

Primjena adijabatskog kotlastog reaktora

Varzić, Katarina

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:149:394927>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Varzić

PRIMJENA ADIJABATSKOG KOTLASTOG REAKTORA

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitne komisije: Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Prof. dr. sc. Igor Sutlović

Doc. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, rujan 2017.

Iskreno se zahvaljujem svom mentoru, izv. prof. dr. sc. Vanji Kosaru na posvećenom vremenu, strpljenju i pomoći prilikom izrade ovog rada. Zahvaljujem se i svojoj majci koja mi je omogućila školovanje te cijeloj obitelji na podršci. Najveće zahvale upućujem svojim najboljim prijateljima koji su me bodrili tokom cijelog studija i bili neizmjerena potpora.

SAŽETAK

U adijabatskom kotlastom reaktoru provodi se reakcija hidrolize anhidrida octene kiseline uz sumpornu kiselinu kao katalizator, pri čemu kao produkt nastaje octena kiselina. Reakcija je egzotermna, a oslobođena toplina se prati pomoću temperaturnog osjetila u danim vremenskim razmacima i zapisuje u memoriju računala. Provedeno je deset eksperimenata sa različitim omjerima volumena reaktanata i katalizatora. Dobiveni podaci koriste se prilikom određivanja kinetičke analize ove reakcija što podrazumijeva određivanje reakcijske entalpije, izbor kinetičkog modela reakcije i procjenu parametara modela.

Ključne riječi: adijabatski kotlasti reaktor, octena kiselina, kinetička analiza

ABSTRACT

In the adiabatic batch reactor, the reaction of hydrolysis of acetic anhydride with sulfuric acid as a catalyst is carried out, whereby acetic acid is produced. The reaction is exothermic, and the released heat is monitored by a temperature sensor at given time intervals and is written into the computer memory. Ten experiments were carried out with different volumetric ratio of reactants and catalysts. The obtained data are used to determine the kinetic analysis of this reaction, which implies determination of the reaction enthalpy, choice of kinetic model of reaction and evaluation of model parameters.

Key words: adiabatic batch reactor, acetic acid, 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. OCTENA KISELINA.....	5
2.4. METODE KINETIČKE ANALIZE.....	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	19
4.1. PROCJENA PARAMETARA.....	19
4.2. USPOREDBA PROCJENJENIH PARAMETARA.....	21
5. ZAKLJUČAK.....	30
6. POPIS SIMBOLA.....	31
7. LITERATURA.....	32
8. ŽIVOTOPIS.....	33

1. UVOD

Kemijski reaktor predstavlja ograničeni dio prostora unutar kojega se svrhovito odvija i vodi kemijska reakcija kako bi se dobio određeni koristan produkt. Postoje različiti tipovi i izvedbe kemijskih reaktora, a odabir ovisi o mnogim čimbenicima, pri čemu uvijek treba krenuti od razmatranja značajki kemijske reakcije koja će se odvijati u reaktoru. Kemizam i termodinamika reakcije, fizička svojstva sudionika reakcije te podaci o katalizatoru su neke od najvažnijih značajki reakcije.

Razmatrajući industrijske kemijske procese, većina njih se odvija kod povišenih temperatura sa svrhom ubrzanja kemijske reakcije. Zato je prilikom odabira reaktora potrebno razmotriti i toplinske učinke reakcije te kako optimizirati proces uz što manje gubitaka energije. Jedan od načina je korištenje adijabatskog rada reaktora jer u tom slučaju nema prijenosa topline kroz reaktorski prostor niti iz reaktora u okolinu. Osim reakcija pri povišenim temperaturama, egzotermne reakcije su vrlo česte u industriji i isto tako zahtijevaju adijabatski rad.

Reakcija hidrolize anhidrida octene kiseline, kojom nastaje octena kiselina, jedna je mnogih egzotermnih reakcija i vođena je u adijabatskom kotlastom reaktoru. Ova reakcija je homogeno katalizirana reakcija u kapljevitoj fazi, što znači da su svi sudionici kemijske reakcije, reaktant, produkt i katalizator, u istom agregatnom stanju. Mehanizmi takvih reakcija su obično složeni iako sama kinetika može biti vrlo jednostavna. Kako aktivnost katalizatora ovisi samo o njegovim kemijskim značajkama, brzina homogeno katalizirane reakcije ovisi o istim čimbenicima kao i brzina nekatalitičkih reakcija. Ukupna brzina ove reakcije predstavlja sumu brzina katalizirane i nekatalizirane reakcije.

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.

2. TEORIJSKI DIO

U teorijskom dijelu ovog rada opisana su svojstva adijabatskog kotlastog reaktora i toplinski učinci na izbor reaktora, svojstva octene kiseline i njezino dobivanje te metode kinetičke analize.

