

TRABALHOS LABORATORIAIS / LABORATORIAL LAB SESSIONS

ENGENHARIA DA REACÇÃO QUÍMICA I / CHEMICAL ENGINEERING REACTION I

(2023/2024)

HIDRÓLISE DO ACETATO DE ETILO

Estudo Cinético e Dimensionamento de Reatores

HYDROLYSIS OF ETHYL ACETATE

Kinetic study and Reactor Dimensioning

Introdução

A reação de saponificação do acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, EtOAc) com hidróxido de sódio (NaOH) pode ser descrita pela seguinte equação estequiométrica:



O método analítico utilizado para seguir a evolução da concentração do hidróxido de sódio ao longo do tempo consiste na medição direta do valor do pH da mistura reacional.

A reação será estudada ao longo de três trabalhos práticos (a realizar em duas sessões de laboratório), com grau de complexidade crescente. No 1º trabalho estudar-se-á a lei cinética pelos métodos de velocidades iniciais, estimando a ordem global da reação e a constante de velocidade à temperatura ambiente. No 2º trabalho será introduzida uma nova variável: a temperatura. Os valores de constante de velocidade e constante de equilíbrio serão estimados para duas temperaturas permitindo determinar a energia de ativação, E_a e o calor da reação, ΔH ; para esta determinação serão utilizados os dados do 1º trabalho de forma a existir um conjunto de três dados para o cálculo de E_a e ΔH , respetivamente. Enquanto nos trabalhos 1 e 2 o reator utilizado é um reator descontínuo (batch), em que cada ensaio decorre em condições isotérmicas, no 3º trabalho utiliza-se um reator tubular, PFR, operando em condições não isotérmicas e não adiabáticas. Os valores de constante de velocidade, constante de equilíbrio, energia de ativação e calor da reação, estimados com dados adquiridos nos trabalhos 1 e 2, serão utilizados para determinar o coeficiente de transferência de calor do material que constitui o reator tubular.

O tratamento de dados será igualmente de grau de complexidade crescente: no 1º trabalho serão utilizadas apenas equações de balanço molar ao reator descontínuo e lei cinética para reação irreversível; no 2º trabalho, serão utilizadas as equações de balanço molar ao reator descontínuo, lei cinética para reação reversível, lei de Arrhenius e lei de van't Hoff; finalmente no 3º trabalho, serão utilizadas as equações de balanço molar ao reator PFR, lei cinética para reação reversível, lei de Arrhenius, lei de van't Hoff e balanço de energia. Como as expressões teóricas de variação de grau de conversão (trabalhos 2 e 3) e de temperatura (trabalho 3) são equações diferenciais, para as resolver numericamente, substitui-se a derivada (domínio contínuo) pela sua aproximação algébrica (domínio discreto). Para tal recorrer-se-á ao método de Euler, que consiste na aproximação por diferenças finitas, sendo a aproximação tanto mais precisa quanto menor o intervalo considerado na discretização.

Introduction

The saponification reaction of ethyl acetate ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, EtOAc) with sodium hydroxide (NaOH) can be described by the following stoichiometric equation:



The analytical method used to follow the evolution of the concentration of sodium hydroxide is the direct measure of the pH of the reaction mixture.

The reaction will be studied in the three lab sessions, with a growing degree of complexity. In the 1st lab session, the kinetic law will be studied using the initial rate method, estimating the global order of the reaction and the rate constant at room temperature. In the 2nd lab session, a new variable will be introduced: the temperature. The values of the rate constant and equilibrium constant will be estimated for two temperatures allowing to determine the activation energy, E_a , and the heat of reaction, ΔH ; for this determination, data from the 1st lab session will be used so that there is a set of data from three temperatures for the calculation of E_a and ΔH , respectively. In the 1st and 2nd lab sessions, a batch reactor will be used, in which each trial occurs under isothermal conditions. In the 3rd lab session (occurring simultaneously with the 2nd one), a plug flow reactor, PFR, is used, operating under non-isothermal and non-adiabatic conditions. The values of the rate constant, equilibrium constant, activation energy and heat of reaction, estimated with data acquired in the 1st and 2nd lab sessions, will be used to determine the heat transfer coefficient of the material that constitutes the PFR.

