$x_{KOH} = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} = \frac{[OH^-]_0 - [OH^-]}{[OH^-]_0} \quad (8)$$

ΑΣΚΗΣΗ 1

Αντιδραστήρας Διαλείποντος Έργου

(Batch Reactor)

ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΣΦΑΛΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΑΣΚΗΣΗΣ

1. *Να φοράτε εργαστηριακή ρόμπα και προστατευτικά γυαλιά καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.*
2. *Χρησιμοποιείτε πάντα πουάρ για τη λήψη διαλυμάτων με σιφώνιο.*

ΘΕΜΑ ΜΕΛΕΤΗΣ:

Κινητική Μελέτη της Αλκαλικής Υδρόλυσης του Οξικού Αιθυλεστέρα

ΣΤΟΧΟΙ:

- Προσδιορισμός της εξίσωσης της ταχύτητας και της σταθεράς της ταχύτητας της αντίδρασης.
- Υπολογισμός του απαιτούμενου χρόνου λειτουργίας του αντιδραστήρα για την επίτευξη επιθυμητής μετατροπής.

Α) Προσδιορισμός της εξίσωσης της ταχύτητας και της σταθεράς της ταχύτητας της αντίδρασης (Μέθοδος ολοκλήρωσης)

Η εξίσωση λειτουργίας του αντιδραστήρα διαλείποντος έργου είναι:

$$t = -\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A} \qquad (1.1)$$

όπου: t είναι ο χρόνος λειτουργίας, C_{Ao} η αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος Α, C_A η συγκέντρωση του αντιδρώντος Α τη χρονική στιγμή t και r_A η εξίσωση της ταχύτητας της αντίδρασης, εκφρασμένη ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος Α.

Για την εύρεση της εξίσωσης ταχύτητας μιας αντίδρασης, που γίνεται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, με τη μέθοδο της ολοκλήρωσης, εργαζόμαστε ως εξής:

1. Αντικαθιστούμε το r_A της εξίσωσης (1.1) με την εξίσωση της ταχύτητας, που θεωρούμε πιθανή να ισχύει και ολοκληρώνουμε. Από την ολοκλήρωση προκύπτει μια σχέση της μορφής:

$$t = f(C_A) \qquad (1.2)$$

2. Ελέγχουμε αν οι πειραματικά μετρούμενες συγκεντρώσεις, στις χρονικές στιγμές t, ικανοποιούν τη σχέση (1.2). Αν ναι, τότε η εκλογή μας για την εξίσωση της ταχύτητας είναι σωστή. Αν όχι, δοκιμάζουμε μια άλλη πιθανή εξίσωση ταχύτητας.

Στην περίπτωσή μας ξεκινάμε την αντίδραση με στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις αντιδρώντων, δηλαδή:

$$C_{(εστερ)0} = C_{(βάσης)0} \qquad (1.3)$$

Σε διάφορες χρονικές στιγμές μετρούμε τις συγκεντρώσεις της βάσης. Έτσι, παίρνουμε μια ομάδα ζευγών (t, $C_{(βάσης)}$)

Υποθέτουμε ότι η αντίδραση της αλκαλικής υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα είναι δευτέρας τάξης, δηλαδή:

$$r_A = k\, C_{(εστερ)}\, C_{(βάσης)} \qquad (1.4)$$

Επειδή έχουμε αρχίσει με ίσες συγκεντρώσεις αντιδρώντων και λόγω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα, σε κάθε χρονική στιγμή, θα ισχύει:

$$C_{(εστερ)} = C_{(βάσης)} \qquad (1.5)$$

Γι' αυτό, η εξ.(1.4) γίνεται:

$$r_A = k\, C^2_{(βάσης)} \qquad (1.6)$$

Αντικαθιστούμε τη τιμή της r_A, από την εξ. (1.6) στην εξ. (1.1), η οποία γίνεται:

$$t = -\int_{C_{βάσης_0}}^{C_{βάσης}} \frac{dC_{(βάσης)}}{κC^2_{(βάσης)}} \qquad (1.7)$$

Η ολοκλήρωση της εξ. (1.7) μας δίνει την:

$$t = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{C_{βάσης}} - \frac{1}{C_{(βάσης)0}}\right) \qquad (1.8)$$

η οποία είναι της μορφής της εξ.(1.2).

Σύμφωνα με την εξίσωση (1.8) και αν η υπόθεση μας, ότι η αλκαλική υδρόλυση του οξικού αιθυλεστέρα είναι δεύτερης τάξης, είναι σωστή, τότε θα πρέπει η γραφική παράσταση $\left(\frac{1}{C_{βάσης}} - \frac{1}{C_{(βάσης)0}}\right)$ έναντι του χρόνου t, να μας δώσει ευθεία που θα διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Από την κλίση μιας τέτοιας ευθείας, μπορούμε να υπολογίσουμε την κινητική σταθερά k.

Β) Εύρεση του απαιτούμενου χρόνου λειτουργίας αντιδραστήρα διαλείποντος έργου για την επίτευξη επιθυμητής μετατροπής.

Β1) Όταν η εξίσωση της ταχύτητας και η κινητική σταθερά είναι γνωστές.

Σύμφωνα με την αντίδραση υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα, ισχύει:

$$C_{εστερ} = C_{(εστερ)0}(1 - x) \qquad (1.9)$$

Η εξ. (1.8), λόγω της εξ. (1.5), γίνεται:

$$t = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{C_{(εστέρ)}} - \frac{1}{C_{(εστερ)0}}\right) \qquad (1.10)$$

Αντικαθιστούμε την $C_{(εστερ)}$ από την εξ. (1.9) στην εξ. (1.10) και προκύπτει η:

$$t = \frac{1}{kC_{(εστερ)0}}\left(\frac{1}{1-x} - 1\right) \qquad (1.11)$$

Έτσι ο απαιτούμενος χρόνος λειτουργίας για την επίτευξη επιθυμητής μετατροπής, x, μπορεί εύκολα να υπολογιστεί.

Β2) Όταν η εξίσωση της ταχύτητας και η κινητική σταθερά δεν είναι γνωστές.

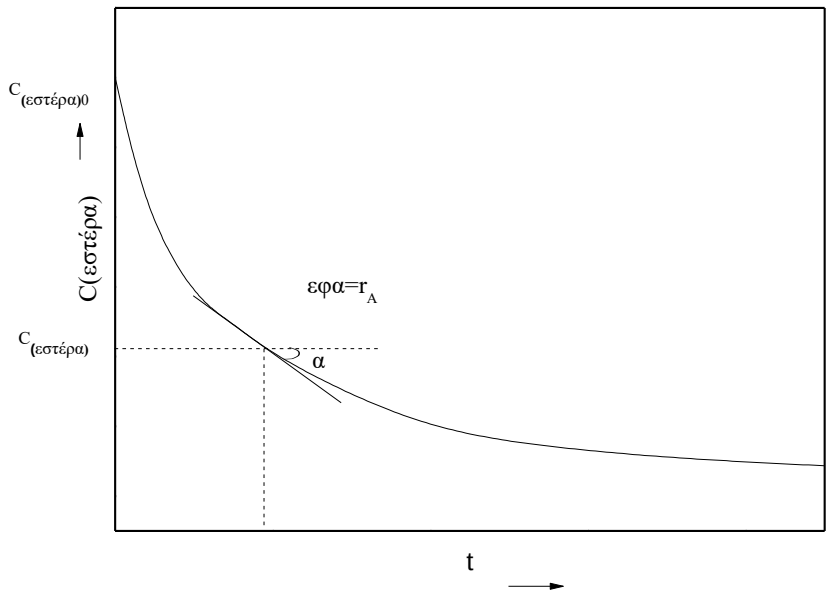
Σκοπός του τμήματος αυτού της άσκησης είναι να γίνει κατανοητό ότι μπορούμε να υπολογίσουμε τον απαιτούμενο χρόνο λειτουργίας ενός αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή μετατροπή του αντιδρώντος, ακόμα και αν δεν γνωρίζουμε την εξίσωση της ταχύτητας και την τιμή της κινητικής σταθεράς.

Η εξίσωση λειτουργίας του αντιδραστήρα διαλείποντος έργου μπορεί να γραφεί με τη μορφή:

$$t = C_{A_0} \int_0^x \frac{dx}{r_A} \qquad (1.12)$$

Επειδή δε γνωρίζουμε την εξίσωση ταχύτητας, δε μπορούμε να ολοκληρώσουμε την εξίσωση. (1.12). Μπορούμε όμως να υπολογίσουμε το t, αν εργαστούμε γραφικά ως εξής:

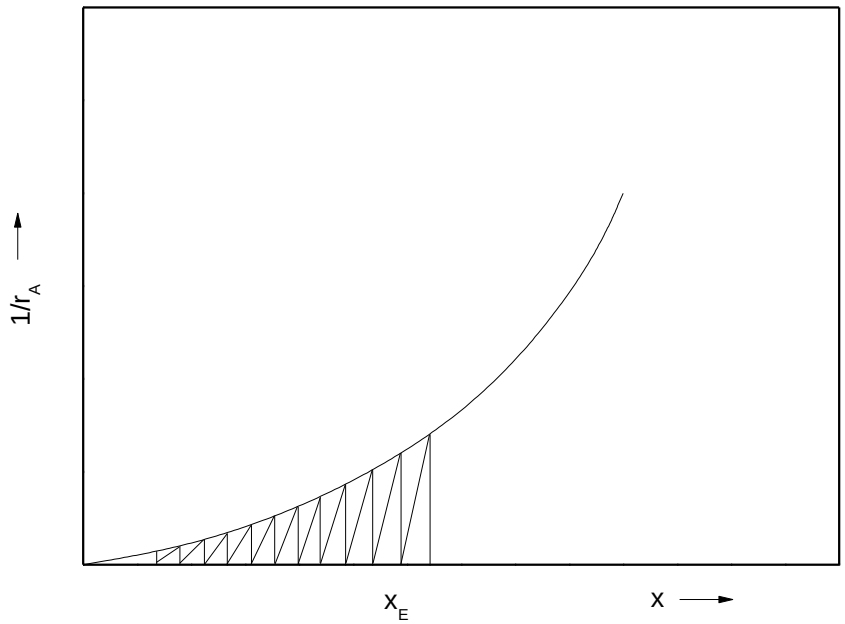
- Από ζεύγη πειραματικών τιμών (t, $C_{(βάσης)}$) και με τη βοήθεια των εξ. (1.5) και (1.9) μπορούμε να υπολογίσουμε για κάθε χρονική στιγμή t τη μετατροπή x.
- Κατασκευάζουμε την καμπύλη $C_{(εστέρα)}$ έναντι του t, όπως στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1 Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα με το χρόνο λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Η εφαπτομένη σε κάθε σημείο της παραπάνω καμπύλης μας δίνει την ταχύτητα r_A σε κάθε χρονική στιγμή t και επομένως μπορούμε να έχουμε ζεύγη τιμών (r_A, x).

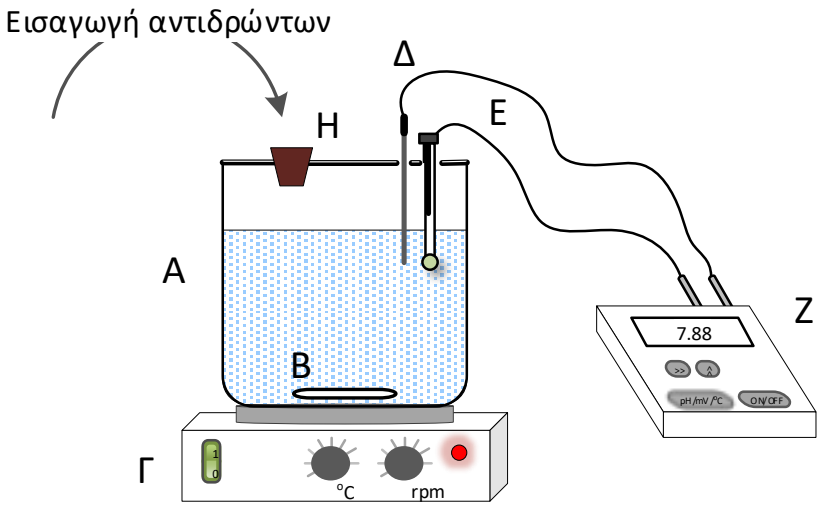
Κάνουμε γραφική παράσταση των τιμών ($\frac{1}{r_A}$, x) και παίρνουμε μια καμπύλη όπως αυτή του Σχήματος 1.2.



Σχήμα 1.2 Γραφική παράσταση των τιμών $\frac{1}{r_A}$ με τη μετατροπή, x, του οξικού αιθυλεστέρα.

Η τιμή του ολοκληρώματος στην εξ. (1.12) ισούται με το γραμμοσκιασμένο εμβαδόν στο παραπάνω σχήμα. Επομένως μπορούμε, τώρα πλέον εύκολα, να υπολογίσουμε το χρόνο λειτουργίας του αντιδραστήρα, για την επίτευξη επιθυμητής μετατροπής, x_E.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ



Σχήμα 1.3. Αναπαράσταση του συστήματος του αντιδραστήρα διαλείποντος έργου που θα χρησιμοποιήσετε. Α. Αντιδραστήρας, Β. Μαγνήτης ανάδευσης, Γ. Μαγνητικός αναδευτήρας, Δ. Θερμοζεύγος, Ε. Συνδυασμένο ηλεκτρόδιο υάλου, Ζ. pH-μετρο.

ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

1. Στο χώρο διεξαγωγής της άσκησης υπάρχουν ήδη:
   α. Διάλυμα $CH_3COOC_2H_5$ ονομαστικής συγκέντρωσης 0,1M.
   β. Διάλυμα KOH ονομαστικής συγκέντρωσης 0,1M.
   γ. Ρυθμιστικό διάλυμα pH 7,413 (0,008695 M KH_2PO_4 και 0,03043 M Na_2HPO_4)
   δ. Ρυθμιστικό διάλυμα pH 9,18 (Borax 0,01M).
2. Βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο υάλου διαδοχικά στα δυο ρυθμιστικά διαλύματα και καταγράφουμε την ένδειξη του pH-μέτρου σε mV στις αντίστοιχες θέσεις στον **Πίνακα 1** του φύλλου εργασίας.
3. Σε πλαστικό φιαλίδιο προσθέτουμε 5mL διαλύματος KOH 0,1N και 5mL απιονισμένου ύδατος.
4. Βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο υάλου στο διάλυμα αυτό και καταγράφουμε την ένδειξη του pH-μέτρου σε mV στον **Πίνακα 2** του φύλλου εργασίας στη θέση που αντιστοιχεί σε t=0.
5. Συναρμολογούμε τον αντιδραστήρα (τοποθετούμε τον αντιδραστήρα πάνω στον μαγνητικό αναδευτήρα και εισάγουμε τον μαγνήτη ανάδευσης).

6. Προσθέτουμε στον αντιδραστήρα 100mL KOH 0,1M και θέτουμε σε λειτουργία την ανάδευση (προσέχουμε ώστε ο μαγνήτης ανάδευσης να περιστρέφεται ομαλά).
7. Προσθέτουμε στον αντιδραστήρα 100mL $CH_3COOC_2H_5$ 0,1M. Όταν έχει προστεθεί η μισή περίπου ποσότητα τίθεται σε λειτουργία το χρονόμετρο.
8. Καταγράφουμε, στον **Πίνακα 2** του φύλλου εργασίας, το χρόνο και την ένδειξη του pH-μέτρου κάθε ένα λεπτό για τα πρώτα 10 min του πειράματος και στην συνέχεια κάθε 5 min.
9. Μετά από 60 min διακόπτουμε την ανάδευση, αποσυναρμολογούμε τον αντιδραστήρα και απορρίπτουμε το περιεχόμενο του αντιδραστήρα στην αποχέτευση (ΠΡΟΣΕΚΤΙΚΑ, ώστε να μην χαθεί ο μαγνήτης ανάδευσης). Τέλος καθαρίζουμε καλά ότι χρησιμοποιήσαμε.

ΦΥΛΛΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΚΗΣΗΣ 1

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ, ΑΜ	
ΣΥΝΕΡΓΑΤΕΣ	
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	

Πίνακας 1.Βαθμολόγηση ηλεκτροδίου

α/α	**pH**	**mV**
1	7.413	
2	9.18	

⇨ Χρησιμοποιείστε τις τιμές αυτού του πίνακα για να υπολογίσετε την κλίση του ηλεκτροδίου (pH/mV) με τη βοήθεια της εξ.(2) του γενικού μέρους. Η θεωρητική τιμή είναι -1/60 pH/mV.

Κλίση Ηλεκτροδίου:……. pH/mV

% Σφάλμα = …….

⇨ Χρησιμοποιείστε τις τιμές mV του Πίνακα 2 και την εξ. (3) του Γενικού Μέρους για να υπολογίστε τις αντίστοιχες τιμές pH. Καταγράψτε τις τιμές αυτές στην κατάλληλη στήλη του Πίνακα 2.

⇨ Χρησιμοποιείστε τις τιμές pH της προηγούμενης στήλης του Πίνακα 2 και τις εξ. (4), (5), (6) και (7) του Γενικού Μέρους και υπολογίστε τις τιμές της συγκέντρωσης της βάσης, ώστε να συμπληρώσετε την αντίστοιχη στήλη του Πίνακα 2.

⇨ Με την βοήθεια των τιμών της συγκέντρωσης της βάσης σε κάθε χρονική στιγμή, t, υπολογίστε τις τιμές της επόμενης στήλης του Πίνακα 2.

⇨ Κάντε γραφική παράσταση αυτών των τιμών έναντι του t. Χρησιμοποιείστε την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Υπολογίστε τη σταθερά ταχύτητας k.

A=……..±……

B=……..±……

k=……..±……....

Πίνακας 2. Πειραματικές και υπολογιζόμενες τιμές των μεγεθών που είναι απαραίτητα για την εξαγωγή αποτελεσμάτων.

α/α	**t/min**	**mV**	**pH**	**C_{KOH}/mol L^{-1}**	$\left(\frac{1}{C_{βάσης}} - \frac{1}{C_{(βάσης)0}}\right)$
Θερμοκρασία Πειράματος:					

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Με την βοήθεια της σταθεράς ταχύτητας που βρήκατε υπολογίστε τον απαιτούμενο χρόνο λειτουργίας ώστε να επιτύχετε μετατροπή 50%.

$t_{50\%}$ = ...

2. Γράψτε τον μηχανισμό της αλκαλικής υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα.

📖 Μετά το τέλος της άσκησης, βεβαιωθείτε ότι έχετε λύσει όλες τις σχετικές απορίες σας. Αν όχι, μη διστάσετε να απευθυνθείτε στον υπεύθυνο της άσκησης

ΑΣΚΗΣΗ 2

Αντιδραστήρας Συνεχούς Λειτουργίας με Ανάδευση

(Continuous-fed Stirred Tank Reactor, CSTR)

ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΣΦΑΛΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΑΣΚΗΣΗΣ

1. *Να φοράτε εργαστηριακή ρόμπα και προστατευτικά γυαλιά καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.*
2. *Χρησιμοποιείτε πάντα πουάρ για τη λήψη διαλυμάτων με σιφώνιο.*

ΘΕΜΑ ΜΕΛΕΤΗΣ:

Κινητική Μελέτη της Αλκαλικής Υδρόλυσης του Οξικού Αιθυλεστέρα

ΣΤΟΧΟΙ:

- Προσδιορισμός της εξίσωσης της ταχύτητας και της σταθεράς της ταχύτητας της αντίδρασης
- Υπολογισμός του απαιτούμενου όγκου του αντιδραστήρα για την επίτευξη επιθυμητής μετατροπής, κάτω από καθορισμένες συνθήκες παροχής αντιδρώντων.

Α) Προσδιορισμός της εξίσωσης της ταχύτητας και της σταθεράς της ταχύτητας της αντίδρασης

Όπως είναι γνωστό ο αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιορίσουμε εύκολα την εξίσωση ταχύτητας χημικών αντιδράσεων. Επιπλέον, ο αντιδραστήρας αυτός χρησιμοποιείται συχνά σε βιομηχανίες με μεγάλο όγκο παραγωγής. Για αυτούς τους λόγους, είναι σημαντικό να εξοικειωθούμε με τη λειτουργία του και τη χρήση του για διεξαγωγή κινητικών μετρήσεων.

Ως πρότυπη αντίδραση θα χρησιμοποιήσουμε την υδρόλυση του οξικού αιθυλεστέρα (αντίδραση 1 του γενικού μέρους).

Η εξίσωση λειτουργίας του αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση είναι:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{x_A}{r_A} \qquad (2.1)$$

όπου V: ο όγκος του αντιδραστήρα, F_{Ao}: η παροχή μάζας του οξικού αιθυλεστέρα (mol/min), r_A: η ταχύτητα αντίδρασης και x_A: η μετατροπή του οξικού αιθυλεστέρα.

Για την εύρεση της εξίσωσης ταχύτητας, που διεξάγεται σε αντιδραστήρα αυτού του τύπου, εργαζόμαστε ως εξής:

Αντικαθιστούμε την r_A στην εξ. (2.1) με την εξίσωση ταχύτητας που θεωρούμε πιθανή για την αντίδραση αλκαλικής υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα. Αν υποθέσουμε ότι η εξίσωση ταχύτητας δίνεται από την εξ.(2.2).

$$r_A = kC_{(εστερ)}C_{(βάσης)} \tag{2.2}$$

η οποία, εξαιτίας της στοιχειομετρίας της αντίδρασης και επειδή ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με ισομοριακές ποσότητες των δυο αντιδρώντων γίνεται:

$$r_A = kC^2_{(βάσης)} = kC^2_{(βάσης)0}\,(1 - x_A)^2 \tag{2.3}$$

τότε η εξ.(2.1) γίνεται:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{x_A}{kC^2_{(βάσης)0}\,(1-x_A)^2}\,. \tag{2.4}$$

Επειδή

$$F_{Ao} = U_0 \cdot C_{Ao} \tag{2.5}$$

όπου U_0: η παροχή όγκου στον αντιδραστήρα και $C_{Ao} = C_{(βάσης)0}$: η συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα και της βάσης στην είσοδο του αντιδραστήρα.

λαμβάνουμε την εξ.(2.6), εισάγοντας την εξ.(2.5) στην εξ.(2.4).

$$\frac{1}{U_0} = \frac{1}{V \cdot k \cdot C_{(βάσης)0}} \cdot \frac{x_A}{(1-x_A)^2} \tag{2.6}$$

Η εξ.(2.6) μας δείχνει ότι εάν εφαρμόσουμε διαφορετικές παροχές στην είσοδο του αντιδραστήρα θα πάρουμε διαφορετικές μετατροπές x_A.

1. Διεξάγουμε πειραματικές μετρήσεις εφαρμόζοντας διαφορετικές παροχές στην είσοδο του αντιδραστήρα, U_0 και προσδιορίζοντας την αντίστοιχη μετατροπή, x_A, στην έξοδο του αντιδραστήρα (Θυμηθείτε ότι η μετατροπή στην έξοδο αυτού του αντιδραστήρα είναι ίδια με την μετατροπή μέσα στον αντιδραστήρα).

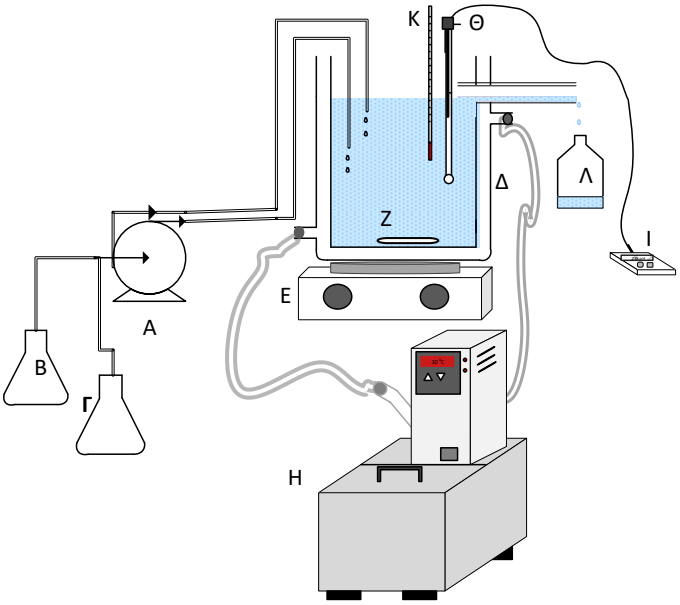
2. Κάνουμε γραφική παράσταση του $\frac{1}{U_0}$ έναντι του $\frac{x_A}{(1-x_A)^2}$. Αν η υπόθεση που κάναμε στο βήμα 1 για την εξίσωση ταχύτητας είναι ορθή τότε η γραφική αυτή παράσταση, σύμφωνα με την εξ. (2.6), θα πρέπει να είναι ευθεία που διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Από την κλίση της ευθείας, $\frac{1}{V \cdot k \cdot C_{(\text{βάσης})0}}$, μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή της σταθεράς k.

Β) **Υπολογισμός του απαιτούμενου όγκου του αντιδραστήρα για την επίτευξη επιθυμητής μετατροπής, κάτω από καθορισμένες συνθήκες παροχής αντιδρώντων.**

Από την εξ. (2.6) μπορούμε να υπολογίσουμε, επίσης, τον όγκο του αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση, που απαιτείται για την επίτευξη συγκεκριμένης τιμής μετατροπής, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες παροχής αντιδρώντων και θερμοκρασίας. Για να το επιτύχουμε αυτό αρκεί να:

- γνωρίζουμε την τιμή της σταθεράς k της αντίδρασης στη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος (θα σας δοθεί από τον υπεύθυνο της άσκησης).
- μεταβάλουμε την ογκομετρική παροχή στην είσοδο του αντιδραστήρα και καταγράφουμε τη μετατροπή στην έξοδό του.
- Κάνουμε γραφική παράσταση του $\frac{1}{U_0}$ έναντι του $\frac{x_A}{(1-x_A)^2}$. Από την κλίση της ευθείας που θα προκύψει, $\frac{1}{V \cdot k \cdot C_{(\text{βάσης})0}}$, μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή του V.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ



Σχήμα 2.1. Σύστημα του αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση που θα χρησιμοποιήσετε. Α: Αντλία παροχής αντιδρώντων, Β και Γ: Δοχεία ανιδρώντων, Δ: Αντιδραστήρας, Ε. Μαγνητικός αναδευτήρας, Ζ: Μαγνητική ράβδος, Η: Υδατόλουτρο, , Θ. Συνδυασμένο ηλεκτρόδιο υάλου, Ι: pH-μετρο, Κ: Θερμόμετρο αντιδραστήρα, Λ: Δοχείο συλλογής δείγματος

ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

1. Στο χώρο διεξαγωγής της άσκησης υπάρχουν ήδη:

   α. **Διάλυμα $CH_3COOC_2H_5$** ονομαστικής συγκέντρωσης 0,2M.

   β. **Διάλυμα KOH** ονομαστικής συγκέντρωσης 0,2M.

   γ. **Ρυθμιστικό διάλυμα pH 7,413** (0,008695 M KH_2PO_4 και 0,03043 M Na_2HPO_4)

   δ. **Ρυθμιστικό διάλυμα pH 9,18** (Borax 0,01M).

2. Βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο υάλου διαδοχικά στα δυο ρυθμιστικά διαλύματα και καταγράφουμε την ένδειξη του pH-μέτρου σε mV στις αντίστοιχες θέσεις στον **Πίνακα 1** του φύλλου εργασίας.

3. Σε πλαστικό φιαλίδιο προσθέτουμε 5mL διαλύματος KOH 0,2M και 5mL απιονισμένου ύδατος.

4. Βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο υάλου στο διάλυμα αυτό και καταγράφουμε την ένδειξη του pH-μέτρου σε mV στον **Πίνακα 2** του φύλλου εργασίας στη θέση που αντιστοιχεί σε $C_{(βάσης)o}$.

5. Συναρμολογούμε τον αντιδραστήρα (τοποθετούμε τον αντιδραστήρα πάνω στον μαγνητικό αναδευτήρα και εισάγουμε την μαγνητική ράβδο).

6. Θέτουμε σε λειτουργία την περισταλτική αντλία, με την ένδειξη της παροχής στο μέγιστο, τον αναδευτήρα και το pH-μετρο στην κλίμακα των mV.

7. Όταν αρχίσει να εξέρχεται από τον αντιδραστήρα διάλυμα αλλάζουμε την ένδειξη της αντλίας (η τιμή θα σας δοθεί από τον υπεύθυνο).

8. Περιμένουμε να σταθεροποιηθεί η ένδειξη στο pH-μετρο και συγχρόνως συλλέγουμε σε ογκομετρικό κύλινδρο ~20mL από το διάλυμα που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα και μετράμε τον χρόνο συλλογής. Καταγράφουμε στις αντίστοιχες θέσεις, στον **Πίνακα 2** του φύλλου εργασίας, τις μετρούμενες τιμές.

9. Επαναλαμβάνουμε τα βήματα 7 και 8 για δυο ακόμη διαφορετικές ενδείξεις της αντλίας (οι τιμές θα σας δοθούν από τον υπεύθυνο της άσκησης).

10. Διακόπτουμε τη λειτουργία της αντλίας, του pH-μέτρου και του αναδευτήρα.

11. Αδειάζουμε τον αντιδραστήρα αναρροφώντας το περιεχόμενό του με τη βοήθεια της αντλίας κενού βρύσης.

12. Καθαρίζουμε καλά με απιονισμένο νερό ότι έχουμε χρησιμοποιήσει.

ΦΥΛΛΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΚΗΣΗΣ 2

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ, ΑΜ	
ΣΥΝΕΡΓΑΤΕΣ	
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	

Πίνακας 1.Βαθμολόγηση ηλεκτροδίου

α/α	**pH**	**mV**
1	7.413	
2	9.18	

⇨ Χρησιμοποιείστε τις τιμές αυτού του πίνακα για να υπολογίσετε την κλίση του ηλεκτροδίου (pH/mV) με τη βοήθεια της εξ.(2) του γενικού μέρους. Η θεωρητική τιμή είναι -1/60 pH/mV.

Κλίση Ηλεκτροδίου:……. pH/mV

% Σφάλμα = …….

⇨ Χρησιμοποιείστε την κλίση του ηλεκτροδίου και την εξ. (3) του Γενικού Μέρους για να υπολογίσετε το pH του διαλύματος που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα για κάθε διαφορετική παροχή της αντλίας. Συμπληρώστε τις τιμές στη γραμμή 4 του Πίνακα 2.

⇨ Χρησιμοποιείστε τις τιμές pH της γραμμής 4 και τις εξ. (4), (5), (6) και (7) του Γενικού Μέρους για να υπολογίσετε τη συγκέντρωση της βάσης στο διάλυμα που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα για κάθε διαφορετική παροχή της αντλίας. Συμπληρώστε τις τιμές στη γραμμή 5 του Πίνακα 2.

⇨ Με την βοήθεια της εξ. (8) του Γενικού Μέρους υπολογίστε την μετατροπή του οξικού αιθυλεστέρα που επιτυγχάνεται σε κάθε διαφορετική παροχή της αντλίας. Συμπληρώστε τις τιμές στη γραμμή 6 του Πίνακα 2.

Υπολογίστε με τη βοήθεια των τιμών των γραμμών 6 και 3 τις αντίστοιχες τιμές του κλάσματος $x/(1-x)^2$ καθώς και του λόγου 1/Uo. Συμπληρώστε τις τιμές στις γραμμές 7 και 8 του Πίνακα 2, αντίστοιχα.

