

Adijabatski kotlasti reaktor

Čavar, Amanda

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:652991>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Amanda Čavar

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI RAD

Amanda Čavar

ADIJABATSKI KOTLASTI REAKTOR
ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, srpanj 2017.

Iskreno se zahvaljujem svom mentoru, profesoru Vanji Kosaru, na predloženoj temi, strpljenju i pomoći koju mi je ukazao prilikom izrade ovog rada. Zahvale upućujem i asistentici Kristini Babić te svojim prijateljima i obitelji, najviše Davidu, koji su mi bili potpora tijekom cijelog studija.

SAŽETAK

U adijabatskom kotlastom reaktoru se provodi reakcije sinteze octene kiseline hidrolizom anhidrida octene kiseline. S obzirom da je reakcija hidrolize egzotermna, temperaturnim osjetilom je praćena promjena temperature tijekom reakcije, koja se zapisivala u vremenskim razmacima od 10 s u memoriji računala. Dobiveni rezultati koristili su se za kinetičku analizu koja podrazumijeva izračunavanje reakcijske entalpije, izbor kinetičkog modela reakcije i procjenu parametara modela.

Ključne riječi: adijabatski kotlasti reaktor, sinteza octene kiseline, kinetička analiza

ABSTRACT

In the adiabatic batch reactor synthesis of acetic acid by hydrolysis of acetic acid anhydride is carried out. Since the reaction of hydrolysis is exothermic, changes of temperature are observed during the reaction by the temperature sensor, and the data are written in the computer memory in time intervals of 10 seconds. Obtained results were used for kinetic analysis, which includes calculating the reaction enthalpy, kinetic model prediction and evaluation of model parameters.

Key words: adiabatic batch reactor, synthesis of acetic acid, kinetic analysis

SADRŽAJ

1. UVOD	7
2. TEORIJSKI DIO	8
2.1. ADIJABATSKI KOTLASTI REAKTOR	8
2.2. TOPLINSKI UČINCI KEMIJSKIH REAKCIJA	9
2.3. DOBIVANJE OCTENE KISELINE	11
2.3.1. Anhidrid octene kiseline	13
2.4. METODE KINETIČKE ANALIZE	14
2.4.1. Integralna metoda	14
2.4.2. Diferencijalna metoda	16
2.4.3. Izmijenjena diferencijalna metoda (ID algoritam)	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO	21
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. PROCJENA PARAMETARA	29
4.2. USPOREDBA PROCIJENJENIH PARAMETARA	30
5. ZAKLJUČAK	38
6. POPIS OZNAKA	39
7. LITERATURA	41
8. ŽIVOTOPIS	42

1. UVOD

Velik broj kemijskih reakcija u industriji odvija se pri visokim temperaturama zbog veće brzine reakcije pa izbor odgovarajućeg reaktora ovisi, između ostalog, o toplinskim učincima reakcije. Vrlo brze reakcije su često egzotermne pa zahtijevaju adijabatski način rada, koji je optimalno rješenje zbog svoje jednostavnosti i ekonomičnosti. Jedna takva reakcija je i hidroliza anhidrida octene kiseline. Acetanhidrid kao najjednostavniji anhidrid karboksilne kiseline ima široku primjenu kao reagens u organskim sintezama i jedna je od najvažnijih industrijskih kemikalija. Reakcija dobivanja octene kiseline hidrolizom acetanhidrida poslužila je za kinetičku analizu.

Octena kiselina (etanska kiselina) je organska, bezbojna tekućina oštrog mirisa s kemijskom formulom CH_3COOH . Octena kiselina nazvana je tako jer daje kiseli okus octu čiji je glavni konstituent. Ocat (lat. *acetum*) je zapravo razrijeđena octena kiselina (10 – 12%) i kao takav koristi se za pripravu bojila, premaza, lijekova i parfema. Octena kiselina koristi se kao otapalo za velik broj organskih tvari.

Kemijski reaktor je procesni uređaj u kojem se kontrolirano provodi kemijska reakcija u cilju dobivanja kemijskog produkta. Izboru reaktora treba pristupiti upoznavanjem sa značajkama kemijskih reakcija koje će se provoditi u reaktoru. Najvažnije značajke su kemizam reakcije, termodinamika reakcije, podaci o kinetici reakcije, podaci o fizikalnim svojstvima sudionika te podaci o katalizatorima.

2. TEORIJSKI DIO

U teorijskom dijelu ovog rada opisan je način rada adijabatskog kotlastog reaktora i njegove glavne značajke, postupci dobivanja octene kiseline te metode kinetičke analize.

2.1. ADIJABATSKI KOTLASTI REAKTOR

Kotlastim reaktorom možemo nazvati sustav u kojem ne dolazi do izmjene reakcijske smjese između samog sustava i okoline tijekom kemijske reakcije. Reaktanti se unose na početku i reakcija traje dok se ne postigne željena konverzija. U kotlastom reaktoru sve veličine stanja, tj. sastav reakcijske smjese, brzina kemijske reakcije i količina oslobođene (utrošene) topline, ovise o vremenu. Napravljen je u obliku zatvorenog kotla s miješalicom i otvorima kroz koje se reakcijska smjesa unosi ili iznosi te plaštem za grijanje ili hlađenje. Koristi se za velik broj reakcija, pretežito u kapljevitaj fazi, za proizvodnju manjih količina produkata na umjerenim tlakovima i temperaturama.

Kod adijabatskog rada kotlastog reaktora, nema prijenosa topline između reakcijskog sustava i okoline. Obzirom da je hidroliza anhidrida octene kiseline egzotermna reakcija, doći će do porasta temperature kako reakcija napreduje. Sastav reakcijske smjese unutar reaktora je u svakoj točki isti zbog miješanja, a volumen je konstantan i nema značajne promjene u gustoći reakcijske smjese pa se bilance postavljaju za reaktor u cjelini. Ove značajke su korištene za proučavanje katalitičke homogene reakcije pod adijabatskim uvjetima.

Matematički model reaktora u kojem se odvija samo jedna kemijska reakcija sastoji se od jedne bilance množine tvari i jedne bilance topline. Bilanca množine tvari sastojat će se samo od članova koji opisuju nastanak (nestanak) komponente A kemijskom reakcijom te člana za akumulaciju te iste komponente.

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

Osnovnu jednadžbu moguće je transformirati u druge oblike, koristeći druge jedinice. Ako se uzme u obzir da je volumen stalan, može se pisati:

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

Nakon integracije jednadžbe (1) dobijemo :

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

ili

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

Uvođenjem konverzije, koja se definira kao:

$$X_A = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} = \frac{c_{A_0} - c_A}{c_{A_0}} \quad (5)$$

umjesto koncentracije ili broja molova, jednadžba (4) se piše u obliku :

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

2.2. TOPLINSKI UČINCI KEMIJSKIH REAKCIJA

Reakcije pri povišenim temperaturama se provode u adijabatskim uvjetima radi uklanjanja problema vezanih uz neposredni prijenos topline što rezultira manjim investicijskim i proizvodnim troškovima

Reaktorski sustavi se mogu svrstati u tri grupe s obzirom na iznose reakcijske entalpije i energije aktivacije:

- Reakcije koje nisu osjetljive na promjenu temperature i imaju manje iznose reakcijske entalpije i male energije aktivacije. Za istu promjenu temperature, reakcije s malom energijom aktivacije manje će se ubrzati nego reakcije s velikom energijom. Najbolje rješenje za ovakve reakcije je upravo adijabatski rad.

- Reakcije koje su umjereno osjetljive na promjenu temperature i imaju prosječne vrijednosti reakcijskih entalpija i energija aktivacije.
- Reakcije koje su vrlo osjetljive na promjenu temperature i imaju velike iznose reakcijskih entalpija i energija aktivacije pa je potrebno kontinuirano odvođenje ili dovođenje topline tijekom reakcije. Dovoljna je mala promjena temperature koja će uzrokovati veliku promjenu brzine reakcije.

Temperaturna osjetljivost kemijske reakcije može se kvantitativno iskazati s adijabatskom značajkom, temperaturnom osjetljivošću i toplinskim potencijalom.

Adijabatska značajka predstavlja maksimalnu promjenu temperature uz zadane radne uvjete i sastav reakcijske smjese pri potpunoj konverziji ključnog reaktanta ne uzimajući u obzir reverzibilnost reakcije. Adijabatska značajka se izračunava na početku dimenzioniranja reaktora jer ukazuje na maksimalnu moguću temperaturu koju može postići reakcijska smjesa.

$$A_f = \frac{(-\Delta H_r)c_{A_0}v_s}{c_{p_s}} = \frac{(-\Delta H_r)Y_{A_0}}{c_{p_s}} \quad (7)$$

Za egzotermne reakcije, kakva je hidroliza anhidrida octene kiseline, adijabatska značajka poprima pozitivnu vrijednost budući da temperatura raste.

Značajka temperaturne osjetljivosti ukazuje na promjenu brzine reakcije s promjenom temperature. Daje nam informacije o brzini kojom se toplina oslobađa ili gubi kemijskom reakcijom.