2.1. ADIJABATSKI KOTLASTI REAKTOR

Kotlasti reaktor(eng. *batch reactor*) poznat je od davnina u procesnoj industriji i može se smatrati najjednostavnijim tipom kemijskog reaktora te je upravo zbog toga danas njegova upotreba nezamjenjiva u kemijskoj industriji. Najosnovniju konstrukciju kotlastog reaktora čini valjkasta posuda sa zaobljenim dnom oko koje se nalazi plašt za prijenos i izmjenu topline te miješalo i odgovarajući cjevovodi za unos i izvođenje reakcijske smjese. Na ovu osnovnu konstrukciju uvijek je ugrađeno mnoštvo dodatnih dijelova, kontrolna i mjerna osjetila, sigurnosne brtve, okna za gledanje i drugo, ovisno o zahtjevima procesa. Reakcije koje se najčešće odvijaju u kotlastom reaktoru su one u kapljevitoj fazi pri proizvodnji manjih količina produkata u uvjetima umjerenih tlakova i temperatura. Jedna od najvažnijih značajki kotlastog reaktora je ta da reakcijska smjesa unesena na početku reakcije ostaje u reaktoru toliko dugo koliko traje reakcija. Nema izmjene reakcijske smjese između samog reaktora i okoline za vrijeme trajanja reakcije(zatvoreni sustav) sve dok se ne postigne željena konverzija. Volumen reakcijske smjese je stalan što znači da nema promjene u gustoći reakcijske smjese, a homogenost reakcijske smjese osigurana je stalnim miješanjem. Sve veličine stanja(sastav reakcijske smjese, brzina kemijske reakcije i količina oslobođene ili utrošene topline uslijed kemijske reakcije) su zavisne o vremenu. Ove spomenute značajke vrijede za model idealnog kotlastog reaktora.

Kod adijabatskog kotlastog reaktora, osim što nema izmjene reakcijske smjese između samog reaktora i okoline, nema niti izmjene topline između tog istog reaktora i okoline. Ukoliko se u ovakvom reaktoru odvijaju egzotermne reakcije, kod kojih dolazi do oslobađanja topline kako reakcija napreduje, sva oslobođena toplina akumulira se u samom reaktoru. Reakcija hidrolize anhidrida octene kiseline primjer je homogeno katalizirane egzotermne reakcije koja je poslužila za kinetičku analizu u adijabatskom kotlastom reaktoru.

Kako bi se kvantitativno iskazali odnosi između reaktorskih zavisnih i nezavisnih veličina postavljaju se bilančne jednačbe. Uz pretpostavku najjednostavnijeg slučaja u kojemu se odvija samo jedna kemijska reakcija, matematički model reaktora činit će jedna bilanca množine tvari i jedna bilanca topline. Za bilancu množine vrijedi da je količina tvari A nestala kemijskom reakcijom u reaktorskom volumenu jednaka akumulaciji tvari A u reaktorskom volumenu. Matematički izraženo:

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

Ukoliko je volumen reakcijske smjese stalan, može se pisati:

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

Integracijom jednadžbe (1) dobiva se:

$$V \int_0^t dt = - \int_{n_{A0}}^{n_A} \frac{dn_A}{r_A} \quad (3)$$

odnosno, ukoliko se izrazi vrijeme:

$$t = -\frac{1}{V} \int_{n_{A0}}^{n_A} \frac{dn_A}{r_A} \quad (4)$$

Brzina reakcije, r_A ostaje ispod integrala jer ona nije stalna veličina nego se mijenja kako reakcija napreduje, a negativan predznak ukazuje na smanjenje količine tvari reaktanta A u kemijskoj reakciji.

Uvođenjem konverzije, koja se često koristi kao jedinica umjesto koncentracije ili broja molova, a čija definicija glasi:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (5)$$

jednadžba (4) prelazi u:

$$t = C_{A0} \int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} \quad (6)$$

Za bilancu topline 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:

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

Q_r označava toplinu koja se izmjenjuje sa okolinom i uz pretpostavku da se toplina izmjenjuje kroz stjenku reaktora na medij koji je dobro miješan može se pisati:

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

gdje je U ukupni koeficijent topline, A_S površine prijenosa, T_r temperatura u reaktoru, a T_0 temperatura rashladnog ili ogrjevnog sredstva u plaštu

Budući da za adijabatske uvijete vrijedi da nema izmjene topline između reakcijskog sustava i okoline, to znači da je član $Q_r = 0$ pa jednačba (7) poprima oblik:

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

Uvrštavanjem jednačbe (1) u jednačbu (9) dobiva se:

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

Integriranjem jednačbe (10):

$$G_s c_{ps} (T - T_0) = -(-\Delta H_r) (n_A - n_{A_0}) \quad (11)$$

Ukoliko se pretpostavi da je reakcija nepovratna, onda je $n_A = 0$ i jednačba (11) poprima oblik:

$$(-\Delta H_r) = \frac{G_s c_{ps} (T - T_0)}{n_{A_0}} \quad (12)$$

odnosno:

$$(-\Delta H_r) = \frac{V_s \rho_s c_{ps} (T - T_0)}{n_{A_0}} \quad (13)$$

prema kojoj se računa reakcijska entalpija za adijabatski kotlasti reaktor.