⇨ Κάντε γραφική παράσταση του 1/Uo έναντι του $x/(1-x)^2$. Χρησιμοποιείστε την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Υπολογίστε τη σταθερά ταχύτητας k.

A=……..±……

B=……..±……

k=……..±……....

Πίνακας 2. Πειραματικές και υπολογιζόμενες τιμές των μεγεθών που είναι απαραίτητα για την εξαγωγή αποτελεσμάτων.

α/α	1		2	3
1	$C_{(KOH)0}$:		mV_0:	
2	mV			
3	$U_0 = \frac{V_{συλλογής}}{t_{συλλογής}}$	——— … … …	——— … … …	——— … … …
4	pH			
5	$C_{KOH}/mol\ L^{-1}$			
6	$x = \frac{C_{(KOH)0} - C_{(KOH)}}{C_{(KOH)0}}$			
7	$\frac{x}{(1-x)^2}$			
8	$\frac{1}{U_0}$			
Θερμοκρασία πειράματος:				

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Χρησιμοποιώντας την σταθερά ταχύτητας που προσδιορίσατε υπολογίστε τον όγκο του αντιδραστήρα που απαιτείται, ώστε να επιτύχετε κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (παροχή και θερμοκρασία) μετατροπή 30%.

2. Η υδρόλυση του οξικού αιθυλεστέρα μπορεί να συμβεί σε όξινο pH; Αν ναι, δώστε τον μηχανισμό.

📖 Μετά το τέλος της άσκησης, βεβαιωθείτε ότι έχετε λύσει όλες τις σχετικές απορίες σας. Αν όχι, μη διστάσετε να απευθυνθείτε στον υπεύθυνο της άσκησης.

ΑΣΚΗΣΗ 3

Αντιδραστήρας Εμβολικής Ροής με ανακύκλωση

(Plug Flow Reactor with Product Recycle, PFR)

ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΣΦΑΛΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΑΣΚΗΣΗΣ

1. *Να φοράτε εργαστηριακή ρόμπα και προστατευτικά γυαλιά καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.*
2. *Χρησιμοποιείτε πάντα πουάρ για τη λήψη διαλυμάτων με σιφώνιο.*

ΘΕΜΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

Κινητική Μελέτη της Αλκαλικής Υδρόλυσης του Οξικού Αιθυλεστέρα

ΣΤΟΧΟΙ

- Προσδιορισμός της εξίσωσης της ταχύτητας και της σταθεράς της ταχύτητας της αντίδρασης

Όταν χρησιμοποιούμε έναν αντιδραστήρα εμβολικής ροής για κινητικές μελέτες, η μεγαλύτερη δυσκολία που αντιμετωπίζουμε αφορά την επίλυση του ολοκληρώματος, που περιέχει η εξίσωση λειτουργίας αυτού του αντιδραστήρα. Μια καλή εναλλακτική λύση είναι να καταστήσουμε τον αντιδραστήρα διαφορικό και να χρησιμοποιήσουμε τη διαφορική έκφραση της εξίσωσης λειτουργίας του.

Όπως ξέρετε, για να χαρακτηρίσουμε έναν αντιδραστήρα εμβολικής ροής ως διαφορικό, θα πρέπει η επιτυγχανόμενη μετατροπή ενός αντιδρώντος, από την είσοδο ως την έξοδο του αντιδραστήρα, να είναι μικρότερη του 5%. Τότε μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη διαφορική έκφραση της εξίσωσης λειτουργίας του αντιδραστήρα εμβολικής ροής:

$$F \cdot dx = r \cdot dV \qquad (3.1)$$

όπου F η παροχή μάζας στην είσοδο του στοιχειώδη όγκου dV του αντιδραστήρα, x η μετατροπή και r η ταχύτητα της αντίδρασης.

Η εξ. (3.1) μπορεί να μετατραπεί, χωρίς σημαντικό σφάλμα, στην:

$$F \cdot x = r \cdot V \qquad (3.2)$$

Για να κρατήσουμε τη μετατροπή $x \leq 0.05$, εφ' όσον ο όγκος του αντιδραστήρα V είναι σταθερός και η r εξαρτάται από τις συνθήκες της αντίδρασης, θα πρέπει να αυξήσουμε σημαντικά την παροχή μάζας, F, στην είσοδο του αντιδραστήρα. Αυτό σημαίνει ότι, για την εκτέλεση οποιουδήποτε πειράματος μέτρησης της ταχύτητας, r, απαιτείται σημαντική κατανάλωση αντιδρώντων. Από την άλλη πλευρά, όπως σε κάθε περίπτωση διαφορικής λειτουργίας αντιδραστήρα, η μέτρηση της διαφοράς συγκέντρωσης μεταξύ εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα, για τον υπολογισμό της μετατροπής, x, είναι πολλές φορές δύσκολή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι δυο παραπάνω συγκεντρώσεις δε διαφέρουν σημαντικά και επομένως μπορεί η διαφορά τους να βρίσκεται στα όρια του πειραματικού σφάλματος της μεθόδου μέτρησης αυτών.

Για να ξεπεράσουμε τα παραπάνω προβλήματα, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ένα σύστημα διαφορικού αντιδραστήρα εμβολικής ροής με ανακύκλωση, όπως αυτός που φαίνεται στο Σχήμα 3.1.

Σε ένα τέτοιο σύστημα, αν χρησιμοποιήσουμε για τους υπολογισμούς μας τα χαρακτηριστικά τροφοδοσίας και συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος A, μπορούμε, χρησιμοποιώντας την εξ. (3.2), να γράψουμε, για τον αντιδραστήρα:

$$(U + Q) \cdot C_{A1} \cdot \frac{C_{A1} - C_{A\varepsilon\xi}}{C_{A1}} = r \cdot V \qquad (3.3)$$

όπου U και Q είναι οι ογκομετρικές παροχές του αντιδρώντος ρευστού στην είσοδο του συστήματος και την ανακύκλωση και C_{A1}, $C_{A\varepsilon\xi}$, και $\frac{C_{A1} - C_{A\varepsilon\xi}}{C_{A1}}$ είναι οι συγκεντρώσεις του αντιδρώντος A στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα, και η μετατροπή x_A, αντίστοιχα.

Από την εξ. (3.3) μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε την ταχύτητα της αντίδρασης, r, για συγκεκριμένη θερμοκρασία και συγκέντρωση του αντιδρώντος A (C_{A1}). Βέβαια, όπως είπαμε πιο πάνω, ο υπολογισμός της ταχύτητας στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς $C_{A1} - C_{A\varepsilon\xi}$, με τα προβλήματα που προαναφέραμε.

Καθώς η αντίδραση της μετατροπής A σε προϊόντα, συμβαίνει μόνο μέσα στον αντιδραστήρα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η ταχύτητα r κατανάλωσης του A στον

αντιδραστήρα, θα ισούται με τη συνολική ταχύτητα R της κατανάλωσης του A στο όλο σύστημα. Η τελευταία μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$R = \frac{U \cdot (C_{Ao} - C_{A\varepsilon\xi})}{V} \quad (3.4)$$

όπου C_{Ao} είναι η συγκέντρωση του αντιδρώντος A στην είσοδο του συστήματος.

Όπως καταλαβαίνεται η διαφορά $C_{A0} - C_{A\varepsilon\xi}$ είναι πολύ μεγαλύτερη από τη διαφορά $C_{A1} - C_{A\varepsilon\xi}$ και γι' αυτό μπορεί να μετρηθεί με μεγαλύτερη αξιοπιστία. Έτσι, μπορούμε να υπολογίσουμε εύκολα την τιμή της R επομένως και την r.

Για την εύρεση της εξίσωσης της ταχύτητας μιας αντίδρασης, που γίνεται σε διαφορικό αντιδραστήρα εμβολικής ροής με ανακύκλωση εργαζόμαστε ως εξής:

α. Υποθέτουμε μια πιθανή εξίσωση ταχύτητας

$$r = k \cdot f(C_{A1}) \quad (3.5)$$

β. Χρησιμοποιούμε την εξ. (3.6) για να προσδιορίσουμε την τιμή της C_{A1}), στην είσοδο του αντιδραστήρα εμβολικής ροής του συστήματος, καθώς τα Q, U, C_{A0} και $C_{A\varepsilon\xi}$ είναι γνωστά ή μπορούν να μετρηθούν.

$$C_{A\varepsilon\xi}Q + C_{A0}U = C_{A1}(U + Q) \quad (3.6)$$

γ. Μεταβάλλοντας τις τιμές U και Q και επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία του βήματος β προσδιορίζουμε ζεύγη τιμών r και C_{A1}.

δ. Τοποθετούμε τις τιμές C_{A1} στη συνάρτηση $f(C_{A1})$ της εξ. (3.5) και κάνουμε γραφική παράσταση των r έναντι των υπολογισμένων τιμών της παραπάνω συνάρτησης. Εφ' όσον η εξ. (3.5) που υποθέσαμε είναι ορθή, η παραπάνω γραφική παράσταση θα πρέπει να είναι ευθεία, η οποία περνά από την αρχή των αξόνων. Αν αυτό δε συμβαίνει, θα πρέπει να υποθέσουμε μια άλλη εξίσωση ταχύτητας.

Στην περίπτωσή μας χρησιμοποιούμε στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις αντιδρώντων, που σημαίνει ότι:

$$C_{(CH_3COOC_2H_5)_0} = C_{(KOH)_0} \quad (3.7)$$

Υποθέτουμε ότι η αντίδραση της αλκαλικής υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα είναι δεύτερης τάξης, δηλαδή:

$$r = k \cdot C_{CH_3COOC_2H_5} \cdot C_{KOH} \quad (3.8)$$

Επειδή όμως χρησιμοποιούμε ίσες αρχικές συγκεντρώσεις αντιδρώντων και λόγω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης, σε κάθε περίπτωση θα ισχύει:

$$C_{CH_3COOC_2H_5} = C_{KOH} \quad (3.9)$$

Λόγω της εξ. (3.9), η εξ. (3.8) γίνεται:

$$r = k \cdot C_{KOH}^2 \quad (3.10)$$

Θεωρώντας στην περίπτωση μας ως αντιδρών Α το ΚΟΗ, η συγκέντρωσή του στην έξοδο του συστήματος ($C_{Aεξ}$) μπορεί να υπολογιστεί μετρώντας το pH του εξερχόμενου ρευστού.

ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

1. Στο χώρο διεξαγωγής της άσκησης υπάρχουν ήδη:
   α. **Διάλυμα $CH_3COOC_2H_5$** ονομαστικής συγκέντρωσης 0,1M.
   β. **Διάλυμα ΚΟΗ** ονομαστικής συγκέντρωσης 0,1M.
   γ. **Ρυθμιστικό διάλυμα pH 7,413** (0,008695 M KH_2PO_4 και 0,03043 M Na_2HPO_4)
   δ. **Ρυθμιστικό διάλυμα pH 9,18** (Borax 0,01M).

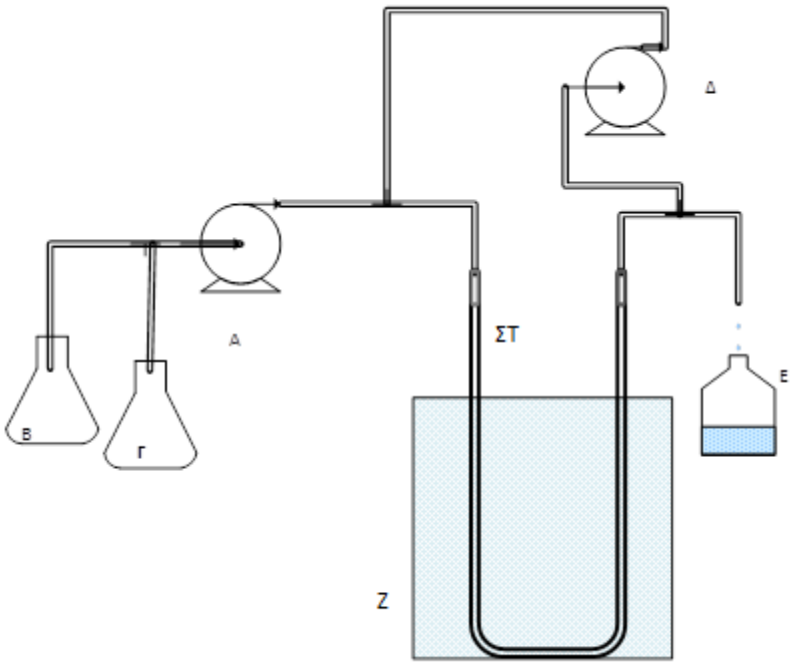
Ο αντιδραστήρας θερμοστατείται, με τη βοήθεια θερμοστάτη, στους 40 ^oC.

2. Βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο υάλου διαδοχικά στα δυο ρυθμιστικά διαλύματα και καταγράφουμε την ένδειξη του pH-μέτρου σε mV στις αντίστοιχες θέσεις στον **Πίνακα 1** του φύλλου εργασίας.

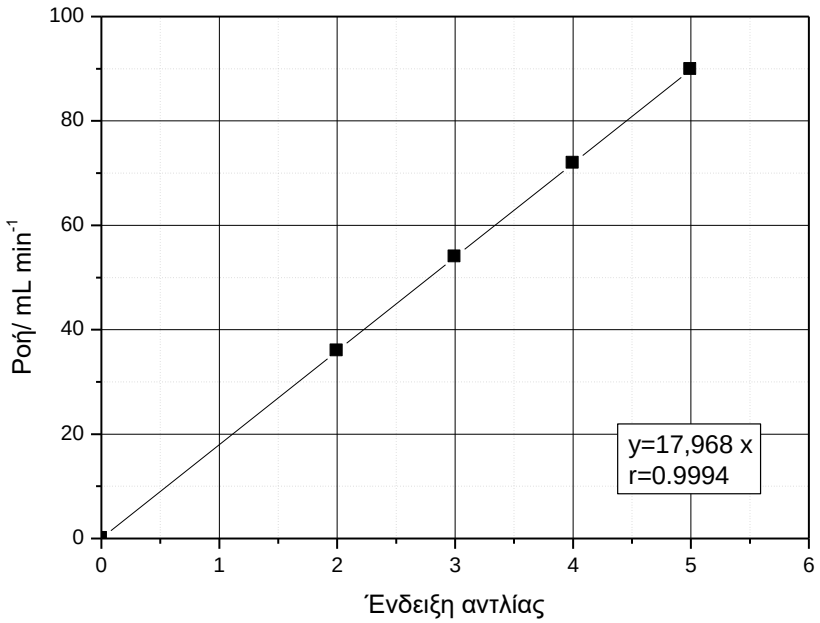
3. Σε πλαστικό φιαλίδιο προσθέτουμε 5mL διαλύματος ΚΟΗ 0,1M και 5mL απιονισμένου ύδατος. Βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο υάλου στο διάλυμα αυτό και καταγράφουμε την ένδειξη του pH-μέτρου σε mV, στον **Πίνακα 2** του φύλλου εργασίας στη θέση που αντιστοιχεί σε $C_{(βάσης)0}$.

4. Θέτουμε σε λειτουργία την αντλία Α διοχέτευσης των αντιδρώντων, έτσι ώστε η συνολική παροχή στον αντιδραστήρα να είναι ~ 180 mL/min, στρέφοντας το κουμπί Α1 αντλίας Α και βασιζόμενοι στα δεδομένα της γραφικής παράστασης του **Σχήματος 3.2.** Μετά από ~ 1 min, από την έξοδο του αντιδραστήρα λαμβάνουμε δείγμα σε

πλαστικό φιαλίδιο των 20 mL, βυθίζουμε σε αυτό το ηλεκτρόδιο και καταγράφουμε την ένδειξη σε mV στη στήλη 2 του **Πίνακα 2** του φύλλου εργασίας. Σε περίπτωση που η υπολογιζόμενη τιμή μετατροπής του KOH, $x_{KOH,}$ είναι μικρότερη από 0,05, προχωράμε στο επόμενο βήμα της άσκησης (βήμα 6). Σε αντίθετη περίπτωση, αυξάνουμε την ογκομετρική παροχή της αντλίας Α και επαναλαμβάνουμε το βήμα 5, από τη ρύθμιση της παροχής και έπειτα.



