

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lea Jocić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lea Jocić

SINTEZA OCTENE KISELINE U ADIJABATSKOM KOTLASTOM REAKTORU

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Članovi ispitne komisije:

Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Izv. prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Zagreb, rujan 2015

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Vanji Kosaru na iskazanoj podršci, pomoći i strpljenju pri izradi ovog rada.

SAŽETAK

U adijabatskom kotlastom reaktoru provodi se reakcija hidrolize anhidrida octene kiseline. Tijekom reakcije temperaturnim osjetilom je praćena promjena temperature, te su podaci zapisivani u memoriji računala u određenim vremenskim razmacima. Završetak reakcije se očituje u prestanku porasta temperature. Dobiveni rezultati (zapisane temperature u određenim reakcijskim vremenima) korišteni su za kinetičku analizu koja uključuje izračunavanje reakcijske entalpije, izbor kinetičkog modela reakcije te procjenu parametara modela.

Ključne riječi: adijabatski reaktor, kinetička analiza

ABSTRACT

The acetic acid anhydride hydrolysis is carried out in the adiabatic calorimeter. During reactions the temperature sensor is used to observe changes in temperature, and the data is written in the computer memory at certain intervals. Completion of the reaction is manifested in the termination of temperature growth. Obtained results (recorded temperature values in certain reaction times) were used for kinetic analysis, which includes calculating of the reaction enthalpy, kinetic model prediction of reaction and evaluation of model parameters.

Keywords: adiabatic reactor, kinetic analysis

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. ADIJABATSKI KOTLASTI REAKTOR.....	2
2.2. TOPLINSKI UČINCI KEMIJSKIH REAKCIJA	4
2.3. DOBIVANJA OCTENE KISELINE	5
2.4. METODE KINETIČKE ANALIZE.....	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	19
4.1. MATEMATIČKI MODEL PROCESA.....	19
4.2. USPOREDBA PROCJENJENIH PARAMETARA.....	22
5. ZAKLJUČAK.....	31
6. POPIS OZNAKA.....	32
7. LITERATURA	33

1. UVOD

U kemijskoj industriji su česte reakcije koje se odvijaju pri visokim temperaturama kako bi se sama reakcija ubrzala te kako bi se ravnoteža pomicala u željenom smjeru kod povratnih reakcija te izbor reaktora za određeni kemijski proces ovisi o toplinskim učincima reakcije. U praksi su česte egzotermne reakcije koje su vrlo brze te one zahtijevaju adijabatski način rada što se pokazalo kao najekonomičnije i najjednostavnije rješenje.

Kemijski reaktor je uređaj koji svojom izvedbom osigurava da se reakcije odvijaju pri kontroliranim uvjetima kako bi se dobili željeni produkti. Kako bi se odabrao najoptimalniji reaktor potrebno je poznavati slijed procesa prije i poslije samog reaktora. Kapacitet proizvodnje kao jedan od bitnih parametara ukazuje na vrstu rada, odnosno je li potrebno provesti kontinuirani ili prekidni način rada (koristiti protočni, cijevni ili kotlasti reaktor).

Kako bi se u potpunosti opisao proces potrebno je poznavati sve fizičke i kemijske značajke te mogućnost njihovog određivanja. Najvažnije značajke su kemizam reakcije, termodinamika reakcije, kinetika reakcije, podaci o fizičkim svojstvima sudionika, podaci o katalizatorima. Samo na osnovi poznavanja osnovnog kemizma i termodinamike upotpunjeno s brojčanim vrijednostima pojedinih parametara daje osnovni putokaz za preliminarni izbor reaktora. Osnovni radni uvjeti (temperatura reakcije, tlak koncentracija sudionika u reakciji) zadani su reakcijskim sustavom, no moguće je podesiti pojedine parametre tako da brzina reakcije i neke druge značajke poput iskorištenja i selektivnosti budu optimalne.

2. TEORIJSKI DIO

Kod provođenja reakcija pri visokim temperaturama odabire se adijabatski reaktor koji uklanja probleme neposrednog prijenosa topline. Teorijski dio ovog rada će opisati izvedbu samog reaktora i pobliže će objasniti njegov odabir te će se u nastavku opisati reakcija hidrolize anhidrida octene kiseline kao jedna od metoda sinteze octene kiseline.

2.1. ADIJABATSKI KOTLASTI REAKTOR

Kotlasti reaktor (eng. *batch reactor*) je uređaj u kojem se najčešće odvijaju reakcije u kapljevitaj fazi te se najviše koristi upravo pri industrijskoj proizvodnji. Njegova konstrukcija je valjkastog oblika sa zaobljenim dnom, miješalom te otvorima za unos i izvođenje reakcijske smjese, kao i kontrolna i mjerna osjetila koji omogućavaju raznoliku primjenu. Reaktor je valjkaste konstrukcije kako bi miješanje i održavanje bilo što učinkovitije.

Adijabatski kotlasti reaktor koji će se koristiti u ovom eksperimentu sinteze octene kiseline, jest reaktor kojemu je onemogućena izmjena topline s okolinom, tj. sva oslobođena toplina zadržava se u samom reaktoru. Tijekom reakcije dolazi do eksponencijalne promjene koncentracije produkta te potrošnjom reaktanta temperatura poprima konačnu vrijednost koja se pak određuje preko bilance topline. Ovaj tip reaktora ostvaruje homogenost reakcijske smjese zbog dobrog miješanja te se izvodi bilanca za sustav u cjelini, a temperatura se održava konstantnom. Veličine stanja poput sastava reakcijske smjese, brzine kemijske reakcije i količine oslobođene topline u kotlastom reaktoru zavisne su o vremenu, za razliku od modela „idealnog“ kotlastog reaktora gdje je temperatura vremenski nezavisna veličina.

Matematički model reaktora u kojem se odvija jedna reakcija sastavljen je od jedne bilance množine tvari te jedne bilance topline. Količina tvari A (reaktanta) koja je nestala kemijskom reakcijom u reaktorskom volumenu biti će jednaka akumulaciji tvari A u tom istom volumenu.¹

$$r_A V = -\frac{dn_A}{dt} \quad (1)$$

Odnosno može se napisati

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (2)$$

Negativni predznak u jednadžbi (1) ukazuje na smanjenje količine reaktanta A u kemijskoj reakciji. Obzirom da je mjerna jedinica za brzinu reakcije $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$ jednadžba se množi s volumenom V kako bi se dobila količina tvari A koja je nestala kemijskom reakcijom u reaktorskom volumenu.

$$V \int_0^t dt = - \int_{n_{A_0}}^{n_A} \frac{dn_A}{r_A} \quad (3)$$

Odnosno

$$t = - \frac{1}{V} \int_{n_{A_0}}^{n_A} \frac{dn_A}{r_A} \quad (4)$$

Obzirom da je konverzija reaktanta A :

$$X_A = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \quad (5)$$

jednadžba (4) također se može napisati kao

$$t = C_{A_0} \int_{X_{A_0}}^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} \quad (6)$$

Količina nestale topline kemijskom reakcijom u reaktorskom volumenu i jediničnom vremenu je jednaka količini topline koja se prenese u okolinu u jediničnom vremenu.

$$G_s c_{ps} \frac{dT}{dt} = \Delta H_r r_A V + Q_r \quad (7)$$

Član Q_r označava toplinu izmijenjenu s okolinom

$$Q_r = UA_s (T_r - T_0) \quad (8)$$

gdje je U ukupni koeficijent topline, A_s površina prijenosa, T_r temperatura u reaktoru, a T_0 temperatura rashladnog ili ogrjevnog sredstva u plaštu.

Odnosno za adijabatski reaktor vrijedi da je $Q_r = 0$ pa jednadžba (7) poprima oblik

$$G_s c_{ps} \frac{dT}{dt} = \Delta H_r r_A V \quad (9)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (1) u (9) dobiva se:

$$G_s c_{ps} \frac{dT}{dt} = -\Delta H_r \frac{dn_A}{dt} \quad (10)$$

te se zatim integrira

$$G_s c_{ps} (T - T_0) = -\Delta H_r (n_A - n_{A0}) \quad (11)$$

Pretpostavkom da je reakcija nepovratna, odnosno da je $n_A = 0$ dobiva se

$$\Delta H_r = \frac{G_s c_{ps} (T - T_0)}{n_{A0}} \quad (12)$$

odnosno dobiva se jednadžba

$$\Delta H_r = \frac{V_s \rho_s c_{ps} (T - T_0)}{n_{A0}} \quad (13)$$

prema kojoj se računa reakcijska entalpija u slučaju adijabatskog rada kotlastog reaktora.

2.2. TOPLINSKI UČINCI KEMIJSKIH REAKCIJA

Za mnoge reakcije s visokom reakcijskom entalpijom nemoguće ih je provesti u načinu adijabatskog rada već je potrebno toplinu odvoditi i dovoditi u reaktor. Obzirom na iznos reakcijske entalpije i energije aktivacije, reakcijski sustavi se dijele u tri skupine:

- Reakcije s malim iznosom reakcijske entalpije i energije aktivacije, odnosno reakcije koje nisu osjetljive na promjenu temperature. Za ovakve reakcije je najpovoljniji adijabatski rad.
- Reakcije s prosječnim vrijednostima reakcijske entalpije i energije aktivacije, odnosno one reakcije koje su umjereno osjetljive na promjenu temperature.
- Reakcije koje imaju velik iznos reakcijske entalpije i energije aktivacije, odnosno reakcije koje su vrlo osjetljive na promjenu temperature. Prilikom odvijanja ovakvih reakcija potrebno je kontinuirano dovoditi ili odvoditi toplinu.

Temperaturna osjetljivost reakcije može se iskazati sa tri pokazatelja:

- adijabatskom značajkom
- temperaturnom osjetljivosti i
- toplinskim potencijalom.

Adijabatska značajka (adijabatski porast temperature), A_f ukazuje na maksimalnu moguću krajnju temperaturu pri potpunoj konverziji uz zadane radne uvjete i sastav reakcijske smjese bez obzira je li reakcija povratna ili nepovratna. Računa se prema izrazu:

$$A_f = \frac{(-\Delta H_r)C_{A_0}v_s}{c_{p_s}} = \frac{(-\Delta H_r)Y_{A_0}}{c_{p_s}} \quad (14)$$

gdje je v_s molarni volumen reakcijske smjese, a c_p molarni toplinski kapacitet. Negativna adijabatska značajka vrijedi za endotermne reakcije jer se temperatura smanjuje dok je za egzotermne reakcije ona pozitivna.

