

Επίδειξη

Μελέτη κινητικής της αλκαλικής υδρόλυσης του οξικού αιθυλέστερα σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (BATCH)

Υπεύθυνοι Μαθήματος:

Δημήτρης Βαγενάς, Καθηγητής

Σουζάννε Μρόντα, ΕΔΙΠ

Το μεγαλύτερο μέρος των σημειώσεων της άσκησης βασίζεται στην προηγούμενη έκδοση του 2019. Η συγγραφή της έκδοσης του 2020 έγινε με την συνεργασία των ΧΡΙΣΤΑΚΗΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑ, Καθηγητής, ΤΧΜ, ΒΑΡΒΑΡΑ ΣΥΓΓΟΥΝΗ, και ΚΩΣΤΑΣ ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ (ΕΠΙΚΟΥΡΙΚΟ ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ, ΤΧΜ).

ΠΑΤΡΑ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2020

Αλκαλική υδρόλυση του οξικού αιθυλέστερα

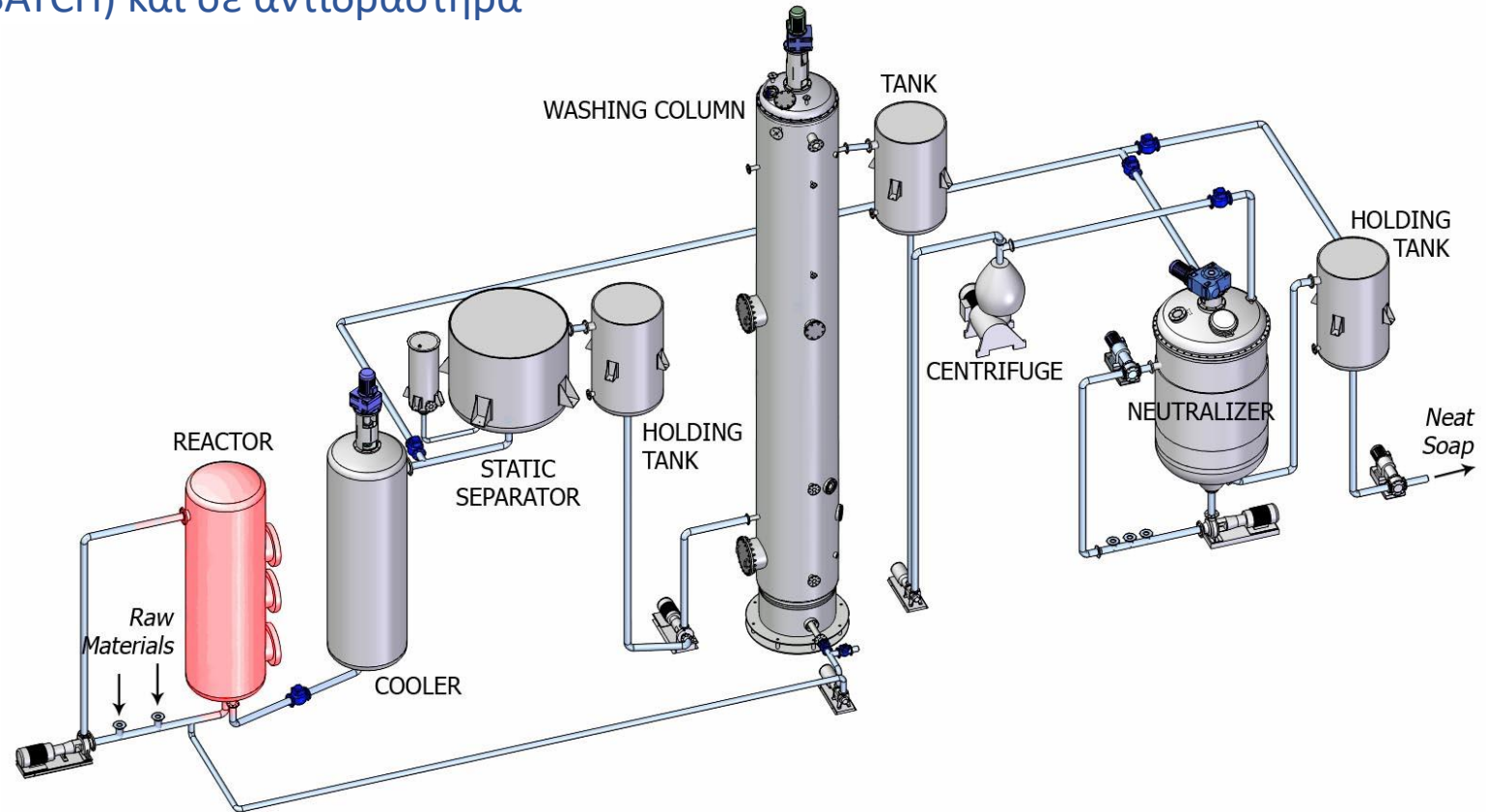
Η υδρόλυση καταλύμενη από βάση (NaOH, KOH) λέγεται και **σαπωνοποίηση**

- σε αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (BATCH) και σε αντιδραστήρα αναδέυσεως συνεχούς έργου (CSTR).
- [Saponification Chart](#)

Chart of Saponification Values for Making Soap

Saponification Values for Making Soap with Lye (Sodium Hydroxide) or with Caustic Potash (Potassium Hydroxide)

Fat or Oil	Lye (Sodium Hydroxide), NaOH	Caustic Potash (Potassium Hydroxide), KOH
Almond Oil ▼	0.1367	0.1925
Aloe Vera Butter ▼	0.1788	0.2518
Aloe Vera Oil ▼	0.1421	0.2001
Apricot Kernel Oil ▼	0.1378	0.1941
Avocado Butter ▼	0.1339	0.1886
Avocado Oil ▼	0.1337	0.1883
Babassu Nut Oil ▼	0.1749	0.2463
Beeswax Animal!	0.0689	0.0970
Borage Oil ▼	0.1339	0.1886
Candelilla Wax ▼	0.0322	0.0454
Canola Oil ▼	0.1328	0.1870
Canola Oil, High Oleic Acid ▼	0.1330	0.1873
Castor Bean Oil ▼	0.1286	0.1811
Cherry Kernel Oil ▼	0.1389	0.1956
Chicken Fat Animal!	0.1356	0.1910
Cocoa Butter ▼	0.1378	0.1941
Coconut Oil, Refined 76° ▼	0.1910	0.2690
Coconut Oil, Hydrogenated 92° ▼	0.1910	0.2690



<http://www.soaptec.biz/saponification/saponification-reactor/>

Αλκαλική υδρόλυση του οξικού αιθυλεστέρα



απλοποιημένη μορφή



Σκοπός με βάση δεδομένων

Μέρος 1: Προσδιορισμός των μοριακών αγωγιμοτήτων

Μέρος 2: Εύρεση της τάξης της αντίδρασης ως προς τον οξικό αιθυλεστέρα (EtOAc).

