

Bestimmung kinetischer Parameter aus nichtisothermen Leitfähigkeitsmessungen nach einer Integralmethode

Ernst Schoenemann¹, Holger Hahn und Alexander Bracht

*Fachhochschule Darmstadt, Fachbereich Chemische Technologie, Hochschulstrasse 2,
W-6100 Darmstadt (Germany)*

(Eingegangen am 18. Januar 1991)

Zusammenfassung

Als Testreaktion wurde die alkalische Ethylacetathydrolyse diskontinuierlich bei konstant steigender Temperatur durchgeführt; gleichzeitig wurde der Konzentrationsverlauf durch elektrolytische Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Nach einer Integralmethode wurden die kinetischen Parameter—der präexponentielle Faktor A und die Aktivierungsenergie E —ermittelt. Aus ihnen wurde für 298 K (25 °C) nach Arrhenius die Geschwindigkeitskonstante k_{298} berechnet. Die gefundenen k_{298} -Werte weichen nur wenig von denen ab, die aus isothermen Messungen bekannt sind; im Gegensatz dazu sind die Abweichungen der berechneten Geschwindigkeitskonstanten aus bekannten temperaturprogrammierten Untersuchungen beträchtlich.

Abstract

The alkaline hydrolysis of ethyl acetate was carried out at constant rising temperature. The change in concentration was measured using electrolytic conductivity. The kinetic parameters—pre-exponential factor A and activation energy E —were determined by an integral method. The kinetic constant k_{298} at 298 K (25 °C) was calculated using the Arrhenius equation. The k_{298} values differ very little from those of isothermal measurements. In comparison with the preceding results the rate constants calculated from the reported temperature-programmed reaction kinetic analyses show great differences from those of isothermal experiments.

ÜBERBLICK

Seit einigen Jahren sind temperaturprogrammierte Methoden zur Bestimmung der kinetischen Parameter der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat (Gl. (1)) beschrieben worden [1–3]:



¹ Korrespondenzadresse.

Die Auswertung einer solchen diskontinuierlichen Hydrolyse erfolgte dabei nach einer Integralmethode, welche darauf beruht, dass in dem Geschwindigkeitsgesetz (Gl. (2)) der k -Wert durch die Arrhenius-Gleichung (Gl. (3)) ersetzt und anschliessend über die Zeit integriert (Gl. (4)) wird:

$$-\frac{dc_{\text{EtAc}}}{dt} = k(T) c_{\text{EtAc}} c_{\text{OH}^-} \quad (2)$$

$$k(T) = A e^{-E/RT} \quad (3)$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc_{\text{EtAc}}}{c_{\text{EtAc}} c_{\text{OH}^-}} = A \int_0^t e^{-E/RT} dt \quad (4)$$

Wenn während des Reaktionsverlaufs die Temperatur T mit einer konstanten Temperaturänderungsgeschwindigkeit β zunimmt, gilt

$$T = T_0 + \beta t \quad (5)$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \text{konstant} \quad (5a)$$

Unter der Voraussetzung äquimolarer Eduktkonzentrationen $c_{\text{EtAc}} = c_{\text{OH}^-}$ wird in Gl. (4) der Konzentrationsterm integriert, und mit Gl. (5) und (5a) erhält man

$$\frac{1}{c_{\text{EtAc}}} - \frac{1}{c_{\text{EtAc},0}} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad (6)$$

Gleichung (6) enthält die Messwertepaare c_{EtAc} und T sowie die Unbekannten A und E . Nach Ortiz et al. [3] werden unter Verwendung einer Näherungslösung für das Temperaturintegral [4] mit den c_{EtAc} und T -Messwerten und jeweils angenommenen E -Werten lineare Regressionen der Gl. (6) durchgeführt, bis der Korrelationskoeffizient r ein Maximum erreicht. Aus der erhaltenen Steigung wird A berechnet.