Σχήμα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα εμβολικής ροής με ανακύκλωση. Α: Αντλία αντιδρώντων, Β και Γ: Δοχεία αντιδρώντων, Δ: Αντλία ανακύκλωσης, Ε: Δοχείο συλλογής δείγματος, ΣΤ: Αντιδραστήρας, Ζ: Θερμοστατούμενο δοχείο.



Σχήμα 3.2 Καμπύλη βαθμολόγησης των αντλιών ανά κεφαλή

*Προσοχή: Η ροή που υπολογίζεται από το Σχήμα 3.2, ισχύει για μια κεφαλή της αντλίας.

5. Θέτουμε σε λειτουργία την αντλία Β, ανακύκλωσης των προϊόντων, τοποθετώντας την ένδειξη της ταχύτητας της (κουμπί Β1) στην τιμή 5 και μεταβάλλοντας ταυτόχρονα την ένδειξη της αντλίας Α (προτείνουμε την τιμή 3), έτσι ώστε η συνολική ογκομετρική παροχή στην είσοδο του αντιδραστήρα να είναι ίση ή μεγαλύτερη με αυτή του βήματος 5. Αυτό θα εξασφαλίσει διαφορική λειτουργία στον αντιδραστήρα. Καταγράφουμε τις τιμές U και Q στην στήλη 2 του Πίνακα 2του φύλλου εργασίας. Περιμένουμε ~ 5 min, συλλέγουμε δείγμα από την έξοδο του αντιδραστήρα, βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο και καταγράφουμε την ένδειξη σε mV στην στήλη 2 του Πίνακα 2 του φύλλου εργασίας.

6. Επαναλαμβάνουμε το βήμα 6 δυο επιπλέον φορές, για δυο διαφορετικούς συνδυασμούς ενδείξεων αντλιών, οι οποίες όμως θα πρέπει να δίνουν την ίδια συνολική ογκομετρική παροχή στην είσοδο του αντιδραστήρα.

Προτεινόμενη συνδυασμοί Α1/Β1: 2/7, 1/8,5.

ΦΥΛΛΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΚΗΣΗΣ 3

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ	
ΣΥΝΕΡΓΑΤΕΣ	
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	

Πίνακας 1.Βαθμολόγηση ηλεκτροδίου

α/α	**pH**	**mV**
1	7.413	
2	9.18	

⇨ Χρησιμοποιείστε τις τιμές του Πίνακα 1 για να υπολογίσετε την κλίση του ηλεκτροδίου (pH/mV) με τη βοήθεια της εξ.(2) του γενικού μέρους. Η θεωρητική τιμή είναι -1/60 pH/mV.

Κλίση Ηλεκτροδίου:……. pH/mV

% Σφάλμα = …….

⇨ Χρησιμοποιείστε την κλίση του ηλεκτροδίου που υπολογίσατε προηγουμένως, την εξ. (3) του Γενικού Μέρους και τις τιμές των mV Που καταγράψατε υπολογίστε το pH των αντίστοιχων διαλυμάτων και γράψτε τις τιμές που βρήκατε στις κατάλληλες θέσεις του Πίνακα 2.

⇨ Χρησιμοποιείστε τις τιμές pH που υπολογίσατε και με τη βοήθεια των εξ. (4), (5), (6) και (7) του Γενικού Μέρους υπολογίστε τις συγκεντρώσεις του καυστικού καλίου σε κάθε περίπτωση. Συμπληρώστε τις τιμές στις κατάλληλες θέσεις του Πίνακα 2.

⇨ Χρησιμοποιήστε τις τιμές της συγκέντρωσης του καυστικού καλίου στην είσοδο και στην έξοδο του συστήματος για να υπολογίσετε την μετατροπή του καυστικού καλίου

η οποία ισούται με την μετατροπή του εστέρα. Συμπληρώστε την τιμή στην αντίστοιχη θέση του Πίνακα 2.

⇨ Χρησιμοποιήστε δεδομένα από τον πίνακα 2 και την εξ (3.4) για να υπολογίσετε την συνολική ταχύτητα, R, της αντίδρασης αλκαλικής υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα. Συμπληρώστε την αντίστοιχη θέση του Πίνακα 2.

⇨ Επαναλάβετε τα παραπάνω βήματα, εκτός από τον υπολογισμό της μετατροπής, 3 ακόμη φορές, μια για κάθε συνδυασμό ογκομετρικών παροχών των αντλιών. Καταγράψτε τα αποτελέσματα των υπολογισμών σας στις αντίστοιχες θέσεις του Πίνακα 2.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2. Πειραματικές και υπολογιζόμενες τιμές των μεγεθών που είναι απαραίτητες για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων.

.....mV	.....pH		$C_{(KOH)0}$:……	
Παροχή/ mL min^{-1} Ανακύκλωση / mL min^{-1}	U=180, Q=0	U=....., Q=.....	U=....., Q=.....	U=....., Q=.....
mV				
pH				
$C_{(KOH)\varepsilon\xi}$/mol L^{-1}				
$x = \frac{C_{(KOH)0} - C_{(KOH)\varepsilon\xi}}{C_{(KOH)0}}$				
R=r				
$C_{(KOH)1}$				
Όγκος αντιδραστήρα V=..... Θερμοκρασία πειράματος: ……..				

⇨ Χρησιμοποιήστε την εξ. (3.6) και δεδομένα από τον Πίνακα 2 για να υπολογίσετε την συγκέντρωση $C_{(KOH)1}$ στην είσοδο του αντιδραστήρα εμβολικής ροής του συστήματος για κάθε ζεύγος τιμών U, Q.

Κάντε γραφική παράσταση των τιμών r έναντι του $C^2_{(KOH)_1}$. Χρησιμοποιείστε την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και προσδιορίστε από την κλίση τη σταθερά ταχύτητας k.

A=……..±……

B=……..±……

k=……..±……....

ΕΡΩΤΗΣΗ

Δώστε τις συνθήκες κάτω από τις οποίες ένα σύστημα αντιδραστήρα εμβολικής ροής με ανακύκλωση μπορεί να λειτουργήσει:

Α. ως αντιδραστήρας διαλείποντος έργου

Β. ως αντιδραστήρας εμβολικής ροής

Γ. ως αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση

📖Μετά το τέλος της άσκησης, βεβαιωθείτε ότι έχετε λύσει όλες τις σχετικές απορίες σας. Αν όχι, μη διστάσετε να απευθυνθείτε στον υπεύθυνο της άσκησης.

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

ΓΕΝΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πλαίσιο του μαθήματος των Χημικών Διεργασιών μελετήσαμε τα στάδια των ετερογενών καταλυτικών διεργασιών και συζητήσαμε την επίδραση τους στην ταχύτητα αυτών των διεργασιών.

Τέτοιες διεργασίες διεξάγονται σε ετερογενείς αντιδραστήρες. Αντιδραστήρες, δηλαδή, που περιέχουν περισσότερες από μια φάσεις. Οι φάσεις αυτές είναι συνήθως ο στερεός καταλύτης και το μίγμα των αντιδρώντων (υγρών ή αερίων). Σε ορισμένες περιπτώσεις, στους ετερογενείς αντιδραστήρες απαντάμε τρείς φάσεις, το στερεό καταλύτη, τα υγρά και τα αέρια αντιδρώντα. Η συνύπαρξη περισσότερων από μια φάσεων στους ετερογενείς αντιδραστήρες αυξάνει την πολυπλοκότητα του σχεδιασμού τους και του καθορισμού των συνθηκών λειτουργίας τους.

Κάτω από κατάλληλα επιλεγμένες συνθήκες λειτουργίας, οι αντιδραστήρες αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση της δραστικότητας στερεών καταλυτών, τον προσδιορισμό των εξισώσεων και των σταθερών ταχύτητας επιφανειακών αντιδράσεων αλλά και τη διερεύνηση του ελέγχου της διεργασίας από φαινόμενα μεταφοράς. Η επιλογή των συνθηκών αφορά:

✓ <u>τη θερμοκρασία αντίδρασης</u>: Η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο γιατί η αύξησή της αυξάνει την ταχύτητα μετατροπής των αντιδρώντων αλλά επηρεάζει και την απόδοση της διεργασίας σε επιθυμητά προϊόντα λόγω της επίδρασής της στην εκλεκτικότητα του καταλύτη.

✓ <u>την πίεση</u>: Η πίεση καθορίζει τη συγκέντρωση των αερίων αντιδρώντων

✓ <u>την αραίωση της καταλυτικής κλίνης</u>: Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η υπερθέρμανση της και η βάθμωση της θερμοκρασίας, σε περιπτώσεις έντονα εξώθερμων αντιδράσεων.

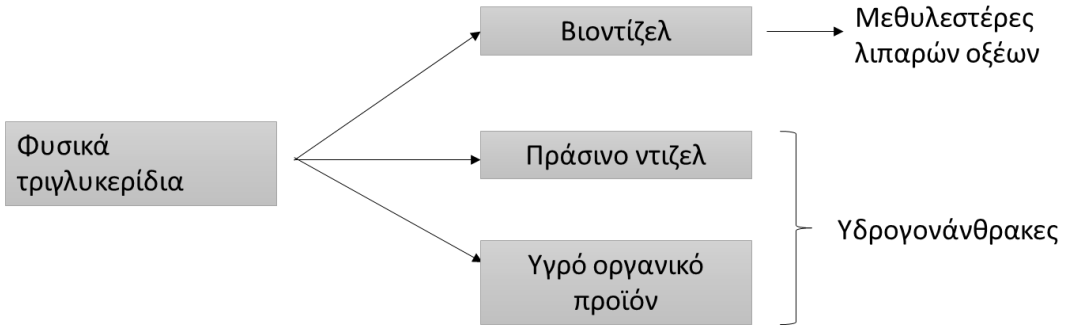
✓ <u>το μέγεθος των καταλυτικών τεμαχιδίων</u>: Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται ο έλεγχος της διεργασίας από φαινόμενα εσωτερικής μεταφοράς.

✓ <u>την ταχύτητα χώρου</u>: Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται ο έλεγχος της διεργασίας από φαινόμενα εξωτερικής μεταφοράς.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ ΤΡΙΓΛΥΚΕΡΙΔΙΚΗ ΒΙΟΜΑΖΑ

Η βιομάζα είναι μια «ουδέτερη» πηγή ενέργειας όσον αφορά την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Αυτό συμβαίνει διότι κατά τη διάρκεια της δημιουργίας της (φωτοσύνθεση) απορροφά διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα, το οποίο απελευθερώνεται σ' αυτή κατά τη διάρκεια της καύσης της ίδιας ή των προϊόντων της.

Μια πολύ σημαντική πηγή βιομάζας αποτελούν τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη (φυσικά τριγλυκερίδια), τα οποία μέσω καταλυτικών κυρίως διεργασιών μπορούν να οδηγήσουν σε υγρά βιοκαύσιμα. Η αναβάθμιση των φυσικών τριγλυκεριδίων (Σχήμα 4.1), επιτυγχάνεται κυρίως μέσω των ακόλουθων οδών: μετεστεροποίηση (transesterification) με μεθανόλη προς παραγωγή βιοντίζελ (μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων), πυρόλυση/ υδρογονοπυρόλυση (cracking/ hydrocracking) προς παραγωγή υγρού οργανικού προϊόντος (πράσινη βενζίνη, πράσινη κηροζίνη και πράσινο ντίζελ) και εκλεκτική αποξυγόνωση (selective deoxygenation) προς παραγωγή πράσινου (ανανεώσιμου) ντίζελ.



Σχήμα 4.1. Μετατροπή των φυσικών τριγλυκεριδίων σε βιοκαύσιμα.

Η χρήση υγρών βιοκαυσίμων στις μεταφορές δεν αποτελεί εγχείρημα των τελευταίων δεκαετιών. Η ιστορία των βιοελαίων ως καύσιμα κίνησης ξεκινά πριν από ένα αιώνα, όταν ο Δρ. Rudolf Diesel κατασκεύασε τον Αύγουστο του 1893 τον ομώνυμο κινητήρα, χρησιμοποιώντας ως καύσιμο για τη λειτουργία του το αραχιδέλαιο. Ο Δρ. Rudolf Diesel παρουσίασε την καινοτόμο μηχανή του στην παγκόσμια έκθεση του 1900 στο Παρίσι και είχε κάνει τη δήλωση: "η μηχανή diesel μπορεί να κινηθεί με τα φυτικά έλαια και θα μπορούσε να βοηθήσει αρκετά στην ανάπτυξη της γεωργίας των χωρών που την χρησιμοποιούν". Λίγα χρόνια αργότερα, το 1912, ο Δρ. Rudolf Diesel προφητικά δήλωσε: "Η χρήση φυτικών ελαίων σαν καύσιμα

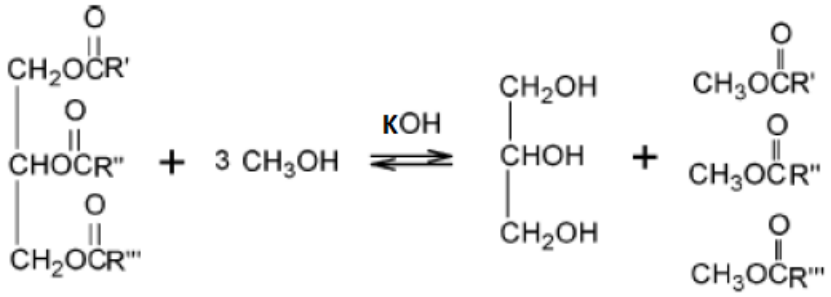
μηχανών φαίνεται ασήμαντη σήμερα. Όμως τέτοια έλαια μπορεί να γίνουν με την πάροδο του χρόνου τόσο σημαντικά όσο είναι σήμερα το πετρέλαιο και το κάρβουνο".

Παρόλα αυτά η απευθείας χρήση των φυτικών ελαίων ως καύσιμα στους υπάρχοντες κινητήρες οδηγεί στη μείωση της διάρκειας ζωής τους, λόγω των αποθέσεων άνθρακα στο εσωτερικό τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα φυτικά έλαια παρουσιάζουν μεγάλο μοριακό βάρος, υψηλό ιξώδες και υψηλό σημείο βρασμού σε σχέση με το πετρελαϊκό ντίζελ. Η συσσώρευση άνθρακα δεν συμβαίνει απαραίτητα αμέσως μετά τη χρήση των ελαίων, αλλά συνήθως λαμβάνει χώρα μακροπρόθεσμα. Έτσι, τα φυτικά έλαια δεν είναι κατάλληλα καύσιμα για τους υπάρχοντες κινητήρες και είναι απαραίτητο να αναβαθμιστούν. Όπως προαναφέρθηκε, η αναβάθμιση των τριγλυκεριδίων μπορεί να επιτευχθεί μέσω τριών κυρίως οδών και πιο συγκεκριμένα μέσω μετεστεροποίησης, πυρόλυσης και εκλεκτικής αποξυγόνωσης. Οι διεργασίες αυτές παρουσιάζουν τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα. Πιο αναλυτικά, η μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων με μεθανόλη προς παραγωγή βιοντίζελ πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας με την χρήση κυρίως βασικών, χαμηλού κόστους καταλυτών (NaOH, KOH). Το βιοντίζελ που παράγεται είναι καθαρό, μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο καύσιμο, δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις και οι εκπομπές των ρύπων όπως τα οξείδια του θείου, το μονοξείδιο του άνθρακα, οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες και η αιθάλη που παράγονται κατά την καύση του στις μηχανές ντίζελ είναι πολύ χαμηλές. Επίσης, το βιοντίζελ περιέχει αρκετό οξυγόνο (περίπου 10% κ.β.) που καθιστά την καύση του λιγότερο ατελή, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα των καυσαερίων σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO), σε άκαυστους υδρογονάνθρακες (H/C) και σε αιθάλη να είναι πολύ μικρότερη απ΄ ότι στο συμβατικό ντίζελ.