2.2. TOPLINSKI UČINCI KEMIJSKE REAKCIJE

Razmatrajući industrijske kemijske procese, većina njih se odvija kod povišenih temperatura sa svrhom ubrzanja kemijske reakcije. Kod odabira reaktora, prema tome, potrebno je razmotriti i toplinske učinke reakcije te kako optimizirati proces uz što manje gubitaka energije. Reakcijski sustavi se mogu grubo svrstati u tri skupine, uzimajući u obzir iznose reakcijske entalpije i energije aktivacije:

1) Reakcije koje nisu osjetljive na promjene temperature, odnosno imaju manje iznose reakcijske entalpije i male energije aktivacije. Najbolje rješenje za ovakve reakcije je adijabatski način rada.

2) Reakcije koje su umjereno osjetljive na promjenu temperature, odnosno imaju prosječne vrijednosti reakcijskih entalpija i energija aktivacije. Također, kao jedno od rješenja za ove reakcije treba razmotriti adijabatski način rada.

3) Reakcije koje su vrlo osjetljive na promjenu temperature, odnosno imaju veće vrijednosti reakcijskih entalpija i energija aktivacije. Tijekom reakcije potrebno je kontinuirano odvođenje ili dovođenje topline.

Kvantitativnu vrijednost temperaturene osjetljivosti kemijske reakcije iskazuju tri pokazatelja: adijabatska značajka, temperaturna osjetljivost i toplinski potencijal.

Adijabatska značajka (adijabatski porast temperature) ukazuje na maksimalnu promjenu temperature uz zadane radne uvjete i sastav reakcijske smjese pri potpunoj konverziji ključnog reaktanta, ne uzimajući u obzir je li reakcija povratna ili nepovratna. Potrebno ju je obavezno izračunati na početku dimenzioniranja reaktora budući da ukazuje na maksimalnu moguću krajnju temperaturu koju može postići reakcijska smjesa.

$$T - T_0 = A_f = \frac{(-\Delta H_r)C_{A_0}v_s}{C_{pS}} = \frac{(-\Delta H_r)Y_{A_0}}{C_{pS}} \quad (14)$$

Iz formule je vidljivo da će ova značajka u slučaju endotermne reakcije imati negativnu vrijednost, a u slučaju egzotermne reakcije pozitivnu vrijednost.

Značajka temperaturene osjetljivosti govori o promjeni brzine kemijske reakcije s promjenom temperature. Također daje uvid u brzinu kojom se topline oslobađa ili gubi kemijskom reakcijom.

$$O_f = \frac{dr_A}{r_A dT} = \frac{E_a}{R_g T^2} \quad (15)$$

Toplinski potencijal predstavlja bezdimenzijsku značajku i umnožak je adijabatske značajke i značajke temperaturene osjetljivosti¹.

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

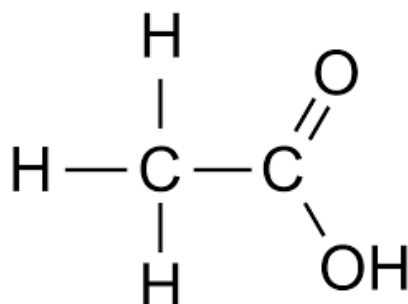
2.3. OCTENA KISELINA

Etanska kiselina, koja je više poznata po svojem trivijalnom imenu, octena kiselina, najvažnija je karboksilna kiselina, kemijske formule CH_3COOH . Srednje je jaka kiselina pK_a vrijednosti 4,77 no ipak je mnogo slabija od anorganskih, ali jača od većine organskih kiselina. Koncentrirana octena kiselina je prozirna, bezbojna, korozivna tekućina, oštrog mirisa koja vrije na temperaturi od 117,9 °C, a na temperaturi od 16,6 °C očvrstne u vrlo higroskopnu kristalnu masu sličnu ledu, zbog čega se naziva još ili ledena octena kiselina. Upravo mjerenje točke leđišta prikladan je način za procjenu čistoće octene kiseline jer

volumni udio od svega 0,1% vode može drastično sniziti točku leđišta. Tekuća octena kiselina je hidrofilno(polarno) otapalo, slično etanolu i vodi pa tako osim što otapa polarne spojeve kao što su anorganske soli i šećeri, otapa i nepolarne spojeve poput ulja i elemente kao što su sumpor i jod. Jednostavno se miješa s drugim polarnim i nepolarnim otapalima kao što su voda, kloroform, benzen i aceton u svim omjerima.

Njezina razrijeđena otopina, ocat, nalazi se u gotovo svakom kućanstvu, a koristi se u prehrani ili kao sredstvo za čišćenje. Sadrži od 4 do 12% volumnog udjela octene kiseline, ostatak čine voda i druge kemikalije u tragovima, koje mogu uključivati arome. Dobiva se fermentacijom vina, a ovaj proces dobivanja je poznat više od 5000 godina ².

Octena kiselina je druga najjednostavnija karboksilna kiselina(nakon mravlje kiseline) i u strukturi sadrži karboksilnu skupinu kao funkcionalnu skupinu. Karboksilna skupina je pak sastavljena od dvije manje funkcionalne skupine, karbonilne i hidroksilne skupine. Derivati karboksilnih kiselina dobivaju se tako da se hidroksilna skupina zamjeni sa nekom drugom ³.