The data processing it will also be of increasing degree of complexity: in the 1st lab session, only molar balance equations for the batch reactor and kinetic law for irreversible reaction will be used; in the 2nd lab session will be used the molar balance equations of the batch reactor, the kinetic law for a reversible reaction, Arrhenius law and van't Hoff's law; finally, in the 3rd lab session, will be used the molar balance equations for the PFR reactor, kinetic law for the reversible reaction, Arrhenius law, van't Hoff's law and energy balance equation. As the theoretical expressions of the variation of the degree of conversion (2nd and 3rd lab sessions) and temperature (3rd lab session) are differential equations, its numerical resolution implies to use an approximation method. The derivative (continuous domain) will be replaced by its algebraic approximation (discrete domain). For this purpose, the Euler method will be used, which consists in finite difference approximations; the smaller the interval considered in the discretization, the more precise the approximation will be.

Trabalho 1 / Lab session 1

DETERMINAÇÃO DA ORDEM GLOBAL DA REAÇÃO PELO MÉTODO DAS VELOCIDADES INICIAIS

DETERMINATION OF THE GLOBAL REACTION ORDER BY THE INITIAL RATE METHOD

Resumo e objetivos

Pretende-se com estes trabalhos que o aluno faça um estudo cinético do sistema acetato de etilo/hidróxido de sódio, monitorizando a evolução da concentração do reagente NaOH (através de medida do pH) em função do tempo. A ordem global da reação e a constante de velocidade serão determinadas recorrendo ao método das velocidades iniciais, retirando da literatura as ordens parciais em relação a cada reagente. Utiliza-se um reator descontínuo em operação isotérmica. O tratamento de dados implicará condensar a equação de balanço molar ao reator descontínuo (batch) e a lei cinética assumindo a irreversibilidade da reação nos tempos iniciais.

Abstract and objectives

The purpose of these lab sessions is the kinetic study of the system ethyl acetate/sodium hydroxide, by monitoring the time evolution of the NaOH concentration (through pH measurements). The global reaction order and the rate constant will be determined applying the initial rate method, taking from literature the partial orders in relation to each reagent. An isothermal batch reactor is used. For the data treatment the molar balance equation to the batch reactor will be combined with the kinetic law assuming the irreversibility of the reaction in the initial times.

Soluções fornecidas (já aferidas)

- Acetato de etilo 0.05 M
- Hidróxido de sódio 0.05 M

Supplied solutions (measured)

Ethyl acetate 0.05 M
Sodium hydroxide 0.05 M

Equipamento

Equipment

Medidor de pH
pH meter

Procedimento experimental

Experimental procedure

Atenção: Verifique se o seu medidor de pH está com resolução 0.001 (3 casas decimais)

Attention: Please check if the pH meter resolution defined as 0.001 (3 decimal digits)

1º ensaio/experiment: $C_{A0} = C_{B0} \sim 0.005 \text{ M}$

Adicione **160 ml** de água e **20 ml** de NaOH (0.05 M) ao reator. Ligue a agitação, deixe estabilizar a leitura do pH.

Adicione **20 ml** de AcOEt (0.05 M) ao reator e tome o instante de meia adição (aos 10 ml) para início da contagem de tempo.

Faça leituras do pH da mistura reacional de **10 em 10 s**, durante **7 min**. Utilize a função “measuring continuously” no medidor de pH. Seguidamente leia de **1 em 1 min** até aos **15 min**.

Add to the reactor **160 mL** of water and **20 mL** of NaOH (0.05 M). Switch on stirring and allow pH to stabilize.

Start reaction by adding **20 mL** de AcOEt (0.05 M) to the reactor and start counting time taking

t=0 at half addition.

Read pH every **10 s** during **7 min** and afterwards, read every **1 min**, up to **15 min**. Use in the pH meter the option: measuring continuously.

2ºensaio/experiment: $C_{A0} = C_{B0} \sim 0.0875 \text{ M}$

Adicione ao reator **130 mL** de **água** e **35 mL** de **NaOH** (0.05 M). Após estabilização do valor do pH, adicione **35 mL** de **AcOEt** (0.05 M) e comece a contar o tempo e a medir o pH, como anteriormente (a meia adição).