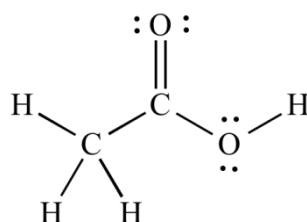
$$O_f = \frac{dr_A}{r_A dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (8)$$

Toplinski potencijal je bezdimenzijska značajka jednaka umnošku adijabatske značajke i temperaturne osjetljivosti.

$$P_t = \frac{(-\Delta H_r)Y_{A_0}E_a}{c_{p_s}T_0^2} \quad (9)$$

2.3. DOBIVANJE OCTENE KISELINE

Octena kiselina je slaba monoprotionska kiselina, čija vrijednost pK_a u vodenoj otopini iznosi 4,76. Na temperaturi od oko 16,6 °C očvršne u kristalnu masu sličnu ledu. U vodi nije topljiva. Fizikalna svojstva karboksilnih kiselina ovise o njihovoj sposobnosti stvaranja vodikovih veza. Vrelište octene kiseline je pri 140 °C i posljedica je velike polarosti molekule u kojoj su prisutne i van der Waalsove disperzijske sile i dipol – dipol interakcije. Ne stvara vodikove veze pa vrelište nije tako visoko kao kod drugih karboksilnih kiselina usporedive veličine.⁶

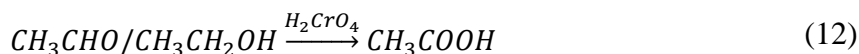
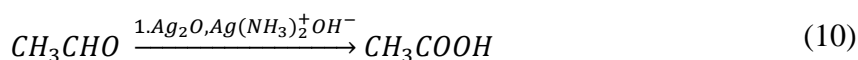


Slika 2.1. Strukturna formula octene kiseline

Laboratorijsko dobivanje octene kiseline

Obzirom da ugljik u octenoj kiselini ima visoko oksidacijsko stanje, kemijske reakcije koje se koriste za pripremu octene kiseline su uglavnom reakcije oksidacije. To su:

- 1) Oksidacija acetaldehida ili etanola:

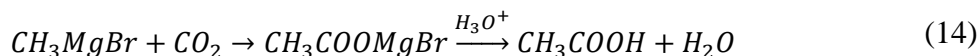


Ovaj proces ne koristi se za industrijsku proizvodnju octene kiseline zbog visokih temperatura i tlakova koji su potrebni da bi se reakcija odvijala, ali i značajnih gubitaka.

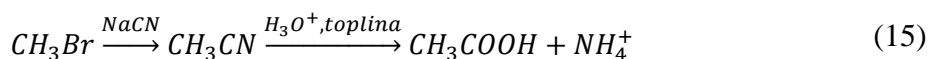
- 2) Cijepanje dvostrukih ili trostrukih veza u nezasićenim ugljikovodicima oksidirajućim sredstvima (H_2SO_4 , O_3 , H_2CrO_4):



3) Reakcija Grignardovog reagensa s ugljikovim dioksidom:

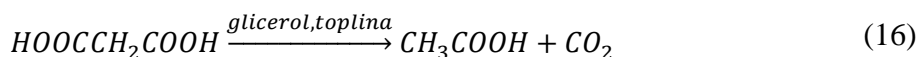


4) Hidroliza nitrila:



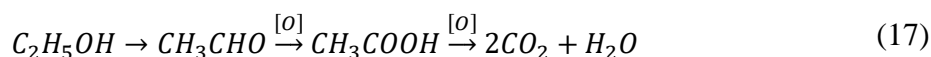
Hidroliza se može odvijati u kiselom ili lužnatom mediju, pri čemu se u lužnatom dobije sol karboksilne kiseline.

5) Zagrijavanje malonske kiseline (dikarboksilna kiselina):

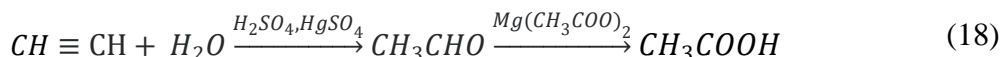


Industrijsko dobivanje octene kiseline

U industriji octena kiselina može se pripremiti procesom u kojem se oksidacija fermentiranih tekućina (10 – 15 % alkohola) odvija na zraku u prisutnosti mikroorganizma *mycoderma aceti*. Dovod zraka u ovom procesu treba biti kontroliran jer u uvjetima s premalo zraka produkt će biti aldehid, a u uvjetima s previše zraka produkt će biti ugljikov dioksid.



Prva komercijalna proizvodnja octene kiseline započela je u Njemačkoj 1911. godine. Taj proces podrazumijevao je propuštanje acetilena (etina) kroz 42% - tnu otopinu sumporne kiseline, koja sadrži 1% živinog sulfata. Pri temperaturi od 333 K dobije se acetaldehid, a daljnjim propuštanjem para acetaldehida i zraka preko katalizatora (magnezijev acetat) dobije se octena kiselina. Sirova octena kiselina (95%) dalje se pročišćuje destilacijom kako bi se dobila 99 % - tna kiselina. ⁶



Upotreba metalnih soli kao katalizatora omogućuje oksidaciju acetaldehida do octene kiseline, pri čemu je konverzija acetaldehida veća od 90 %. Upotreba bakrovog ili kobaltovog acetata unaprijedila bi reakciju stvaranja acetanhidrida.

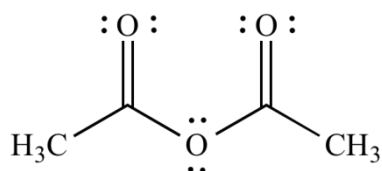
Najveća količina octene kiseline proizvodi se karboniliranjem metanola. Prvo komercijalno uspješno karboniliranje izvedeno je sredinom 1960. – tih godina s kobaltovim jodidom kao katalizatorom. Iako je tehnologija bila potpuno nova i neistražena, uvidjelo se da je to izvediva metoda za primjenu u industriji. Istražitelji iz Monsanto su 1968. godine otkrili da se proces temeljen na rodijevom jodidu kao katalizatoru može odvijati pri blažim uvjetima te s većom selektivnošću. Takav proces dobivanja octene kiseline nazvao se Monsanto proces.⁶ Metanol i ugljikov monoksid reagiraju stvarajući octenu kiselinu prema jednadžbi:



Reakcija se provodi dodavanjem praktički bilo kojeg izvora rodija u alkoholnu otopinu metilnog jodida i vode. Ugljikov monoksid se uvodi kad temperatura dosegne vrijednost od 175°C pri tlaku od 10 do 25 bara.⁶

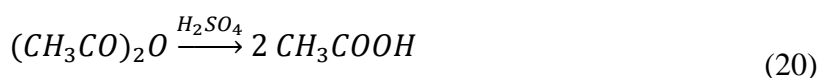
Drugi povezani proces za dobivanje octene kiseline jest Cativa proces ⁶ u kojem je karboniliranje katalizirano iridijem. Jedina vidljiva razlika između ova dva procesa jest puno veći trošak kod iridijem kataliziranog procesa.

2.3.1. Anhidrid octene kiseline



Slika 2.2. Strukturna formula acetanhidrida

Acetanhidrid je organska, bezbojna tekućina jakog mirisa, koji je posljedica reakcije acetanhidrida s vodenom parom iz zraka pri čemu nastaje octena kiselina specifično oštrog mirisa. Vrlo je reaktivan zbog sposobnosti karboksilnog iona da napusti molekulu te vodene otopine imaju ograničenu stabilnost. Nastaje kondenzacijom dvije molekule octene kiseline.



Ako pare octene kiseline prevedemo preko zagrijanog katalizatora pri temperaturama od oko 900 K, gubitkom vode nastat će acetanhidrid.⁷

2.4. METODE KINETIČKE ANALIZE

Kinetički eksperimenti provode se u svrhu određivanja kinetičkog modela i numeričkog određivanja pojedinih parametara. Pod pojmom kinetičkog modela podrazumijevamo matematičku jednadžbu koja opisuje ovisnost brzine kemijske reakcije o reakcijskim veličinama i parametrima (temperaturi i koncentraciji sudionika reakcije). Kinetički model može se pretpostaviti na osnovi poznavanja mehanizma reakcije pri čemu se takav model mora eksperimentalno potvrditi ili odbaciti. Takvi modeli se nazivaju *mehanističkim* kinetičkim modelima. Ukoliko se povezanost brzine reakcije s reakcijskim veličinama pronađe bez pretpostavki o mehanizmu reakcije, govorimo o *empirijskom* kinetičkom modelu. Do takvog modela se dolazi usklađivanjem eksperimentalnih podataka s pretpostavljenim matematičkim izrazima različitim numeričkim metodama linearne i nelinearne regresije i optimiranja. Odnosno, matematički model provjerava se s eksperimentalnim podacima i odabire onaj koji zadovoljava određene kriterije točnosti.

Prilikom provedbe kinetičkog eksperimenta potrebno je odabrati odgovarajući kemijski reaktor i najbolje prilagođeni model te procijeniti točnost izračunatih parametara u modelu. Pri procjeni parametara moguće je koristiti neku od ove tri metode: integralnu metodu, diferencijalnu metodu ili izmijenjenu diferencijalnu metodu (ID algoritam).

2.4.1. Integralna metoda

Integralna metoda procjene parametara sastoji se u analitičkom rješavanju diferencijalnih ili algebarskih jednadžbi koje se dobiju uvrštavanjem kinetičkog modela u reaktorski. To analitičko rješenje uz početne i/ili konačne uvjete je zapravo model kojim se testiraju eksperimentalni podaci nekom od metoda linearne ili nelinearne regresije uz srednje kvadratno odstupanje kao kriterij točnosti.

Postupak metode prikazat će se na najjednostavnijem primjeru reakcije 1. reda u kotlastom reaktoru.

Za početak se pretpostavi mehanistički ili empirijski model za reakciju 1. reda:

$$r_A = kf(c_i) = kc_A \quad (21)$$

Zatim se kinetički model uvrštava u reaktorski model eksperimentalnog reaktora (2):

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad (22)$$

Jednadžba (22) može se riješiti neposredno ili linearizacijom (integriranjem). Dobivena diferencijalna jednadžba, uz početne uvjete $t=0$; $c_A=c_{A_0}$, ima rješenje:

$$c_A = c_{A_0} \cdot e^{-kt} \quad (23)$$

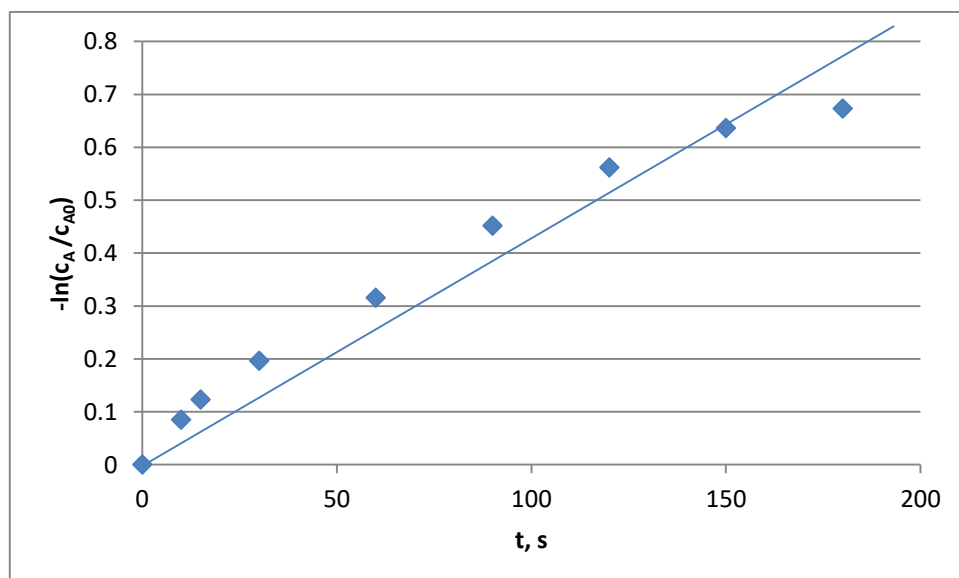
Integriranjem jednadžbe (23) dobijemo:

$$k \cdot dt = -\frac{dc_A}{c_A}$$
$$k \int_0^t dt = -\int_{c_{A_0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} \quad (24)$$

Rješenje jednadžbe glasi:

$$k \cdot t = -\ln \frac{c_A}{c_{A_0}} \quad (25)$$

Jednadžba (25) predstavlja jednadžbu pravca gdje je nagib pravca konstanta brzine reakcije k .