Μέρος 3: Εύρεση της τάξης της αντίδρασης ως προς το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH).

- Η υδρόλυση καταλυόμενη από βάση λέγεται και **σαπωνοποίηση**
- Είναι μια **εξώθερμη** αντίδραση
- Η αντίδραση οξικού αιθυλεστέρα με το καυστικό νάτριο είναι **δευτέρας τάξεως, πρώτης τάξεως ως προς έκαστο των αντιδραστηρίων** (και αναντίστρεπτη).
- Θα μελετήσουμε την αλκαλική υδρόλυση **σε συνθήκες αρχικού ρυθμού** (η παραπάνω αντίδραση είναι πρακτικά μονόδρομη, και με εξαιρετικά αραιωμένα διαλύματα)
- Υπόθεση **γενικής μορφής** εξίσωσης:
- Εύρεση **τάξης (α, β)** αντίδρασης (και κινητικής σταθεράς (k))

$$r = -\frac{d[\text{EtOAc}]}{dt} = k[\text{EtOAc}]^\alpha [\text{OH}^-]^\beta$$

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πειραματική διάταξη

- Η μονάδα τροφοδοσίας
- Η μονάδα του αντιδραστήρα
- Η μονάδα του λογισμικού ελέγχου
- Μέτρηση αγωγιμότητας

Πειραματική προετοιμασία του αντιδραστήρα

Πειραματική προετοιμασία ελέγχου

- Ρύθμιση ανάδευσης
- Ρύθμιση θερμοκρασίας

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

- Ο αντιδραστήρας στην επιθυμητή θερμοκρασία
- Το αντιδρών NaOH διοχετεύεται στον αντιδραστήρα