Slika 2.1. Strukturna formula octene kiseline

Upotreba octene kiseline je široka, ali se najviše koristi kao sirovina za brojne komercijalne procese. Najveća krajnja upotreba je u proizvodnji vinil acetata(vrlo važan polimer u industriji) i anhidrida octene kiseline. Godišnje potrebe za octenom kiselinom su vrlo velike, a glavni proizvođači octene kiseline(70% ukupne proizvodnje u svijetu) su Sjedinjene Države, Zapadna Europa i Japan. Upravo zbog velike potražnje razvilo se mnogo industrijskih načina proizvodnje octene kiseline. Najvažniji sintetski načini dobivanja octene kiseline su karboniliranje metanola, direktna oksidacija zasićenih ugljikovodika kao što su n-butan ili laki benzin, oksidacija acetaldehida te ostali načini od kojih se treba spomenuti oksidacija etilena i najstariji način oksidacije fermentiranih tekućina uz prisutnost mikroorganizama.

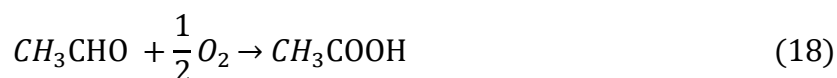
Karboniliranje metanola od svog otkrića do danas ostala je metoda pomoću koje se proizvode industrijski velike količine octene kiseline. Postupak karbonilizacije na bazi kobalta kao katalizatora komercijaliziran je 1960. godine od strane BASF-a, danas najveće svjetske kemijske tvrtke iz Njemačke. Ovaj proces reakcije metanola sa ugljikovim(II)oksidom se odvija prema jednadžbi:



Kasnijih šezdesetih godina, Monsanto, međunarodna korporacija sa sjedištem u SAD-u, razvila je niskotlačni proces proizvodnje octene kiseline sa rodijevim jodidom kao katalizatorom pri čemu je ovaj proces pokazao puno veću aktivnost i selektivnost u usporedbi sa procesom gdje je katalizator na bazi kobalta. Sam proces koji je i nazvan *Monsanto proces*, vodi se u blažim radnim uvjetima sa konverzijom reaktanata i do 99% i zbog toga je nedugo nakon komercijalizacije Monsantoovog procesa, proces BASF-a postao nekonkurentan. Osim rodijevega jodida, Monsanto je otkrio da kao katalizator može poslužiti i iridij, a ovaj proces je nazvan *Cativa proces*. Prednosti ovog procesa nad Monsantoovim procesom su stabilnost katalizatora, rad na nižoj radnoj temperaturi i manje tekućih bioprodukata.

Oksidacija alifatskih ugljikovodika u tekućoj fazi nekada se prakticirala širom svijeta, ali zbog konkurencije iz tehnologije karboniliranja, proizvodnja octene kiseline na ovaj način se uvelike smanjila. Postupak se mijenja ovisno o dostupnosti sirovina koje uključuju n-butan i laki benzin. Mehanizam provođenja reakcija je vrlo složen, ali se otprilike može smatrati kao radikalna lančana reakcija. Za oksidaciju se koristi zrak ili kisikom obogaćeni zrak, a kao katalizatori se koriste više valentni metalni ioni, dok u nekim slučajevima katalizatori nisu niti potrebni.

Oksidacijom acetaldehida, nakon Monsantoovog procesa, proizvodi se najviše octene kiseline u industriji. Iako su te reakcije oksidacije kompleksne, pojednostavljen opis može se prikazati sljedećom jednadžbom:



Iskorištenje ove reakcije je u velikoj mjeri iznad 90%, a čistoća octene kiseline veća od 99%.

Oksidacija etilena u svrhu dobivanja octene kiseline nije poželjan način industrijske proizvodnje zbog cijene samog etilena. Učinkovita oksidacija etilena u octenu kiselinu provodi se pomoću katalizatora od kojih se trebaju spomenuti metalni oksidi kao što je vanadijev pentoksid ili paladij. Proces dobivanja octene kiseline prati sljedeću jednadžbu:

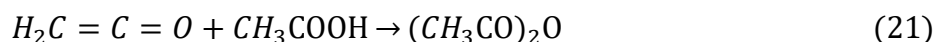


Danas biološki način proizvodnje octene kiseline iznosi oko 10% svjetske proizvodnje, ali je vrlo važan način u proizvodnji octa, budući da mnogi zakoni o čistoći hrane propisuju da ocat koji se koristi u prehrani mora biti biološkog podrijetla. Proces oksidacije fermentiranih tekućina, pri čemu se najčešće koriste jabučni ocat, vino, fermentirana zrna slada, riže ili krumpira, odvija se na zraku uz prisutnost bakterija octene kiseline iz roda *Acetobacter*². Ukupna kemijska reakcija koju omogućuju ove bakterije glasi:

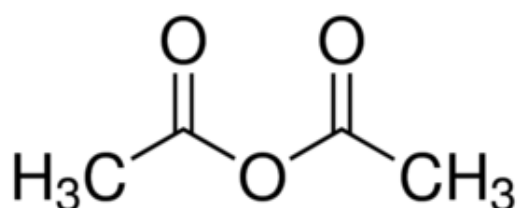


Anhidrid octene kiseline

Anhidrid octene kiseline, ili acetanhidrid, kemijske formule $(CH_3CO)_2O$, je bezbojna tekućina koja je vrlo slična octenoj kiselini po svom oštrom mirisu, viskoznosti, gustoći i refrakcijskom indeksu. Ne nalazi se u prirodi nego se dobiva sintetski, a prvi puta ga je sintetizirao C. F. Gerhardt 1852. godine reakcijom benzoil klorida i rastaljenog kalijevog acetata. Danas se najčešće proizvodi od octene kiseline oduzimanjem vode, reakcijom s ketenom prema reakciji:



ili oksidacijom acetaldehida ⁴.



Slika 2.2. Strukturna formula anhidrida octene kiseline

Od reakcija u kojima sudjeluje ovdje je zanimljiva reakcija hidrolize anhidrida octene kiseline kojom nastaje octena kiselina i koja je poslužila u ovom eksperimentu za proučavanje kinetičke analize. Ukoliko se ova reakcija odvija bez katalizatora, ona teče vrlo sporo, a katalizator ubrzava hidrolizu, prema reakciji:



Danas je jedan od najznačajnijih organskih međuprodukata i široko se koristi u istraživanju i industriji. Oko 40% acetanhidrida proizvedenog širom svijeta koristi se za proizvodnju vinil acetat monomera (VAM) koji se dalje koristi u proizvodnji ljepila, tekstila i boja. Osim ove acetanhidrida ima mnogo drugih primjena, kao u proizvodnji *Aspirina* vrlo važnog lijeka, u proizvodnji parfema, herbicida, bjelila i plastifikatora ⁵.

2.4. METODE KINETIČKE ANALIZE

Kinetički model predstavlja matematičku jednadžbu u kojoj je opisana zavisnost brzine kemijske reakcije o reakcijskim veličinama i parametrima. Kod homogenih reakcija te veličine su uvijek temperatura i koncentracija sudionika reakcije.

Ovisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama teorijski nije jednostavno odrediti, ali poznavanjem mehanizma kemijske reakcije moguće je pretpostaviti kinetički model. Ovako pretpostavljeni model naziva se *mehanističkim* kinetičkim modelom i on se na temelju daljnjih eksperimentalnih istraživanja može potvrditi kao točan ili odbaciti. S druge strane, ukoliko se ovisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama dobije bez pretpostavke o mehanizmu reakcije takav model naziva se *empirijski* ili fenomenološki kinetički model. Ovaj model se dobiva ukoliko se eksperimentalni podaci poklapaju s pretpostavljenim matematičkim izrazima raznim numeričkim metodama linearne i nelinearne regresije i optimiranja.

Potrebno je provesti kinetički eksperiment u svrhu određivanja kinetičkog modela neke kemijske reakcije. Sam eksperiment mora ispuniti dva osnovna zahtjeva, a to su odabir najboljeg kinetičkog modela s obzirom na zadane kriterije te numeričko određivanje pojedinih konstanti(parametara) u kinetičkim modelima. Prilikom provedbe kinetičkog eksperimenta javljaju se dva problema, a to su odabir eksperimentalne aparature, odnosno reaktora te interpretacija rezultata eksperimenta, odnosno odabir najboljeg modela.

Nakon što je odabran najbolji eksperimentalni reaktor, određena je i funkcijska ovisnost između brzine kemijske reakcije i reaktorskih parametara, odnosno određen je reaktorski model. Kinetički model se izabire s obzirom na različite kriterije i ne postoji jednoznačan kriterij po kojemu se odabire. Kada je odabran najbolji kinetički model i izračunati parametri, potrebno je procijeniti točnost izračunatih parametara u modelu. To se može učiniti koristeći jednu od metoda: integralnu metodu, diferencijalnu metodu ili izmijenjenu diferencijalnu metodu(ID algoritam).

Integralna metoda procjene parametara sastoji se od analitičkog rješavanja diferencijalnih ili algebarskih jednadžbi koje se dobiju tako što se pretpostavljeni kinetički model uvrštava umjesto naznačene brzine kemijske reakcije u reaktorski model. Ovaj postupak se može prikazati na primjeru kotlastog reaktora u kojemu se odvija najjednostavnija reakcija 1. reda.