Slika 2.4. Linearizacija jednadžbe (22)

Integralna metoda koristi se kada se dobivene diferencijalne ili algebarske jednačbe mogu riješiti analitički, odnosno kada imamo jednostavne kinetičke modele pojedinačnih reakcija.

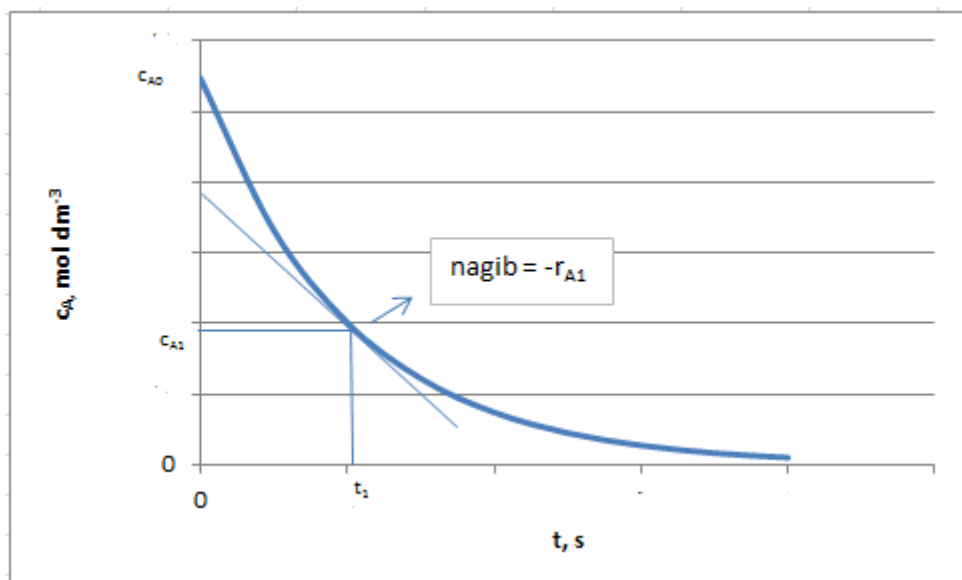
2.4.2. Diferencijalna metoda

Diferencijalna metoda razlikuje se od integralne po tome što se za svaki eksperimentalni mjerni rezultat određuje brojčana vrijednost brzine reakcije na osnovi reaktorskog modela, tj. izračunate brzine reakcije su eksperimentalni podatak s kojim se ulazi u testiranje kinetičkog modela.

Iz parova podataka $r_A - f(c_i)$ procjenjuje se brzina reakcije. Za kotlasti reaktor iz reaktorskog modela:

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} \quad (26)$$

vidljivo je da je brzina reakcije derivacija koncentracije po vremenu, tj. nagib tangente povučene na krivulju u točki dobivenoj iz odnosa $c_A - t$.



Slika 2.5. Određivanje brzine iz eksperimentalnih točaka dobivenih eksperimentom u kotlastom reaktoru, jed. (26)

Postoje tri načina računanja brzine reakcije na osnovi eksperimentalnih podataka:

- Grafičko određivanje derivacija iz tangenti povučenih na krivulju koja se dobije provlačenjem kroz eksperimentalne točke; subjektivna procjena određivanja nagiba tangente grafičkim putem izvor je nepreciznosti ovog postupka. (Slika 2.5)
- Numeričko deriviranje u eksperimentalnim točkama; ako postoji rasipanje podataka točnost se smanjuje pa se dobivene vrijednosti brzina reakcija ne mogu koristiti za testiranje modela.
- Analitičko deriviranje funkcije: ovisnost koncentracije o vremenu može se aproksimirati nekom monotono padajućom funkcijom.

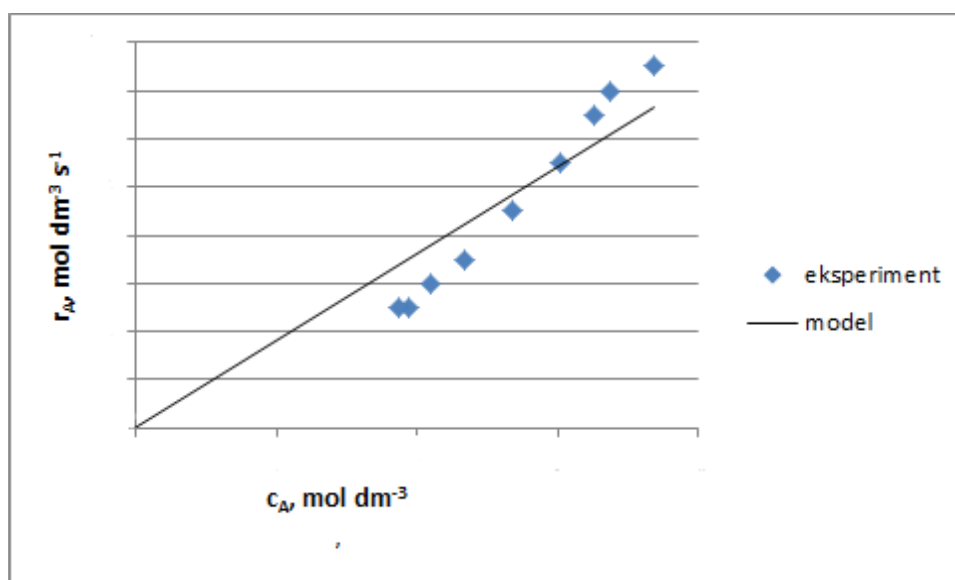
Diferencijalna metoda procjene započinje određivanjem brzine reakcije iz eksperimentalnih točaka $c_A = f(t)$ i izraza za brzinu reakcije iz reaktorskog modela za kotlasti reaktor. Aproksimacija eksperimentalnih podataka zamijeni se polinomnom funkcijom drugog reda.

$$c_A = at^2 + bt + c \quad (27)$$

Ako deriviramo funkciju (27) po vremenu $\frac{d}{dt}$ dobijemo:

$$\frac{dc_A}{dt} = 2at + b \quad (28)$$

i uvrštavanjem dobijemo brojčane vrijednosti za brzinu reakcije.



Slika 2.6. Određivanje konstante brzine reakcije iz nagiba pravca

Uvrštavanjem izračunate brzine reakcije u kinetički model reakcije prvog reda testiranjem na pravac $r_A = kc_A$ možemo iz koeficijenta smjera odrediti konstantu k .

Diferencijalna metoda može se koristiti kada su reaktorski modeli vrlo jednostavni, ali nije preporučljiva jer se već na početku unosi značajna pogreška obzirom da je računanje brzine kemijske reakcije izrazito povezano s „kvalitetom“ eksperimentalnih podataka.

2.4.3. Izmijenjena diferencijalna metoda (ID algoritam)

Izmijenjena diferencijalna metoda ujedinjuje integralnu i diferencijalnu metodu. Istovremeno se pretpostavljaju funkcijski oblik kinetičkog modela i parametri koji su sadržani u njemu. U postupku procjene parametara jednadžbe se rješavaju numerički. Za početak se reaktorski model kotlastog reaktora (26) uvrsti u kinetički za reakciju prvog reda (21) i izjednačavanjem se dobije:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad (29)$$

Zatim se definira početna vrijednost parametra k , k_0 :

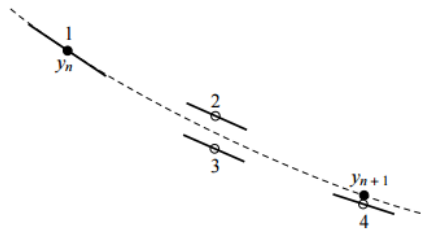
$$-\frac{dc_A}{dt} = k_0 \cdot c_A \quad (30)$$

Diferencijalna jednadžba (30) rješava se numeričkom metodom Runge – Kutta IV, nakon čega se iterativno mijenja vrijednost parametra k sve dok se ne dobiju rješenja koja će se dobro slagati s eksperimentalnim vrijednostima $c_A = f(t)$. Za procjenu se koristi Nelder – Mead metoda optimiranja.

Ovaj model je primjenjiv za jednostavne, ali i složene kinetičke i reaktorske modele. Jednom napisani program na elektroničkom računalu koji sadrži i metodu procjene parametara može se primijeniti u velikom broju konkretnih problema.

Runge – Kutta IV

Runge – Kutta predstavlja skupinu implicitnih i eksplicitnih iterativnih metoda koje koriste Eulerovu metodu¹⁰ za aproksimaciju rješenja običnih diferencijalnih jednačbi. Najraširenija od tih metoda je Runge – Kutta IV.



Slika 2.7. Princip Runge – Kutta IV metode

U svakom koraku iteracije, h , derivacija se provodi četiri puta: jednom na početnoj točki, dvaput na probnim „polutočkama“ i jednom na završnoj točki. Iz tih derivacija računa se konačna vrijednost funkcije (prikazana kao puna točka).