Die bisher bekannten nichtisothermen Versuche zur Bestimmung der kinetischen Parameter führten zu Zahlenwerten, die bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten Werte ergaben, die mit denen aus isothermen Messungen nicht zu vereinbaren sind (Tabelle 1). Aus diesen Gründen wurde in der vorliegenden Arbeit die temperaturprogrammierte Bestimmung der kinetischen Parameter untersucht, um die Frage zu klären, ob mit einer kontinuierlichen Konzentrationsmessung genauere Zahlenwerte für E , A und k bestimmt werden können, die mit den bekannten isotherm ermittelten Werten [5] besser übereinstimmen. Das Lösungskonzept besteht darin, den Konzentrationsverlauf während der temperaturprogrammierten Reaktion durch Leitfähigkeitsmessungen zu verfolgen.

EICHMESSUNGEN

Für jede Elektrolyt-Gesamtkonzentration

$$c_{\text{ges}} = c_{\text{NaOH}} + c_{\text{NaAc}} \quad (7)$$

ist ein eigenes Eichdiagramm aufzustellen. Als Eichlösung dienten verschiedene Mischungen von Natriumhydroxid und Natriumacetat mit konstanter Gesamtkonzentration $c_{\text{NaOH}} + c_{\text{NaAc}} = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$. Im Gegensatz zu den realen Reaktionsmischungen gemäss Gl. (1) enthielten die Eichmischungen kein Ethylacetat und kein Ethanol. Doch wurde experimentell nachgewiesen, dass bei stöchiometrischer Anwesenheit dieser Stoffe eine Leitfähigkeitsänderung von $0,003 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ resultiert, was einem relativen Messfehler der Leitfähigkeit von etwa 0,3% entspricht. Daher kann der Fehler vernachlässigt werden, der durch die Abwesenheit der beiden organischen Stoffe in den Eichlösungen entsteht. Das Eichdiagramm für die Elektrolyt-Gesamtkonzentration $c_{\text{ges}} = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$ ist in Abb. 1 dargestellt.

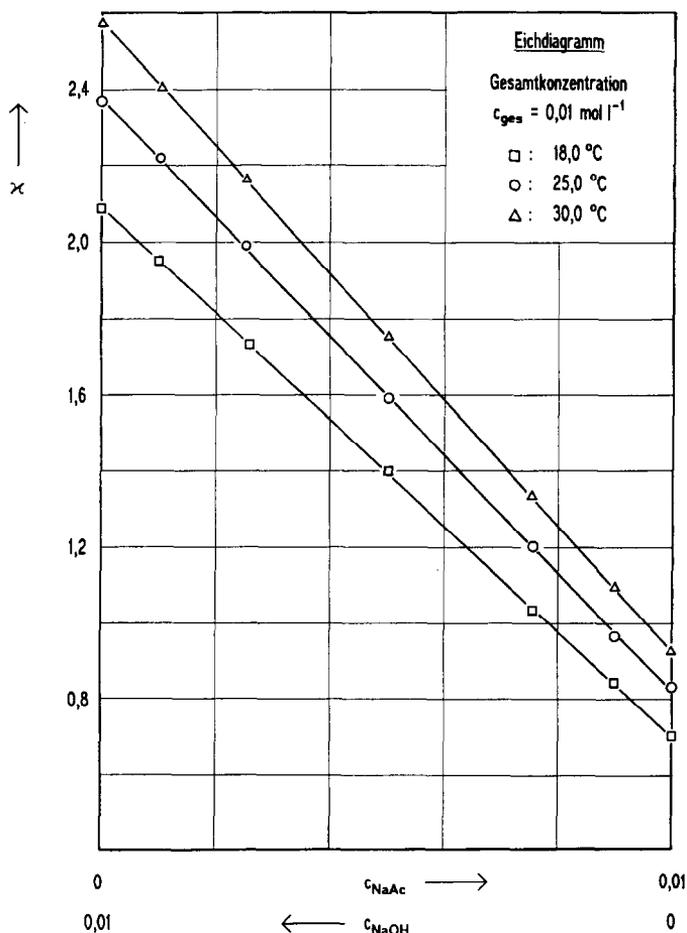


Abb. 1. Eichdiagramm. Abhängigkeit der Leitfähigkeit κ von der Zusammensetzung der NaOH/NaAc-Eichlösungen bei verschiedenen Temperaturen; c in mol l^{-1} , κ in $\text{m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Das Eichdiagramm zeigt für die Isothermen eine lineare Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit κ von der Zusammensetzung der Eichlösung. Aus dem Eichdiagramm wurde über die linearen Temperaturabhängigkeiten der Ordinatenabschnitte κ_0 und der Steigung $\Delta\Lambda$ die folgende Eichfunktion hergeleitet:

$$c_{\text{NaAc}} = \frac{1,353 + 0,04068\vartheta - \kappa}{97,12 + 2,285\vartheta} \quad (8)$$