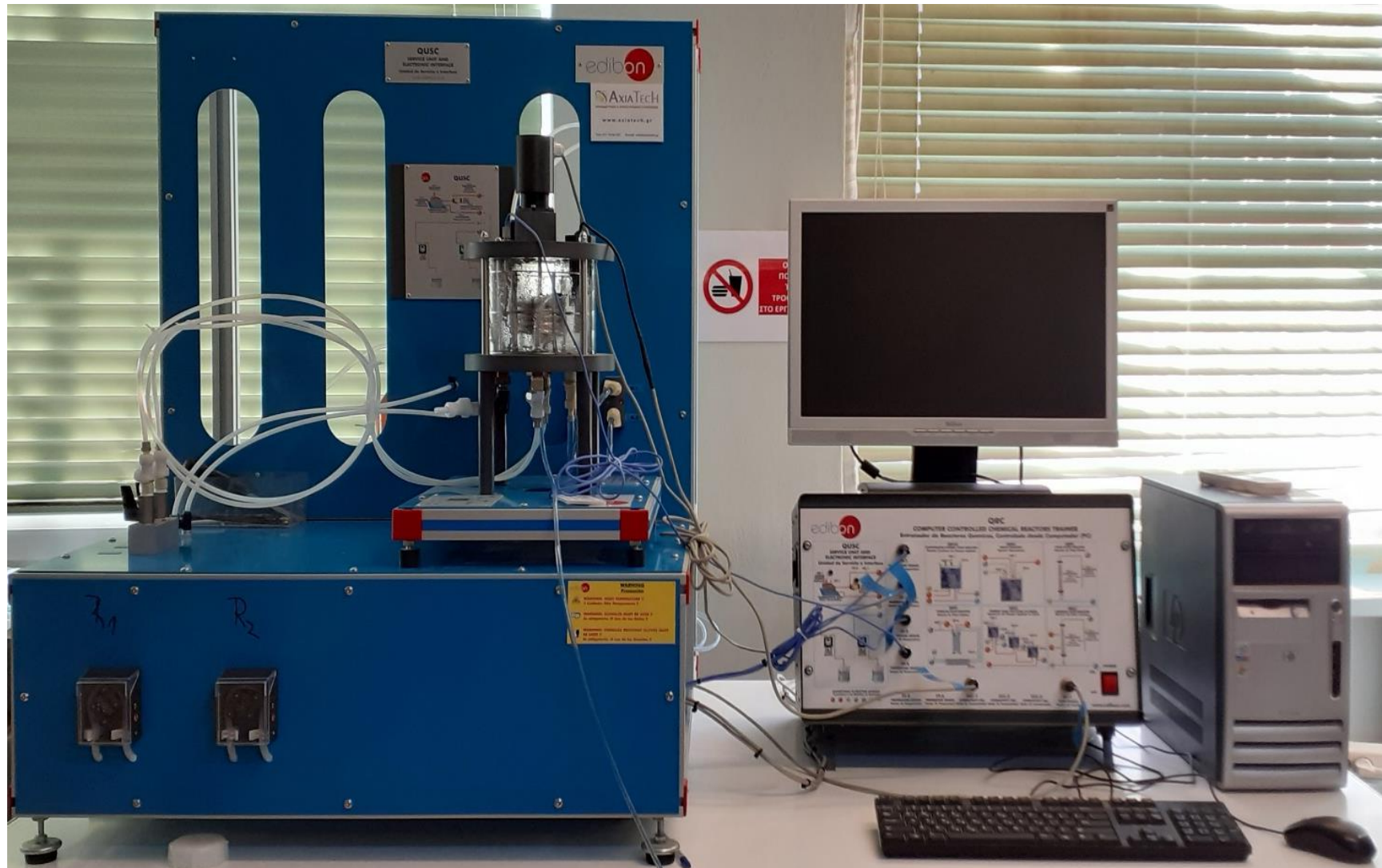
VIDEO

EXCEL

Επεξεργασία των μετρήσεων

Αναφορά και επίλυση αποριών

Πειραματική διάταξη

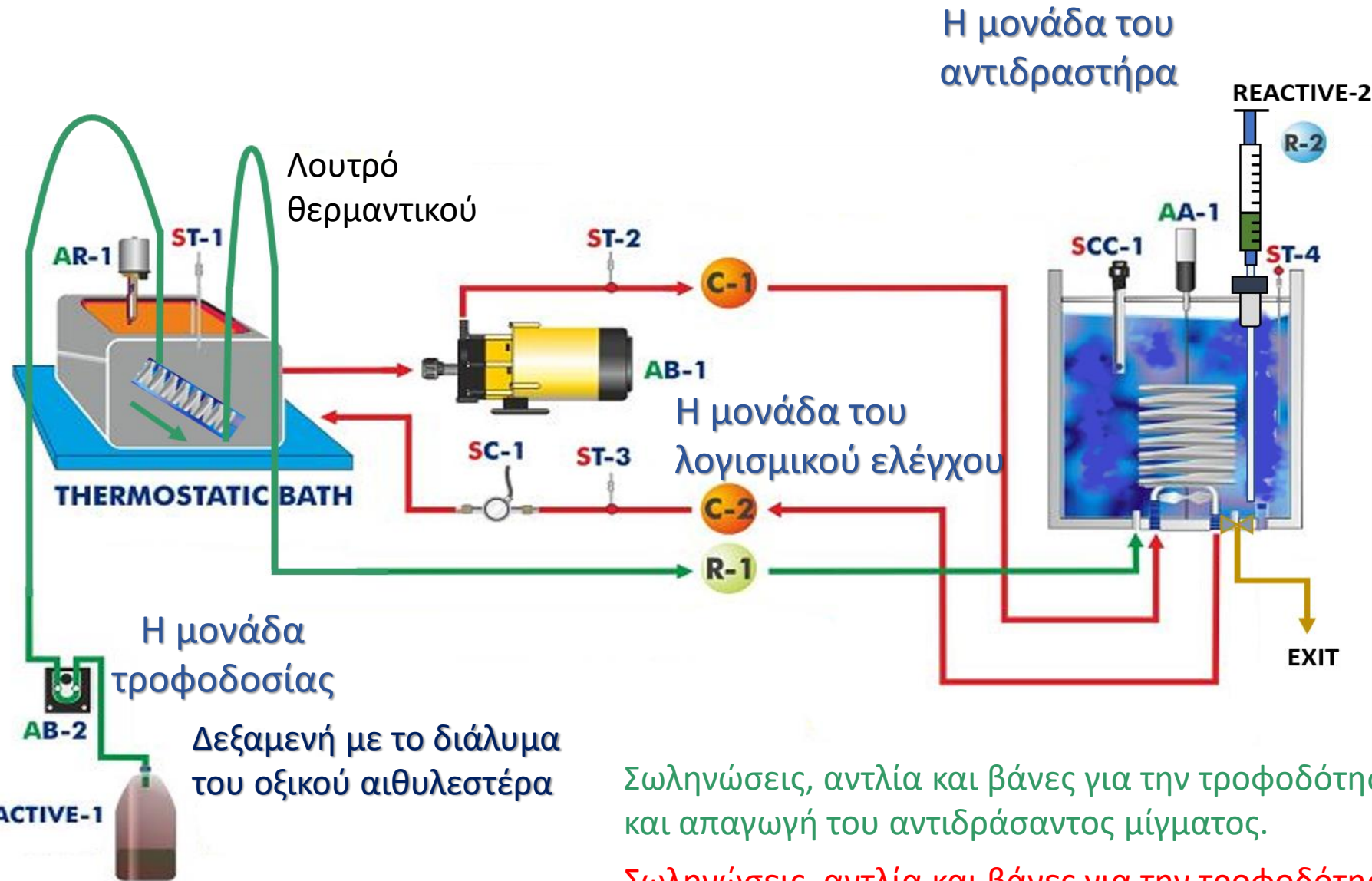


Βασικά Στοιχεία Διάταξης

Σύστημα αντιδραστήρα QRCAC,
Αντλίες τροφοδοσίας και αντλία
θερμαντικού, Λουτρό με
θερμαντικό (νερό)

λογισμικό ελέγχου της
διάταξης Software με ρυθμιστή
PID για έλεγχο θερμοκρασίας,
ρυθμιστές παροχής και
ανάδευσης

υπολογιστής



Σύριγγα με βελόνα για την τροφοδοσία του υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου R-2