Rješavamo običnu diferencijalnu jednačbu:

$$y' = f(x, y) \quad (31)$$

Uz početni uvjet $y(x_0) = y_0$, pretpostavimo da rješenje $y = y(x)$ možemo napisati u obliku:

$$y_{i+1} = y_i + a_1 k_1 + a_2 k_2 + a_3 k_3 + a_4 k_4 \quad (32)$$

Postoji više načina za procjenu desne strane jednačbe (32). Ako se izrazi u obliku Taylorovog reda dobije se sustav od 11 jednačbi s 13 nepoznanica koji ima beskonačno mnogo rješenja.

Najčešće upotrebljavana formula je:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (33)$$

gdje su :

$$\begin{aligned}k_1 &= h \cdot f(x_i, y_i) \\k_2 &= h \cdot f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1\right) \\k_3 &= h \cdot f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_2\right) \\k_4 &= h \cdot f(x_i + h, y_i + k_3)\end{aligned}\tag{34}$$

Nelder – Mead metoda optimiranja

Nelder – Mead je numerička metoda koja se koristi za pronalaženje maksimuma ili minimuma funkcije u višedimenzionalnom prostoru. Ubraja se u metode direktnog traženja što znači da polazi od vrijednosti funkcije f u točkama koje su na početku zadane, nakon čega se iz tih podataka određuje sljedeća točka u cilju minimizacije funkcije.

Ovaj algoritam u pojedinom koraku stvara simpleks S , koji kao svoje vrhove sadrži aproksimacije oko optimalne točke. Simpleks je specijalni politop s $n+1$ točaka u n dimenzija. Metoda se temelji na traženju uzorka koji uspoređuje vrijednosti funkcije u svim točkama simpleksa. Najgora točka (točka u kojoj je vrijednost funkcije najveća) se odbacuje i uvodi nova točka koja s ostalima čini simpleks. Pronalazak nove točke u svakoj iteraciji može uzrokovati širenje ili smanjenje raspona simpleksa. Smanjenje simpleksa dovodi do konvergencije prema optimalnoj točki.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

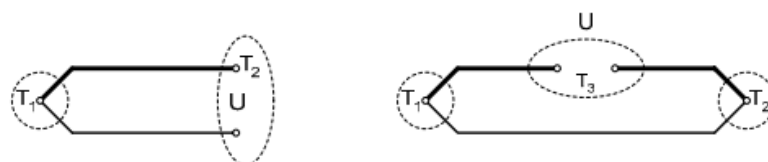
Sinteza octene kiseline hidrolizom anhidrida provedena je u adijabatskom kotlastom reaktoru volumena 200 mL. Kemikalije koje su se koristile tijekom eksperimenta su:

- anhidrid octene kiseline,
- octena kiselina,
- destilirana voda,
- vodena otopina sumporne kiseline ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$).

Potrebna aparatura:

- 2 tikvice s okruglim dnom
- 4 menzure
- adijabatski kotlasti reaktor
- temperaturno osjetilo
- računalo

Kao temperaturno osjetilo koristio se termopar tipa K. Termoparovi su uobičajeno najčešće upotrebljavana temperaturna osjetila koja se sastoje od dvije žice različitih metala, spojenih na jednom kraju. Princip rada temelji se na termoelektričnom efektu. Kada se dvije žice načinjene od dva različita metala spoje na oba kraja, pri čemu se jedan kraj zagrijava, termoelektričnim krugom kontinuirano protječe struja. Ako se takav krug prekine, potencijal otvorenog kruga je funkcija temperature spojišta i sastava metala. Dakle, ako se spoj dva metala na termoparu izloži temperaturnom gradijentu (grijanje ili hlađenje), stvoreni napon se može povezati s temperaturom. Promjena napona linearno je proporcionalna promjeni temperature i te dvije varijable su međusobno povezane koeficijentom koji je određen materijalima koji se koriste u termoparu.



Slika 3.1. Princip rada termopara

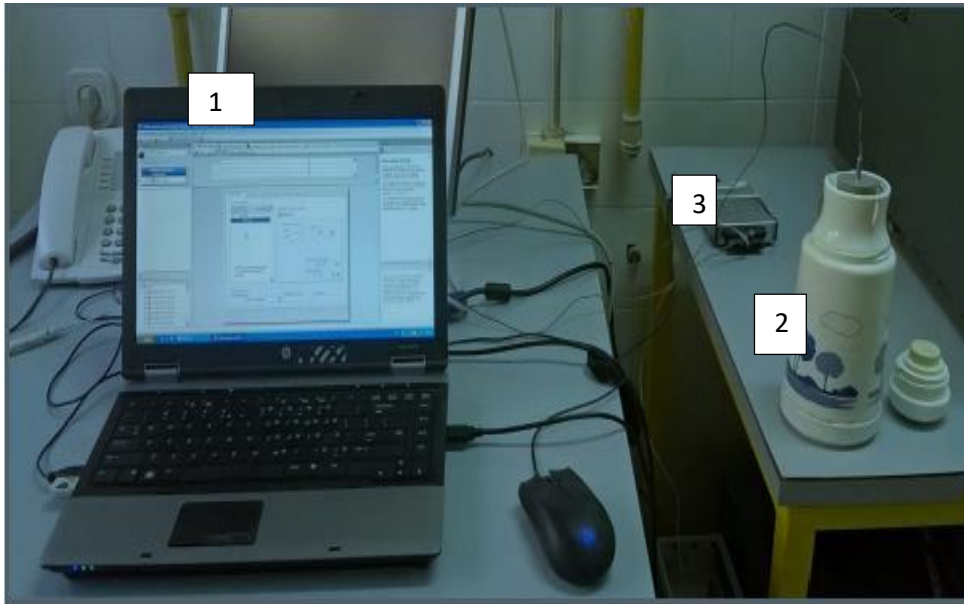
Termopar ima široku primjenu zbog svoje jednostavnosti, niske cijene, ali i širokog temperaturnog raspona u kojem se može koristiti. Za razliku od drugih temperaturnih osjetila, termopar se sam napaja, odnosno nije potreban vanjski izvor struje.

Glavna podjela termoparova se vrši na osnovi legura od kojih su načinjeni. Tako razlikujemo tipove E, J, K, N, R, S i T.

Tip K je najčešći termopar opće namjene s osjetljivošću približno $41 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Jeftin je i primjenjiv je u najširem temperaturnom intervalu od -200°C do 1350°C . Pozitivni kraj čini 90 % nikla s 10 % kroma, dok je negativni sačinjen od 95% nikla, 2% aluminijska, 2 % magnezija i 1% silicija. Termopar ovog tipa bira se za rad pri visokim temperaturama i u oksidirajućim i inertnim atmosferama budući da je nikel element s visokom korozivskom otpornošću. Nije preporučljivo koristiti ga u djelomično oksidirajućim uvjetima u vakuumu ili podvrgavati ga izmjeničnim ciklusima oksidacije i redukcije. ⁸



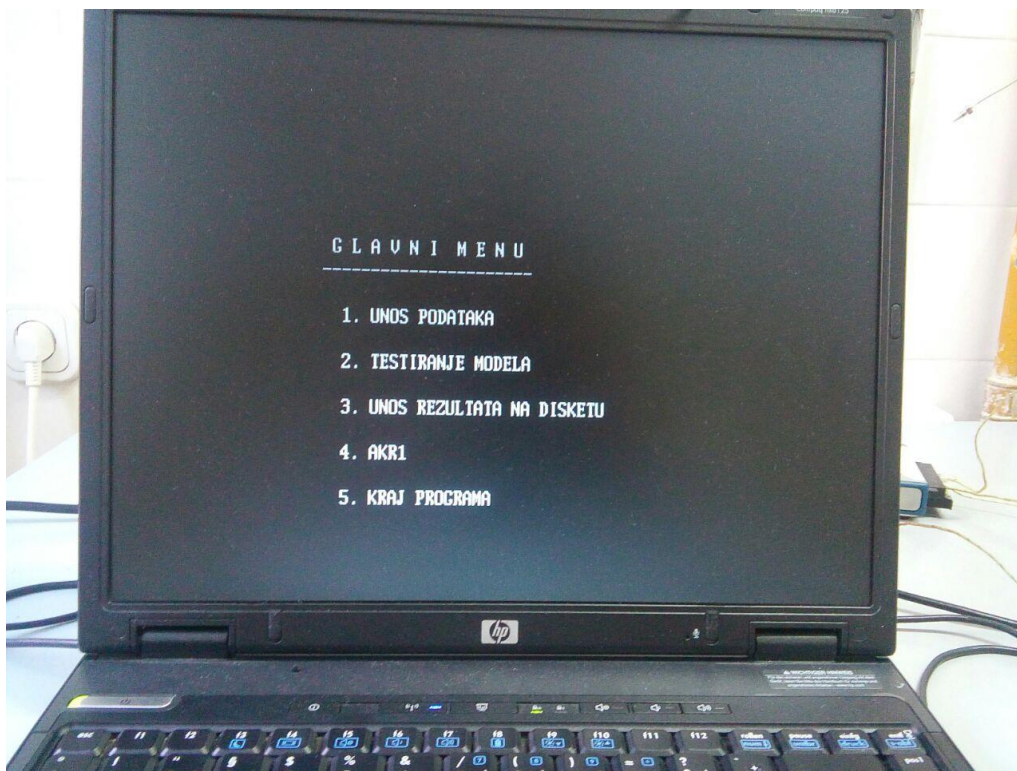
Slika 3.2. Laboratorijsko posuđe i kemikalije



1 – računalo, 2 – adijabatski kotlasti reaktor, 3 – termopar tipa K

Slika 3.3. Sustav za prikupljanje podataka

Prvo se pripravi reakcijska smjesa koja se sastoji od odgovarajućih volumena anhidrida octene kiseline, octene kiseline, otopine sumporne kiseline i destilirane vode. Ukupni volumen za 6 eksperimenata iznosi 150 mL, dok je za zadnji eksperiment ukupni volumen 140 mL. Octena kiselina dodaje se radi poboljšanja mješljivosti anhidrida i vode, a otopina sumporne kiseline je katalizator ove reakcije. Odabrane količine reaktanata unose se u reaktor, promiješaju i započinje se sa zapisivanjem temperature svakih 10 sekundi u programskom paketu LabView Signal Express te njenim prikazom na ekranu računala. Nakon što temperatura prestane rasti eksperiment se zaustavlja i podaci se prenose u Microsoft Excel, a zatim u Notepad kako bi se datoteka spremila s ekstenzijom .dat koju će program, u kojem obrađujemo rezultate, vrlo lako prepoznati. U Microsoft Quickbasicu odabiremo željeni model i dobijemo procijenjene vrijednosti parametara, reakcijsku entalpiju, srednje kvadratno odstupanje te grafički prikaz naših podataka.