Παρόλα αυτά τα πλεονεκτήματα η μετεστεροποίηση παρουσιάζει και αρκετά μειονεκτήματα. Η μεθανόλη που χρησιμοποιείται προέρχεται από την πετρελαϊκή βιομηχανία και παρότι είναι τοξική, επιλέγεται λόγω χαμηλού κόστους. Η χρήση όξινων καταλυτών επιλέγεται σπανιότερα, λόγω της μειωμένης δραστικότητάς τους, ενώ η χρήση βασικών καταλυτών που προαναφέραμε μπορεί να οδηγήσει σε παράπλευρες αντιδράσεις σαπωνοποίησης, όταν η πρώτη ύλη περιέχει αρκετά ελεύθερα λιπαρά οξέα.

Επιπλέον, όπως μπορείτε να δείτε στο Σχήμα 4.2 από την αντίδραση της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων παράγεται ως παραπροϊόν η γλυκερόλη που αντιστοιχεί στο ~10% του προϊόντος (βιοντίζελ) και είναι δύσκολα αξιοποιήσιμη.

Η υψηλή περιεκτικότητα του καυσίμου σε οξυγόνο έχει ως αποτέλεσμα τη χαμηλή θερμογόνο δύναμή του και το καθιστά οξειδωτικά ασταθές, αυξάνοντας τη διάβρωση των μεταλλικών τμημάτων του κινητήρα. Το υψηλό δε ιξώδες του βιοντίζελ είναι ικανό να προκαλέσει και φράξιμο του συστήματος τροφοδοσίας του κινητήρα. Τέλος, το βιοντίζελ δεν μπορεί να αποθηκευτεί για μεγάλο χρονικό διάστημα λόγω προβλημάτων χημικής σταθερότητας, ενώ το μέγιστο επιτρεπτό όριο ανάμιξης του με το ορυκτό ντίζελ είναι το 7%.

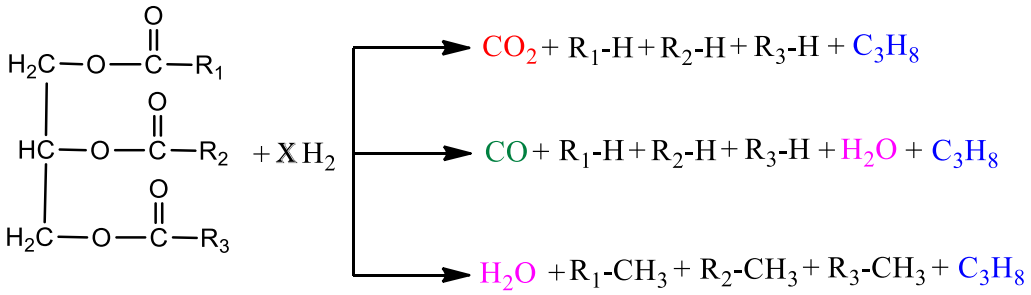


Σχήμα 4.2. Αντίδραση μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίου με μεθανόλη παρουσία ΚΟΗ.

Το υγρό οργανικό προϊόν (ή βιο-έλαιο) που παράγεται μέσω της διεργασίας πυρόλυσης/ υδρογονοπυρόλυσης της τριγλυκεριδικής βιομάζας χαρακτηρίζεται από χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο, γεγονός που του προσδίδει υψηλή θερμογόνο δύναμη, παρόμοια με αυτή των πετρελαϊκών καυσίμων. Δεν περιέχει θειούχες ενώσεις και βαριά μέταλλα. Στα αρνητικά της διεργασίας πυρόλυσης ανήκουν: η απώλεια ατόμων άνθρακα από το τελικό προϊόν λόγω παραγωγής ελαφρών/ αερίων προϊόντων, η υψηλή οξύτητα και η χαμηλή σταθερότητα του, η υψηλή περιεκτικότητα του σε ολεφίνες και σε βενζόλιο το οποίο είναι καρκινογόνο. Τέλος, το υγρό οργανικό προϊόν της πυρόλυσης της τριγλυκεριδικής βιομάζας πρέπει να υποστεί κλασματική απόσταξη ώστε να πάρουμε τα αντίστοιχα βιοκαύσιμα (βιο-βενζίνη, βιο-κηροζίνη και ανανεώσιμο ή πράσινο ντίζελ).

Η εκλεκτική αποξυγόνωση των φυτικών ελαίων μέσω υδρογονοεπεξεργασίας αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη διεργασία παραγωγής υδρογονανθράκων στην περιοχή του ντίζελ (πράσινο ή ανανεώσιμο ντίζελ).

Όπως μπορείτε να δείτε στο Σχήμα 4.3 η εκλεκτική αποξυγόνωση των τριγλυκεριδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω τριών παράλληλων αντιδράσεων. Στην πρώτη αντίδραση η οποία ονομάζεται αντίδραση *αποκαρβοξυλίωσης ($deCO_2$)*, η απομάκρυνση του οξυγόνου του τριγλυκεριδίου επιτυγχάνεται υπό μορφή CO_2. Κατά τη δεύτερη αντίδραση της *αποκαρβονυλίωσης (deCO)* του τριγλυκεριδίου η απομάκρυνση του οξυγόνου πραγματοποιείται υπό μορφή CO και νερού. Ενώ, η τρίτη αντίδραση που καλείται *υδρογονοαποξυγόνωση (HDO)*, οδηγεί στην απομάκρυνση του οξυγόνου του τριγλυκεριδίου υπό μορφή νερού. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τις αντιδράσεις της *αποκαρβοξυλίωσης ($deCO_2$)* και της *αποκαρβονυλίωση (deCO)* οι υδρογονάνθρακες που παράγονται αποτελούνται από ένα άτομο άνθρακα λιγότερο απ' ότι τα αντίστοιχα λιπαρά οξέα που απαρτίζουν το τριγλυκερίδιο, ενώ στην τρίτη περίπτωση οι παραγόμενοι υδρογονάνθρακες έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα με αυτών των αντίστοιχων λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων. Το προπάνιο αποτελεί χρήσιμο παραπροϊόν και παράγεται και στις τρείς περιπτώσεις κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Όπως μπορείτε να παρατηρήσετε στο Σχήμα 4.3 η αντίδραση *αποκαρβοξυλίωσης ($deCO_2$)* απαιτεί τη μικρότερη κατανάλωση υδρογόνου, καθώς δε παράγει καθόλου νερό.



Σχήμα 4.3. Απεικόνιση των κύριων αντιδράσεων εκλεκτικής αποξυγόνωσης των φυσικών τριγλυκεριδίων.

Εκτός από τις παραπάνω αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της διεργασίας της εκλεκτικής αποξυγόνωσης των τριγλυκεριδίων συμβαίνουν και ορισμένες ανεπιθύμητες αντιδράσεις, όπως:

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$ (Μεθανοποίηση)

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O$$ (Αντίστροφη αντίδραση της μετατόπισης ύδατος – αερίου)

οι οποίες οδηγούν σε περεταίρω κατανάλωση υδρογόνου, ανεβάζοντας το κόστος της διεργασίας. Εκτός από τις παραπάνω αντιδράσεις μπορούν να συμβούν αντιδράσεις:

- διάσπασης των παραγόμενων υδρογονανθράκων σε μικρότερα μόρια (μειώνοντας έτσι την απόδοση της διεργασίας σε πράσινο ντίζελ).
- απόθεσης κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη (οδηγώντας σε απενεργοποίηση του).

ΑΣΚΗΣΗ 4

Αντιδραστήρας ημιδιαλείποντος έργου υψηλής πίεσης

(High Pressure Semi-batch reactor)

ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΣΦΑΛΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΑΣΚΗΣΗΣ

1. *Απαγορεύεται το κάπνισμα και οποιασδήποτε μορφής σπινθήρας στους χώρους του εργαστηρίου (εύφλεκτες και εκρηκτικές φιάλες αερίων)*
2. *Προσοχή στους διαλύτες πρέπει να βρίσκονται πάντα σε απαγωγική εστία.*
3. *Για προφύλαξη των ματιών φοράτε προστατευτικά γυαλιά.*
4. *Απαραίτητη η χρήση εργαστηριακής ποδιάς*
5. *Να γνωρίζετε την θέση και την χρήση πυροσβεστήρων*
6. *Για την δική σας προφύλαξη δεν κινήστε άσκοπα στο εργαστήριο (ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων)*

Η παρούσα άσκηση θα διεξαχθεί υπό μορφή επίδειξης από μέλος του εργαστηρίου.

ΘΕΜΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

Παραγωγή πράσινου ντίζελ μέσω εκλεκτικής αποξυγόνωσης τριγλυκεριδικής βιομάζας

ΣΤΟΧΟΙ

- ✓ προσδιορισμός της δραστικότητας στερεού καταλύτη για την αναβάθμιση τριγλυκεριδικής βιομάζας
- ✓ προσδιορισμός της εκλεκτικότητας και της απόδοσης της διεργασίας σε ανανεώσιμο ντίζελ
- ✓ κινητική μελέτη της διεργασίας
- ✓ προσέγγιση του δικτύου αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένας αντιδραστήρας ημιδιαλείποντος έργου, που λειτουργεί σε υψηλή πίεση υδρογόνου θα χρησιμοποιηθεί στην παρούσα άσκηση προκειμένου να επιτευχθούν οι παραπάνω στόχοι. Όπως γνωρίζετε από το μάθημα των Χημικών Διεργασιών αυτός ο τύπος αντιδραστήρα παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα όταν επιθυμούμε να μελετήσουμε αντιδράσεις μεταξύ ενός υγρού και ενός αερίου αντιδρώντος. Στην

προκειμένη περίπτωση το υγρό αντιδρών είναι η τριγλυκεριδική βιομάζα και το αέριο το υδρογόνο. Οι υγρές αντιδρώσες ουσίες και ο καταλύτης εισάγονται από την αρχή στον αντιδραστήρα, ενώ συνήθως κάποια από τις αντιδρώσες ουσίες (που βρίσκεται στην αέρια φάση) τροφοδοτείται συνεχώς κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του. Στη συνέχεια ρυθμίζεται η θερμοκρασία, η πίεση και ο ρυθμός ανάδευσης, παράμετροι που παραμένουν σταθερές καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης.

Ο αντιδραστήρας επιτρέπει τη δειγματοληψία κατά τη διάρκεια λειτουργίας του για την εύρεση των κινητικών παραμέτρων της εκάστοτε αντίδρασης.

Η συνεχής τροφοδοσία της αέριας αντιδρώσας ουσίας επιτρέπει τη διατήρηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου αερίου στην υγρή φάση σταθερής σε όλη την διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα. Συνεπώς, η συγκέντρωση του αερίου μπορεί να ενσωματωθεί στη σταθερά ρυθμού της αντίδρασης και απλοποιώντας έτσι την εξίσωση ρυθμού. Σε αυτή την περίπτωση ισχύουν οι εξής εξισώσεις λειτουργίας:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{V}{N_{A0}} r_v = \frac{W}{N_{AO}} r_k \qquad (4.1)$$

με X_A και N_{Ao} συμβολίζεται αντίστοιχα η μετατροπή της ουσίας A και τα αρχικά moles της ουσίας A. Με r_v και r_k συμβολίζουμε την ταχύτητα κατανάλωσης του A ανά μονάδα όγκου σε mol/L s και ανά μονάδα μάζας καταλύτη σε mol/ g s αντίστοιχα. Με V συμβολίζουμε τον όγκο του αντιδραστήρα σε λίτρα και με W το βάρος του καταλύτη σε γραμμάρια.

Με ολοκλήρωση της παραπάνω σχέσης προκύπτει η εξίσωση λειτουργίας του αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου.

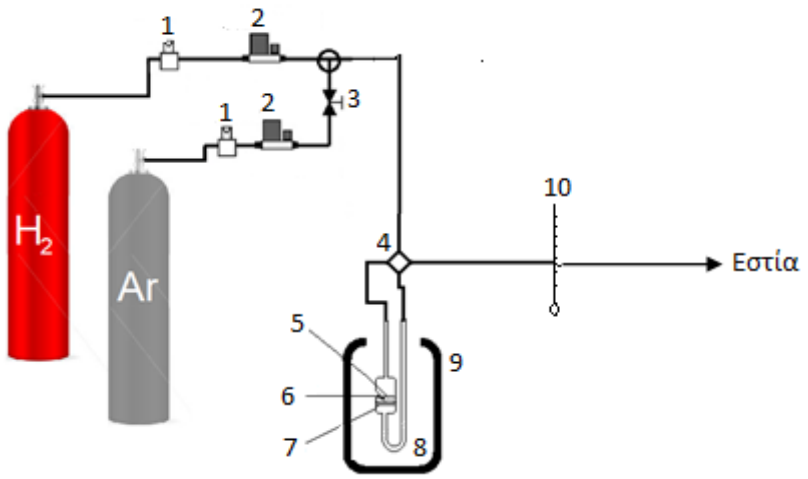
$$t = \int_0^{XA} \frac{N_{A0}}{r_v V} dx_A = \int_0^{XA} \frac{N_{A0}}{r_k W} dx_A \qquad (4.2)$$

από την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε τον χρόνο που απαιτείται για την επίτευξη συγκεκριμένης μετατροπής κάτω από δεδομένες συνθήκες διεργασίας (θερμοκρασία, πίεση και καταλύτης).

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

Περιγραφή του συστήματος και της διαδικασίας ενεργοποίησης του καταλύτη

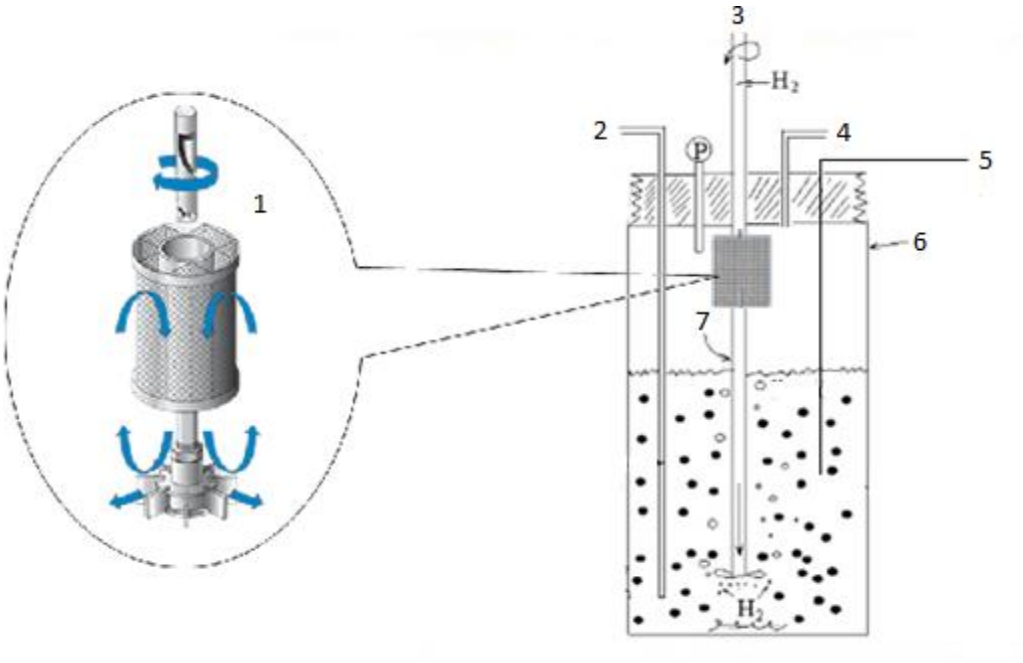
Πριν από κάθε καταλυτική δοκιμή πραγματοποιείται ενεργοποίηση του καταλυτή (συνήθως Co/Al_2O_3) μεσώ αναγωγής αυτού στη διάταξη που φαίνεται στο Σχήμα 4.4. Αρχικά ζυγίζονται 2,5 g καταλύτη τα οποία τοποθετούνται σε γυάλινο αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Ο αντιδραστήρας συνδέεται στο σύστημα ενεργοποίησης και τροφοδοτείται με Ar (20 mL/min). Η θερμοκρασία του φούρνου ρυθμίζεται στους 400°C. Μόλις η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα φτάσει στην παραπάνω τιμή αντικαθίσταται η ροή του Ar και με ροή H_2 (30 mL/min). Το σύστημα παραμένει σε αυτή την κατάσταση για 2,5 ώρες. Στη συνέχεια, αντικαθίσταται η παροχή του H_2 με Ar και ο αντιδραστήρας αφήνεται να ψυχθεί έως θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 4.4. Σχηματική αναπαράσταση συστήματος ενεργοποίησης καταλύτη (1: ρυθμιστής πίεσης, 2: ρυθμιστής ροής μάζας, 3: διακόπτης ροής, 4: τετράπορτη βαλβίδα παράκαμψης αντιδραστήρα, 5: καταλύτης, 6: αισθητήρας θερμοκρασίας, 7: πορώδης δίσκος στήριξης καταλύτη, 8: αντιδραστήρας σταθερής κλίνης, 9: φούρνος, 10: μετρητής ροής αερίων).