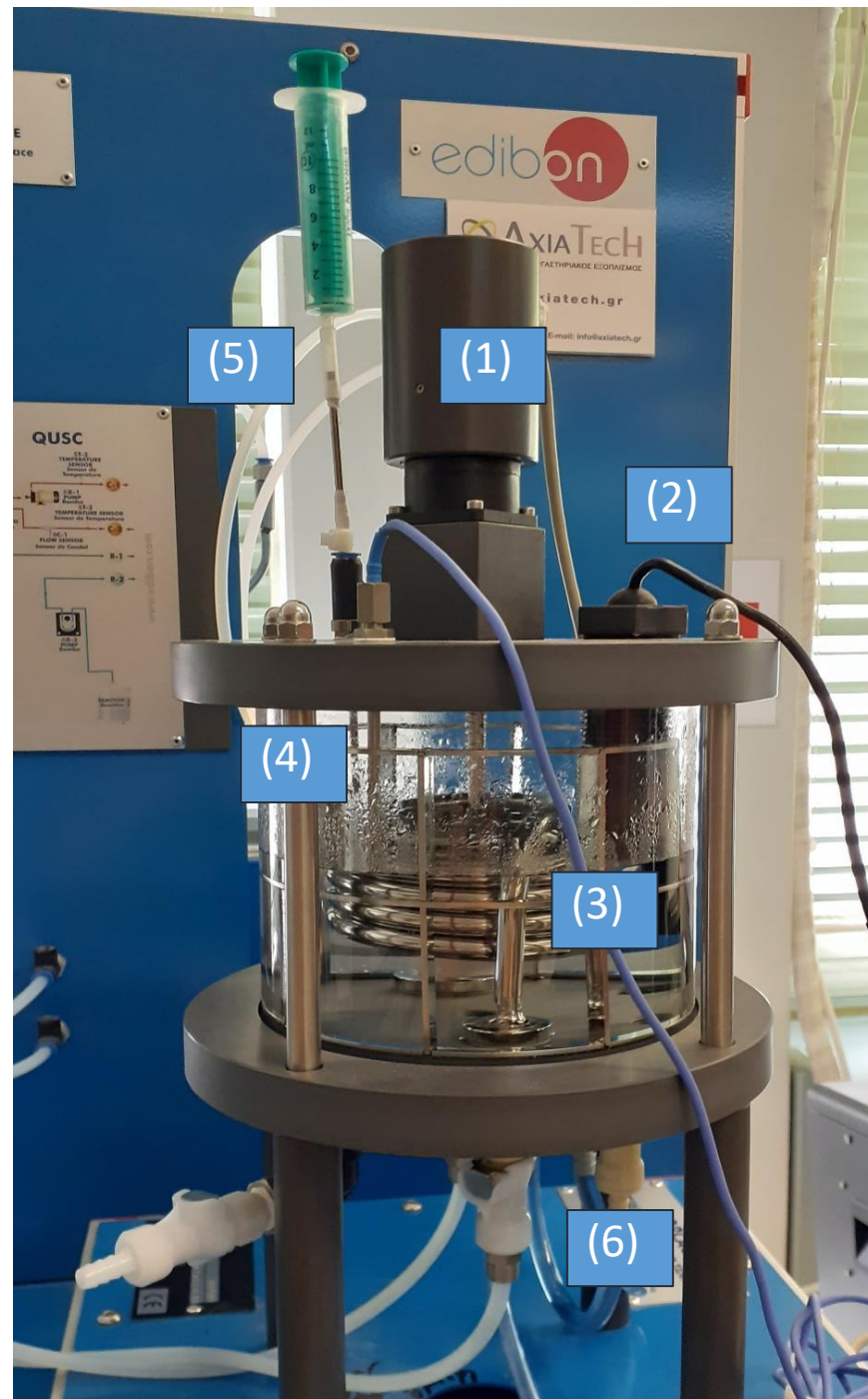
- Αγωγιμόμετρο
- Θερμοστοιχείο
- Σύστημα ανάδευσης
- Σπирάλ θέρμανσης
- Βαλβίδα εκκένωσης

Σωληνώσεις, αντλία και βάνες για την τροφοδότηση του αντιδρώντα διάλυμα και απαγωγή του αντιδράσαντος μίγματος.

Σωληνώσεις, αντλία και βάνες για την τροφοδότηση του θερμαντικού.

Πειραματική διάταξη

Η Μονάδα του αντιδραστήρα



Διάταξη αντιδραστήρα QRCAC.

- (1) Σύστημα ανάδευσης
- (2) Αγωγιμόμετρο
- (3) Σπιδάλ θέρμανσης
- (4) Θερμοστοιχείο
- (5) Είσοδος για σύριγγα με βελόνα
- (6) Βαλβίδα εκκένωσης

Διάταξη αντιδραστήρα QRCAC.

Αντιδραστήρας: βοριοπυριτικό γυαλί, με μέγιστη χωρητικότητα 2 L, ειδικά για συνεχή εργασία (CSTR).

Επιτρέπει επίσης τη λειτουργία Batch, ρυθμιζόμενος όγκος από 0,4 – 1,5 L.

(1) Σύστημα ανάδευσης: με έλεγχο ταχύτητας και ένδειξη, ελεγχόμενο από υπολογιστή.

Εύρος ανάδευσης: 0 – 220 rpm , μικρά πτέρυγα ☹️

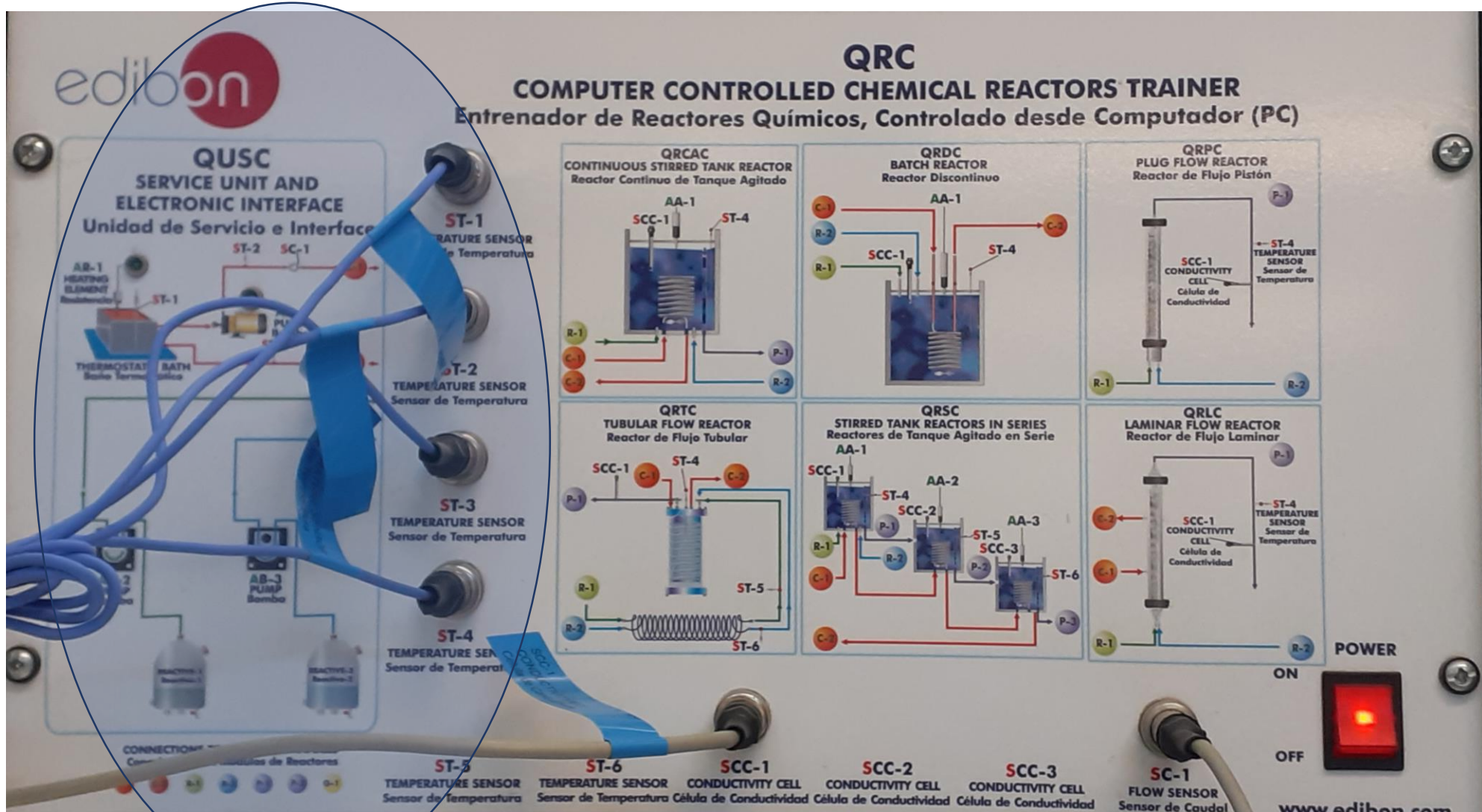
(2) Αγωγιμόμετρο: Εύρος μέτρησης έως 20 mS.