Slika 3.4. Grafičko sučelje programa

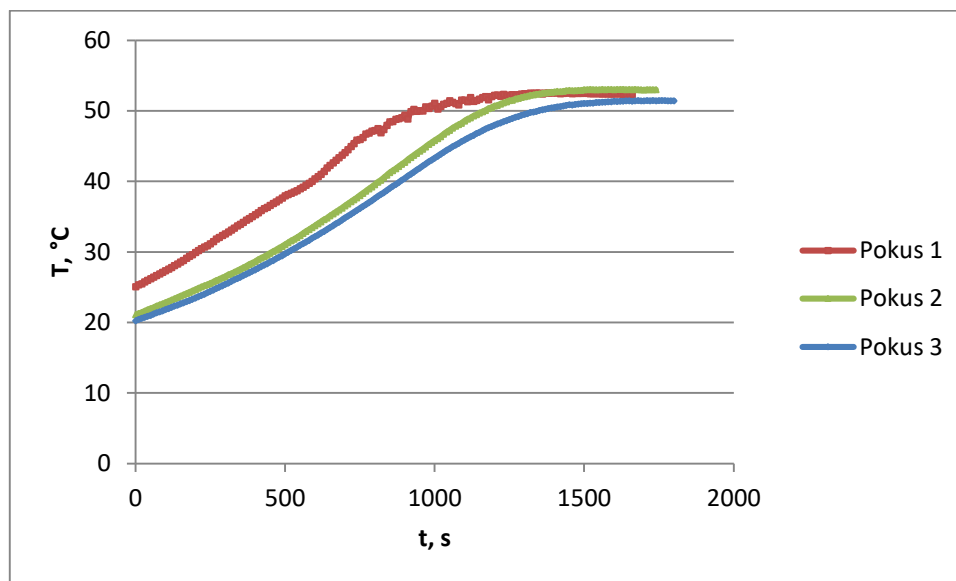
Tablica 1. Plan eksperimenta

Pokus	V((CH ₃ CO) ₂),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	20	80	20
5	30	20	95	5
6	20	40	80	10
7	30	30	80	0

Prilikom odabira radnih volumena za provedene eksperimente uzelo se u obzir postizanje što veće razlike između adijabatskih značajki za pojedini eksperiment. Glavna pretpostavka bila je da je ključna koncentracija katalizatora, odnosno sumporne kiseline. Volumen sumporne kiseline je varirao od 0 mL pa do 20 mL.

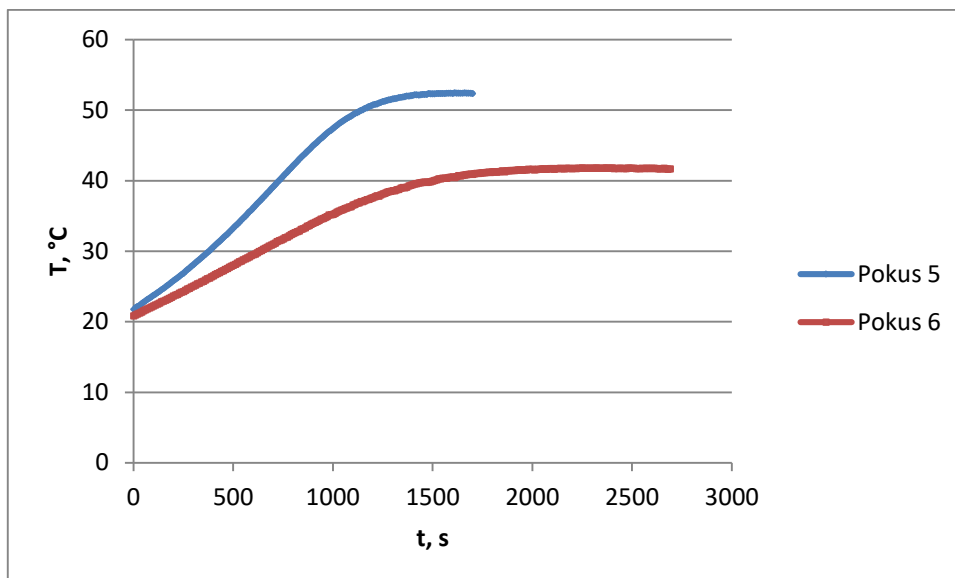
U daljnjem radu dani su na pregled grafički prikazi ovisnosti temperature reakcije hidrolize o vremenu te njihova usporedba.

Slika 3.5. prikazuje prva tri eksperimenta, odnosno one eksperimente koji su provedeni s istim volumenima reaktanata. Kod eksperimenta 1 moguća je prisutnost eksperimentalne pogreške jer je dodana veća količina vode. Također vidimo da je kod eksperimenta 1 početna (sobna) temperatura bila nešto viša nego što je to slučaj kod eksperimenata 2 i 3.



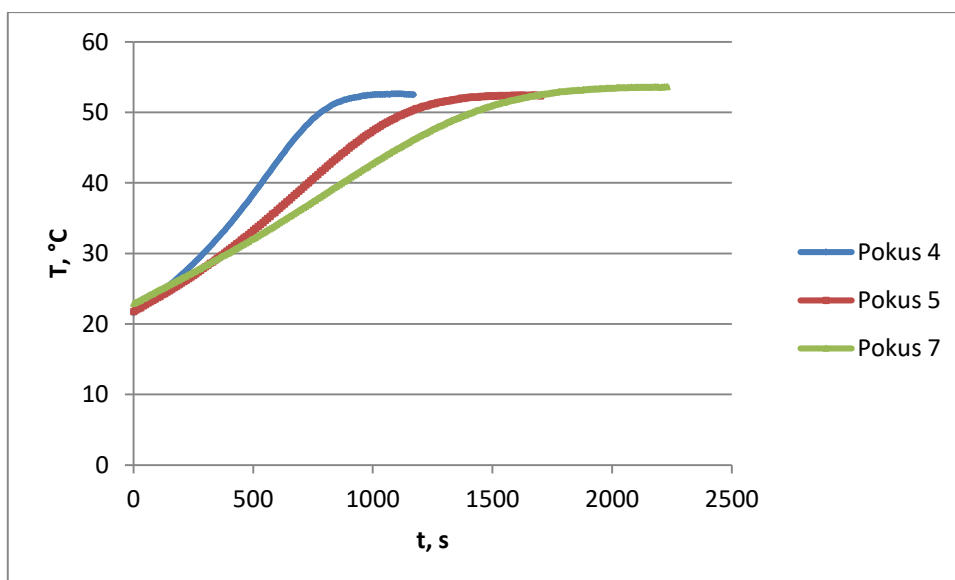
Slika 3.5. Ovisnost temperature o vremenu za eksperimente 1, 2 i 3

Slika 3.6. prikazuje eksperimente 5 i 6 u kojima pratimo utjecaj glavnih reaktanata, odnosno anhidrida i vode. U eksperimentu 5 volumen vode je veći, dok je volumen katalizatora duplo manji. U eksperimentu 6 smanjili smo volumen anhidrida, dok je volumen katalizatora ostao 10 mL. Kao rezultat dobijemo krivulju s najmanjom konačnom temperaturom. Veći utjecaj na brzinu reakcije je imalo smanjenje anhidrida, nego smanjenje volumena katalizatora.



Slika 3.6. Ovisnost temperature o vremenu za eksperimente 5 i 6

Slika 3.7. prikazuje eksperimente 4, 5 i 7 u kojima pratimo utjecaj katalizatora na reakciju hidrolize. Vidljivo je da je eksperiment u kojem je upotrijebljen najveći volumen sumporne kiseline imao znatno kraće vrijeme reakcije. Eksperiment 7 je proveden bez katalizatora što je rezultiralo najvećim vremenom potrebnim da se dosegne maksimalna stalna temperatura.



Slika 3.7. Ovisnost temperature o vremenu za eksperimente 4, 5 i 7

U radu je provedeno 7 eksperimenata na osnovi prethodnih istraživanja kao i s obzirom na dostupnost kemikalija (posebno acetanhidrida).

4. REZULTATI I RASPRAVA

Za bilancu topline kotlastog reaktora vrijedi da je količina nastale (nestale) topline kemijskom reakcijom u reaktorskom volumenu i jediničnom vremenu jednaka količini topline koja se prenese u okolinu u jediničnom vremenu:

$$G_s c_{ps} \frac{dT}{dt} = -(\Delta H_r) r_A V + Q_r \quad (35)$$

gdje je toplina koja se izmjenjuje s okolinom, Q_r , dana izrazom:

$$Q_r = U A_s (T_r - T_0) \quad (36)$$

Kod adijabatskog rada član (36) jednak je nuli pa bilanca topline glasi:

$$G_s c_{ps} \frac{dT}{dt} = -(\Delta H_r) r_A V \quad (37)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (1) u (37) dobije se:

$$G_s c_{ps} \frac{dT}{dt} = -(-\Delta H_r) \frac{dn_A}{dt} \quad (38)$$

Integriranjem jednadžbe (38) :

$$G_s c_{ps} (T - T_0) = -(-\Delta H_r) (n_A - n_{A_0}) \quad (39)$$

Ako se pretpostavi da je reakcija nepovratna, onda je $n_A=0$ i jednadžba (39) se piše:

$$(-\Delta H_r) = \frac{G_s c_{ps} (T - T_0)}{n_{A_0}} \quad (40)$$

Odnosno:

$$(-\Delta H_r) = \frac{V_s \rho_s c_{ps} (T - T_0)}{n_{A_0}} \quad (41)$$

Za jednadžbu(41) koja se koristi za izračunavanje reakcijske entalpije potrebno je poznavanje niza parametara među kojima je i srednji toplinski kapacitet. Srednji toplinski kapacitet, c_{ps} , računa se na osnovi udjela reakcijskih komponenti:

$$c_{ps} = \frac{1}{V} \sum_i c_{pi} \gamma_i \quad (42)$$

U literaturi se spominju dva mehanizma koja opisuju kinetičku analizu hidrolize anhidrida octene kiseline:

- Reakcije „n“ – tog reda (Model I),

$$r_A = k c_{AN}^n \quad (43)$$

- Reakcije drugog reda (Model II),

$$r_A = k c_{AN} c_V \quad (44)$$

U oba slučaja konstanta brzine računa se prema Arrheniusovom izrazu:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} = e^{\ln k_0 - \frac{E_a}{RT}} \quad (45)$$

Uvrštavanjem Modela I ili Modela II s prethodnim izrazom u reaktorski model kotlastog reaktora dobije se:

Za Model I:

$$-\frac{dc_{AN}}{dt} = e^{\ln k_0 - \frac{E}{RgT}} \cdot c_{AN} \quad (46)$$

Za Model II:

$$-\frac{dc_{AN}}{dt} = e^{\ln k_0 - \frac{E}{RgT}} \cdot c_{AN} \cdot c_V \quad (47)$$

Da bi se pristupilo testiranju, potrebno je na osnovi mjerenja temperature izračunati odgovarajuće koncentracije c_{AN} i c_V . Ako se u jednadžbi (39) **Pogreška! Izvor reference nije pronađen.** reakcijska entalpija zamijeni s jednadžbom (41) dobije se:

$$n_A = n_{A0} \frac{T_k - T}{T_k - T_0} \quad (48)$$

Odnosno

$$c_A = c_{A0} \frac{T_k - T}{T_k - T_0} \quad (49)$$

Na osnovi jednadžbe (49) mogu se izračunati koncentracije za svako reakcijsko vrijeme na temelju mjerenja temperature te poznavanja početne i konačne temperature smjese.

Prihvatanje modela ovisi o nekoliko čimbenika :

- Predodžbi o reakcijskom putu,
- Stabilnosti iznosa procijenjenih parametara u modelu s obzirom na izbor početnih vrijednosti,
- Iznosu srednjeg kvadratnog odstupanja.

4.1. PROCJENA PARAMETARA

S obzirom na predložene modele prikladne metode analize su integralna metoda i izmijenjeni diferencijalni algoritam. Integralnom metodom testira se Model I. Postupak započinje analitičkim rješavanjem jednadžbe za model reakcije drugog reda, a rješenje, uz početni uvjet, $c_{AN}(0) = c_{AN_0}$ glasi :

$$c_{AN}(t) = \left[c_{AN_0}^{1-n} + (n-1) e^{\ln k_0 - \frac{E}{RgT}t} \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (50)$$

To je ujedno model s kojim se testiraju eksperimentalni rezultati. Kao metoda za procjenu parametara koristi se već spomenuta Nelder – Mead metoda optimiranja.

ID algoritam primjenjuje se za procjenu parametara u Modelu II. Diferencijalna jednačba rješava se numerički pri čemu je potrebno zadati početne vrijednosti parametara, a potrebno je i koncentraciju vode izraziti s koncentracijama anhidrida. Iz stehiometrijske reakcije slijedi:

$$c_V = c_{V_0} - (c_{AN_0} - c_{AN}) \quad (51)$$

Pa jednačba glasi:

$$-\frac{dc_{AN}}{dt} = e^{\left(\ln k_0 - \frac{E}{RgT}\right)} c_{AN}(c_{V_0} - c_{AN_0} + c_{AN}) \quad (52)$$

Za numeričko rješavanje koristi se Runge – Kutta IV metoda, a za procjenu parametara opet Nelder – Mead metoda optimiranja.

4.2. USPOREDBA PROCIJENJENIH PARAMETARA

Prikazani su rezultati procjene parametara za oba modela za tri različite kombinacije početnih parametara. Za Model I se procjenjuju tri parametra ($\ln A_r$, E_a i n), dok se za Model II procjenjuju dva parametra ($\ln A_r$, E_a). Tijekom testiranja predloženih kinetičkih modela provele su se i tri nezavisne procjene parametara jer bi bolji model trebao biti onaj koji je manje osjetljiv na početne vrijednosti parametara.

Tablica 2. Rezultati procjene parametara za eksperiment 1

EKSPERIMENT 1		(CH ₃ CO) ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 30mL	V = 30 mL	V = 80 mL	V = 10 mL
		Kombinacija 1	Kombinacija 2	Kombinacija 3	
	ln A _r	10	15	30	
	E _a , J mol ⁻¹	15000	20000	50000	
	n	2	1,5	1,75	
Model I	ln A _r	8,02	15,78	25,22	
	E _a , J mol ⁻¹	27163	47460	72048	
	n	0,66	1,04	1,48	
	ΔH _r , J mol ⁻¹	51248			
	OD	9,1*10 ⁻³	1,97*10 ⁻²	3,16*10 ⁻²	
Model II	ln A _r	23,85	24,01	25,22	
	E _a , J mol ⁻¹	72653	73055	72048	
	OD	1,16*10 ⁻²	1,16*10 ⁻²	1,16*10 ⁻²	

Tablica 3. Rezultati procjene parametara za eksperiment 2

EKSPERIMENT 2		(CH ₃ CO) ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 30mL	V = 30 mL	V = 80 mL	V = 10 mL
		Kombinacija 1	Kombinacija 2	Kombinacija 3	
	ln A _r	10	15	30	
	E _a , J mol ⁻¹	15000	20000	50000	
	n	2	1,5	1,75	
Model I	ln A _r	10,98	10,26	19,93	
	E _a , J mol ⁻¹	35500	33618	58807	
	n	0,77	0,72	1,23	
	ΔH _r , J mol ⁻¹	59582			
	OD	1,18*10 ⁻²	1,01*10 ⁻²	2,82*10 ⁻²	
Model II	ln A _r	24,39	24,41	24,43	
	E _a , J mol ⁻¹	74047	74090	74138	
	OD	5,63*10 ⁻²	5,63*10 ⁻²	5,63*10 ⁻²	

Tablica 4. Rezultati procjene parametara za eksperiment 3

EKSPERIMENT 3		(CH ₃ CO) ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 30mL	V = 30 mL	V = 80 mL	V = 10 mL
		Kombinacija 1	Kombinacija 2	Kombinacija 3	
	ln A _r	10	15	30	
	E _a , J mol ⁻¹	15000	20000	50000	
	n	2	1,5	1,75	
Model I	ln A _r	11,46	9,29	11,07	
	E _a , J mol ⁻¹	36167	30507	35152	
	n	0,78	0,65	0,71	
	ΔH _r , J mol ⁻¹	61285			
	OD	1,11*10 ⁻²	6,08*10 ⁻³	1,09*10 ⁻²	
Model II	ln A _r	25,18	25,26	25,27	
	E _a , J mol ⁻¹	75606	75606	75857	
	OD	5,12*10 ⁻³	5,12*10 ⁻³	5,12*10 ⁻³	

Tablica 5. Rezultati procjene parametara za eksperiment 4

EKSPERIMENT 4		(CH ₃ CO) ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 30mL	V = 20 mL	V = 80 mL	V = 20 mL
		Kombinacija 1	Kombinacija 2	Kombinacija 3	
	ln A _r	10	15	30	
	E _a , J mol ⁻¹	15000	20000	50000	
	n	2	1,5	1,75	
Model I	ln A _r	5,61	12,83	13,86	
	E _a , J mol ⁻¹	20556	40271	42987	
	n	0,35	0,96	0,94	
	ΔH _r , J mol ⁻¹	59184			
	OD	6,03*10 ⁻³	1,77*10 ⁻²	2,16*10 ⁻²	
Model II	ln A _r	23,70	23,71	23,74	
	E _a , J mol ⁻¹	72310	72319	72412	
	OD	7,43*10 ⁻³	7,43*10 ⁻³	7,43*10 ⁻³	

Tablica 6. Rezultati procjene parametara za eksperiment 5

EKSPERIMENT 5		(CH ₃ CO) ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 30mL	V = 20 mL	V = 95 mL	V = 5 mL
		Kombinacija 1	Kombinacija 2	Kombinacija 3	
	ln A _r	10	15	30	
	E _a , J mol ⁻¹	15000	20000	50000	
	n	2	1,5	1,75	
Model I	ln A _r	12,66	11,87	6,96	
	E _a , J mol ⁻¹	39572	37689	24920	
	n	0,90	0,86	0,56	
	ΔH _r , J mol ⁻¹	58241			
	OD	1,53*10 ⁻²	1,37*10 ⁻²	3,14*10 ⁻³	
Model II	ln A _r	23,52	23,48	23,52	
	E _a , J mol ⁻¹	71788	71707	71807	
	OD	5,42*10 ⁻³	5,42*10 ⁻³	5,42*10 ⁻³	

Tablica 7. Rezultati procjene parametara za eksperiment 6

EKSPERIMENT 6		(CH ₃ CO) ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 20mL	V = 40 mL	V = 80 mL	V = 10 mL
		Kombinacija 1	Kombinacija 2	Kombinacija 3	
	ln A _r	10	15	30	
	E _a , J mol ⁻¹	15000	20000	50000	
	n	2	1,5	1,75	
Model I	ln A _r	8,23	14,32	6,55	
	E _a , J mol ⁻¹	28169	43480	23927	
	n	0,73	0,95	0,68	
	ΔH _r , J mol ⁻¹	58906			
	OD	4,14*10 ⁻³	1,26*10 ⁻²	2,30*10 ⁻³	
Model II	ln A _r	22,85	22,85	23,07	
	E _a , J mol ⁻¹	69583	69586	70131	
	OD	4,18*10 ⁻³	4,18*10 ⁻³	4,22*10 ⁻³	