Add to the reactor **130 mL** of **water** and **35 mL** of **NaOH** (0.05 M). After pH stabilization, add **35 mL** of **AcOEt** (0.05 M) and start counting time and pH measurements as before (at half addition).

3ºensaio/experiment: $C_{A0} = C_{B0} \sim 0.0125 \text{ M}$

Adicione **100 ml** de **água** e **50 ml** de **NaOH** (0.05 M) ao reator. Após estabilizar adicione **50 ml** de **AcOEt** (0.05 M) e inicie a contagem dos tempos e faça as medições de pH como anteriormente.

Add to the reactor **100 mL** of **water** and **50 mL** of **NaOH** (0.05 M). After pH stabilization add **50 mL** of **AcOEt** (0.05 M) and start counting time and do the pH measurements as before.

NOTAS/NOTES:

Atenção aos seguintes aspetos:

Pay attention to the following aspects:

- Uma vez que a lei cinética utilizada para o tratamento de dados assume uma reação irreversível, situação que ocorre nos tempos iniciais, é importante que a resposta do medidor de pH seja imediata relativamente à alteração da concentração do reagente NaOH. Para se aperceber de qual o tempo de resposta do eletrodo de pH que está a utilizar, meça o tempo que decorre entre a adição de NaOH e a estabilização da leitura de pH.

- As the kinetic law used for data processing assumes an irreversible reaction, which occurs in the initial times, it is important that the pH meter provides an immediate response to a change in the concentration of the NaOH reagent. In order to figure out the response time of the pH electrode you are using, measure the time that elapses between the NaOH addition and the stabilization of the pH reading.

- Calcular qual o valor de pH que o medidor deveria registar após adição do volume de NaOH no início de cada ensaio (3 cálculos).

- Determine which pH value the electrode should measure after adding the NaOH volume at the beginning of each trial (3 calculations).

- Em cada um dos ensaios, tome nota da temperatura ambiente.

- During each test, take note of room temperature.

- Nos trabalhos 1 e 2 deverá utilizar o mesmo medidor de pH, assim, anote o número do eletrodo que se encontra na sua bancada no trabalho 1, para o voltar a usar no trabalho 2.

- The same pH meter should be used in both lab sessions, 1 and 2, therefore, note the number of the electrode that is on your laboratory bench in lab session 1, so that you can use it again in lab session 2.

Referências/References

[1] - Petek, A. and Krajnc, M., The enthalpy and entropy of activation for ethyl acetate saponification. Int. J. Chem. Kinet., **2012**, 44: 692-698. <https://doi.org/10.1002/kin.20712>

[2] - Das, K., Sahoo, P., Sai Baba, M., Murali, N., & Swaminathan, P. Kinetic studies on saponification of ethyl acetate using an innovative conductivity-monitoring instrument with a pulsating sensor. International Journal of Chemical Kinetics, **2011**, 43(11), 648-656

[3] - J. Murdoch, J.A. Barnes, Statistical Tables: for Students of Science Engineering Psychology Business Management Finance, Bloomsbury Publishing, **1998**, ISBN – 9780333558591.

Trabalho 2/ Lab session 2

DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ACTIVAÇÃO E DO CALOR DE REACÇÃO

DETERMINATION OF ACTIVATION ENERGY AND HEAT OF REACTION

Resumo e objetivos:

Pretende-se obter uma estimativa da energia de ativação e calor da reação de saponificação, pelo que serão realizados ensaios a diferentes temperaturas. O grau de conversão a cada temperatura será simulado por equação obtida pela condensação de equação do balanço de massa ao reator descontínuo com lei cinética para uma reação de 2ª ordem, reversível. O ajuste será realizado por variação dos parâmetros constante cinética, k_d , e constante de equilíbrio, K_e , tendo como critério a minimização do quadrado da diferença entre valor simulado e valor experimental. Como a expressão teórica de variação de grau de conversão é uma equação diferencial, recorrer-se-á ao método de Euler para a estimar numericamente. Este método consiste na aproximação por diferenças finitas, sendo a aproximação tanto mais precisa quanto menor o intervalo de tempo, Δt (domínio da variável monitorizada neste trabalho), considerado na discretização.