Περιγραφή του συστήματος αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου και της διαδικασίας καταλυτικής δοκιμής για εκλεκτική αποξυνόνωση τριγλυκεριδικής βιομάζας

Στο Σχήμα 4.5 φαίνεται μια διαγραμματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου που χρησιμοποιείται στην παρούσα άσκηση.



Σχήμα 4.5. Διαγραμματική αναπαράσταση αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου (1: μεγέθυνση καλαθιού τοποθέτησης καταλύτη, 2: σημείο δειγματοληψίας υγρού, 3&7: άξονας περιστροφής αναδευτήρα, 4: έξοδος αερίων, 5: αισθητήρας θερμοκρασίας, 6: αντιδραστήρας).

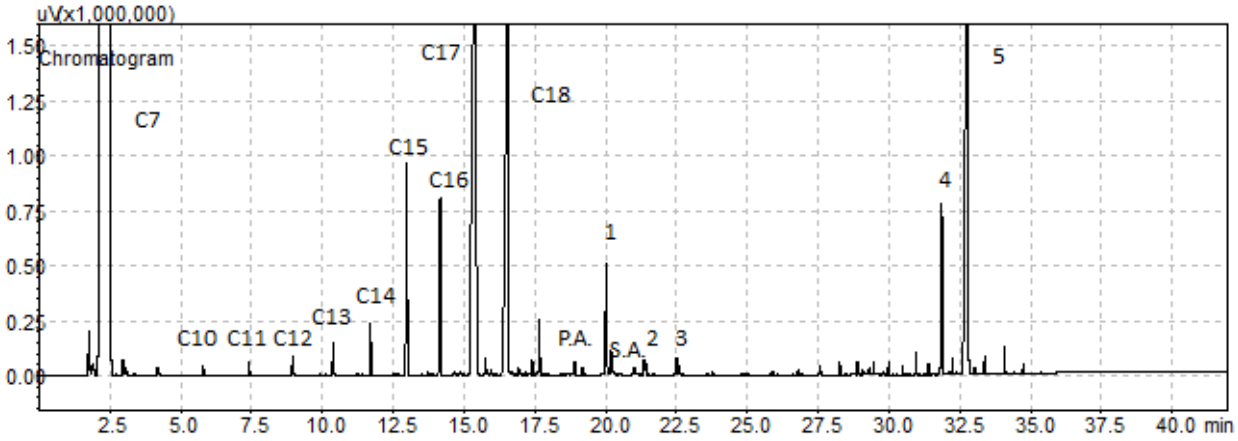
Σε κάθε καταλυτική δοκιμή χρησιμοποιούνται 100mL ελαίου και 1g ενεργοποιημένου καταλύτη.

Αρχικά ο καταλύτης τοποθετείται στο καλάθι και αραιώνεται με γυάλινα σφαιρίδια. Το καλάθι βιδώνεται στο πάνω μέρος του άξονα, χωρίς να έρχεται σε επαφή με το έλαιο. Ακολουθούν τρεις εκπλήσσεις με Ar με σκοπό την απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα από τον αντιδραστήρα και άλλες τρεις εκπλήσσεις με H_2. Η

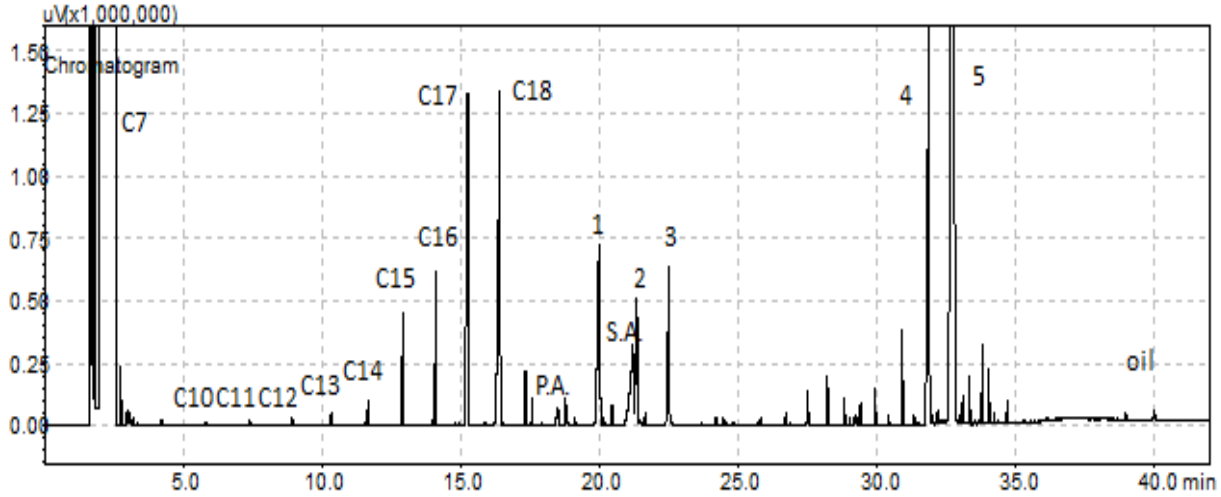
θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 310ºC, η πίεση στις 40atm, η ροή του H_2 στα 100 mL/min και η ανάδευση στις 10.000 rpm.

Όταν η θερμοκρασία φτάσει στους 310ºC το καλάθι που περιέχει τον καταλύτη κινείται κατά μήκος του άξονα περιστροφής του αναδευτήρα και έρχεται σε επαφή με το έλαιο, σηματοδοτώντας την έναρξη της καταλυτικής δοκιμής (t=0). Κάθε καταλυτική δοκιμή διαρκεί 9 ώρες, η πίεση και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερές καθ' όλη την διάρκεια της, ενώ κάθε ώρα λαμβάνεται μικρή ποσότητα υγρού δείγματος προς ανάλυση.

Τα δείγματα που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια της καταλυτικής δοκιμής αναλύονται ποσοτικά σε αέριο χρωματογράφο που διαθέτει κατάλληλη τριχοειδή στήλη και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Η ταυτοποίηση των διαφόρων ουσιών των δειγμάτων γίνεται είτε με την βοήθεια προτύπων ουσιών (με βάση το χρόνο έκλουσης) είτε με φασματογράφο μάζας. Αντιπροσωπευτικά χρωματογραφήματα τέτοιων αναλύσεων δίνονται στις Εικόνες 4.1 και 4.2.



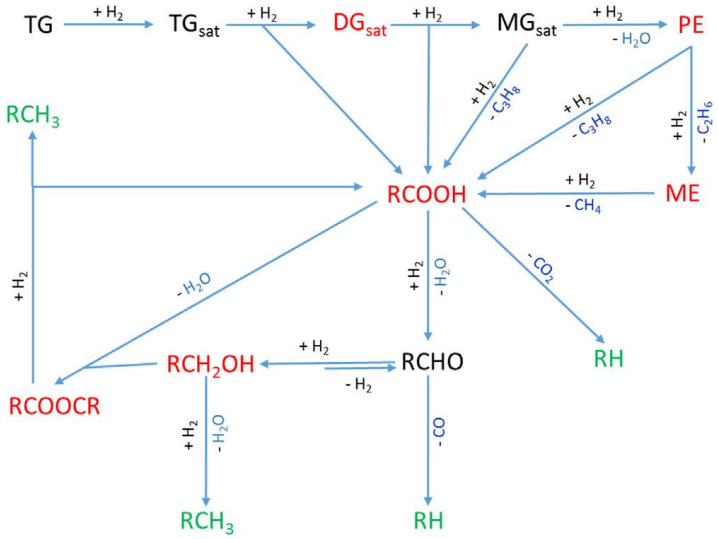
Εικόνα 4.1. Χρωματογράφημα υγρού δείγματος που ελήφθη από τον αντιδραστήρα μετά από 9 ώρες εκλεκτικής αποξυγόνωσης ηλιελαίου παρουσία καταλύτη Co/Al_2O_3,



Εικόνα 4.2. Χρωματογράφημα υγρού δείγματος που ελήφθη από τον αντιδραστήρα μετά από 9 ώρες εκλεκτικής αποξυγόνωσης τηγανελαίου παρουσία καταλύτη Co/Al_2O_3.

Οι ενώσεις που ανιχνεύτηκαν στα παραπάνω χρωματογραφήματα καθώς και οι αντίστοιχοι χρόνοι έκλουσης δίνονται στον Πίνακα 4.1.

Με βάση τις ενώσεις που ανιχνεύτηκαν έχει προταθεί για τη διεργασία της εκλεκτικής αποξυγόνωσης της τριγλυκεριδικής βιομάζας το γενικό δίκτυο αντιδράσεων που φαίνεται στο Σχήμα 4.6.



Σχήμα 4.6. Δίκτυο αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την εκλεκτική αποξυγόνωση της τριγλυκεριδικής βιομάζας. Στο δίκτυο αυτό έχουν παραλειφθεί οι αντιδράσεις διάσπασης των υδρογονανθράκων που προκύπτουν λόγω της μικρής τους έκτασης.

Πίνακας 4.1. Περιέχει τις ενώσεις που ανιχνεύτηκαν, το χρόνο έκλουσής τους και τον συμβολισμό τους.

Ουσία	**Συμβολισμός**	**Χρόνος έκλουσης (min)**
Επτάνιο	C7	2,5
Δεκάνιο	C10	5,8
Εντεκάνιο	C11	7,5
Δωδεκάνιο	C12	9,0
Δεκατριάνιο	C13	10,5
Δεκατετράνιο	C14	11,8
Δεκαπεντάνιο	C15	13,1
Δεκαεξάνιο	C16	14,2
Δεκαεπτάνιο	C17	15,4
Δεκαοκτάνιο	C18	16,5
Παλμιτικό οξύ	P.A.	18,8
1-δεκαοκτανόλη	1	20,3
Στεατικό οξύ	S.A.	21,5
Μεθυλεστερας του στεατικού	2	21,7
Προπυλεστέρας του στεατικού	3	22,8
Παλμιτικός δεκαοκτανεστέρας	4	32,1
Δεκαοκτανοϊκός δεκαοκτανεστέρας	5	33,0
Λάδι	Oil	>38

Τα εμβαδά των κορυφών κάθε χρωματογραφήματος χρησιμοποιούνται για την ποσοτική ανάλυση του αντίστοιχου δείγματος. Ο υπολογισμός της μετατροπής των ελαίων υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$X = [(m_0 - m)/m_0] \times 100, \qquad (4.3)$$

όπου m_0: η αρχική μάζα του ελαίου, m: η μάζα του ελαίου σε κάθε χρονική στιγμή. Ο προσδιορισμός της μάζας πραγματοποιείται χρωματογραφικά με την χρήση του κανονικού επτανίου που προστίθεται σε κάθε δείγμα σε σταθερή αναλογία (1:20) ως εξωτερικό πρότυπο και την ακόλουθη εξίσωση:

$$[(S_0/S_h) - (S/S_h)/(S_0/S_h)] \times 100, \qquad (4.4)$$

όπου S_0 και S εκφράζουν αντίστοιχα το συνολικό εμβαδό των κορυφών των ελαίων στην αρχή και σε κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης, αντίστοιχα, ενώ το S_h είναι το εμβαδό της κορυφής του επτανίου.

Ο υπολογισμός των σχετικών αποδόσεων, Y_i στα διάφορα προϊόντα που βρίσκονται στο υγρό δείγμα γίνεται με τη βοήθεια της ακόλουθης εξίσωσης:

$$Y_i = \alpha * \frac{S_i}{S_h} \quad , \qquad (4.5)$$

όπου S_i και S_h εκφράζουν αντίστοιχα το εμβαδό της κορυφής του προϊόντος i το εμβαδό της κορυφής του επτανίου αντίστοιχα και (α) ο συντελεστής που προκύπτει από την κλήση της ευθείας βαθμονόμησης για την ουσία i.

ΦΥΛΛΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΚΗΣΗΣ 4

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ	
Α.Μ.	
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Αν στο συγκεκριμένο αντιδραστήρα κλείσετε ερμητικά την είσοδο και την έξοδο των αερίων τι μπορεί να συμβεί;

2. Κάτω από τις συνθήκες της 1ης ερώτησης σε τι τύπο αντιδραστήρα μετατρέπεται ο συγκεκριμένος;

3. Πιστεύετε ότι υπό τις συνθήκες της 1ης ερώτησης η απόδοση της διεργασίας σε πράσινο ντίζελ θα αυξηθεί ή θα μειωθεί και γιατί;

ΑΣΚΗΣΗ 5

Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης ατμοσφαιρικής πίεσης
(Fixed Bed Reactor working at atmospheric pressure, FBR)

ΘΕΜΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

Καταλυτική υδρογονοαποθείωση του θειοφαινίου.