Temperaturna osjetljivost, O_f ukazuje na promjenu brzine reakcije s promjenom temperature, odnosno daje uvid u brzinu kojom se toplina oslobađa ili gubi kemijskom reakcijom. Izraz za temperaturnu osjetljivost je:

$$O_f = \frac{E_a}{RT^2} \quad (15)$$

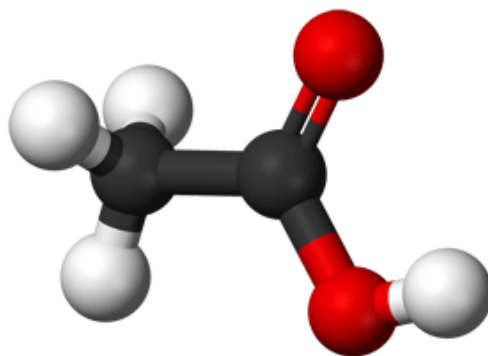
Toplinski potencijal, P_t je umnožak adijabatske značajke i značajke temperaturne osjetljivosti

$$P_t = \frac{(-\Delta H_r)Y_{A_0}E_a}{C_{p_s}T_0^2} \quad (16)$$

gdje je T_0 početna temperatura.¹

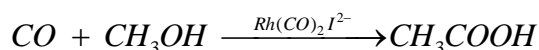
2.3. DOBIVANJA OCTENE KISELINE

Octena kiselina kemijske formule CH_3COOH je srednje jaka karboksilna kiselina koja je bistra bezbojna kapljevina oštroga mirisa. Pri 16,6 °C očvrstne u kristalnu masu nalik ledu, a na temperaturi od 118 °C vrije. Otapa mnoge organske tvari kao i sumpor i fosfor. Octena kiselina ima široku primjenu u industriji, ali je njezina razrijeđena otopina koja se dobiva vrenjem iz alkoholnih otopina rasprostranjena u svakodnevnoj prehrani kao ocat.



Slika 1: Strukturna formula octene kiseline

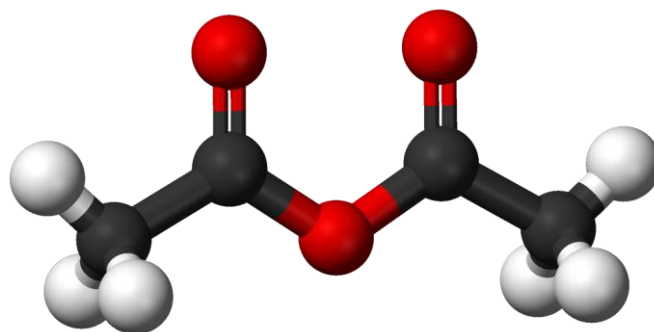
Neki procesi dobivanja octene kiseline su oksidacija acetaldehida, ugljikovodika te alkohola. Najčešće se koristi postupak reakcije metanola i ugljikovog monoksida poznatiji pod nazivom „Monsanto postupak“ prema istoimenoj američkoj korporaciji. Prilikom katalize metanola i ugljikovog monoksida se koristi katalizator rodij koji je zamijenio kobalt kako bi se postigla bolja selektivnost te veći raspon tlaka i temperature.



Ova metoda dobivanja octene kiseline se odvija pri niskom tlaku, ali je pritom i veliko iskorištenje same reakcije. Nakon što se odvije reakcija, produkt se hladi na 15 °C dok se tlak smanjuje je na 200 kPa kako bi se uklonile nečistoće poput metana i ugljikovog dioksida.

U njezinoj širokoj primjeni je uključena proizvodnja acetata koji se pak koriste u tekstilnoj industriji (reakcijom celuloze s octenom kiselinom nastaje celulozni acetat), također se koristi u farmaceutskoj industriji pri proizvodnji lijekova poput aspirina, zatim u proizvodnji insekticida, olovnog bojila te sredstva za koagulaciju kaučukova lateksa. Octena kiselina je vrlo bitan monomer koji se upotrebljava u proizvodnji anhidrida i estera koji se koriste kao otapala te sirovine za proizvodnju polimernih materijala. Isto tako se koristi kao otapalo pri oksidaciji ksilena.^{2,3}

Anhidrid octene kiseline, kemijske formule (CH₃CO)₂O, jest također kapljevina bez boje i okusa, ali vrlo snažnog mirisa sličnog octenoj kiselini. Pri temperaturi od -73 °C se otapa dok pri 139 °C vrije. Dobro je topljiv u organskim otapalima naspram vode gdje je slabo topljiv. Vrlo je opasan i može prouzročiti teške opekline pri dodiru te je lako zapaljiv. U atmosferi ne može doći do bioakumulacije zbog njegove brze hidrolize u octenu kiselinu te ne predstavlja opasnost za okoliš.

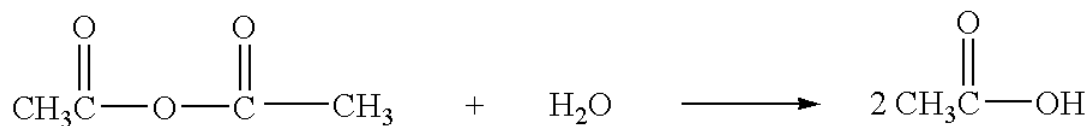


Slika 2: Strukturna formula anhidrida octene kiseline

Proizvodi se zagrijavanjem octene kiseline čije pare reagiraju s ketenom dajući anhidrid octene kiseline. Također, jedna od metoda dobivanja anhidrida octene kiseline je oduzimanje vode samoj octenoj kiselini.

Danas se mnogo koristi u proizvodnji acetatnih estera, pri aciliranju farmaceutika. Najviše se koristi zajedno s octenom kiselinom pri proizvodnji celuloznog acetata. Celuloza reagira sa jednom acetilnom grupom acetanhidrida dok druga grupa prelazi u octenu kiselinu koja se može ponovno koristiti u proizvodnji samog anhidrida ili drugih derivata. Celulozni acetat se zatim koristi u proizvodnji plastičnih masa, lakova, negorivih filmova.

Proces hidrolize anhidrida octene kiseline je vrlo brza egzotermna reakcija čija se kinetika proučavala raznim metodama te se proučava kinetika sličnih reakcija poput hidrolize alkil halida i estera. Reakcija se odvija u tri faze: reakcija adicije, reakcija eliminacije te reakcija prijenosa protona.⁴

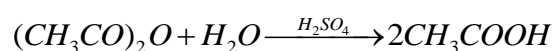


Slika 3: Reakcija hidrolize anhidrida octene kiseline

Kinetika hidrolize anhidrida octene kiseline se proučavala mjereći konverziju reaktanta u točno određenom trenutku što se pokazalo vrlo nepraktično. Zbog toga se u novije vrijeme primjenjuje kombinacija spektroskopske i kalorimetrijske metode kojima se u stvarnom vremenu kontinuirano mjeri temperatura sustava. Zatim su na temelju ovisnosti temperature o vremenu izračunati kinetički parametri sustava.^{5,6}

Pri proučavanju navedenih metoda korišteni su kotlasti reaktori raznih izvedbi. Korišten je adijabatski kalorimetar u kojem su stijenke zagrijane do temperature jednakoj temperaturi kapljevine unutar samog reaktora. Također, kinetički parametri su određivani isoperiboličnim kalorimetrom koji se smješta u kupelj konstantne temperature. Kasnije se pak koristi hidrotermalni čelični reaktor primjenjujući metodu *in situ* spektroskopije te se dobivena vrijednost energije aktivacije poklapa sa podacima u literaturi za kataliziranu hidrolizu anhidrida octene kiseline.^{4,7}

U ovom eksperimentu je korištena sumporna kiselina kao katalizator. Čista, stopostotna sumporna kiselina je bezbojna, uljasta, bez mirisa te vrlo nagrizajuća.⁸



2.4. METODE KINETIČKE ANALIZE

Kinetički eksperimenti se provode s ciljem kako bi se odabrao najbolji funkcijski oblik matematičke zavisnosti brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja, odnosno pronaći povezanost brzine reakcije te koncentracije sudionika i temperature kao bitnih veličina reakcijskog sustava. Također, potrebno je odrediti brojčane vrijednosti parametara u kinetičkim modelima. Prilikom provedbe kinetičkog eksperimenta dolazi do dva problema. Jedan je izbor samog reaktora u kojem će se provoditi eksperiment, dok se drugi problem odnosi na izbor „najboljeg“ modela prema nekom kriteriju odlučivanja.

Kotlasti reaktor nije pogodan za kinetičku analizu u plinovitoj fazi već za reakcije u kapljevitoy fazi. Vrijeme se može mijenjati kao nezavisna varijabla s vrlo velikom točnošću, ali je mjerena koncentracija ograničena točnošću analitičkih metoda.

$$r_A = f(C_A, T) = -\frac{dC_A}{dt} = C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} \quad (17)$$

Protočno kotlasti reaktor je pogodan za kinetička istraživanja u homogenim sustavima koji su najčešće u kapljevitoy fazi te u heterogenim sustavima. Ovakav tip reaktora je pogodan za kinetičke eksperimente složenih reakcija jer se jednim eksperimentom dobiva jedna mjerna točka.

$$r_A = f(C_A, T) = \frac{C_{A_0} - C_A}{\tau} = C_{A_0} \frac{X_A}{\tau} \quad (18)$$

Cijevni reaktor je pak pogodan za kinetička istraživanja u plinovitoj i kapljevitoj fazi pri višim tlakovima i temperaturama za razliku od kotlastog reaktora. Ostvaruje se kratko vrijeme kontakta u samom reaktoru. No, teže se postižu uvjeti izoternog rada te je prisutno neidelno strujanje.

$$r_A = f(C_A, T) = -\frac{dC_A}{d\tau} = C_{A_0} \frac{dX_A}{d\tau} \quad (19)$$

Kako bi se odredio kinetički model potrebno je pronaći funkcijsku zavisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja,

$$r_A = f(C_A, T) \quad (20)$$

Odnosno, uz $T = konst.$

$$r_A = kf(C_A) \quad (21)$$

Općenito kinetičke modele dijelimo na empirijske i mehanističke. Empirijski se izvode iz rezultata provedenih eksperimenata dok mehanistički slijede iz teorijskog opisa mehanizma kemijske reakcije. Potrebno je pronaći zavisnost brzine reakcije o koncentraciji i brojčanoj vrijednosti konstante pa se brzina reakcije može izračunati iz reaktorskog modela za kotlasti reaktor

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (22)$$

Nakon provedbe kinetičkog eksperimenta u odgovarajućem reaktoru te odabirom kinetičkog modela provodi se procjena parametara, odnosno provjera valjanosti predloženog modela.