A energia de activação, E_a , será estimada a partir da variação de k_d com o inverso da temperatura, de acordo com a lei de Arrhenius:

$$k = k_{T_{Ref}} e^{\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}}\right)\right)} \quad (\text{eq. 2})$$

O calor de reação, ΔH , será estimada a partir da variação de K_e com o inverso da temperatura, de acordo com a lei de Van't Hoff:

$$K_e = K_{eT_{Ref}} e^{\left(-\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}}\right)\right)} \quad (\text{eq. 3})$$

Abstract and objectives

The purpose of this work is to obtain an estimation of the activation energy and heat of reaction of the saponification process, thus, there will be carried out experiments at different temperatures. The degree of conversion at each temperature will be simulated by the equation obtained from the condensation of the equation of the mass balance of the reactor with the kinetic law for a reversible second order reaction. The adjustment will be made by variation of the parameters of the kinetic constant, k_d , and equilibrium constant, K_e , having the minimization of the square of the difference of the simulated and the experimental values as criteria. As the theoretical expression of degree of conversion is a differential equation, the Euler method will be used to numerically estimate it. This method consists of approximation by finite differences, the approximation being more precise the smaller the time interval, Δt (domain of the variable monitored in this work), considered in the discretization.

The activation energy, E_a , will be estimated from the variation of k_d with the inverse temperature, according to the Arrhenius law:

$$k = k_{T_{Ref}} e^{\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}}\right)\right)} \quad (\text{eq. 2})$$

The heat of the reaction, ΔH , will be estimated from the variation of K_e with the inverse temperature, according to Van't Hoff law:

$$K_e = K_{eT_{Ref}} e^{\left(-\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}}\right)\right)} \quad (\text{eq. 3})$$

Soluções fornecidas (já aferidas)

- Acetato de etilo 0.7 M
- Hidróxido de sódio 1.0 M

Supplied solutions (measured)

- Ethyl acetate 0.7 M
- Sodium hydroxide 1.0 M

Equipamento**Equipment**

Medidor de pH

pH meter

Procedimento experimental**Experimental procedure**

Atenção: *verifique se o seu medidor de pH está com resolução 0.001 (3 casas decimais)*

Attention: *Please pay attention if the pH meter resolution defined as 0.001 (3 decimal digits)*

1ºensaio/1st experiment:

Temperatura ambiente

Room temperature

Dados do Trabalho 1

Data taken from lab session 1

2ºensaio/2nd experiment: T = ~30°C

Adicione **197,6 ml** de **água** e **1 ml** de **NaOH** (1.0 M). Ligue a unidade termostática e deixe estabilizar a temperatura. Quando a mistura reacional atingir a temperatura pretendida e a leitura do pH estiver estabilizada adicione ao reator **1.4 ml** de **AcOEt** (0.7 M) para começar a reação. Inicie a medição do pH da mistura reacional no instante correspondente à meia adição do acetato de etilo (t=0) e proceda à leitura do pH da mistura reacional de **10 em 10 s**, durante **10 min**. Seguidamente leia de **30 em 30 s** até aos **20 min**.

Utilize a função “measuring continuously” no medidor de pH.

Add to the reactor **197.6 mL** of **water** and **1 mL** of **NaOH** (1.0 M). Switch on the thermostatic bath and allow temperature to stabilize. When the reaction mixture reaches the desired temperature and the pH reading has stabilized, start reaction by adding **1.4 mL** of **AcOEt** (0.7 M) to the reactor. Start measuring the pH of the reaction mixture at the time corresponding to the half addition of ethyl acetate (t=0) and read the pH of the reaction mixture **every 10 s for 10 min**. Then read every **30 s until 20 min**.

Use in the pH meter the option: measuring continuously.

3º ensaio: T ≈ 40°C

Procedimento idêntico ao anterior, mas a ~40°C.

Proceed as before but at ~40°C.

NOTA/NOTE:

Em cada um dos ensaios, tome nota da temperatura sempre que registar valores de pH. Para a aula de tratamento de dados, organize a sua folha de cálculo, de acordo com as seguintes indicações.

In each of the tests, write down the temperature each time you record pH values. For the data processing class, organize your worksheet according to the following instructions.