(3) Σπιδάλ θέρμανσης: μεταφορέας θερμότητας από ανοξείδωτο χάλυβα (5 βρόχοι διαμέτρου 60 mm)

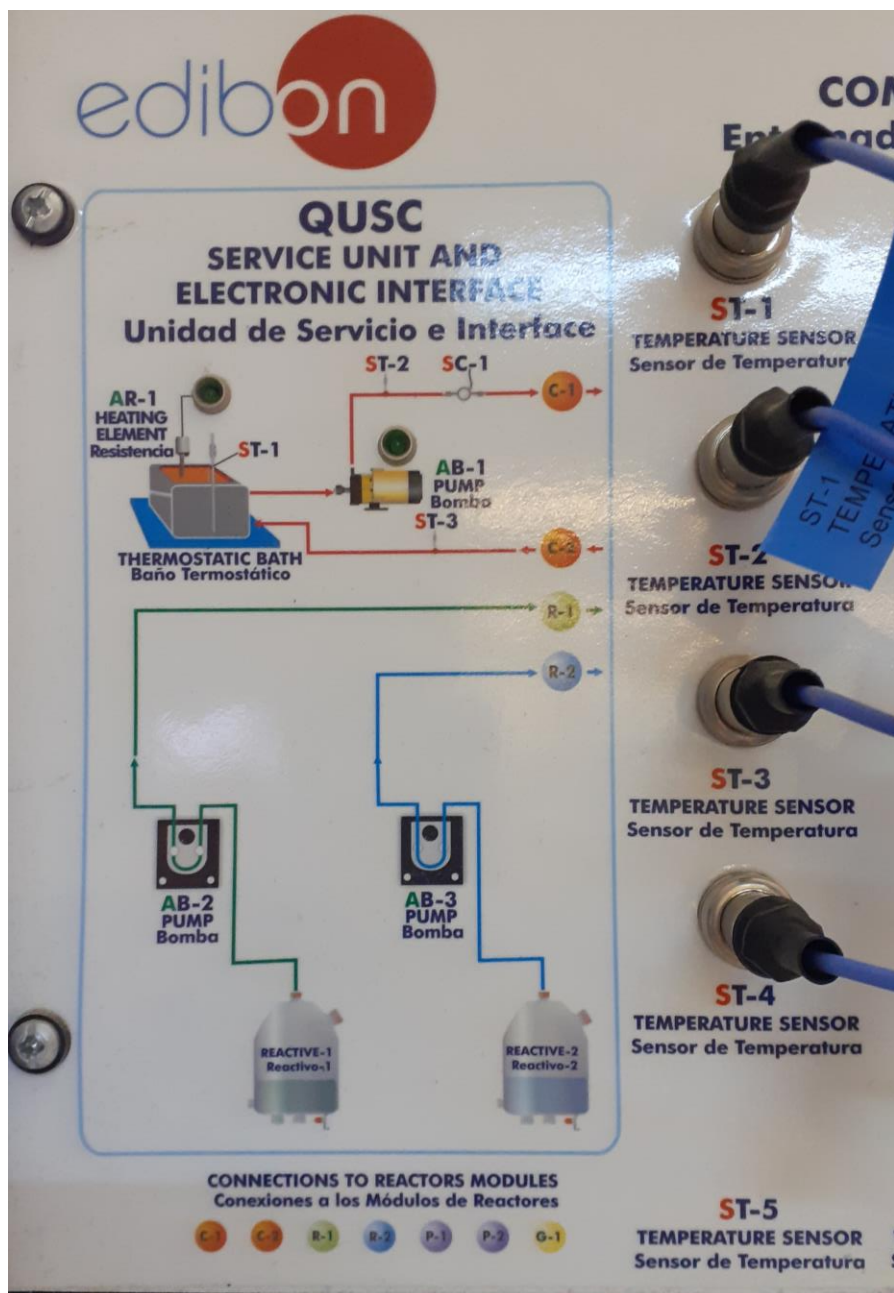
(4) Θερμοστοιχείο: J-type

(5) Είσοδος για σύριγγα με βελόνα (selfmade)