Osnovne metode analize koje se koriste pri procjeni parametara su integralna metoda procjene, diferencijalna metoda te izmijenjena diferencijalna metoda (ID algoritam).

Integralna metoda procjene parametara se provodi tako da se uvrsti pretpostavljeni kinetički model za reakciju prvoga reda umjesto brzine reakcije u reaktorski model za kotlasti reaktor¹. Npr. provedena je reakcija 1. reda u kotlastom reaktoru.

Kinetički model:

$$r_A = kC_A \quad (23)$$

Reaktorski model:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (24)$$

Te dvije jednačbe se izjednače i dobiva se:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (25)$$

odnosno

$$\frac{dC_A}{C_A} = -kdt \quad (26)$$

a za uvjet $t = 0$ vrijedi da je

$$C_A = C_{A_0} \quad (27)$$

dobiva diferencijalna jednačba:

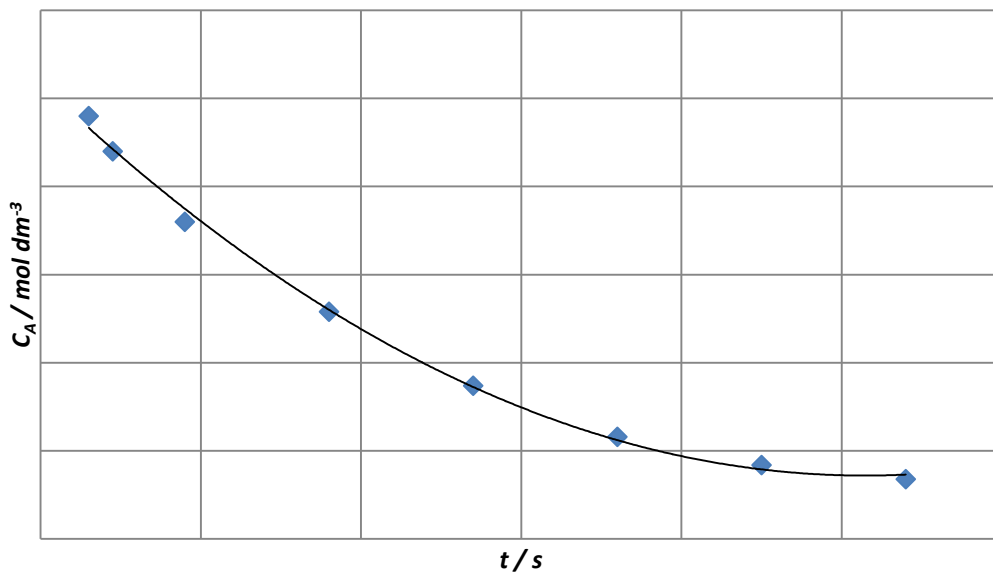
$$C_A = C_{A_0} \exp(-kt) \quad (28)$$

gdje k označava nagib krivulje, slika 4.

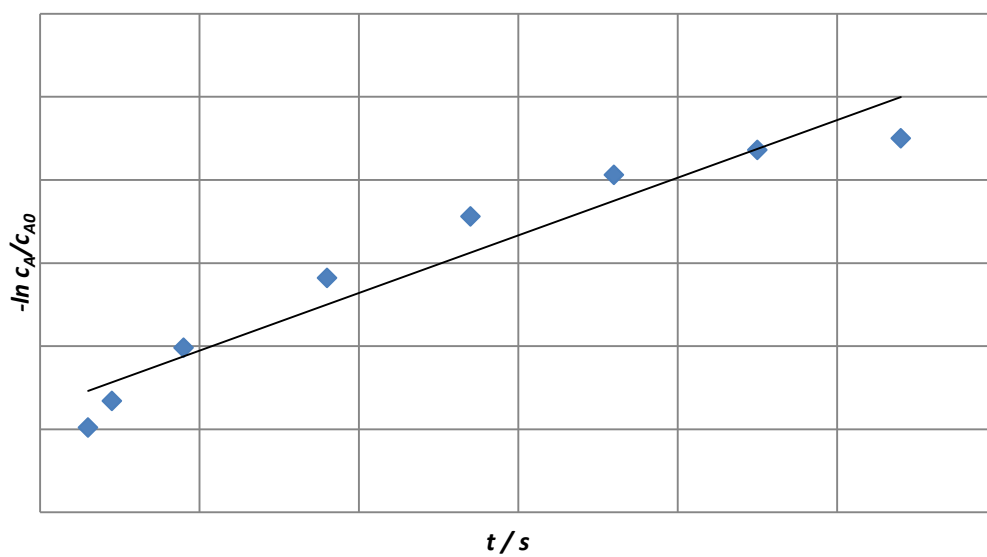
Integriranjem jednačbe (26) dobiva se jednačba

$$\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = -kt \quad (29)$$

Provodi se grafička provjera gdje se prikazuje poklapanje eksperimentalnih podataka s odabranim modelom.



Slika 4 : Analitičko rješenje jednadžbe (25)



Slika 5: Linearizacija jednadžbe (25)

Izmijenjena diferencijalna metoda procjene parametara se također provodi tako da se najprije uvrsti pretpostavljeni kinetički model umjesto brzine reakcije u reaktorski model za kotlasti reaktor, a početna vrijednost parametra se pretpostavi. Dobivena diferencijalna jednačba se rješava numerički metodom Runge - Kutta IV. Isto tako kao i kod integralne metode eksperimentalne vrijednosti moraju zadovoljavati rješenja tih jednačbi uz kriterij točnosti. Kao kriterij točnosti uzima se obično odstupanje eksperimentalnih vrijednosti zavisne varijable od vrijednosti izračunatih po modelu.⁹

$$OD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_1^N (y_e - y_t)^2} \quad (30)$$

Kod diferencijalne metode procjene parametara, za razliku od prethodnih metoda, brzina reakcije se računa iz eksperimentalnih podataka i reaktorskog modela

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (31)$$

te se izračunata brzina reakcije uvrštava u kinetički model

$$r_A = kC_A \quad (32)$$

Od svih tri navedenih metoda izmijenjena diferencijalna metoda je najopćenitija te se koristi u velikom broju problema. Integralna metoda se pak koristi samo za jednostavne kinetičke i reaktorske modele, dok je diferencijalnu metodu poželjno izbjeći zbog značajke pogreške prilikom procjene brzine reakcije.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Sinteza octene kiseline je proveden u adijabatskom kotlastom reaktoru volumena 200 mL sa volumenom reakcijske smjese od 150 mL. Kemikalije korištene u eksperimentu bile su:

- anhidrid octene kiseline
- octena kiselina
- sumporna kiselina ($c = 0,5 M$) i
- destilirana voda.

Aparatura potrebna za eksperiment:

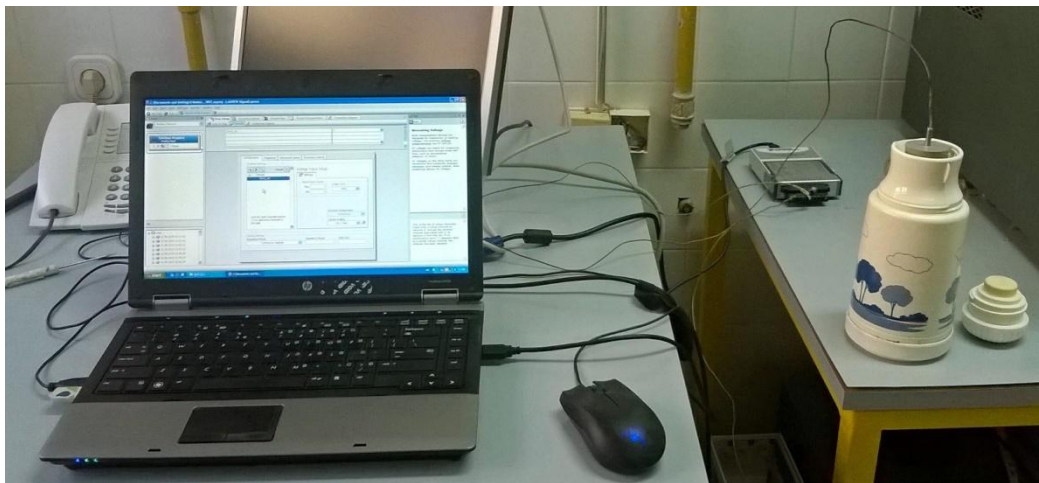
- 2 tikvice
- 3 menzure
- adijabatski kotlasti reaktor (termos boca)
- temperaturno osjetilo - termopar K-tipa koji djeluje na temelju termoelektričnog efekta koji se javlja zbog porasta električnog potencijala na spojevima dvaju različitih metala
- računalo.



Slika 6: Laboratorijsko posuđe i kemikalije



Slike 7: Adijabatski kotlasti reaktor 'termosica 200 ml'



Slika 8: Sustav za prikupljanje podataka

Najprije se pripreme smjesa octene kiseline i anhidrida octene kiseline te otopina sumporne kiseline i vode. Za svaki eksperiment korišteni su razni omjeri volumeni kemikalija koji su prikazani u *Tablici 1* ukupnog volumena reakcijske smjese 150 mL. Te dvije otopine se uliju u termosicu te se dobro promiješaju. Temperatura se mjeri termoparom svakih 30 sekundi dok se ona ne ustali nakon čega se mjerenje prekida te se rezultati prenose u Excel i zatim se podaci obrađuju u programu u kojem se odabire model i pritom se dobivaju procijenjene vrijednosti parametara, reakcijska entalpija i srednje kvadratno odstupanje te grafički prikaz rezultata.