Trabalho 2 - Preparação da folha de cálculo para o tratamento de dados

Lab session 2 - Preparation of the worksheet for the treatment of data

Medidas de pH

Numa folha de cálculo do Excel, registe os tempos e as medidas de pH. Para o tratamento de dados, organize a sua folha de acordo com a Tabela 2, calculando pOH, $[\text{OH}^-]$ e grau de conversão, X.

$$X = \left(\frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} \right) \quad (\text{eq. 4})$$

pH measurements

Register the time and pH values in a Excel lab worksheet. For data treatment, organize the lab worksheet according to Table 2, calculating pOH, $[\text{OH}^-]$ and conversion, X.

$$X = \left(\frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} \right) \quad (\text{eq. 4})$$

Tabela 2 – Exemplo de registo inicial de tempo e medidas de pH; cálculo de pOH, $[\text{OH}^-]$ e X.

Table 2 – Example of initial register of time and pH values; calculation of pOH, $[\text{OH}^-]$ e X.

time	pH	pOH	OH^-	X_{exp}
0	11.455	2.36181	0.004347	0
10	11.45	2.36681	0.004297	0.011447
20	11.449	2.36781	0.004287	0.013721
30	11.442	2.37481	0.004219	0.02949
40	11.44	2.37681	0.004199	0.033949
50	11.439	2.37781	0.00419	0.036171
60	11.434	2.38281	0.004142	0.047204
70	11.426	2.39081	0.004066	0.064594
80	11.424	2.39281	0.004048	0.068892
90	11.42	2.39681	0.00401	0.077429
100	11.414	2.40281	0.003955	0.090087
110	11.413	2.40381	0.003946	0.092179
120	11.407	2.40981	0.003892	0.104635

Referências/References

[1] - Petek, A. and Krajnc, M., The enthalpy and entropy of activation for ethyl acetate saponification. Int. J. Chem. Kinet., **2012**, 44: 692-698. <https://doi.org/10.1002/kin.20712>

[2] - Das, K., Sahoo, P., Sai Baba, M., Murali, N., & Swaminathan, P. Kinetic studies on saponification of ethyl acetate using an innovative conductivity-monitoring instrument with a pulsating sensor. International Journal of Chemical Kinetics, **2011**, 43(11), 648-656. <https://doi.org/10.1002/kin.20597>

Trabalho 3 / Lab session 3

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR DA PAREDE DE UM PFR NÃO ISOTÉRMICO E NÃO ADIABÁTICO

DETERMINATION OF THE HEAT TRANSFER COEFFICIENT OF THE WALL OF A NON-ISOTHERMIC AND NON-ADIABATIC PFR

Resumo e objetivos:

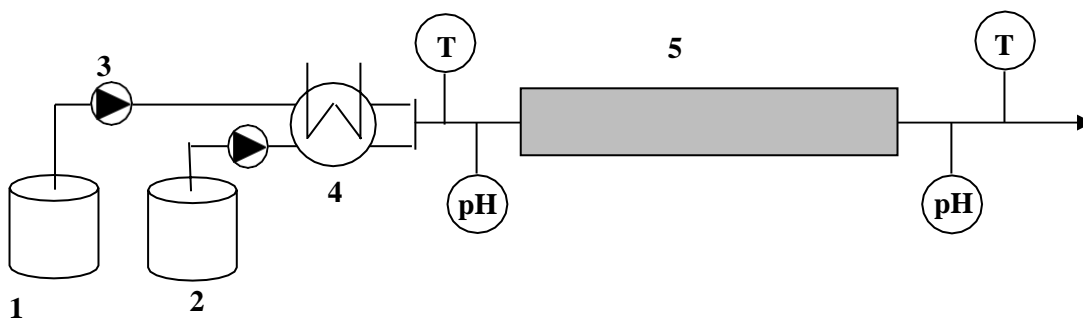
Determinados os parâmetros cinéticos, energia de ativação e calor de reação nos trabalhos anteriores, pretende-se determinar o coeficiente de transferência de calor da parede dum reator tubular (PFR) a funcionar em condições não isotérmicas e não adiabáticas. Será determinada a variação da temperatura e do grau de conversão, ao longo do comprimento do reator. O coeficiente de transferência de calor, U , corresponde ao valor que minimiza a diferença entre a temperatura simulada e a temperatura real. As equações que descrevem teoricamente a temperatura ao longo do reator e o grau de conversão são obtidas condensando o balanço molar ao reator PFR, com a lei cinética e o balanço de energia. Como ambas as expressões teóricas de variação de grau de conversão e temperatura são equações diferenciais, recorrer-se-á ao método de Euler para as estimar numericamente. A aproximação será tanto mais precisa quanto menor o intervalo espacial, Δz , considerado na discretização. As variáveis temperatura e conversão são monitorizadas neste trabalho ao longo do comprimento do reator, domínio de z .