(6) Βαλβίδα εκκένωσης



Πειραματική διάταξη

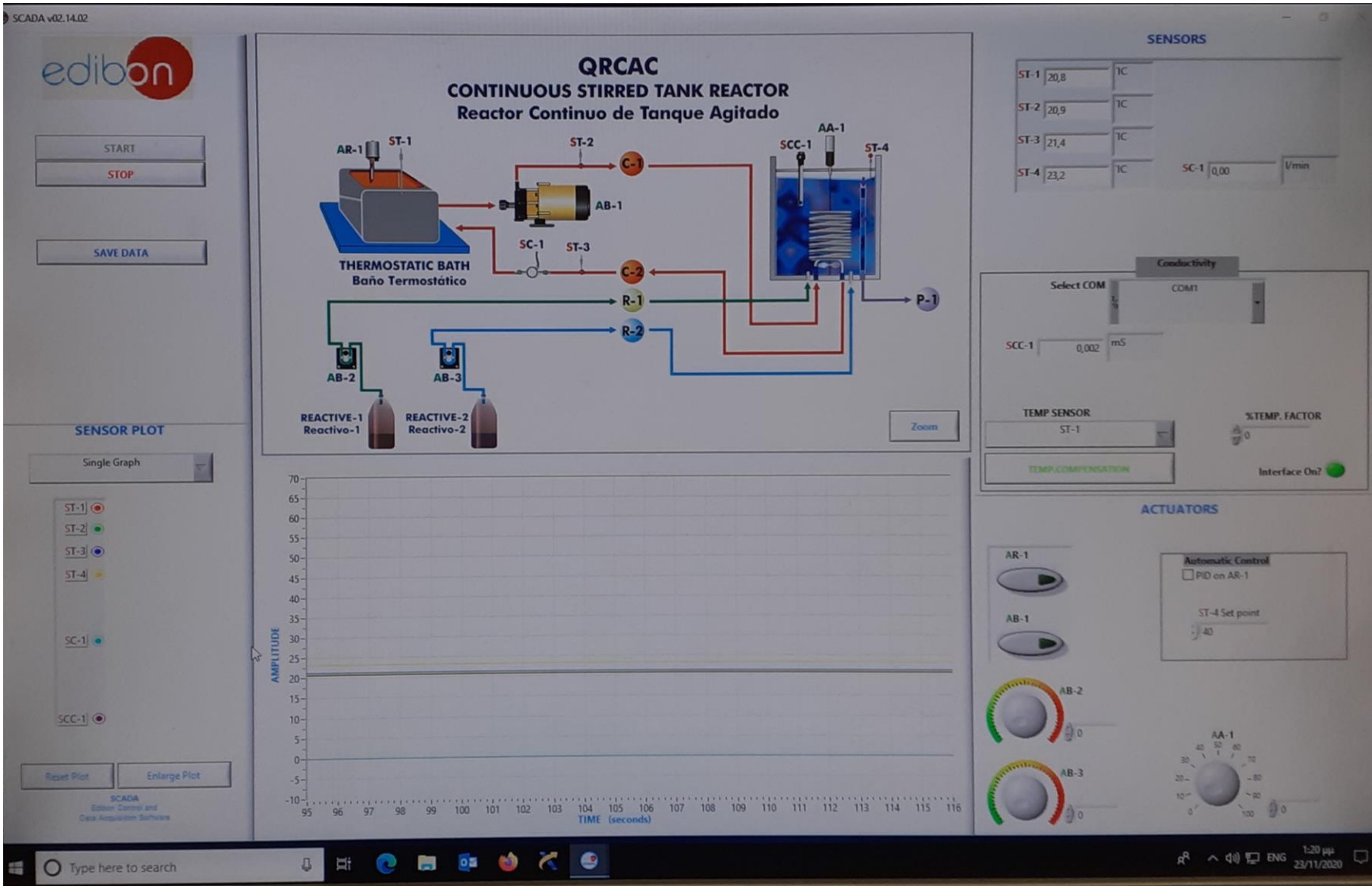


Η Μονάδα λογισμικό ελέγχου

- AA-1** Σύστημα ανάδευσης (**ACTUATORS**)
- SCC-1** Αγωγιμόμετρο, για την μέτρηση αγωγιμότητας μέσα στον αντιδραστήρα (**SENSORS**)
- ST-4** Θερμοστοιχεία μέσα στον αντιδραστήρα για την μέτρηση της θερμοκρασίας (**SENSORS**)
- AB-2** Περισταλτική αντλία τροφοδοσίας (για την τροφοδοσία του διαλύματος οξικού αιθυλεστέρα, EtOAc, στον αντιδραστήρα μέσω ροής **R-1** (**ACTUATORS**))
- AB-1** Αντλία τροφοδοσίας (**ACTUATORS**) του θερμαντικού από το θερμοστατούμενο λουτρό προς αντιδραστήρα και **SC-1** αισθητήρας ροής (**SENSORS**)
- Θερμοστοιχεία μέτρησης της θερμοκρασίας **ST-1**, **ST-2** και **ST-3**

Πειραματική διάταξη

Μονάδα λογισμικό ελέγχου



Όλοι οι παράμετροι/τιμές των ρυθμιστών και των αισθητήρων (και οι αποκρίσεις του) εμφανίζονται σε μία μόνο οθόνη του υπολογιστή.

Πειραματική διάταξη

Η Μονάδα λογισμικό ελέγχου

edibon

CALIBRATE
START
STOP
VIEW DATA
QUIT

SENSOR PLOT

Single Graph

ST-1
ST-2
ST-3
ST-4
SC-1
SCC-1

Reset Plot Enlarge Plot

SCADA
Edibon Control and
Data Acquisition Software

Καταγραφή και αποθήκευση δεδομένων

ACTUATORS

AR-1
AB-1

Automatic Control
 PID on AR-1
Επιλογή θερμοκρασίας
ST-4 Set point
40

AB-2
AB-3

AA-1

Αντίσταση λουτρού
Αντλία λουτρού προς αντιδραστήρα
Περισταλτική αντλία τροφοδοσίας
Σύστημα ανάδευσης

SENSORS

ST-1 20.8 °C
ST-2 20.7 °C
ST-3 21.4 °C
ST-4 21.9 °C

SC-1 0.00 l/min

αισθητήρας ροής

Θερμοστοιχεία (μέσα στον αντιδραστήρα μόνο ST-4)

Conductivity

Select COM COM1

SCC-1 0.861 mS

Αγωγιμόμετρο

TEMP SENSOR ST-4

%TEMP. FACTOR 0

TEMP. COMPENSATION

Interface On?

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

VIDEO

- ✓ Πειραματική προετοιμασία των διαλυμάτων
Διαλύματα στην επίδειξη
0.04M EtOAc και 4 ml 1 M NaOH (τελικά 0.004 M NaOH)

Πειραματική προετοιμασία του αντιδραστήρα

Πειραματική προετοιμασία ελέγχου

- Ρύθμιση ανάδευσης
- Ρύθμιση θερμοκρασίας

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

- Ο αντιδραστήρας στην επιθυμητή θερμοκρασία
- Το αντιδρόν NaOH διοχετεύεται στον αντιδραστήρα

EXCEL

Επεξεργασία των μετρήσεων

Αναφορά και επίλυση αποριών

Στην άσκηση πάντα πληρώνεται ο αντιδραστήρας με διάλυμα EtOAc

Μέρος 2: Εύρεση της τάξης της αντίδρασης ως προς τον οξικό αιθυλεστέρα.