Tablica 1. Plan eksperimenta

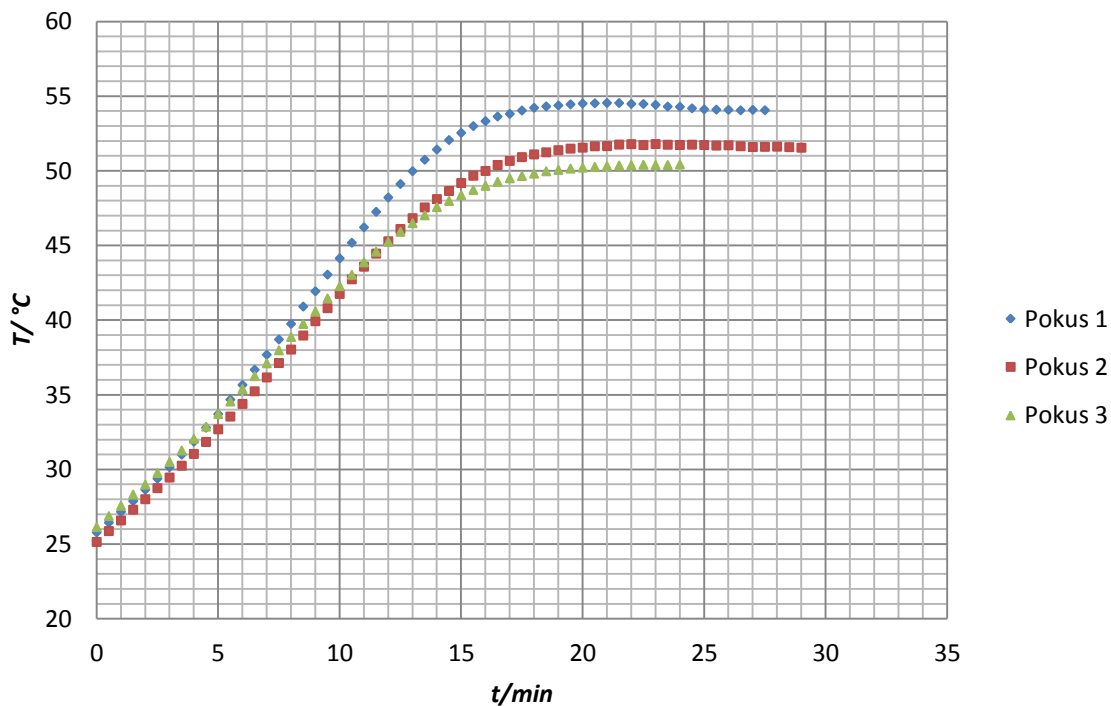
Pokus	V((CH ₃ CO) ₂ O)/mL	V(CH ₃ COOH)/mL	V(H ₂ O)/mL	V(H ₂ SO ₄)/mL
1.	30	30	80	10
2.	30	30	80	10
3.	30	30	80	10
4.	30	30	75	15
5.	30	25	80	15
6.	25	30	80	15
7.	30	20	80	20
8.	40	20	70	20
9.	20	30	80	20
10.	40	20	70	20
11. ¹	35	28	60	7

Prilikom odabira radnih volumena za provedene pokuse pokušalo se postići što veća razlika adijabatskih značajki između pojedinih pokusa. Prema našem mišljenju najvažnija je koncentracija katalizatora, odnosno sumporne kiseline. Volumen sumporne kiseline kretao se između 7 i 20 mL, što se tiče reaktanata (anhidrida i vode) oni se dodaju u stehiometrijskom odnosu 1:2,5. Treba uzeti u obzir da su odabrani volumeni preračunati iz prethodnih eksperimenata sa reaktorom od 500 mL. Tada su se reaktanti dodavali u omjeru: V(anhidrid) = 100 mL, V(octena kiselina) = 100 mL, V(voda) = 250 mL i V(sumporna kiselina) = 50 mL. Isto tako, korištena su iskustva iz prethodnog završnog rada.¹⁰

U daljnjem dijelu rada biti će prikazani grafovi koji opisuju rast temperature prilikom reakcije hidrolize te njihovu međusobnu usporedbu.

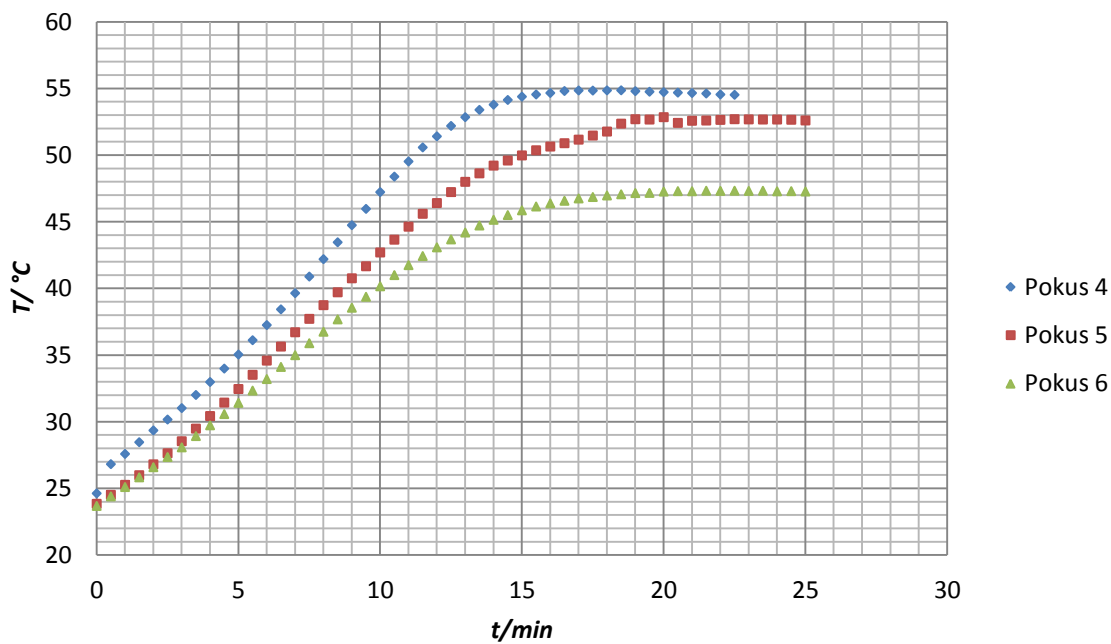
Slika 9 prikazuje usporedbu tri istovjetna pokusa (vidi tablicu 1). Interesantno je primijetiti da su konačne maksimalne temperature različite. Mogući razlog bio bi u stupnju miješanja reaktanata, odnosno u pozicioniranju temperaturnog osjetila.

¹ U pokusu 11 ukupni volumen reakcijske smjese je 130 mL.



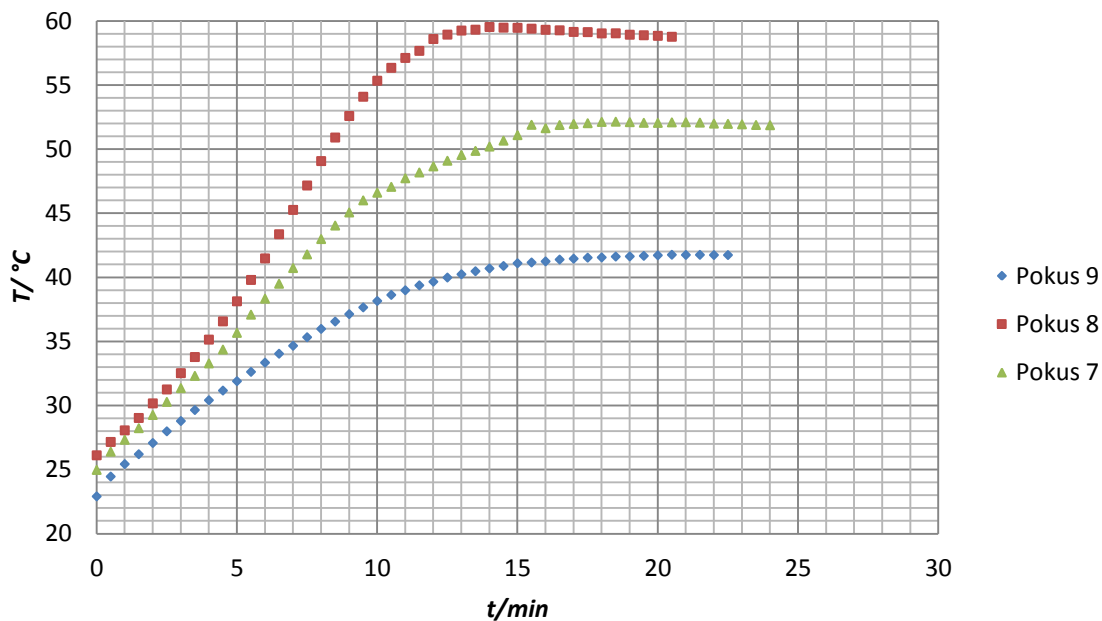
Slika 9: Ovisnost temperature o vremenu za pokuse od 1 do 3

U eksperimentima 4 do 6 (slika 10) ispitan je utjecaj volumena anhidrida, odnosno vode. Može se primijetiti da je manja reaktivnost reakcijske smjese postignuta uz manji volumen anhidrida (pokus 6).