Najprije se pretpostavi empirijski ili mehanistički kinetički model za reakciju prvog reda:

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

Nakon toga se ovaj kinetički model uvrštava u reaktorski model eksperimentalnog reaktora, koji za slučaj kotlastog reaktora glasi:

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

Pri čemu se dobiva:

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

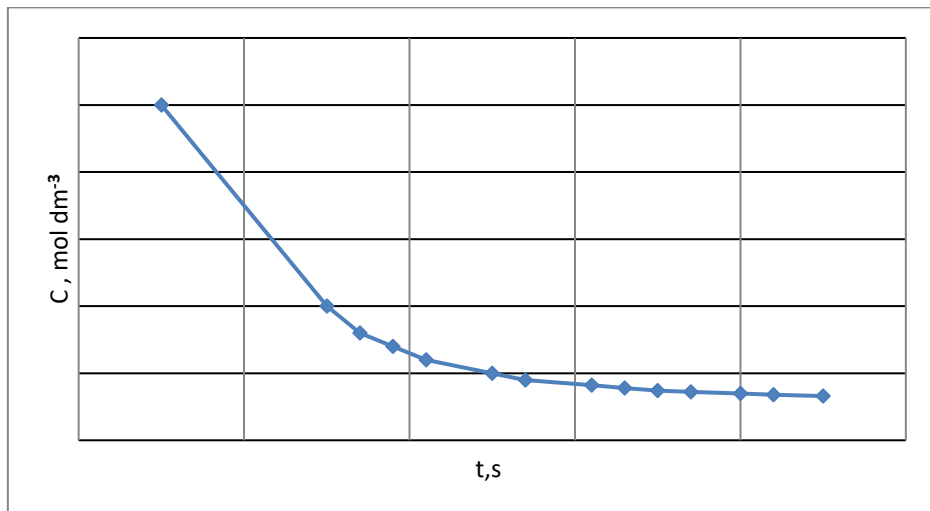
odnosno:

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

Za uvjet $t = 0$ vrijedi da je $C_A = C_{A0}$ pa se dobiva diferencijalna jednadžba oblika:

$$C_A = C_{A0} e^{(-kt)} \quad (27)$$

gdje k predstavlja nagib krivulje, *Slika 2.3.*



Slika 2.3. Analitičko rješenje jednadžbe (26)

Integriranjem jednadžbe (26) dobiva se:

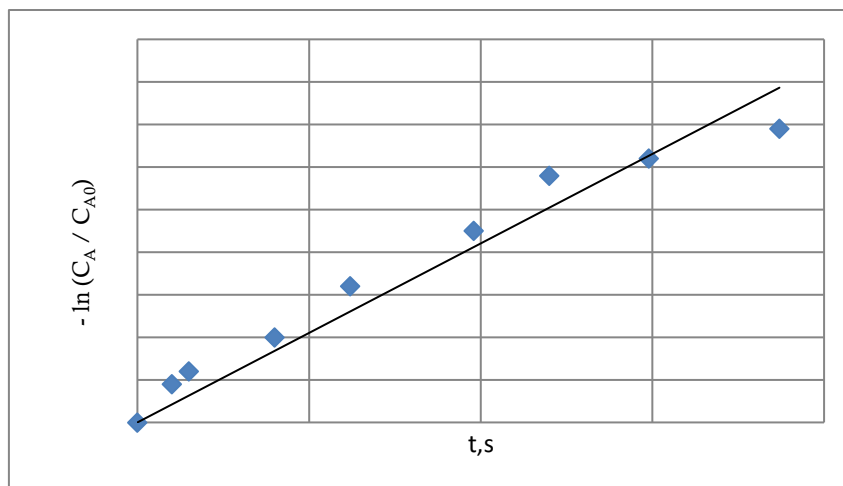
$$kdt = -\frac{dC_A}{C_A}$$

$$k \int_0^t dt = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} \quad (28)$$

odnosno:

$$kt = -\ln \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (29)$$

Jednadžba (29) je jednadžba pravca gdje je nagib pravca konstanta brzine reakcije k .



Slika 2.4. Linearizacija jednadžbe (23)

Upotreba integralne metode pogodna je prije svega u slučaju kada se dobivene diferencijalne ili algebarske jednadžbe mogu analitički riješiti što je obično slučaj kod jednostavnih kinetičkih modela pojedinačnih reakcija.

Diferencijalna metoda je opisana u najkraćim crtama budući se ne upotrebljava u ovom radu kao jedna od metoda procjene parametara. Započinje računanjem vrijednosti brzina reakcije na osnovi eksperimentalnih podataka iz reaktorskog modela. Izračunate brzine reakcija su eksperimentalni podatci koje se zatim uvrštavaju u kinetički model. Parametri modela se procjenjuju na temelju parova podataka $r_A - f(C_i)$ metodom linearne ili nelinearne regresije. Brzine reakcija, odnosno derivacija, računaju se na temelju eksperimentalnih rezultata, a s obzirom na način računanja postoje tri metode prema kojima se mogu izračunati: grafičkim određivanjem, numeričkom derivacijom ili analitičkim deriviranjem. Primjena diferencijalne metode je u slučaju kada su reaktorski modeli jednostavni, odnosno kada su to modeli "idealnih" reaktora, a prednost pred integralnom metodom je ta što kinetički modeli mogu biti vrlo složeni pa se ne može provesti integralna metoda zbog nemogućnosti analitičkog rješavanja jednadžbi.