πειράματα με **σταθερή συγκέντρωση σε NaOH** - συνολικά 7 διαφορετικές συγκεντρώνεις **οξικού αιθυλεστέρα**

- ✓ Εισάγουμε στον αντιδραστήρα 1 l διαλύματος EtOAc 0.005 M.
- ✓ Εισάγουμε στο σύστημα με ένεση 3 ml υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου 1 M.
- ✓ Επαναλαμβάνουμε όλα τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας για αυξημένη συγκέντρωση EtOAc (0.01 M, 0.015 M 0.02 M, 0.025M, 0,03 M και 0.04 M).

Μέρος 3: Εύρεση της τάξης της αντίδρασης ως προς το υδροξείδιο του νατρίου.

πειράματα με **σταθερή συγκέντρωση σε EtOAc** – συνολικά 5 διαφορετικές συγκεντρώνεις καυστικού νατρίου

- ✓ Εισάγουμε στον αντιδραστήρα 1 l διαλύματος EtOAc 0.025M.
- ✓ Εισάγουμε στο σύστημα με ένεση 1 ml καυστικού νατρίου 1 M.
- ✓ Επαναλαμβάνουμε όλα τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας για αυξημένη ποσότητα ένεσης NaOH (2 ml, 3 ml , 4 ml και 5 ml)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Αναφορά και επίλυση αποριών

EXCEL

Επεξεργασία των μετρήσεων

Αναφορά και επίλυση αποριών

Αναφορά

Την ομαδική έκθεση για την Άσκηση «Μελέτη κινητικής της αλκαλικής υδρόλυσης» θα την παραδώσετε ηλεκτρονικά μέσω eclass μέχρι τις 15.12.2020, 18:00.

Κατεβάστε τα δεδομένα ([DATA SET EtOAc XHM DIERG 2020](#) και [DATA SET NaOH XHM DIERG 2020](#)) σε μορφή EXCEL από τα «Έγγραφα» (Χημικές Διεργασίες) στην πλατφόρμα eclass.

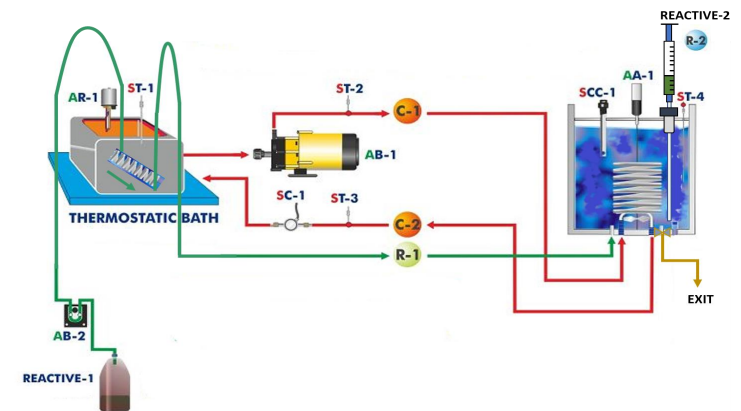
Κύρια ζητούμενα της αναφοράς

στην ενότητα της θεωρίας

- Ερωτήματα
- Εξισώσεις (μετατροπή, καταλυτικός ρυθμός)

στην ενότητα της πειραματικής διαδικασίας (σύντομη)

- Να αναφέρετε τον υπολογισμό για την παρασκευή των απαιτούμενων διαλυμάτων: οξικού αιθυλεστέρα (EtOAc) στις ογκομετρικές των 2 l.
- Σύντομη περιγραφή της διάταξης με βάση το Σχήμα 3.



Μέρος 1 - Βαθμονόμηση συγκεντρώσεων

Προσδιορισμός του διορθωτικού παράγοντα των αγωγιμοτήτων

μελέτη της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον προσδιορισμό του διορθωτικού παράγοντα των αγωγιμοτήτων κ_{NaOH} και κ_{NaOAc} .

- ✓ διαλύματα 0.01M NaOH και 0.01M NaOAc
- ✓ διαγράμματα μεταβολής της αγωγιμότητας της κάθε ουσίας με την θερμοκρασία
- ✓ να οριστεί από την κλίση ο παράγοντας διόρθωσης.

Προσδιορισμός των μοριακών αγωγιμοτήτων

$$\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{OAc}^-} = \frac{(\kappa_{\text{NaOH}} - \kappa_{\text{NaOAc}})}{C_0} \text{mS cm}^{-1} \text{L/mol}$$

Μετρούμενη αγωγιμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας.

T (°C)	κ_{NaOH} (mS cm^{-1})	κ_{NaOAc} (mS cm^{-1})
25	2.290	0.832
30	2.500	0.926
35	2.700	1.020
40	2.860	1.114
45	3.010	1.208

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

EXCEL

Επεξεργασία των μετρήσεων

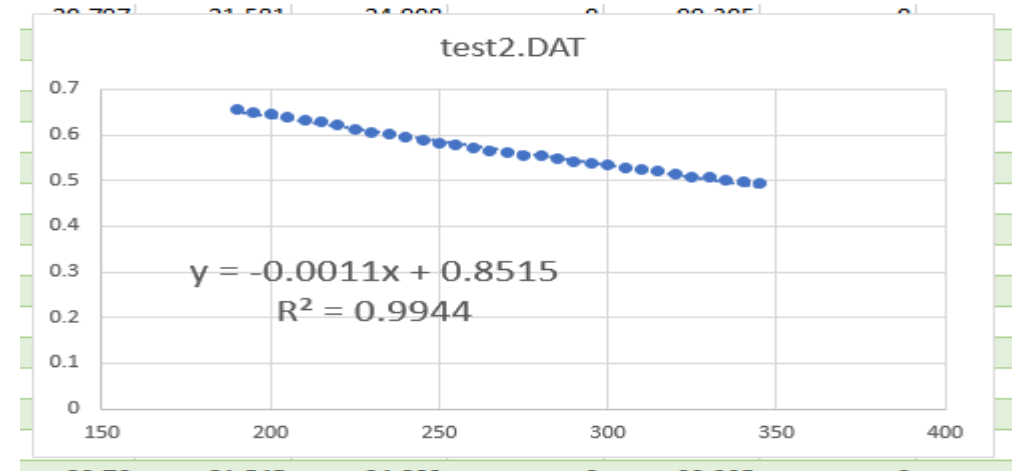
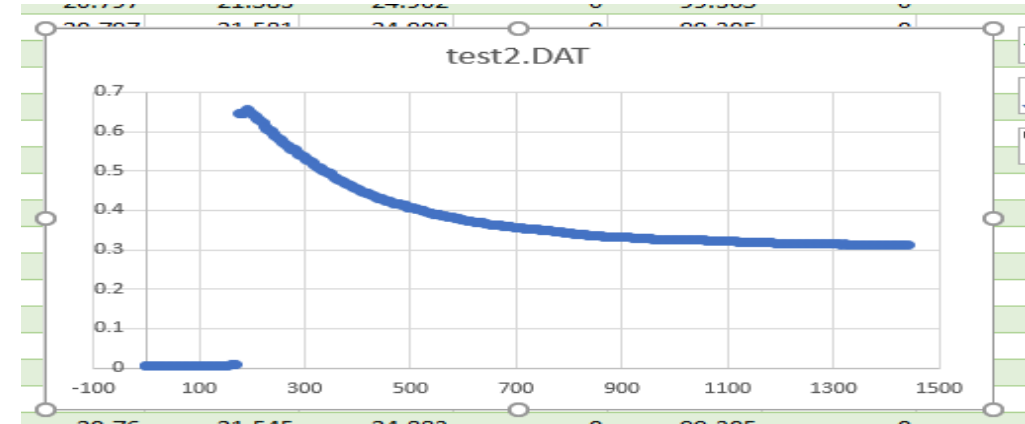
Αναφορά και επίλυση αποριών