Tablica 8. Rezultati procjene parametara za eksperiment 7

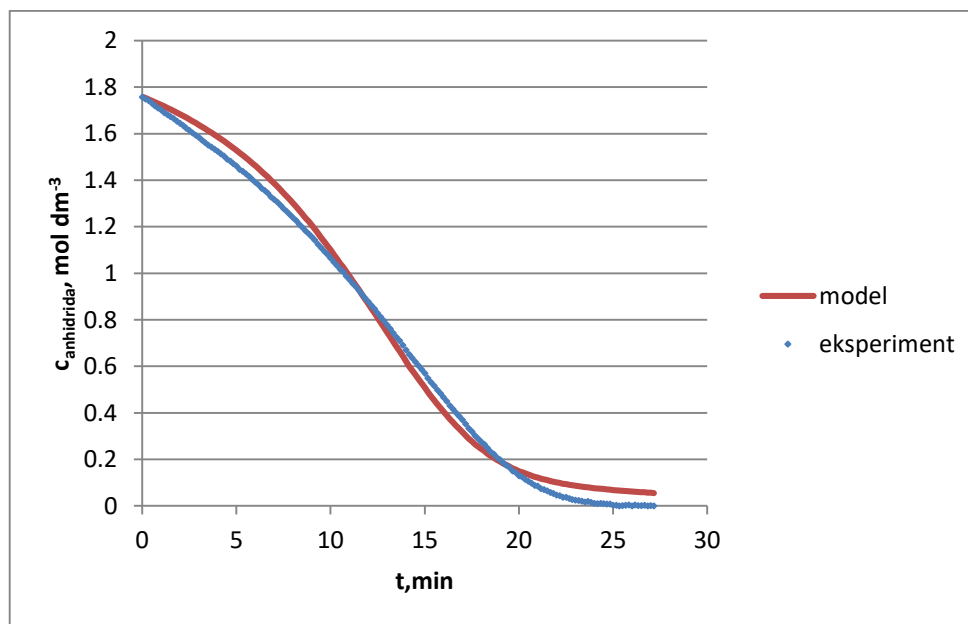
EKSPERIMENT 7		(CH ₃ CO) ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V = 30mL	V = 30 mL	V = 80 mL	V = 0 mL
		Kombinacija 1	Kombinacija 2	Kombinacija 3	
	ln A _r	10	15	30	
	E _a , J mol ⁻¹	15000	20000	50000	
	n	2	1,5	1,75	
Model I	ln A _r	4,44	13,07	19,52	
	E _a , J mol ⁻¹	18742	41429	58297	
	n	0,73	1,04	1,35	
	ΔH _r , J mol ⁻¹	52407			
	OD	1,67*10 ⁻²	1,93*10 ⁻²	2,92*10 ⁻²	
Model II	ln A _r	19,24	19,22	19,52	
	E _a , J mol ⁻¹	61556	61484	61445	
	OD	5,91*10 ⁻³	5,91*10 ⁻³	5,91*10 ⁻³	

Testiranjem matematičkih modela kao rezultat smo dobili i reakcijske entalpije čije se vrijednosti kreću između 51,0 i 62,0 kJ mol⁻¹. Te vrijednosti su proporcionalne mjerenoj maksimalnoj porastu temperature tijekom reakcije i usporedive su s vrijednostima

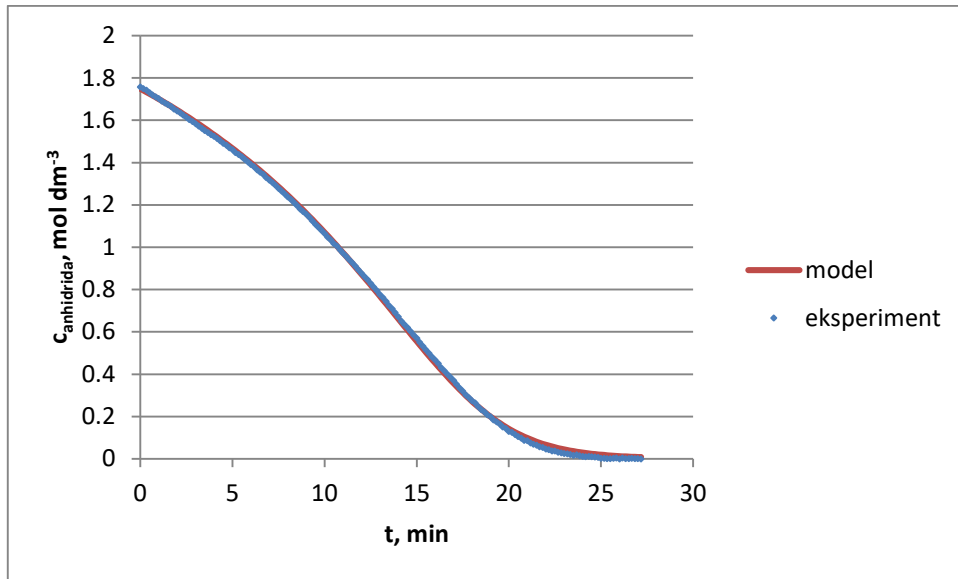
pronađenima u literaturi ($58,6 \pm 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$)¹⁴. Kod eksperimenta 6 smo zabilježili najmanju promjenu temperature ($T_{\text{max}}=41,7^\circ\text{C}$) pa je i reakcijska entalpija poprimila najnižu vrijednost. Obzirom da u tom eksperimentu nismo koristili katalizator, ovakav rezultat je bio očekivan.

Iz Arrheniusovog izraza (45) vidljivo je da sporu reakciju najčešće karakterizira visoka energija aktivacije, a mala vrijednost Arrheniusove značajke A_r . Ako se uzme kao mjerodavan Model II, upravo eksperiment u kojem je smanjen volumen glavnog reaktanta, acetanhidrida, (eksperiment 6) ima najviše energije aktivacije ($\sim 70,0 \text{ J mol}^{-1}$). Brzina reakcije može se procijeniti i iz nagiba krivulje u grafu temperatura – vrijeme. Slijedno tomu, krivulju s najmanjim nagibom daje opet eksperiment 6. Pretpostavka da najmanju brzinu reakcije ima eksperiment 6, ipak se ne može potkrijepiti i s najmanjim vrijednostima Arrheniusove značajke jer su one kod eksperimenta bez katalizatora (eksperiment 7) nešto niže.

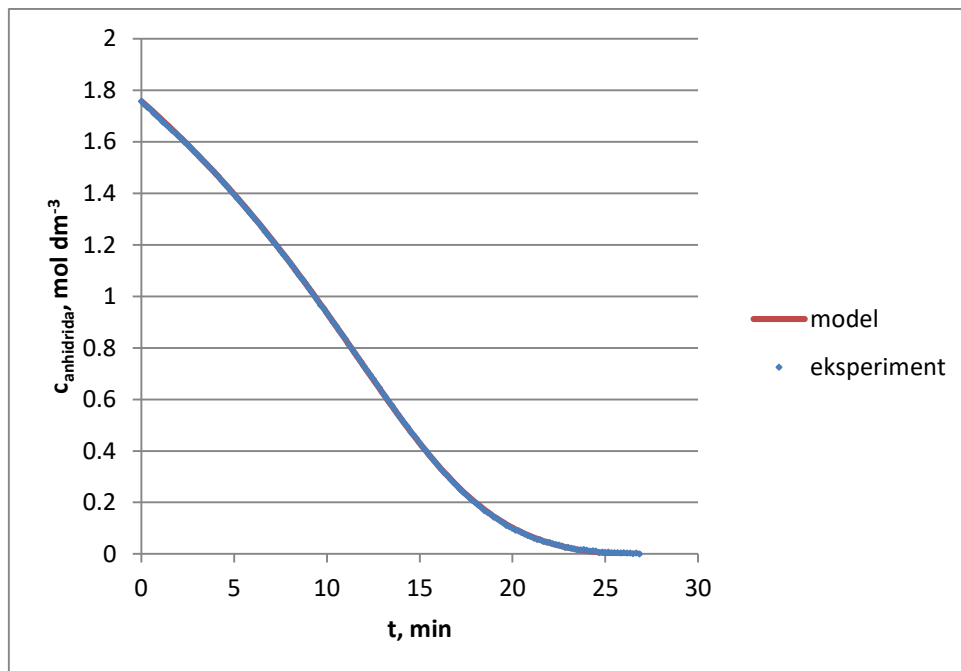
Za svaki eksperiment može se prikazati njegovo slaganje s modelom. Eksperimentalni podaci su prikazani kao padajuća koncentracija acetanhidrida, jed. (49).



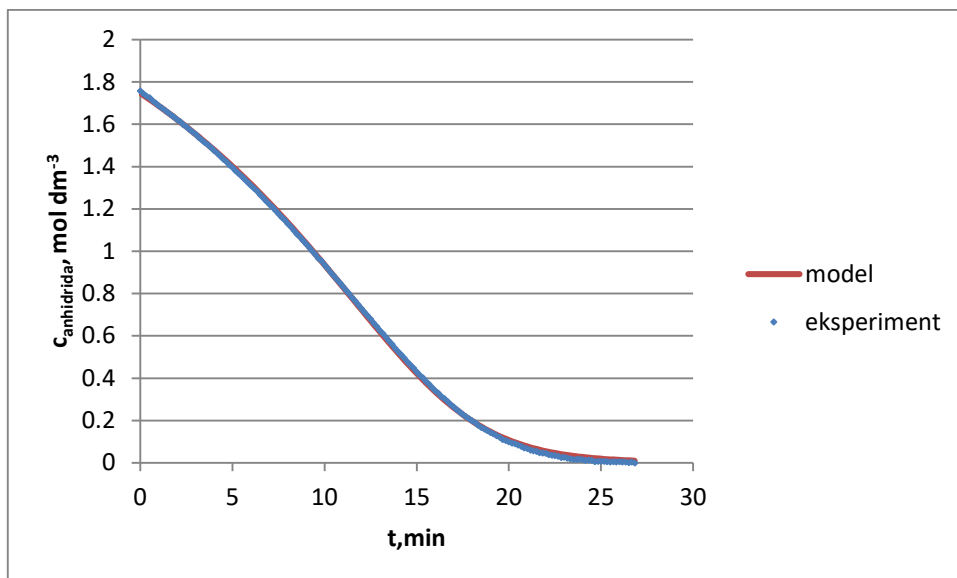
Slika 4.1. Usporedba eksperimentalnih podataka i Modela I za eksperiment 2