Abstract and objectives:

Once the kinetic parameters, activation energy and heat of reaction, are determined in the previous works, one should obtain the heat transfer coefficient of the wall of a tubular reactor (PFR), working in non-isothermal and non-adiabatic conditions. The variation of temperature and degree of conversion will be determined, along the length of the reactor. The heat transfer coefficient, U , corresponds to the value that minimizes the difference between the values of the simulated and real temperatures. The equations that theoretically describe the temperature along the reactor and the degree of conversion are obtained by condensing the molar balance to the PFR reactor, with the kinetic law and the energy balance. As both theoretical expressions of degree of conversion and temperature variation are differential equations, the Euler method will be used to estimate them numerically. The approximation will be more precise the smaller the spatial interval, Δz , considered in the discretization. The temperature and conversion are monitored all along the reactor length, the z domain.

Montagem experimental:

Experimental setup:



Legenda: (1) Solução de NaOH, (2) Solução de EtOAc, (3) Bomba, (4) Aquecimento (banho de água), (5) Reator tubular.

Caption: (1) NaOH solution, (2) EtOAc solution, (3) pump, (4) heating bath, (5) PFR

Condições reacionais

- Concentrações das soluções de alimentação: $C_{\text{NaOH}}=0.005 \text{ M}$, $C_{\text{EtOAc}}=0.1 \text{ M}$
- Caudais volumétricos das correntes de alimentação:

$$V_{\text{NaOH}} = V_{\text{EtOAc}} \text{ A DETERMINAR}$$

Volume do reator: A DETERMINAR

Reaction conditions:

- Concentrations of feed solutions: $C_{\text{NaOH}}=0.005 \text{ M}$, $C_{\text{EtOAc}}=0.1 \text{ M}$
- Feed volumetric flow rates:

$$V_{\text{NaOH}}=V_{\text{EtOAc}} \text{ TO BE DETERMINED}$$

- Reactor volume: TO BE DETERMINED

Procedimento experimental:

Experimental procedure:

Quando iniciar o trabalho, o banho de aquecimento já deverá estar estabilizado a **T=90°C** e a bomba peristáltica a funcionar a uma dada **velocidade de rotação**. Anote esse valor (rpm).

When the work is started, the heating bath should be already stabilized at **T=90°C** and the peristaltic pump working at a given **rate**. Write down that value (rpm).

Inicie o registo do **pH** e das **temperaturas à entrada** e à **saída** do reator. Faça-o de **1 em 1 min** até que o pH durante 10 minutos (idealmente até o pH se manter constante).

Start registering the **pH** and **reactor temperature** values **every minute** up to 10 min (ideally until steady state).

Tome nota da **temperatura ambiente** e do **diâmetro interno** do tubo, com a ajuda de uma craveira, num pedaço de tubo semelhante ao usado na montagem; faça 5 medições de cada lado e faça a média. Meça o **comprimento** do tubo na montagem, entre os elétrodos.

Faça várias medições do **caudal** (ml/min), contando a quantidade de efluente recolhida numa proveta (ml) durante 1 minuto. Repita 5 vezes e faça a média.

Take note of **room temperature** and the **internal diameter** of the tube, on a piece of tube similar to that used in the set-up; take 5 measurements on each side and make an average. Measure the **length** of the tube in the set-up, between the electrodes.

Perform several **flow rate measurements** (ml/min), counting the amount of effluent collected in a graduated cylinder (ml) for 1 minute. Repeat 5 times and do an average.