ΣΤΟΧΟΙ

- ✓ Προσδιορισμός της ταχύτητας της επιφανειακής αντίδρασης
- ✓ Προσδιορισμός εκλεκτικότητας διεργασίας
- ✓ Μελέτη της επίδρασης φαινομένων εξωτερικής μεταφοράς

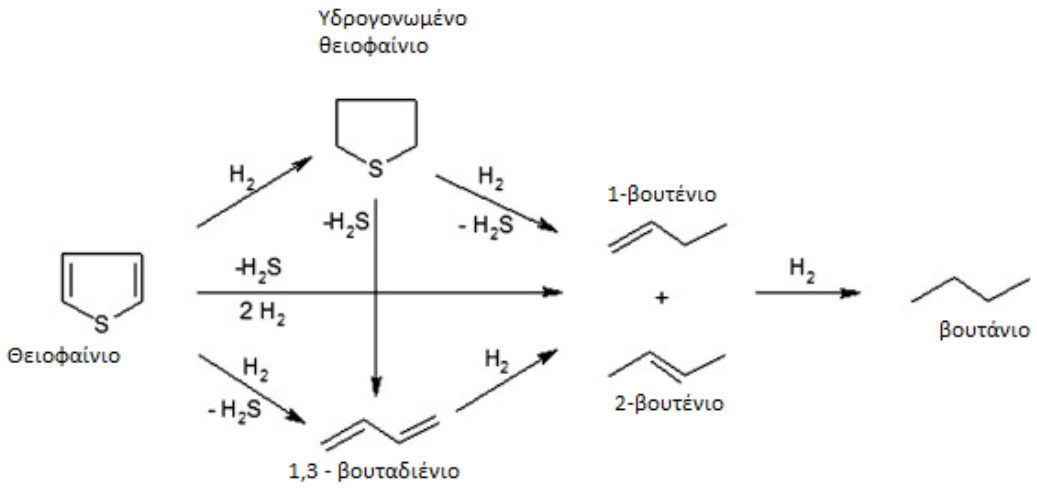
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος υδρογονοαποθείωση (hydrodesulphurization) αναφέρεται σε μια καταλυτική χημική διεργασία, η οποία διενεργείται συνήθως σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεση υδρογόνου. Η διεργασία χρησιμοποιείται για την επιλεκτική απομάκρυνση ανεπιθύμητων θειούχων ενώσεων από τα προϊόντα διύλισης του αργού πετρελαίου όπως η νάφθα, το gasoil κ.α. με στόχο τη μείωση της περιεκτικότητας σε θείο της τροφοδοσίας άλλων μονάδων αλλά και των τελικών προϊόντων. Υπό τις συνθήκες που αναφέρθηκαν, οι δεσμοί των ετεροατόμων με τα άτομα C σπάνε και άτομα θείου σχηματίζουν ενώσεις με το υδρογόνο (H_2S). Κυριότερος σκοπός των διεργασιών υδρογονοαποθείωσης είναι η μείωση των εκπομπών οξειδίων του θείου (SO_x). Η κύρια ένωση του θείου που παράγεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες είναι το διοξείδιο του θείου (SO_2), το οποίο είναι άχρωμος και τοξικός αέριος ρύπος. Παράγεται κατά την καύση προϊόντων πετρελαίου τα οποία περιέχουν θείο. Το διοξείδιο του θείου είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο της όξινης βροχής καθώς σε επαφή με την υγρασία (H_2O) της ατμόσφαιρας σχηματίζει θειικό οξύ (H_2SO_4) το οποίο είναι εξαιρετικά διαβρωτικό. Είναι επίσης επικίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό καθώς προσβάλει το αναπνευστικό σύστημα. Ένας ακόμα λόγος που έχει καταστήσει τις διεργασίες υδρογονοαποθείωσης ιδιαίτερα σημαντικές είναι ότι, ακόμα και σε μικρές περιεκτικότητες, η παρουσία ενώσεων του θείου σε κλάσματα του αργού πετρελαίου δημιουργεί σοβαρά προβλήματα στην

περαιτέρω κατεργασία τους καθώς προκαλεί δηλητηριάσεις στους καταλύτες μονάδων όπως για παράδειγμα στη μονάδα αναμόρφωσης.

Η υδρογονοαποθείωση του θειοφαινίου θεωρείται αντίδραση μοντέλο για τη μελέτη της δραστικότητας καταλυτών κατάλληλων για την υδρογονοαποθείωση σε μονάδες κατεργασίας αργού πετρελαίου. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως γι' αυτό το σκοπό από τη βιομηχανία είναι οι θειωμένοι $CoMo/Al_2O_3$ και $NiMo/Al_2O_3$ και σε μικρότερη έκταση οι CoW/Al_2O_3 και NiW/Al_2O_3. Το μολυβδαίνιο και το βολφράμιο αποτελούν την ενεργό φάση ενώ το νικέλιο και το κοβάλτιο παίζουν το ρόλο του ενισχυτή. Πολλές φορές αντί της Al_2O_3 χρησιμοποιείται ως φορέας η SiO_2 ή η SiO_2 - Al_2O_3. Οι καταλύτες αυτοί εμφανίζουν εξαιρετικά υψηλή δραστικότητα στη θειωμένη μορφή τους.

Η θείωση γίνεται μέσα στον αντιδραστήρα (in situ) και ως μέσο θείωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε το προς αποθείωση πετρελαϊκό κλάσμα είτε ένα ρεύμα H_2S/H_2 περιεκτικότητας σε H_2S 10 – 15% κ.ο..



Σχήμα 5.1. Μηχανιστικό σχήμα της υδρογονοαποθείωσης του θειοφαινίου.

Η εύρεση της μετατροπής και της ταχύτητας της αντίδρασης βοηθά στην αξιολόγηση των χρησιμοποιούμενών καταλυτών από άποψη δραστικότητας. Η πληροφορία αυτή είναι πολύ σημαντική για το σχεδιασμό (μέγεθος, συνθήκες λειτουργίας) σε βιομηχανική κλίμακα του αντίστοιχου αντιδραστήρα.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.1 ο μηχανισμός της αντίδρασης αποθείωσης του θειοφαινίου περιλαμβάνει εκτός της υδρογενόλυσης και στάδια υδρογόνωσης που είτε προηγούνται είτε ακολουθούν το στάδιο της απόσπασής του θείου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας να παράγονται περισσότερα του ενός προϊόντα. Έτσι στην έξοδο του αντιδραστήρα ανιχνεύονται βουτάνιο, 1-βουτένιο, 2-βουτένιο, 1,3-βουταδιένιο, υδρογονωμένο θειοφαίνιο, καθώς και το θειοφαίνιο που δεν αντέδρασε.

Η μετατροπή του θειοφαινίου ορίζεται από τη σχέση 5.1.

$$X_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon} = \frac{N_{0_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}} - N_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}}{N_{0_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}}} \tag{5.1}$$

όπου $N_{0_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}}$ και $N_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}$ είναι τα mol του θειοφαινίου στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1 οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την υδρογονοαποθείωση του θειοφαινίου στην αέρια φάση συνοδεύονται από αλλαγή του αριθμού των moles πηγαίνοντας από τα αντιδρώντα στα προϊόντα. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη διεργασία συμβαίνει μεταβολή όγκου. Λαμβάνοντας υπόψη αυτή τη μεταβολή η μετατροπή του θειοφαινείου μπορεί να οριστεί μέσω της εξίσωσης 5.2.

$$X_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon} = \frac{C_{0_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}} - C_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}}{C_{0_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}} + (\varepsilon_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon} \times C_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon})} \tag{5.2}$$

όπου $C_{0_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}}$ και $C_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}$ είναι οι συγκεντρώσεις του θειοφαινίου στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα. Το $\varepsilon_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}$ είναι ο συντελεστής μεταβολής όγκου του αντιδρώντος ρευστού για πλήρη μετατροπή του θειοφαινίου. Επειδή το αντιδρών μείγμα που χρησιμοποιούμε σε αυτή την άσκηση είναι πολύ αραιό σε θειοφαίνιο, μπορούμε να δεχθούμε ότι το $\varepsilon_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon} \longrightarrow 0$. Οπότε η εξίσωση 5.2 μπορεί να μετατραπεί στην 5.3.

$$X_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon} = \frac{C_{0_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}} - C_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}}{C_{0_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}}} \tag{5.3}$$

Στην παρούσα άσκηση, οι συγκεντρώσεις των ουσιών στην έξοδο του αντιδραστήρα θα προσδιοριστούν με τη χρήση αέριου χρωματογράφου. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις των διαφόρων προϊόντων (j) και του θειοφαινίου που

δεν αντέδρασε θα υπολογιστούν από το εμβαδό των αντίστοιχων χρωματογραφικών κορυφών (E_j $και$ $E_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}$). Η συγκέντρωση κάθε συστατικού (C_j) δίνεται από την εξίσωση 5.4.

$$C_j = \frac{E_j}{R_{m_j}} \tag{5.4}$$

όπου με R_{m_j} συμβολίζεται ο συντελεστής μοριακής απόκρισης του ανιχνευτή για κάθε ουσία. Επειδή οι τιμές R_{m_j} για το θειοφαίνιο και τα προϊόντα της υδρογονοαποθείωσης του δε διαφέρουν πολύ μεταξύ τους, μπορούμε να γράψουμε χωρίς σημαντικό σφάλμα ότι:

$$X_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon} = \frac{\sum_1^j E_j}{\sum_1^j E_j + E_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}} \tag{5.5}$$

Ο προσδιορισμός της εκλεκτικότητας για τα διάφορα προϊόντα μας βοηθά να αξιολογήσουμε τους χρησιμοποιούμενους καταλύτες ως προς την εκλεκτικότητα τους. Ακολουθώντας τη λογική που περιγράψαμε παραπάνω, μπορούμε να προσδιορίσουμε την εκλεκτικότητα της διεργασίας για κάθε ένα από τα προϊόντα της, με τη βοήθεια της εξίσωσης 5.6.

$$S_j = \frac{E_j}{\sum_1^j E_j} \tag{5.6}$$

Καθώς η διεργασία υδρογονοαποθείωσης του θειοφαινίου γίνεται σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης ισχύει η εξίσωση 5.7 (εξίσωση λειτουργίας σε διαφορική μορφή).

$$F_{0_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}} \times dX_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon} = (-r_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}) \times dW \tag{5.7}$$

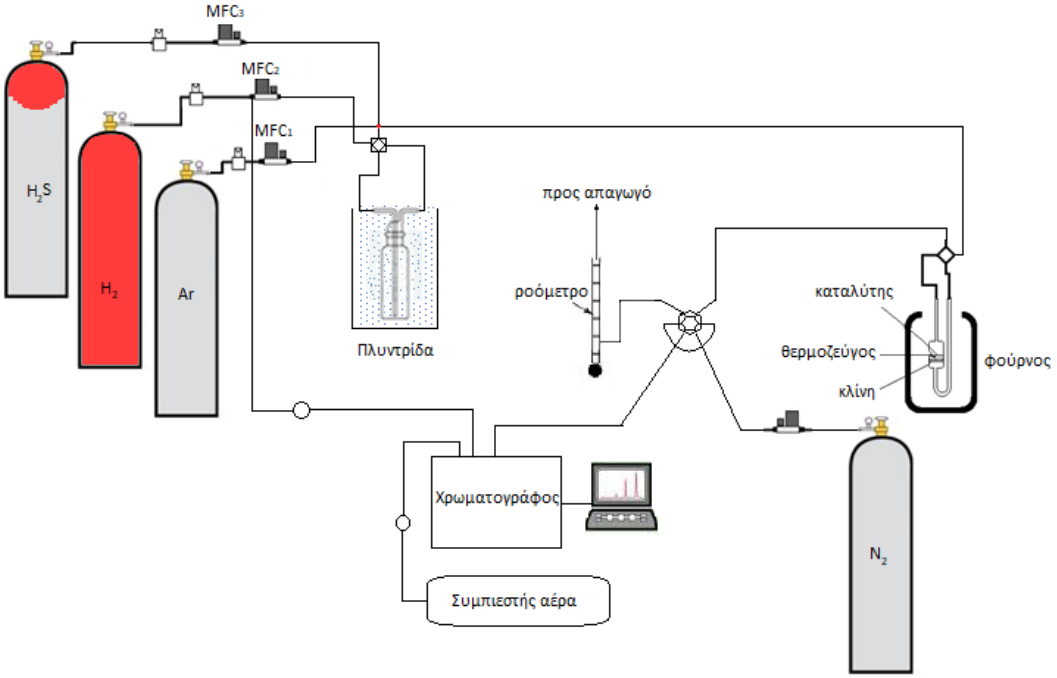
όπου $F_{0_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}}$, $(-r_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon})$ και W είναι η παροχή μάζας θειοφαινίου στην είσοδο του αντιδραστήρα, η ταχύτητα κατανάλωσης του θειοφαινίου και η μάζα του καταλύτη, αντίστοιχα.

Στην περίπτωση που ο αντιδραστήρας είναι διαφορικός ($X_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon} \leq 0{,}05$), η διαφορική εξίσωση 5.7 μπορεί να γραφεί σε αλγεβρική μορφή.

$$F_{0_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}} \times X_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon} = (-r_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}) \times W \tag{5.8}$$

Από την εξίσωση 5.8 μπορούμε να προσδιορίσουμε εύκολα την ταχύτητα αποθείωσης του θειοφαινίου, αν ξέρουμε τη μάζα του καταλύτη, την παροχή μάζας στην είσοδο του αντιδραστήρα και μετρήσουμε τη μετατροπή που επιτυγχάνουμε.

ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ



Σχήμα 5.2. Σχηματική αναπαράσταση συστήματος καταλυτικής υδρογονοαποθείωσης θειοφαινίου σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.

(Α ΜΕΡΟΣ: Διεξάγεται από τον υπεύθυνο της άσκησης)

1. Ζυγίζουμε 0,05g καταλύτη και τον τοποθετούμε στον αντιδραστήρα
2. Συνδέουμε τον αντιδραστήρα στο σύστημα μέσα στον φούρνο και προσαρμόζουμε κατάλληλα το θερμοζεύγος.
3. Ανοίγουμε τη φιάλη του Ar και ρυθμίζουμε την παροχή στα 20mL/min
4. Θέτουμε σε λειτουργία το φούρνο στους 400°C με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 ^{o}C/min

5. Κλείνουμε τη φιάλη του Ar και ανοίγουμε τη φιάλη του H_2 ρυθμίζοντας την παροχή στα 17mL/min

6. Ανοίγουμε τη φιάλη του H_2S ρυθμίζοντας την παροχή στα 3mL/min

7. Στους 400 ^oC υπό ροή μείγματος H_2S/H_2 θα αφεθεί για θείωση/ ενεργοποίηση ο καταλύτης για 2 ώρες.

8. Στρέφουμε την εξάπορτη στη θέση By Pass, κλείνουμε τις παροχές και τις φιάλες των H_2S, H_2 και ανοίγουμε τη φιάλη του Ar ρυθμίζοντας την παροχή στα 20mL/min

9. Στρέφουμε την εξάπορτη στη θέση Reactor και αφήνουμε υπό ροή Ar το σύστημα για 1 ώρα, ώστε να απομακρυνθεί από την επιφάνεια του καταλύτη το φυσικά ροφημένο H_2S

10. Κλείνουμε την παροχή του Ar και ανοίγουμε την παροχή του H_2 ρυθμίζοντας την στα 20mL/min, περιμένουμε τουλάχιστον 15min ώστε ο χώρος της πλυντρίδας να πληρωθεί με H_2 και να απομακρυνθεί τυχόν εγκλωβισμένος αέρας

11. Ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία του φούρνου στη θερμοκρασία διεξαγωγής της καταλυτικής δοκιμής και αφήνουμε το σύστημα σε αυτή την κατάσταση για 15 ώρες

12. Στο χρωματογράφο ανοίγουμε την παροχή του N_2 (φέρον αέριο) και αφήνουμε την στήλη για προετοιμασία (conditioning)

(Β ΜΕΡΟΣ: Διεξάγεται από τους φοιτητές με τη βοήθεια του υπεύθυνου της άσκησης)

1. Στο χρωματογράφο ρυθμίζουμε τις θερμοκρασίες του φούρνου (στήλης) του εισαγωγέα και του ανιχνευτή

2. Στο Acquisition login δίνουμε τα στοιχεία File name

3. Ρυθμίζουμε την πίεση του H_2 στα 1.2bar και του αέρα στα 0.2bar και ανάβουμε τη φλόγα (ανιχνευτής ιονισμού φλόγας, FID)

Προσδιορισμός της ταχύτητας της καταλυτικής διεργασίας υδρογονοαποθείωσης του θειοφαινίου και της εκλεκτικότητας του καταλύτη

1. Με τη βοήθεια του ροομέτρου και ενός χρονομέτρου μετράμε τη ροή στην έξοδο του αντιδραστήρα (το βήμα αυτό το επαναλαμβάνουμε 5 φορές και υπολογίζουμε το μέσο όρο)

2. Στρέφουμε την τετράπορτη από τη θέση Reactor στη θέση By Pass και περιμένουμε ~2min

3. Στο χρωματογράφο πατάμε το Start

4. Στρέφουμε την εξάπορτη βαλβίδα από τη θέση φόρτωσης (Load) στη θέση εισαγωγής (Inject) και περιμένουμε ~2min ώστε να αδειάσει το Loop (εισαγωγή δείγματος στο χρωματογράφο), επαναφέρουμε την εξάπορτη στη θέση φόρτωσης

   *Από το χρωματογράφημα μπορούμε να δούμε το χρόνο έκλουσης της κορυφής του θειοφαινίου και των κορυφών τυχόν προσμίξεων που περιέχονται στο μείγμα των αντιδρώντων