Izmijenjena diferencijalna metoda (ID algoritam) u jednom algoritmu objedinjuje postupak procjene parametara s rješavanjem diferencijalnih ili algebarskih jednadžbi reaktorskog modela. Postupak započinje tako da se uvrsti pretpostavljeni kinetički model umjesto naznačene brzine reakcije u reaktorski model. U slučaju kotlastog reaktora i reakcije prvog reda dobije se:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (30)$$

Nakon toga se pretpostavi početna vrijednost parametra k , k_0 :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_0C_A \quad (31)$$

Dobivena diferencijalna jednačba (31) rješava se numerički primjenom metode Runge – Kutta IV, nakon čega se iterativnom metodom mijenja vrijednost parametra k sve dok se ne dobiju rješenja koja će se dobro slagati sa eksperimentalnim vrijednostima $C_A = f(t)$. Eksperimentalne vrijednosti moraju zadovoljavati rješenja tih jednačbi uz neki kriterij točnosti. Kao opće prihvaćeni kriterij koristi se korijen *srednjeg kvadratnog odstupanja* definiran izrazom:

$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_1^N (\bar{y}_e - \bar{y}_t)^2} \quad (32)$$

gdje je N broj eksperimentalnih točaka, \bar{y}_e normalizirana eksperimentalna vrijednost, a \bar{y}_t normalizirana teorijska vrijednost.

ID algoritam je najopćenitija metoda od sve tri navedene metode jer se može istovremeno primjenjivati i za jednostavne i za složene kinetičke i reaktorske modele, a kada je program jednom napisan na elektroničkom računalu koji sadrži i metodu procjene parametara može se lako primijeniti u velikom broju konkretnih problema.

Metoda Runge - Kutta IV najčešće je korištena metoda iz skupine metoda Runge – Kutta koje predstavljaju skupinu implicitnih i eksplicitnih iterativnih metoda koristeći Eulerovu metodu za aproksimaciju rješenja običnih diferencijalnih jednačbi ⁶.

Rješava se obična diferencijalna jednačba prvog reda:

$$y' = f(x, y(x)) \quad (33)$$

Uz početni uvjet $y(x_0) = y_0$. Jednačbe rješavamo na intervalu $[a, b]$ koji je podijeljen točkama $a = x_0, x_1, x_2, \dots, x_n = b$. Udaljenost svake dvije susjedne točke iznosi h , odnosno vrijedi $x_{i+1} = x_i + h$, $i = 0, \dots, n - 1$. Uz poznatu vrijednost y_i u točki x_i računamo vrijednost y_{i+1} u točki $x_{i+1} = x_i + h$. Metoda Runge - Kutta IV ima četiri koraka, odnosno u svakom koraku iteracije, h , derivacija se provodi četiri puta: jednom u početnoj točki, dva puta u probnim "polutočkama" i jednom u završnoj točki:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (34)$$

gdje su :

$$\begin{aligned} k_1 &= hf(x_i, y_i) \\ k_2 &= hf\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1\right) \\ k_3 &= hf\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_2\right) \\ k_4 &= hf(x_i + h, y_i + k_3) \end{aligned} \quad (35)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Reakcija hidrolize anhidrida octene kiseline provedena je u adijabatskom kotlastom reaktoru volumena 200 mL sa volumenom reakcijske smjese od 150 mL. Pri provođenju eksperimenta korištene su sljedeće kemikalije:

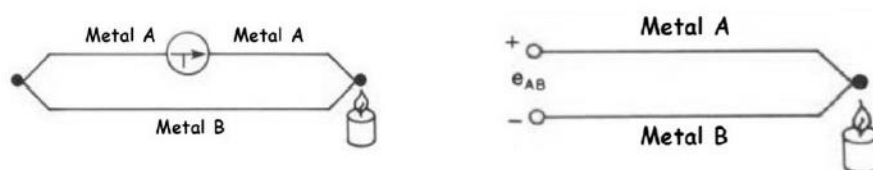
- anhidrid octene kiseline
- octena kiselina
- destilirana voda
- vodena otopina sumporne kiseline($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$)

Aparatura koja je korištena:

- 2 tikvice okruglog dna
- 3 menzure
- Adijabatski kotlasti reaktor(termos boca)
- temperaturno osjetilo
- računalo

Kao temperaturno osjetilo korišten je termopar tipa K. Termopar se sastoji od dvije žice različitih metala ili legura koje su spojene na oba kraja. Ovisno o vrsti metala ili legura koji su spojeni zajedno razlikuje se nekoliko tipova termoparova: J, K, T, E, R, S. Dakle, svaki tip je sastavljen od različitog para metala ili legura i ima različito temperaturno mjerno područje. K tip sastavljen je od kromela(legura sastavljena od 90% nikla i 10% kroma) i alumela(legura sastavljena od 95 % nikla, 2 % mangana, 2 % aluminijsa i 1 % silicija), a mjerno područje mu je od -200°C do 1250°C .