Επεξεργασία των μετρήσεων στα μέρη 2 και 3.

Η καταγραφή της αγωγιμότητας ξεκινάει πάντα λίγα δευτερόλεπτα πριν την ένεση του υδατικού NaOH στον αντιδραστήρα. Με την έναρξη της αντίδρασης η αγωγιμότητα αυξάνεται απότομα, φτάνει στην υψηλότερη τιμή της και πέφτει ξανά. Ο αισθητήρας της αγωγιμότητας έχει αργή απόκριση και το σύστημα καθυστερεί στη μέτρηση. Για να έχουν νόημα τα διαγράμματα και οι υπολογισμοί σας θα πρέπει να κρατήσετε μόνο το γραμμικό μέρος των καμπυλών ώστε να έχετε μια καλή ευθεία.

Για μια σωστή επεξεργασία των μετρήσεων προτείνονται τα παρακάτω βήματα:

- ✓ Κατασκευάζουμε μια γραφική παράσταση της μετρούμενης αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου για μια συγκέντρωση.
- ✓ Διαγράφουμε της αρχικές τιμές μέχρι την υψηλότερη τιμή της αγωγιμότητας.
- ✓ Να υπολογιστεί η κλίση (ο ρυθμός μεταβολής της αγωγιμότητας ανά μονάδα χρόνου).
- ✓ Παρακολουθώντας τον συντελεστής συσχέτισης διαγράφουμε της τελικές τιμές μέχρι την υψηλότερη τιμή του.
- ✓ Αποθηκεύουμε μόνο της μετρήσεις του γραμμικού μέρος της καμπύλης για τον υπόλοιπο υπολογισμό.
- ✓ Δεν είναι απαραίτητα να συμπεριλαμβάνετε αυτά τα βοηθητικά διαγράμματα στην έκθεσή σας.



Μέρος 2: Εύρεση της τάξης της αντίδρασης ως προς τον οξικό αιθυλεστέρα.

Μέρος 3: Εύρεση της τάξης της αντίδρασης ως προς το υδροξείδιο του νατρίου.

Πειράματα για εύρεση τάξης αντίδρασης

$$r = k[\text{EtOAc}]^\alpha [\text{OH}^-]^\beta$$

Γραμμικοποιημένη η παραπάνω γράφεται:

$$\ln(r) = \ln(k) + \alpha \ln([\text{EtOAc}]) + \beta \ln([\text{OH}^-])$$

- ✓ Για πειράματα με **σταθερή συγκέντρωση σε NaOH** η κλίση είναι **α**
- ✓ Για πειράματα με **σταθερή συγκέντρωση σε EtOAc** η κλίση είναι **β**

Κύρια ζητούμενα της αναφοράς (τα μέρη 2 και 3)

- Πίνακες για κάθε διαφορετική συγκέντρωση οξικού αιθυλεστέρα (και NaOH) μόνο οι μετρήσεις του γραμμικού μέρους της καμπύλης, συνολικά 4 ή 5 σειρές μετρήσεων κατά βούληση από τα αρχεία EXCEL

Χρόνος (<i>sec</i>)	Μετρούμενη Αγωγιμότητα (<i>mScm⁻¹</i>)	Συγκέντρωση αιθανικού νατρίου C_c (<i>M</i>)	Συγκέντρωση οξικού αιθυλεστέρα C_A (<i>M</i>)

- Για κάθε διαφορετική συγκέντρωση οξικού αιθυλεστέρα (και NaOH) μια γραφική παράσταση της χρονικής εξέλιξης της συγκέντρωσης του.
- Εύρεση του αρχικού ρυθμού της αντίδρασης (κλίση του διαγράμματος)
- Πίνακες των αποτελεσμάτων.

Αρχική Συγκέντρωση EtOAc, $C_{A,0}$ (<i>M</i>)	r_0	Αρχική Συγκέντρωση NaOH, $C_{B,0}$ (<i>M</i>)	r_0

- Κατασκευή των γραφικών παραστάσεων του $\ln(r_0)$ συναρτήσει της $\ln(C_A)$ ή $\ln(C_B)$.
- Εύρεση της τάξης της αντίδρασης ως προς οξικού αιθυλεστέρα (και NaOH) (κλίση του διαγράμματος)

Επίλυση αποριών

Για τυχών διευκρινήσεις στην άσκηση και επίλυση αποριών θα προγραμματιστεί μέσω zoom δεκάλεπτη συνάντηση (ανά ομάδα) με την υπεύθυνη του εργαστηρίου, για τη την Τρίτη 1/12/2020 ή Παρασκευή 4/12/2020.

Όποια ομάδα επιθυμεί να πραγματοποιήσει συνάντηση για απορίες, να στείλει σχετικό αίτημα μέσω email, ώστε να υπάρχει επαρκής χρόνος για την αποστολή προσκλήσεων στο zoom.

Ευχαριστώ

Καλή συνέχεια, καλή δύναμη