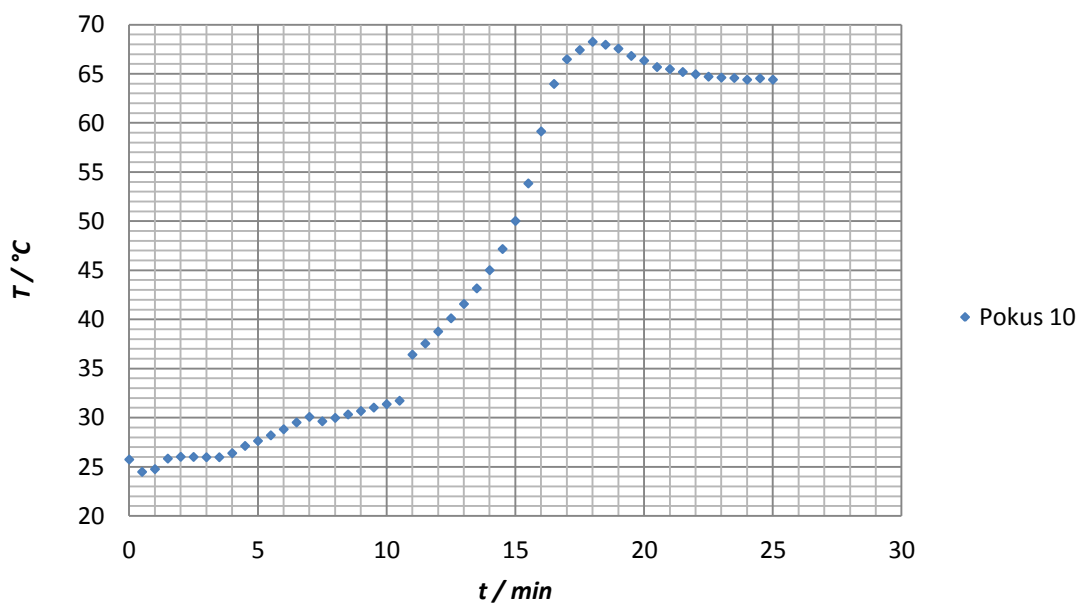
Slika 10: Ovisnost temperature o vremenu za pokuse od 4 do 6

U pokusima 7 do 9 (slika 11) ispitan je utjecaj katalizatora (dodano je više H_2SO_4). Maksimalna adijabatska značajka postignuta je u pokusu 8 gdje je najveći volumen i anhidrida i katalizatora.



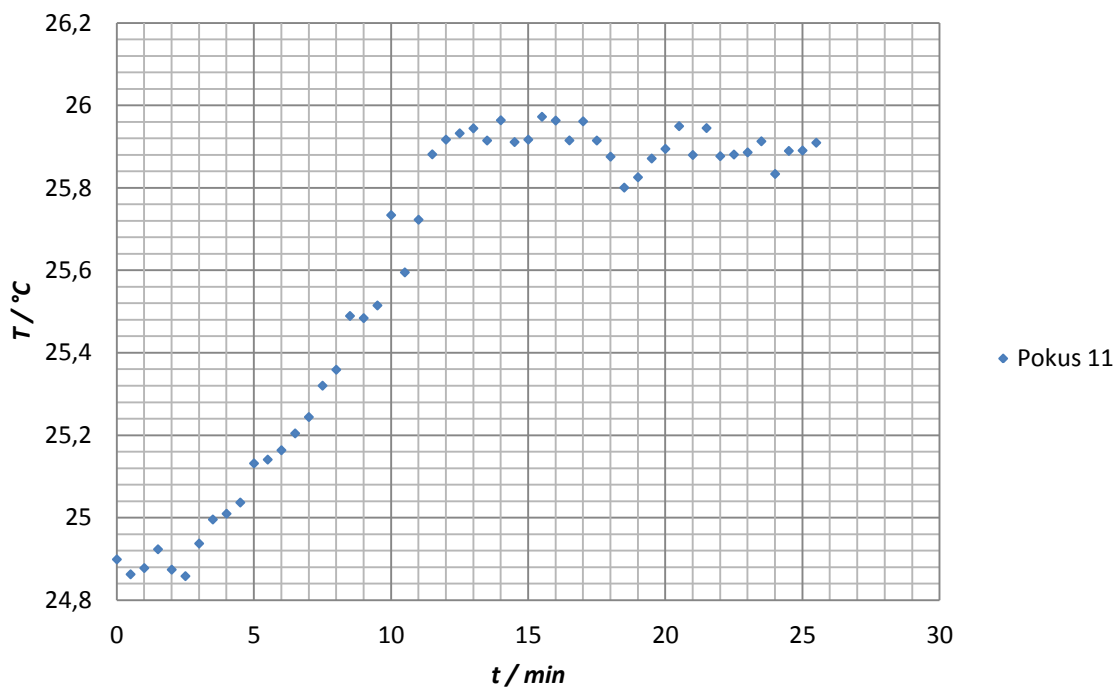
Slika 11: Ovisnost temperature o vremenu za pokuse od 7 do 9

Eksperimentom 10 (slika 12) htjelo se potvrditi zapažanje o maksimalnoj temperaturi (pokus 8) i zaista je dobivena ponovno izrazito visoka temperatura ($> 60\text{ }^\circ\text{C}$), međutim došlo je do problema sa prikupljanjem podataka zbog oštećenog temperaturnog osjetila.



Slika 12: Ovisnost temperature o vremenu za pokus 10

U pokusu 11 se koristio vrlo mali volumen katalizatora sumporne kiseline što je rezultiralo nejednolikom promjenom temperature (za razliku od ostalih pokusa) što se primjećuje na slici 13.



Slika 13: Ovisnost temperature o vremenu za pokus 11

Kao što se vidi iz eksperimenata 10 i 11 bilo je problema sa temperaturnim osjetilom te postoji određeni diskontinuitet prilikom prikupljanja podataka. U slučaju eksperimenta s vrlo malo katalizatora, nije došlo do reakcije hidrolize.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Kao što je navedeno u uvodnom dijelu rada reakcija dobivanja octene kiseline hidrolizom anhidrida je egzotermna reakcija. Svrha rada bila je odrediti maksimalnu promjenu temperature tijekom reakcije što nam je omogućio adijabatski način rada. U nastavku će biti predstavljen matematički model procesa te metodologija za određivanje ukupne reakcijske entalpije te odabira kinetičkog modela.

4.1. MATEMATIČKI MODEL PROCESA

Matematički model proces sastavljen je od jedne bilance množine tvari te bilance topline.

Bilanca množine tvari za kotlasti reaktor uz pretpostavku konstantnog volumena:

$$r_A V = -\frac{dn_A}{dt} \quad (33)$$

Bilanca topline za adijabatski način rada kotlastog reaktora:

$$G_s c_{ps} \frac{dT}{dt} = \Delta H_r r_A V \quad (34)$$

Izjednačavanjem i kasnijim integriranjem tih dviju jednadžbi se dobiva jednadžba prema kojoj se računa reakcijska entalpija:

$$\Delta H_r = \frac{V_s \rho_s c_{ps} (T_k - T_0)}{n_{A_0}} \quad (35)$$

Gdje je:

- V_s , volumen reakcijske smjese (150 mL),
- ρ_s , srednja gustoća reakcijske smjese (u ovom eksperimentu ona je jednaka gustoći vode)
- c_{ps} , srednji toplinski kapacitet
- n_{A_0} , početni broj reaktanta anhidrida
- T_k i T_0 , konačna i početna temperatura koje su dobivene mjerenjem

Srednji toplinski kapacitet c_{ps} se računa prema jednadžbi:

$$c_{ps} = \frac{1}{V} \sum_i c_{pi} v_i \quad (36)$$

gdje je v_i volumni udio pojedine komponente.

Prema literaturi se u kinetičkoj analizi reakcije hidrolize anhidrida octene kiseline koriste dva modela:

- Model reakcije “n”- tog reda – Model I

$$r_A = kC_{AN}^n \quad (37)$$

- Model reakcije drugog reda – Model II

$$r_A = kC_{AN}C_V \quad (38)$$

Za oba modela konstanta brzine reakcije, k je funkcija temperature prema Arrheniusovom izrazu:

$$k = A_r \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \quad (39)$$

tj. logaritamski oblik je

$$\ln k = \ln A_r - \frac{E_a}{R_g T} \quad (40)$$

Model I i Model II se uvrste zajedno s izrazom (39) u reaktorski model kotlastog reaktora te se dobiva:

- Za Model I

$$-\frac{dC_{AN}}{dt} = \exp\left(\ln A_r - \frac{E_a}{R_g T}\right) C_{AN}^n \quad (41)$$

- Za Model II

$$-\frac{dC_{AN}}{dt} = \exp\left(\ln A_r - \frac{E_a}{R_g T}\right) C_{AN}C_V \quad (42)$$

Za oba slučaja je potrebno na osnovi mjerenja temperature izračunati odgovarajuće koncentracije C_{AN} i C_V . Ako se u jednadžbi

$$G_s c_{ps} (T - T_0) = -\Delta H_r (n_A - n_{A0}) \quad (43)$$

zamijeni reakcijska entalpija, $(-\Delta H_r)$, s jednadžbom (35), nakon sređivanja se dobiva

$$n_A = n_{A0} \frac{T_k - T}{T_k - T_0} \quad (44)$$

Odnosno $V = konst.$ pa vrijedi

$$C_A = C_{A0} \frac{T_k - T}{T_k - T_0} \quad (45)$$

Mjerenjem temperature te poznavajući početnu i konačnu temperaturu smjese izračunaju se koncentracije za svako reakcijsko vrijeme iz jednadžbe (45).

Obzirom na predložene modele, u ovom eksperimentu su korištene integralna metoda analize te ID algoritam. Integralna metoda se koristi za testiranje Modela I kako bi se procijenila tri parametra $\ln A_r$, E_a i n . Analitičkim rješavanjem jednadžbe (41) dobiva se rješenje

$$C_{AN}(t) = \left[C_{AN0}^{1-n} + (n-1) \exp \left(\ln A_r - \frac{E_a}{R_g T(t)} \right) \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (46)$$

Kao metoda za procjenu parametara koristi se stabilna Nelder – Mead metoda optimiranja.⁹

Za testiranje Modela II se pak koristi ID algoritam pomoću koje se procjenjuju dva parametra, $\ln A_r$ i E_a . Ovdje se pak provodi numeričko rješavanje jednadžbe (42) te se zadaju početne vrijednosti parametara, a koncentracija vode se izražava pomoću koncentracije anhidrida pa se iz reakcijske stehiometrije dobiva

$$C_V = C_{V0} - (C_{AN0} - C_{AN}) \quad (47)$$

a konačna jednadžba je

$$-\frac{dC_{AN}}{dt} = \exp \left(\ln A_r - \frac{E_a}{R_g T} \right) C_{AN} (C_{V0} - C_{AN0} + C_{AN}) \quad (48)$$

Za numeričko rješavanje jednadžbe (46) se koristi Runge – Kutta IV metoda dok se za procjenu parametara koristi već spomenuta Nelder – Mead metoda optimiranja.^{1,9}

4.2. USPOREDBA PROCJENJENIH PARAMETARA

Ovaj dio rada će prikazati rezultate procjene parametara za oba modela za tri različite kombinacije ulaznih parametara. Kao što je ranije spomenuto, za Model I se procjenjuju tri parametra ($\ln A_r$, E_a i n) dok se za Model II procjenjuju dva parametra ($\ln A_r$ i E_a). Tijekom testiranja dvaju predloženih kinetičkih modela proveli smo tri nezavisne procjene parametara. Razlog je sadržan u tome što bi nam bolji model trebao biti onaj kojeg je manja osjetljivost na ulazne vrijednosti parametara.