Hierin bedeutet ϑ die Temperatur ($^{\circ}\text{C}$); und man erhält die Natriumacetatkonzentration (mol l^{-1}), wenn die Leitfähigkeit κ ($\text{m}\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) eingesetzt wird. Auch die Eichmessungen wurden in einer Apparatur vorgenommen, wie sie im folgenden beschrieben wird.

VERSUCHSAPPARATUR

Bei der Durchführung der kinetischen Messungen kommt es gemäss Gl. (5) darauf an, ein streng lineares Temperaturprofil zu verwirklichen. Diesem Zweck diene ein automatischer Laborreaktor Typ Contalab, Mettler Instrumente GmbH, Giessen. Die Messung der Leitfähigkeit der Reaktionslösungen erfolgte mit einem Präzisions-Leitfähigkeitsmessgerät WTW LF 530 (Genauigkeit: $\pm 0,5\%$) mit Standard-Leitfähigkeitsmesszelle WTW LTA 1, Wissenschaftliche Technische Werkstätten, Weilheim.

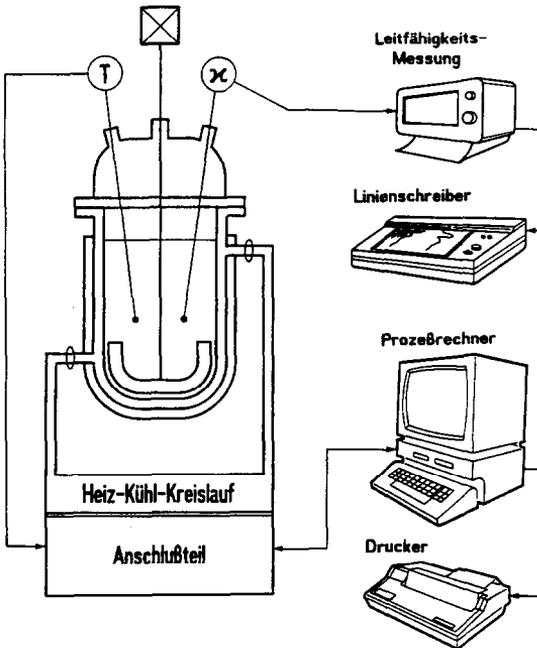


Abb. 2. Versuchsapparatur zur Durchführung temperaturprogrammierter kinetischer Messungen, Contalab Mettler Instrumente GmbH, Giessen.

Die verwendeten Messinstrumente wurden vor jedem Versuch geeicht. Die kinetischen Messungen wurden mit 0,01 M NaOH-Lösungen durchgeführt. Für die Herstellung sämtlicher Eich- und Reaktionslösungen wurde vollentsalztes Wasser mit einer Grundleitfähigkeit von $0,7\text{--}1,1 \mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ verwendet, so dass die Wasser-Eigenleitfähigkeit bei den Messungen nicht gesondert berücksichtigt werden musste. Um eine rasche Esterzugabe zu gewährleisten, wurde der Ester bei Reaktionsstart mit einer zuvor geeichten Hubkolbenpipette in die vorgelegte NaOH-Lösung gespritzt.

Bei den isothermen Messungen wurde die Temperatur innerhalb messtechnisch bedingter Grenzen ($\pm 0,1 \text{ K}$) konstant gehalten. Bei den nichtisothermen Messungen wurden durch Rechnersteuerung verschiedene lineare Temperaturanstiegsprofile von $0,97 \text{ K min}^{-1}$ bis $1,49 \text{ K min}^{-1}$ angewendet. Die gewählte Messanordnung ermöglicht die Erfassung einer sehr grossen Anzahl von Messpunkten pro Zeit, bis hin zur Aufnahme kompletter Messkurven bei gleichzeitiger Automatisierbarkeit von Messung und Auswertung. Die Registrierung von Temperatur, Leitfähigkeit und Zeit erfolgte hier im 30 s Abstand.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die beschriebene Eichmethode wurde zunächst überprüft, indem sie auf isotherme kinetische Messungen angewendet wurde. Die Bestimmung der Natriumacetatkonzentration aus den entsprechenden Leitfähigkeitswerten erfolgte mit Hilfe der Beziehung (8). Die Konzentration des Ethylacetates c_{EtAc} zur Zeit t erhält man aus