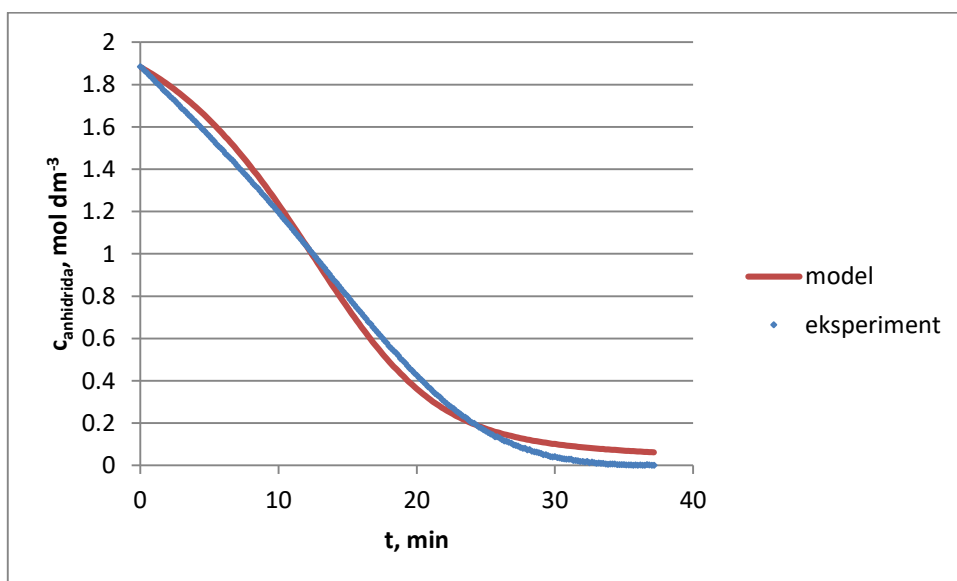
Slika 4.2. Usporedba eksperimentalnih podataka i Modela II za eksperiment 2



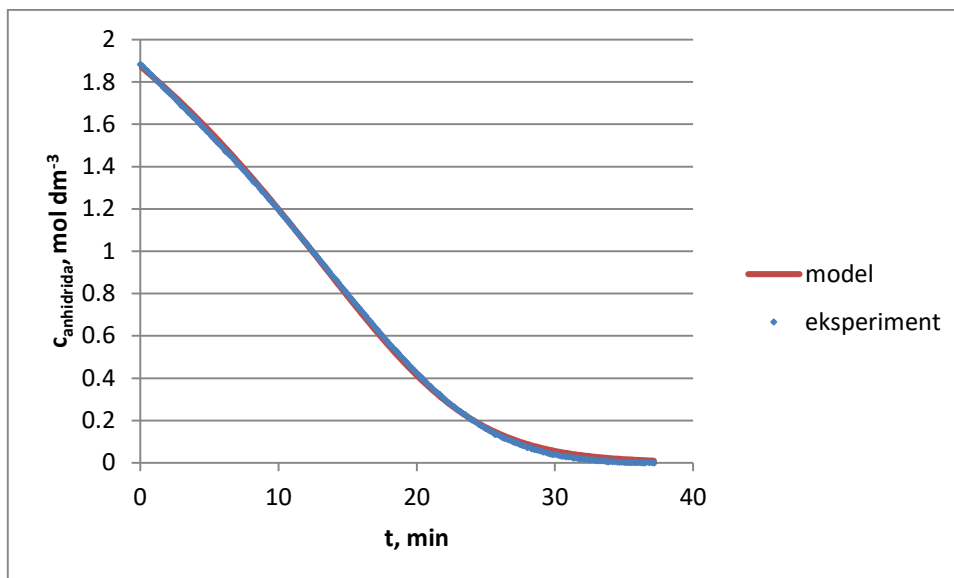
Slika 4.3. Usporedba eksperimentalnih podataka i Modela I za eksperiment 5



Slika 4.4. Usporedba eksperimentalnih podataka i Modela II za eksperiment 5



Slika 4.5. Usporedba eksperimentalnih podatak i Modela I za eksperiment 7



Slika 4.6. Usporedba eksperimentalnih podatak i Modela II za eksperiment 7

Na osnovi prikazanih usporedbi može se zaključiti da je slaganje između eksperimentalnih podataka i oba modela općenito jako dobro. U radu su prikazana samo neka karakteristična slaganja, ali u suštini svi su prikazi vrlo slični. Ipak, model reakcije drugoga reda pokazuje nešto bolje slaganje. Glavna razlika između dva predložena modela je što model reakcije „n“ – tog reda ima tri parametra, dok model reakcije drugog reda dva. Matematički model s više parametara ima više kombinacija po kojima se parametri mogu poredati da se zadovolji kriterij slaganja. To za sobom povlači i oscilacije u procijenjenim vrijednostima parametara, odnosno ponovljivost provedene analize.

5. ZAKLJUČAK

Razumijevanje kinetike pojedine reakcije uključuje poznavanje matematičke ovisnosti brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja i vrijednosti pojedinih parametara u kinetičkim modelima. Ukoliko kinetika reakcije nije potpuno razumljiva, mogu se javiti različiti problemi vezani uz nesigurne uvjete rada, neučinkovitu kontrolu provođenja reakcije koji nadalje mogu prouzročiti eksplozije, oštećenja opreme ili ispuštanje otrovnih tvari u okoliš.

Cilj ovog rada je upravo kinetička analiza reakcije sinteze octene kiseline iz acetanhidrida. Potrebni kinetički podaci dobiveni su provođenjem reakcije hidrolize u kotlastom reaktoru pri adijabatskom radu. Ispitivao se utjecaj koncentracije pojedinih reaktanata i katalizatora na brzinu reakcije. Na osnovi vrijednosti reakcijskih entalpija, odnosno adijabatskih značajki uočava se da je reakcija brža kada je prisutno više katalizatora i acetanhidrida. Također, reakcijska entalpija je neovisna o kinetičkom modelu budući da se računa izravno prema jednadžbi (41).

Oba predložena kinetička modela prilično dobro opisuje eksperimentalne podatke. Uspoređujući srednje kvadratno odstupanje vidljiva je podjednaka točnost i u modelu s tri i u modelu s dva parametra. No, prednost pri izboru bi se trebala dati jednostavnijem modelu, odnosno onome s manje parametara. Taj model bi u ovom slučaju bio model reakcije drugog reda, odnosno Model II.

U budućem radu na ovoj temi trebalo bi obratiti pažnju na izvedbu miješanja same reakcijske smjese s obzirom da dosada nije korišteno mehaničko miješanje zbog pretpostavke o podjednakoj gustoći svih reaktanata. Iz Slike 3.5 vidi se da pri istim uvjetima rada eksperimenti jesu slični, ali nisu potpuno jednaki kako bi trebalo biti. Međutim, s obzirom da je svrha našeg rada kinetička analiza provedba samog eksperimenta je maksimalno pojednostavljena i zbog toga je odabrana ovakva jedna jednostavna i dobro istražena kemijska reakcija.

6. POPIS OZNAKA

A_f – adijabatska značajka, °C

A_r – Arrheniusova značajka, s⁻¹

A_S – površina prijenosa unutar reaktora, m²

c_{ps} – srednji maseni toplinski kapacitet kod stalnog tlaka, J kg⁻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 izmijenjena s okolinom, J s⁻¹

R_g – opća plinska konstanta, J K⁻¹ mol⁻¹

r_A – brzina reakcije obzirom na tvar A, mol m⁻³ s⁻¹

T – temperatura, K

T_r – temperatura u reaktoru, K

t – vrijeme, s

U – ukupni koeficijent prijenosa topline, J s⁻¹ m⁻² K⁻¹

V – volumen ulazne smjese, m^3

X_A – konverzija reaktanta A

Y_A – množinski udio komponente A u smjesi

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

7. LITERATURA

- 1) Gomzi, Z., *Kemijski reaktori*; Hinus, 1998. 93 – 119, 325 – 346
- 2) Davis, M. E., Davis, R. J., *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*; McGraw – Hills, 2003. 64 – 65
- 3) Harriott, P., *Chemical Reactor Design*; Marcel Dekker Inc., 2003. 14 – 25, 82 – 88
- 4) Trambouze, P., Euzen, J. P., *Chemical Reactors from design to operation*; Editions Technip, 2002. 23 – 33, 53 – 74
- 5) Widell, R., Karlsson, H. T., *Autocatalytic behaviour in esterification between anhydrides and alcohols*; Elsevier B.V., 2006.
- 6) Agreda, V. H., Zoeller, J. R., *Acetic acid and its derivatives*; Marcel Dekker Inc., 1993. 53 – 73
- 7) Škorić, I., *Karboksilne kiseline i derivati*, Materijali za kolegij Organska kemija II, FKIT, Zagreb, 2016.
- 8) Jha, C. M., *Thermal Sensors: Principles and Applications for Semiconductor Industries*; Springer, 2015. 5 – 42
- 9) Ozkul, T., *Data Acquisition and Process Control using personal computers*; Marcel Dekker Inc., 1996. 461 – 465
- 10) Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Flannery, B. P., *Numerical recipes in C: The Art of Scientific Computing*; Cambridge University Press, 1992. 408 – 412, 710 – 714
- 11) Hayes, R. E., Mmbaga, J. P., *Introduction to Chemical Reactor Analysis*; CRC Press, 2013. 19 – 47
- 12) Zielenkiewicz, W., *How do the mathematical models of calorimeters really work?*; Elsevier B. V., 2004.
- 13) Markić, M., *Obične diferencijalne jednadžbe*, Materijali za kolegij Primjena i programiranje računala, FKIT, Zagreb, 2014.
- 14) Wadso, I., *Heats of aminolysis and hydrolysis of some N-acetyl compounds and of acetic anhydride*, Acta Chem. Scand., 1962., 16, 471 – 478

8. ŽIVOTOPIS

Amanda Čavar [REDACTED] Osnovnu školu završila je u Jajcu 2010. godine, a svoje obrazovanje nastavlja upisujući Srednju školu „Nikola Šop“ u Jajcu, smjer opća gimnazija. 2014. upisuje preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.