Tablica 2: Rezultati procjene parametara za pokus 1

Pokus 1		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 30 mL	V = 30 mL	V = 80 mL	V = 10 mL
		K1	K2	K3	
MODEL I	$\ln A_r$	10	15	5	
	E_a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	$\ln A_r$	8,132	14,980	5,656	
	E_a , J/mol	27 401	45 429	20 858	
	n	0,594	0,935	0,463	
	ΔH_r , J/mol	52141			
	OD	$3,62 \cdot 10^{-3}$	$1,435 \cdot 10^{-2}$	$6,678 \cdot 10^{-3}$	
MODEL II	$\ln A_r$	10	15	5	
	E_a , J/mol	15000	20000	30000	
	$\ln A_r$	26,379	26,381	26,377	
	E_a , J/mol	79 329	79 332	79 326	
	OD	$8,966 \cdot 10^{-3}$	$8,966 \cdot 10^{-3}$	$8,964 \cdot 10^{-3}$	

Tablica 3: Rezultati procjene parametara za pokus 2

Pokus 2		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 30 mL	V = 30 mL	V = 80 mL	V = 10 mL
		K1	K2	K3	
MODEL I	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	lnA _r	6,124	15,171	7,6711	
	E _a , J/mol	22040	45713	26095	
	n	0,528	0,946	0,604	
	ΔH _r , J/mol	49007			
OD	4,676*10 ⁻³	1,397*10 ⁻³	2,984*10 ⁻³		
MODEL II	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	lnA _r	26,306	26,265	26,202	
	E _a , J/mol	78903	78799	78641	
	OD	8,118*10 ⁻³	8,118*10 ⁻³	8,126*10 ⁻³	

Tablica 4: Rezultati procjene parametara za pokus 3

Pokus 3		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 30 mL	V = 30 mL	V = 80 mL	V = 10 mL
		K1	K2	K3	
MODEL I	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	lnA _r	9,019	12,887	8,736	
	E _a , J/mol	29422	39535	28680	
	n	0,678	0,836	0,667	
	ΔH _r , J/mol	43490			
OD	3,383*10 ⁻³	8,305*10 ⁻³	3,274*10 ⁻³		
MODEL II	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	lnA _r	27,336	27,358	27,352	
	E _a , J/mol	81437	81494	81475	
	OD	8,742*10 ⁻³	8,743*10 ⁻³	8,743*10 ⁻³	

Tablica 5: Rezultati procjene parametara za pokus 4

Pokus 4		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 30 mL	V = 30 mL	V = 75 mL	V = 15 mL
		K1	K2	K3	
MODEL I	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	lnA _r	6,101	13,227	9,274	
	E _a , J/mol	21 688	40 454	29 984	
	n	0,487	0,869	0,666	
	ΔH _r , J/mol	54330			
OD	7,037*10 ⁻³	1,674*10 ⁻²	1,003*10 ⁻²		
MODEL II	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	lnA _r	26,092	26,020	25,986	
	E _a , J/mol	78 274	78 090	78 003	
	OD	1,054*10 ⁻²	1,054*10 ⁻²	1,054*10 ⁻²	

Tablica 6 : Rezultati procjene parametara za pokus 5

Pokus 5		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 30 mL	V = 25 mL	V = 80 mL	V = 15 mL
		K1	K2	K3	
MODEL I	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	lnA _r	5,495	13,895	11,911	
	E _a , J/mol	20317	42230	37118	
	n	0,588	1,022	0,927	
	ΔH _r , J/mol	54613			
OD	8,525*10 ⁻³	1,341*10 ⁻²	1,067*10 ⁻²		
MODEL II	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	lnA _r	21,655	21,856	21,800	
	E _a , J/mol	66962	67481	67337	
	OD	1,286*10 ⁻²	1,286*10 ⁻²	1,286*10 ⁻²	

Tablica 7: Rezultati procjene parametara za pokus 6

Pokus 6		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 25 mL	V = 30 mL	V = 80 mL	V = 15 mL
		K1	K2	K3	
MODEL I	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	lnA _r	12,915	16,016	5,825	
	E _a , J/mol	39212	47169	20979	
	n	0,821	0,938	0,529	
	ΔH _r , J/mol	53355			
OD	7,984*10 ⁻³	1,241*10 ⁻²	6,533*10 ⁻³		
MODEL II	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	lnA _r	27,434	27,436	27,405	
	E _a , J/mol	81066	81068	80989	
	OD	9,651*10 ⁻³	9,650*10 ⁻³	9,651*10 ⁻³	

Tablica 8: Rezultati procjene parametara za pokus 7

Pokus 7		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 30 mL	V = 20 mL	V = 80 mL	V = 20 mL
		K1	K2	K3	
MODEL I	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	lnA _r	12,080	11,180	5,491	
	E _a , J/mol	37019	34664	19757	
	n	0,930	0,892	0,636	
	ΔH _r , J/mol	51472			
OD	1,156*10 ⁻²	1,063*10 ⁻²	1,062*10 ⁻²		
MODEL II	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	lnA _r	21,722	21,620	21,580	
	E _a , J/mol	66962	66699	66594	
	OD	1,647*10 ⁻²	1,617*10 ⁻²	1,647*10 ⁻²	

Tablica 9: Rezultati procjene parametara za pokus 8

Pokus 8		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 40 mL	V = 20 mL	V = 70 mL	V = 20 mL
		K1	K2	K3	
MODEL I	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	lnA _r	13,041	10,999	6,708	
	E _a , J/mol	39919	34404	22767	
	n	0,848	0,726	0,458	
	ΔH _r , J/mol	45779			
OD	1,051*10 ⁻²	6,734*10 ⁻³	8,737*10 ⁻³		
MODEL II	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	lnA _r	26,566	26,578	11,560	
	E _a , J/mol	79603	79637	79678	
	OD	1,190*10 ⁻²	1,190*10 ⁻²	1,190*10 ⁻²	

Tablica 10: Rezultati procjene parametara za pokus 9

Pokus 9		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 20 mL	V = 30 mL	V = 80 mL	V = 20 mL
		K1	K2	K3	
MODEL I	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	lnA _r	4,681	14,432	11,560	
	E _a , J/mol	17323	41986	34720	
	n	0,691	0,978	0,900	
	ΔH _r , J/mol	52980			
OD	7,187*10 ⁻³	1,511*10 ⁻²	1,239*10 ⁻²		
MODEL II	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	lnA _r	24,238	24,152	24,223	
	E _a , J/mol	72134	71916	72099	
	OD	1,362*10 ⁻²	1,362*10 ⁻²	1,362*10 ⁻²	

Tablica 11: Rezultati procjene parametara za pokus 10

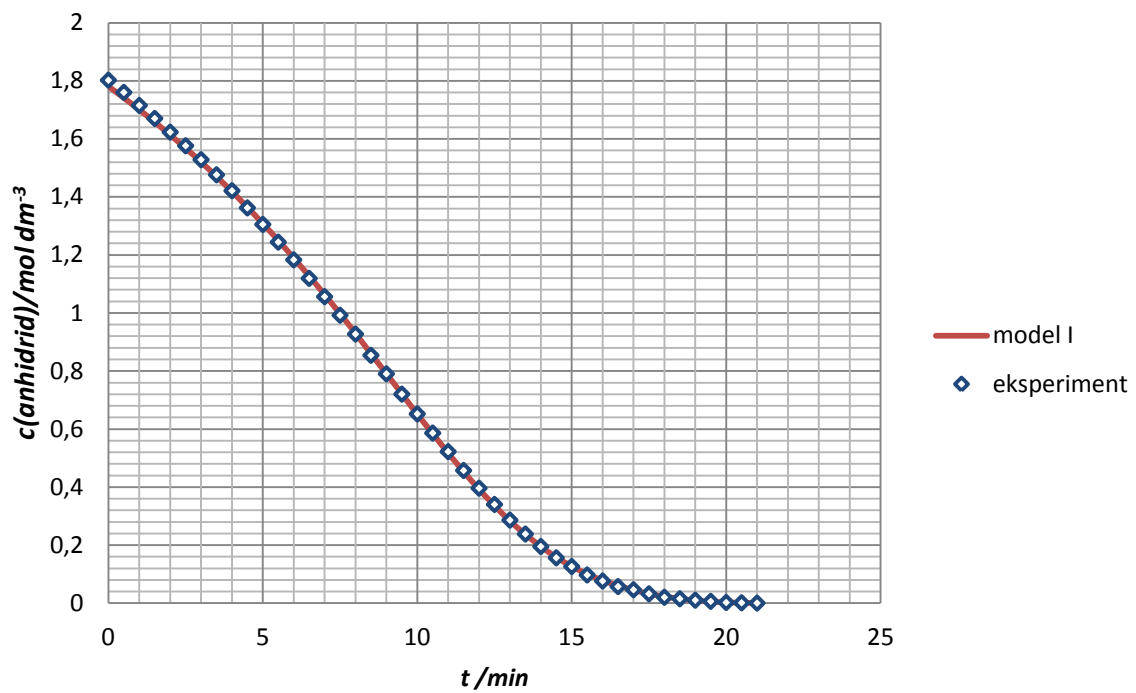
Pokus 10		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 40 mL	V = 20 mL	V = 70 mL	V = 20 mL
		K1	K2	K3	
MODEL I	ln A _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	ln A _r	11,531	7,589	18,331	
	E _a , J/mol	38039	26940	56878	
	n	0,483	0,002	1,149	
	ΔH _r , J/mol	60060			
OD	1,342*10 ⁻²	2,033*10 ⁻²	1,902*10 ⁻²		
MODEL II	lnA _r	10	15	5	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	ln A _r	36,402	36,385	36,360	
	E _a , J/mol	106619	106578	106514	
	OD	1,423*10 ⁻²	1,427*10 ⁻²	1,427*10 ⁻²	

Analizirajući dobivene rezultate testiranjem matematičkih modela, odnosno izračunatih reakcijskih entalpija (jednadžba 35) vidi se raspon reakcijskih entalpija (43,0 do 60,0 kJ/mol) koji slijedi adijabatske značajke pojedinih eksperimenata odnosno maksimalan porast temperatura tijekom egzotermne reakcije hidrolize anhidrida octene kiseline.