   ** Μετά την ολοκλήρωση του χρωματογραφήματος πατάμε Stop και ξαναφτιάχνουμε το Acquisition login για την επόμενη ένεση (δεν ξεχνάμε να ξαναπατήσουμε το start για την καταγραφή του 2^{ου} χρωματογραφήματος)

5. Στρέφουμε την τετράπορτη από τη θέση By Pass στη θέση Reactor και περιμένουμε ~2min

6. Επαναλαμβάνουμε το βήμα 4 εισαγωγής δείγματος στο χρωματογράφο

   * Το χρωματογράφημα που θα πάρουμε αυτή τη φορά, εκτός από την κορυφή του θειοφαινίου που δεν καταναλώθηκε και τις κορυφές των προσμίξεων που το συνόδευαν, περιέχει και τις κορυφές των προϊόντων της αντίδρασης. Η σύγκριση των δύο χρωματογραφημάτων μας επιτρέπει:

   - ✓ Να ταυτοποιήσουμε τις κορυφές του θειοφαινίου των οργανικών προϊόντων και των πιθανών προσμίξεων
   - ✓ Από τα εμβαδά των κορυφών και τη χρήση της εξίσωσης 5.5, να υπολογίσουμε τη μετατροπή του θειοφαινίου

- ✓ Αν η μετατροπή του θειοφαινίου είναι ≤ 0,05 τότε με τη βοήθεια της εξίσωσης 5.8, να υπολογίσουμε την ταχύτητα κατανάλωσης του θειοφαινίου. Για τον υπολογισμό αυτό, θα χρειαστείτε την τιμή της παροχής μάζας του θειοφαινίου στον αντιδραστήρα, η οποία υπολογίζεται από τη σχέση:

$$P_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon} \times U = F_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon} \times R \times T$$

  όπου $P_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}$ η τάση ατμών του θειοφαινίου στους 0°C (ίση με 0,03atm) και U (mL/min) η ογκομετρική παροχή στην είσοδο του αντιδραστήρα

- ✓ Να προσδιορίσουμε την εκλεκτικότητα της διεργασίας για κάθε ένα από τα προϊόντα της, με τη βοήθεια της εξίσωσης 5.6

Μελέτη της επίδρασης των φαινομένων εξωτερικής μεταφοράς στην ταχύτητα της διεργασίας

1. Ρυθμίζουμε την παροχή του H_2 στα 40mL/min. Περιμένουμε περίπου 2min και προετοιμάζουμε τον χρωματογράφο για εισαγωγή δείγματος (Acquisition →Sample login →Start)

2. Ακολουθούμε τη διαδικασία που περιγράψαμε παραπάνω για την εισαγωγή του δείγματος (βήμα 4)

   *Από το χρωματογράφημα που λαμβάνουμε υπολογίζουμε όλα τα μεγέθη όπως και προηγουμένως

3. Ρυθμίζουμε την παροχή του H_2 στα 60mL/min και επαναλαμβάνουμε τα βήματα 1, 2

Συγκρίνουμε τις τιμές της ταχύτητας που προσδιορίσαμε για τις τρείς διαφορετικές παροχές. Αν αυτές είναι ίσες μεταξύ τους, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα φαινόμενα εξωτερικής μεταφοράς μάζας δεν επηρεάζουν τη διεργασία μας. Αν οι ταχύτητες που προσδιορίσαμε με τις δύο μεγαλύτερες παροχές είναι ίσες μεταξύ τους, τότε έχουμε προσδιορίσει την περιοχή παροχών, στην οποία τα φαινόμενα εξωτερικής μεταφοράς παύουν να ελέγχουν τη διεργασία μας.

4. Αυξάνουμε τη θερμοκρασία του φούρνου του αντιδραστήρα κατά 10°C και επαναλαμβάνουμε την διαδικασία των προηγούμενων σταδίων (Προετοιμασία χρωματογράφου και εισαγωγή δείγματος). Από το χρωματογράφημα που λαμβάνουμε υπολογίζουμε όλα τα μεγέθη όπως και προηγουμένως

5. Αυξάνουμε τη θερμοκρασία του φούρνου του αντιδραστήρα κατά 10°C και επαναλαμβάνουμε την διαδικασία των προηγούμενων σταδίων (Προετοιμασία χρωματογράφου και εισαγωγή δείγματος). Από το χρωματογράφημα που λαμβάνουμε υπολογίζουμε όλα τα μεγέθη όπως και προηγουμένως

Επειδή ο αντιδραστήρας είναι διαφορικός το $C_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}$ μπορεί να θεωρηθεί σταθερό σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις. Υποθέτοντας ότι η ταχύτητα της αντίδρασης είναι πρώτης τάξεως ως προς το θειοφαίνιο, $r = k\ C_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}$, μπορούμε με τη βοήθεια της εξίσωσης του Arrhenius, να γράψουμε:

$$\ln(r) = \ln\left(k\ C_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon}\right) = \ln(A) - \frac{E_{\alpha_{app}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln C_{\theta\varepsilon\iota o\varphi\alpha\iota\nu\acute{\iota}o\upsilon} = \ln(A') - \frac{E_{\alpha_{app}}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Η σχέση αυτή μας δείχνει ότι θα πρέπει η γραφική παράσταση του $\ln(r)$ έναντι του $\frac{1}{T}$ να μας δώσει ευθεία. Αν αυτό συμβεί, τότε όλες οι υποθέσεις που κάναμε είναι σωστές και από την κλίση αυτής της ευθείας μπορούμε να υπολογίσουμε μια φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης, $E_{\alpha_{app}}$. Αν η τιμή που θα προσδιορίσουμε είναι της τάξης των ενεργειών ενεργοποίησης των χημικών αντιδράσεων (πάνω από 40kJ/mol), τότε έχουμε μια καλή ένδειξη ότι η διεργασία μας βρίσκεται κάτω από κινητικό έλεγχο (απουσία επίδρασης φαινομένων μεταφοράς).

ΦΥΛΛΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΚΗΣΗΣ 5

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ	
Α.Μ.	
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Πειραματικές και υπολογιζόμενες τιμές των μεγεθών που είναι απαραίτητες για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων.

W/g:		T_1/ K:	
U_1/ mL min^{-1}:		t/ s:	
Α/Α	Κορυφή	Εμβαδόν	Εκλεκτικότητα
1	$Π_1$		S_1
2	$Π_2$		S_2
3	$Π_3$		S_3
4	$Π_4$		S_4
5	$Π_5$		S_5
6	θειοφαίνιο		$X_{θειοφαινίου}$
r/ mol $min^{-1}g^{-1}$:			

ΠΙΝΑΚΑΣ 2. Πειραματικές και υπολογιζόμενες τιμές των μεγεθών που είναι απαραίτητες για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων. (Αλλαγή παροχής H_2)

W/g:		T_1/ K:	
U_2/ mL min^{-1}:		t/ s:	
Α/Α	Κορυφή	Εμβαδόν	Εκλεκτικότητα
1	$Π_1$		S_1
2	$Π_2$		S_2
3	$Π_3$		S_3
4	$Π_4$		S_4
5	$Π_5$		S_5
6	θειοφαίνιο		$X_{θειοφαινίου}$
r/ mol $min^{-1}g^{-1}$:			
W/g:		T_1/ K:	
U_3/ mL min^{-1}:		t/ s:	
Α/Α	Κορυφή	Εμβαδόν	Εκλεκτικότητα
1	$Π_1$		S_1
2	$Π_2$		S_2
3	$Π_3$		S_3
4	$Π_4$		S_4
5	$Π_5$		S_5
6	θειοφαίνιο		$X_{θειοφαινίου}$
r/ mol $min^{-1}g^{-1}$:			

ΠΙΝΑΚΑΣ 3. Πειραματικές και υπολογιζόμενες τιμές των μεγεθών που είναι απαραίτητες για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων. (Αλλαγή θερμοκρασίας)

W/g:		T_2/ K:	
U_3/ mL min^{-1}:		t/ s:	
Α/Α	Κορυφή	Εμβαδόν	Εκλεκτικότητα
1	$Π_1$		S_1
2	$Π_2$		S_2
3	$Π_3$		S_3
4	$Π_4$		S_4
5	$Π_5$		S_5
6	θειοφαίνιο		$X_{θειοφαινίου}$
r/ mol $min^{-1}g^{-1}$:			
W/g:		T_3/ K:	
U_3/ mL min^{-1}:		t/ s:	
Α/Α	Κορυφή	Εμβαδόν	Εκλεκτικότητα
1	$Π_1$		S_1
2	$Π_2$		S_2
3	$Π_3$		S_3
4	$Π_4$		S_4
5	$Π_5$		S_5
6	θειοφαίνιο		$X_{θειοφαινίου}$
r/ mol $min^{-1}g^{-1}$:			

⇨ Χρησιμοποιήστε τα δεδομένα του Πίνακα 3 και κάντε γραφική παράσταση του $\ln(r)$ έναντι του $\frac{1}{T}$. Χαράξτε τη βέλτιστη ευθεία με τη βοήθεια της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Από την κλίση της ευθείας υπολογίστε την τιμή της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης, $E_{\alpha_{app}}$.

$E_{\alpha_{app}} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \pm \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Δώστε την περιοχή ενεργειών ενεργοποίησης στην οποία αναμένετε να βρείτε την τιμή του $E_{\alpha_{app}}$ της υδρογονοαποθείωσης του θειοφαινίου όταν:

   Α) η διεργασία ελέγχεται από φαινόμενα εξωτερικής μεταφοράς

   Β) η διεργασία ελέγχεται από φαινόμενα εσωτερικής μεταφοράς

2. Αν διαπιστώσετε ότι η διεργασία ελέγχεται από φαινόμενα εσωτερικής μεταφοράς μάζας, σε ποιες ενέργειες θα προβείτε για να αυξήσετε την απόδοση της διεργασίας;

📖Μετά το τέλος της άσκησης, βεβαιωθείτε ότι έχετε λύσει όλες τις σχετικές απορίες σας. Αν όχι, μη διστάσετε να απευθυνθείτε στον υπεύθυνο της άσκησης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΔΕΛΤΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ
SAFETY DATA SHEETS (SDS)

Άσκηση 1,2,3	**Σελ.**
KOH N/10	55
$CH_3COOC_2H_5$ N/10	56
Άσκηση 4	58
Sunflower seed oil	
Άσκηση 5	76
Thiophene	

POTASSIUM HYDROXIDE SOLUTION N/10

Ταξινόμηση της ουσίας ή του μείγματος

Ταξινόμηση σύμφωνα με τον κανονισμό (EC) αριθ 1272/2008 Ερεθισμός του δέρματος (Κατηγορία 2), H315 Ερεθισμός των οφθαλμών (Κατηγορία 2), H319

Περισσότερα στοιχεία στο:

https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=GR&language=el&productNumber=61699&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3DKOH%26interface%3DAll%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Den%26region%3DGR%26focus%3Dproduct

Στοιχεία επισήμανσης

Εικονόγραμμα	
Προειδοποιητική λέξη	*Προσοχή*
Δήλωση Κινδύνου(νων)	H315 Προκαλεί ερεθισμό του δέρματος Προκαλεί σοβαρό οφθαλμικό ερεθισμό.
Προληπτική Δήλωση(σεις)	P305 + P351 + P338 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΑΤΙΑ: Ξεπλύνετε προσεκτικά με νερό για αρκετά λεπτά. Αν υπάρχουν φακοί επαφής, αφαιρέστε τους, αν είναι εύκολο. Συνεχίστε να ξεπλένετε.

ETHYL ACETATE

Ταξινόμηση της ουσίας ή του μείγματος

Ταξινόμηση σύμφωνα με τον κανονισμό (EC) αριθ 1272/2008 Ερεθισμός του δέρματος (Κατηγορία 2), H315 Ερεθισμός των οφθαλμών (Κατηγορία 2), H319

Περισσότερα στοιχεία στο:

https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=GR&language=el&productNumber=270989&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3DETHYL%2BACETATE%26interface%3DAll%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Den%26region%3DGR%26focus%3Dproduct

Στοιχεία επισήμανσης

Εικονόγραμμα	
Προειδοποιητική λέξη	Κίνδυνος
Δήλωση Κινδύνου(νων)	H225 Υγρό και ατμοί πολύ εύφλεκτα. H319 Προκαλεί σοβαρό οφθαλμικό ερεθισμό. H336 Μπορεί να προκαλέσει υπνηλία ή ζάλη
Προληπτική Δήλωση(σεις)	P210 Μακριά από θερμότητα, θερμές επιφάνειες, σπινθήρες, γυμνή φλόγα και άλλες πηγές ανάφλεξης. Μην καπνίζετε. P233 Να διατηρείται ο περιέκτης ερμητικά κλειστός. P240 Γείωση και ισοδυναμική σύνδεση του περιέκτη και του εξοπλισμού του δέκτη. P241 Να χρησιμοποιείται αντιεκρηκτικός εξοπλισμός ηλεκτρολογικός/ εξαερισμού/ φωτιστικός. P242 Να χρησιμοποιούνται μη σπινθηρογόνα εργαλεία. P305 + P351 + P338 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΑΤΙΑ: Ξεπλύνετε προσεκτικά με νερό για αρκετά λεπτά. Αν υπάρχουν φακοί επαφής,

	αφαιρέστε τους, αν είναι εύκολο. Συνεχίστε να ξεπλένετε.

Για το $CH_3COOC_2H_5$ N/10 οι κίνδυνοι είναι μειωμένοι αλλά χρειάζεται προσοχή.

Συμπληρωματικές πληροφορίες κινδύνου (EU)

EUH066	Παρατεταμένη έκθεση μπορεί να προκαλέσει ξηρότητα δέρματος ή σκάσιμο

SUNFLOWER SEED OIL

Ταξινόμηση της ουσίας ή του μείγματος

Μη επικίνδυνη ουσία ή μείγμα σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) Αρ. 1272/2008.2.2

Περισσότερα στοιχεία στο:

https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=GR&language=el&productNumber=47123&brand=SUPELCO&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dvegetable%2Boil%26interface%3DAll%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Den%26region%3DGR%26focus%3Dproduct

Στοιχεία επισήμανσης

Μη επικίνδυνη ουσία ή μείγμα σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) Αρ. 1272/2008

THIOPHENE

Ταξινόμηση της ουσίας ή του μείγματος

Ταξινόμηση σύμφωνα με τον κανονισμό (EC) αριθ 1272/2008Εύφλεκτα υγρά (Κατηγορία 2), H225Οξεία τοξικότητα, Από στόματος (Κατηγορία 4), H302Ερεθισμός των οφθαλμών (Κατηγορία 2), H319Μακροπροθεσμοσ (χρόνιο) κίνδυνος για το υδατινο περιβαλλον (Κατηγορία 3), H412

Περισσότερα στοιχεία στο:

https://www.sigmaaldrich.com/GR/el/sds/aldrich/t31801

Εικονόγραμμα	
Προειδοποιητική λέξη	Κίνδυνος
Δήλωση Κινδύνου(νων)	H225 Υγρό και ατμοί πολύ εύφλεκτα. H302 Επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης H319 Προκαλεί σοβαρό οφθαλμικό ερεθισμό. H412 Επιβλαβές για τους υδρόβιους οργανισμούς, με μακροχρόνιες επιπτώσεις.
Προληπτική Δήλωση(σεις)	P210 Μακριά από θερμότητα, θερμές επιφάνειες, σπινθήρες, γυμνή φλόγα και άλλες πηγές ανάφλεξης. Μην καπνίζετε. P273 Να αποφεύγεται η ελευθέρωση στο περιβάλλον. P301 + P312 + P330 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΚΑΤΑΠΟΣΗΣ: Καλέστε το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ/ γιατρό, αν αισθανθείτε αδιαθεσία. Ξεπλύνετετο στόμα P305 + P351 + P338 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΑΤΙΑ: Ξεπλύνετε προσεκτικά με νερό για αρκετά λεπτά. Αν υπάρχουν φακοί επαφής, αφαιρέστε τους, αν είναι εύκολο. Συνεχίστε να ξεπλένετε.