$$c_{\text{EtAc}(t)} = c_{\text{EtAc}(0)} - c_{\text{NaAc}(t)} \quad (9)$$

Aus zehn isothermen Versuchen bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen zwischen 15°C und 35°C wurden jeweils die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Aus den erhaltenen k - T -Wertepaaren wurden die kinetischen Parameter durch lineare Regression der Arrheniusgleichung ermittelt (Tabelle 1). Der Korrelationskoeffizient betrug $r = 0,998$.

Bei der Anwendung der Leitfähigkeitsmessungen auf nichtisotherme Versuche erhält man den Verlauf der Ethylacetatkonzentration synchron mit dem zeitlichen Verlauf der Temperatur T . Nach der beschriebenen Messmethode wurden vier temperaturprogrammierte Versuche durchgeführt. Die maximalen Korrelationskoeffizienten r für die lineare Regression der Gl. (6) waren jeweils $r \geq 0,9999$. Aus den erhaltenen E - A -Wertepaaren wurden Geschwindigkeitskonstanten k_{298} berechnet. Die Streuung der E , A und k_{298} -Werte ist im folgenden angegeben:

$$42,46 \text{ kJ mol}^{-1} \leq E \leq 45,96 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$3,51 \times 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \leq A \leq 1,41 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$7,45 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \leq k_{298} \leq 7,66 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

TABELLE 1

Kinetische Parameter der alkalischen Hydrolyse von Ethylacetat

E: Aktivierungsenergie (kJ mol^{-1}), *A*: präexponentieller Faktor ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) k_{298} : berechnete Geschwindigkeitskonstanten für 298 K ($\text{l mol}^{-1} \text{min}^{-1}$)

Literatur	<i>E</i> ^a (kJ mol^{-1})	<i>A</i> ^b ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_{298} ^c ($\text{l mol}^{-1} \text{min}^{-1}$)
<i>Nichtisotherme Messungen</i>			
<i>Integralmethoden</i>			
Ref. 1, 1986	52,7–70,0	$1,12 \times 10^8 - 1,44 \times 10^{10}$	0,5–3,9
Ref. 2, 1988	$43,0 \pm 9,6$	$2,95 \times 10^6$	5,17
Ref. 3, 1989	45,6	$4,83 \times 10^7$	29,7
Diese Arbeit	44,1	$6,8 \times 10^6$	$7,6 \pm 0,1$
<i>Isotherme Messungen</i>			
Ref. 5, 1980	49,02	$4,36 \times 10^7$	6,75
Diese Arbeit	47,46	$2,31 \times 10^7$	6,71

^a *E*, Aktivierungsenergie. ^b *A*, Präexponentieller Factor. ^c *k*, berechnete Geschwindigkeitskonstanten für 298 K.

Tabelle 1 enthält die eigenen Versuchsergebnisse und zum Vergleich bisher bekannte kinetische Parameter der Verseifungsreaktion. Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, dass die in dieser Arbeit nichtisotherm und isotherm bestimmten Geschwindigkeitskonstanten mit den bekannten Zahlenwerten aus isothermen Messungen [5] besser übereinstimmen als die bisher bekannten k_{298} -Werte aus nichtisothermen Messungen [1–3].

DANKSAGUNG

Wir danken Herrn Dr. G. Loose für die Durchführung einer Datenbankliteraturrecherche und den Herren W. Müller und G. Ochs für technische Assistenz.

LITERATUR

- 1 L.F. Brown und B.A. Robinson, Chem. Eng. Sci., 41 (1986) 963.
- 2 N.J. Bunce, C.L. Forber, C. McInnes und J.M. Hutson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, (1988) 363.
- 3 M.I. Ortiz, A. Romero und A. Irabien, Thermochim. Acta, 141 (1989) 169.
- 4 T.V. Lee und S.R. Beck, AIChE J., 30 (1984) 517.
- 5 R. David und J. Villermaux, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19 (1980) 326.