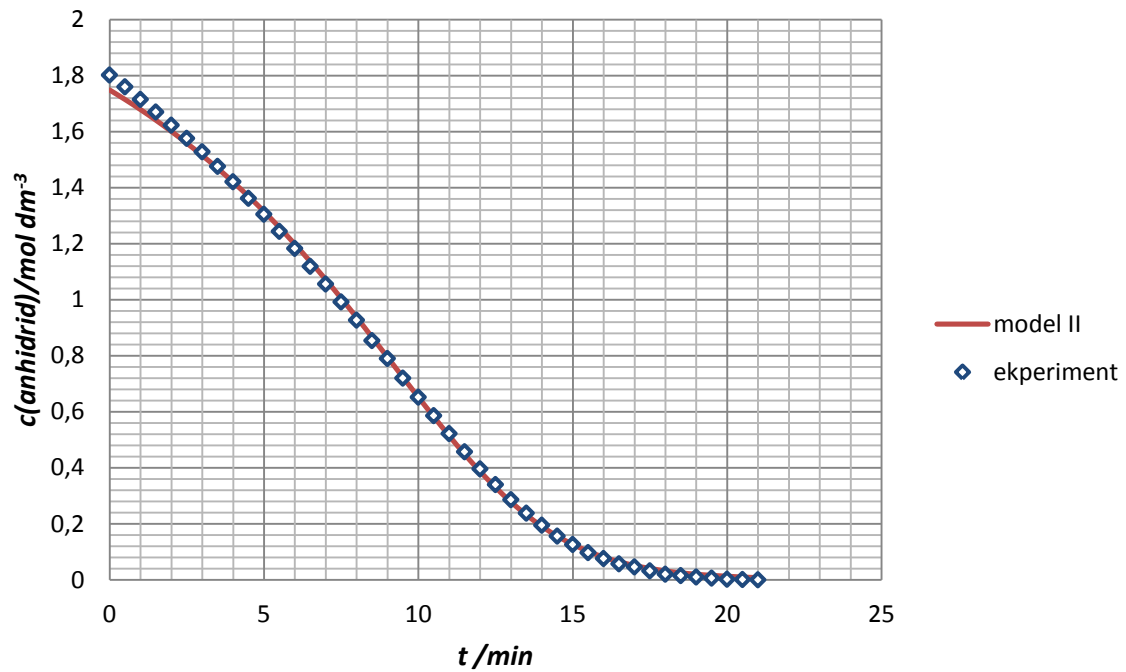
Dobivene vrijednosti reakcijskih entalpija proporcionalne su izmjerenim promjenama temperatura. Za pokus 10 je ta promjena najveća ($T_{max} = 70$ °C) i najveća je $\Delta H_r = 60,06$ kJ/mol. Kao mjeru za brzinu kemijske reakcije možemo primijetiti da je kod eksperimenta 10 značajno veća vrijednost Arrheniusove značajke na sve druge eksperimente u modelu II koji nam je mjerodavan. S druge strane takvu logiku nismo uspjeli pokazati s energijom aktivacije koja bi normalno morala biti manja kada je reakcija brža. Kod svih pokusa su te vrijednosti oko 80000 J/mol (model II) osim kod eksperimenta 10 gdje je ona nešto veća.

Za svaki provedeni pokus osim procijenjenih parametara može se prikazati i slaganje eksperimentalnih podataka s modelom. Treba naglasiti da su eksperimentalni podaci prikazani kao padajuća koncentracija anhidrida (jednadžba 45) te da se općenito može reći da oba predložena modela dobro opisuju reakciju hidrolize anhidrida octene kiseline. Za prikaz

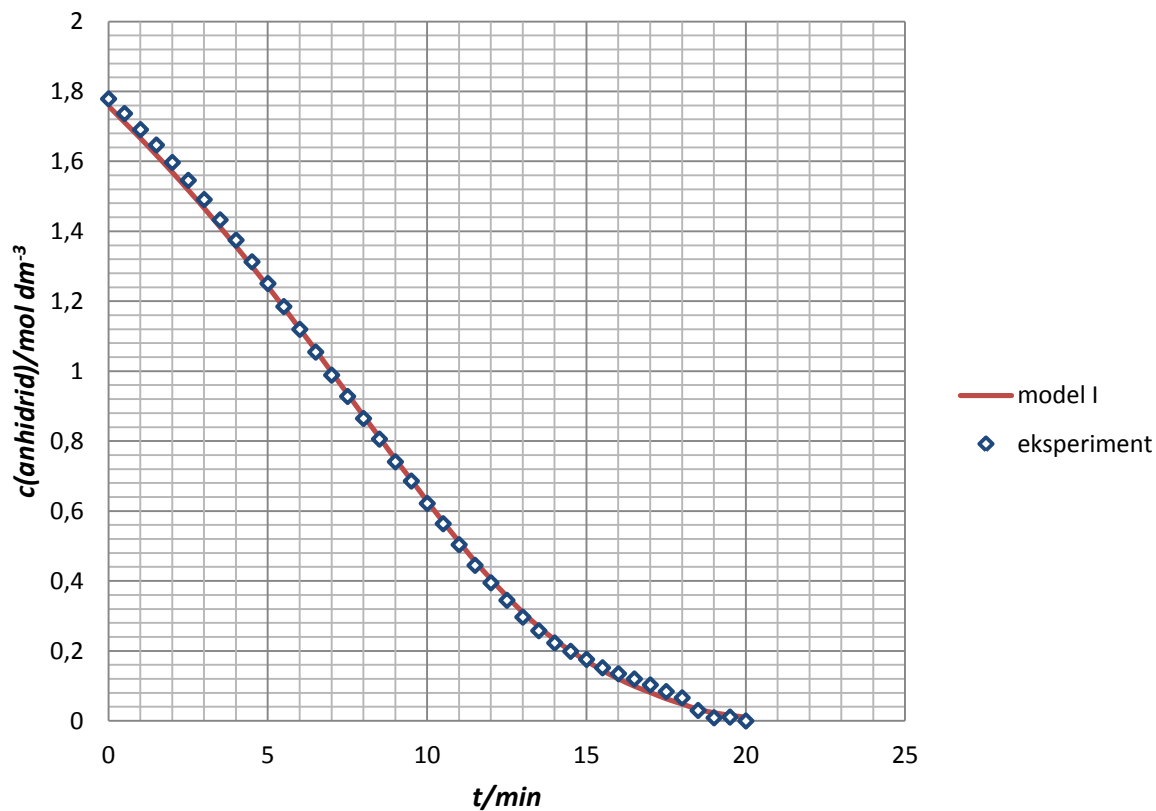
slaganja odabran je po jedan eksperiment iz svake prethodno prikazane grupe (tablica 1). Općenito se može vidjeti da je slaganje modela i eksperimenta dobra u svim slučajevima.



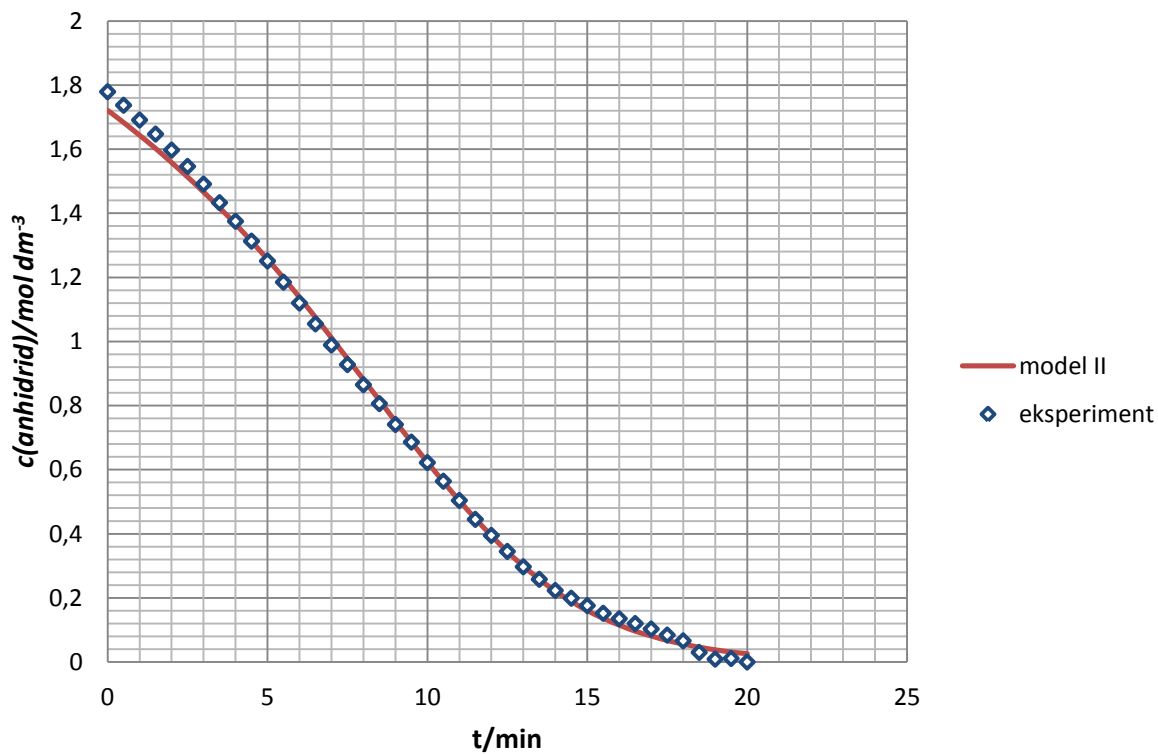
Slika 14: Usporedba eksperimentalnih podataka i modela I za pokus 1



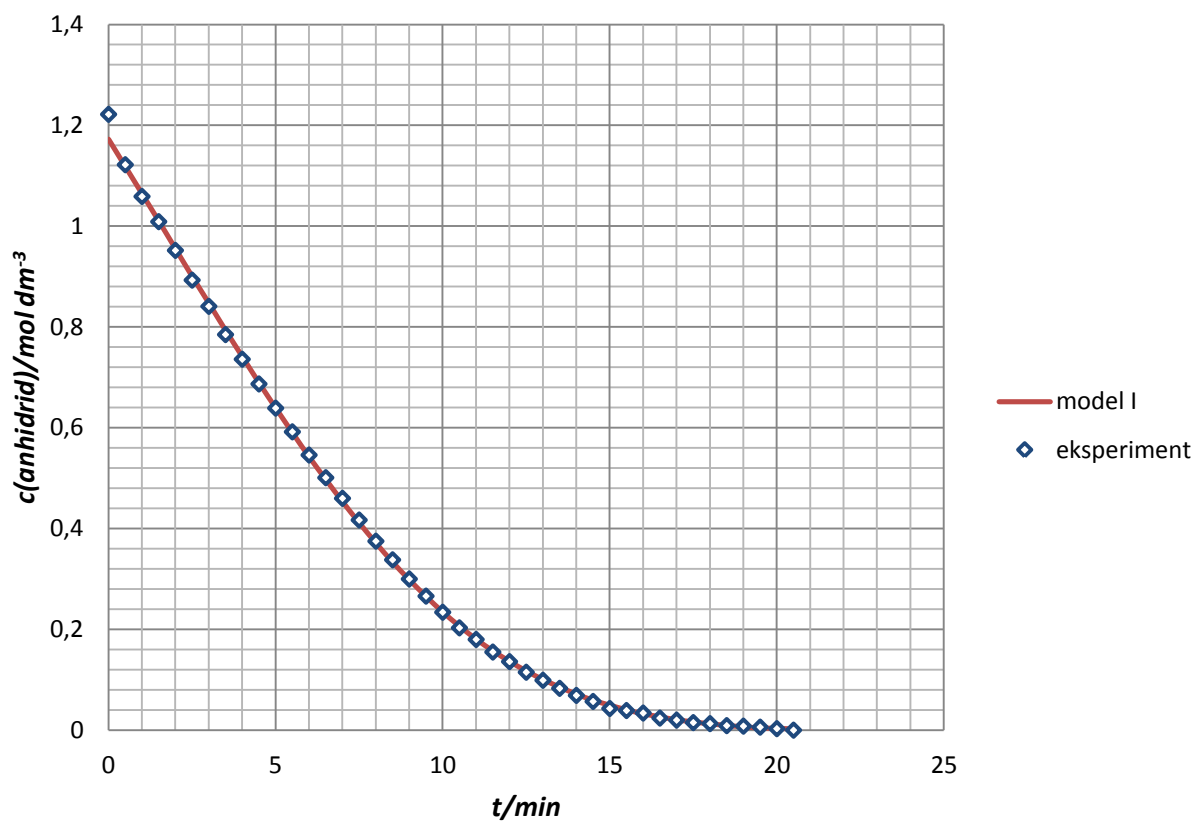
Slika 15: Usporedba eksperimentalnih podataka i modela II za pokus 1



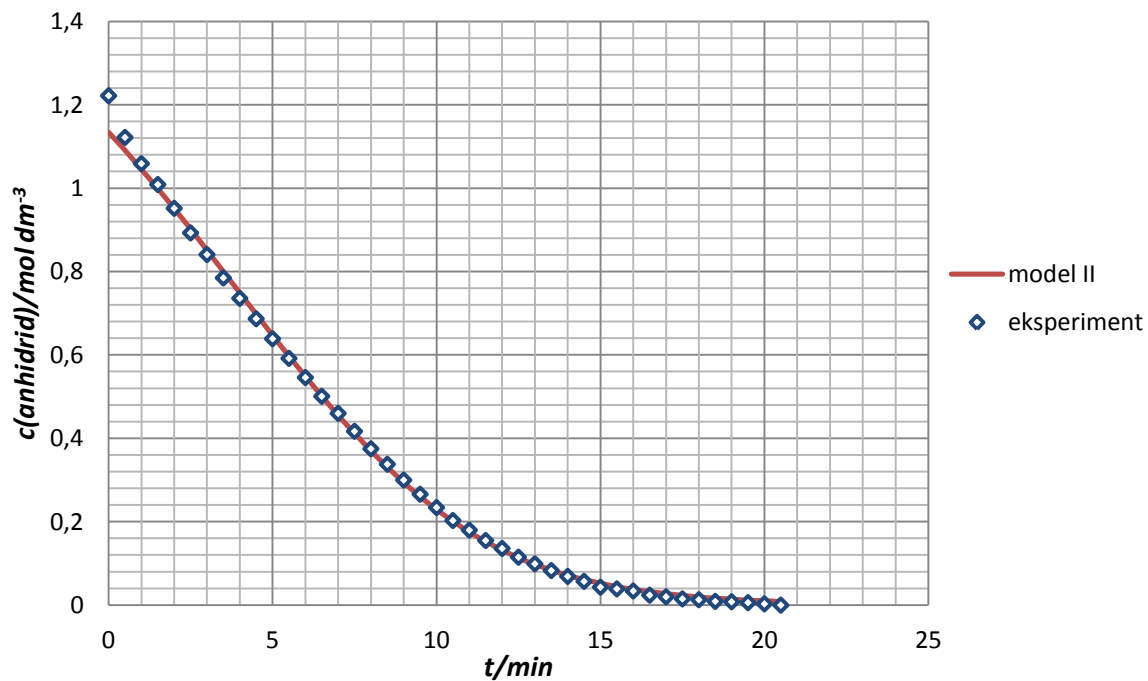
Slika 16: Usporedba eksperimentalnih podataka i modela I za pokus 5



Slika 17: Usporedba eksperimentalnih podataka i modela II za pokus 5



Slika 18: Usporedba eksperimentalnih podataka i modela I za pokus 9



Slika 19: Usporedba eksperimentalnih podataka i modela II za pokus 9

5. ZAKLJUČAK

Provedbom ovog eksperimenta promatraju se značajke eksperimentalnog adijabatskog kotlastog reaktora te se na temelju mjerenja temperature tijekom reakcije i izvedenog reaktorskog modela računa reakcijska entalpija. Iz istih eksperimentalnih podataka se provodi kinetička analiza pri čemu je korištena neposredna obrada podataka povezivanjem računala i kemijskog reaktora. Ispitivajući utjecaj koncentracije pojedinih reaktanata i katalizatora uočeno je da se najveće adijabatske značajke (najveća brzina reakcije, najveća reakcijska entalpija) postižu u slučaju kada smo imali najviše katalizatora i najviše anhidrida.

Na osnovi prikazanih rezultata može se zaključiti da je izračunata reakcijska entalpija nezavisna od kinetičkog modela, odnosno ona se neposredno računa iz jednadžbe (35).

Usporedbom dva predložena modela možemo zaključiti da u slučaju modela s tri parametra (reakcija n-tog reda) dolazi do značajne razlike u ponovljivosti testiranja eksperimentalnih podataka. Razlog tome je više stupnjeva slobode (više kombinacija) po kojima se parametri mogu procijeniti da se zadovolji kriterij točnosti. Upravo je ovo pokazatelj da jedan od osnovnih kriterija za odabir kinetičkog modela da on bude što jednostavniji, odnosno da je uvijek u prednosti model sa što manje parametara što je u našem slučaju model reakcije 2 reda (model II).

6. POPIS OZNAKA

A_f – adijabatska značajka, °C

A_r – Arrheniusova značajka, s^{-1}

A_s – površina prijenosa unutar reaktora, m^2

c_{ps} – molni toplinski kapacitet, $J mol^{-1} K^{-1}$

C_{AN} – koncentracija anhidrida, $mol dm^{-3}$

C_V – koncentracija vode, $mol dm^{-3}$

E_a – energija aktivacije, $J mol^{-1}$

G_s – ukupna masa, kg

ΔH_r – reakcijska entalpija, $J mol^{-1}$

k – konstanta brzine reakcije

n – red reakcije, -

n_A – broj molova tvari A

O_f – temperaturna osjetljivost, -

P_t – toplinski potencijal, -

Q_r – toplina koja se izmjenjuje s okolinom, $J s^{-1}$

R – opća plinska konstanta, $J K^{-1} mol^{-1}$

r_A – brzina reakcije obzirom na tvar A, $mol dm^{-3} s^{-1}$

T – temperatura, K

T_r – temperatura u reaktoru, K

U – ukupni koeficijent prijenosa topline, $J s^{-1} m^{-2} K^{-1}$

V – volumen ulazne smjese, m^3

X_A – konverzija reaktanta A

ρ_s – srednja gustoća reakcijske smjese, $kg m^{-3}$

τ – prostorno vrijeme, s

7. LITERATURA

- (1) Gomzi, Z. *Kemijski reaktori*; Hinus: Zagreb, **2009**.
- (2) Haynes, A. *Catalytic Carbonylation Reactions* Springer, **2006**, 18, 179 - 205
- (3) Roth, J. F.; *Platinum Metals Rev.*, **1975**, 19, 12 - 14
- (4) Hirota, W. H.; Rodrigues, R. B.; Sayer, C.; Giudici, R. *Chemical Engineering Science* **2010**, 65, 3849 - 3858
- (5) S.P.Asprey; Wojciechowski, B. W.; Rice, N. M.; Dorcas, A. *Chemical Engineering Science* **1996**, 51, 4681 - 4692
- (6) Glasser, D.; Williams, D. F. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1971**, 10, 516 - 519
- (7) Shatynski, J. J.; Hanesian, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 594 - 599
- (8) Riego, J.M.; Sedin, Z.; Zaldivar, J.M.; Marziano, N.C.; Tortato, C. *Sulfuric acid on silica-gel: An inexpensive catalyst for aromatic nitration*. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 513 - 516
- (9) Himmelblau, D.M., *Process Analysis by Statistical Methods*. **1970**, New York: John Wiley & Sons.
- (10) Goražda, A.; *Kinetička analiza u adijabatskom kotlastom reaktoru*, **2014.**, diplomski rad