Princip rada termopara temelji se na *Seebackovom efektu*: ako su u zatvorenom električnom krugu što ga čine dva različita vodiča(metala) njihova spajanja izložena različitim temperaturama, kroz krug kontinuirano teče električna struja proporcionalna razlici tih temperatura. Jednostavnije rečeno, kada se dvije žice različitih metala spoje na oba kraja, a jedan kraj se pri tome grije, u tako zatvorenom krugu se javlja električna struja. Ukoliko se ovaj krug prekine, napon otvorenog kruga(Seebackov napon) funkcija je temperature spajanja i sastava dvaju metala te se naziva termoelektromotornom silom(TEMS). Promjena napona linearno je proporcionalna s promjenom temperature, a ove dvije veličine su međusobno povezane koeficijentom koji je određen materijalima od kojih je načinjen termopar ⁸.



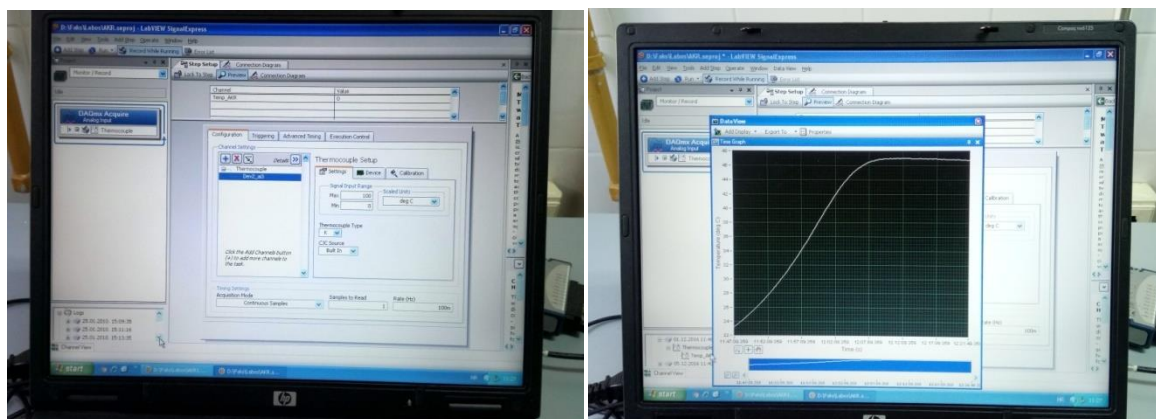
Slika3.1. Princip rada termopara

Na Slici 3.2. je prikazana termos boca volumena 200 mL koja se koristi umjesto adijabatskog kotlastog reaktora volumena 1 L u svrhu manje potrošnje kemikalija. Gumeni čep ujedno služi da bi držao termopar prilikom mjerenja temperature, ali i da bi boca 'dihtala'.



Slika 3.2. Sustav za prikupljanje podataka: 1-termos boca, 2-pogled u unutrašnjost termos boce, 3-temperaturno osjetilo umetnuto u čep termos boce

Slika 3.3. prikazuje sučelje programa u kojemu se namješta izabrani tip temperaturnog osjetila, vrsta termopara i brzina uzorkovanja.



Slika 3.3. Sustav za obradu podataka, program LabVIEW

Prilikom provođenja eksperimenta najprije je trebalo odmjeriti odgovarajuće volumene octene kiseline, anhidrida octene kiseline, destilirane vode i otopine sumporne kiseline kako bi se mogla provesti reakcija. Plan eksperimenta se provodio prema unaprijed dogovorenim volumenima svakog od reaktanata koji su navedeni u *Tablici 1.* pri čemu je ukupni volumen reakcijske smjese uvijek iznosio 150 mL, a ukupno se provelo deset eksperimenata. U jednu tikvicu se uliju odmjereni volumeni octene kiseline i anhidrida octene kiseline, a u drugu tikvicu odmjereni volumeni destilirane vode i otopine sumporne kiseline. Octena kiselina dodaje se kako bi se povećala mješljivost anhidrida sa vodom, dok je otopina sumporne kiseline katalizator ove reakcije. Nakon toga se otopine iz obje tikvice istovremeno kvantitativno prenose u termos bocu, ona se brzo zatvara i protresa uvijek isti vremenski period od 10 sekundi kako bi se osigurala homogenost otopine te kako bi reakcija započela. Po završetku protresanja umeće se temperaturno osjetilo i pomoću računala se prati promjena temperature kako reakcija napreduje, sve dok se temperatura ne ustali na određenoj vrijednosti što je znak da su reaktanti izreagirali i da je završena kemijska reakcija. Promjena temperature se prati svakih 10 sekundi u programskom paketu LabVIEW Signal Express koji odmah crta krivulju ovisnosti promjene temperature s vremenom pri čemu je lako pratiti napredovanje reakcije (*Slika 3.3.*). Dobiveni podaci se zatim prenose u Microsoft Excel, a onda u Notepad kako bi se datoteka spremila s ekstenzijom dat. kako bi ju program za obradu podataka mogao prepoznati. Program za obradu podataka je Microsoft Quickbasic gdje odabiremo željeni model koji onda daje vrijednosti procijenjenih parametara, reakcijsku entalpiju, srednje kvadratno odstupanje te grafički prikaz podataka.

Tablica 1. Plan eksperimenta

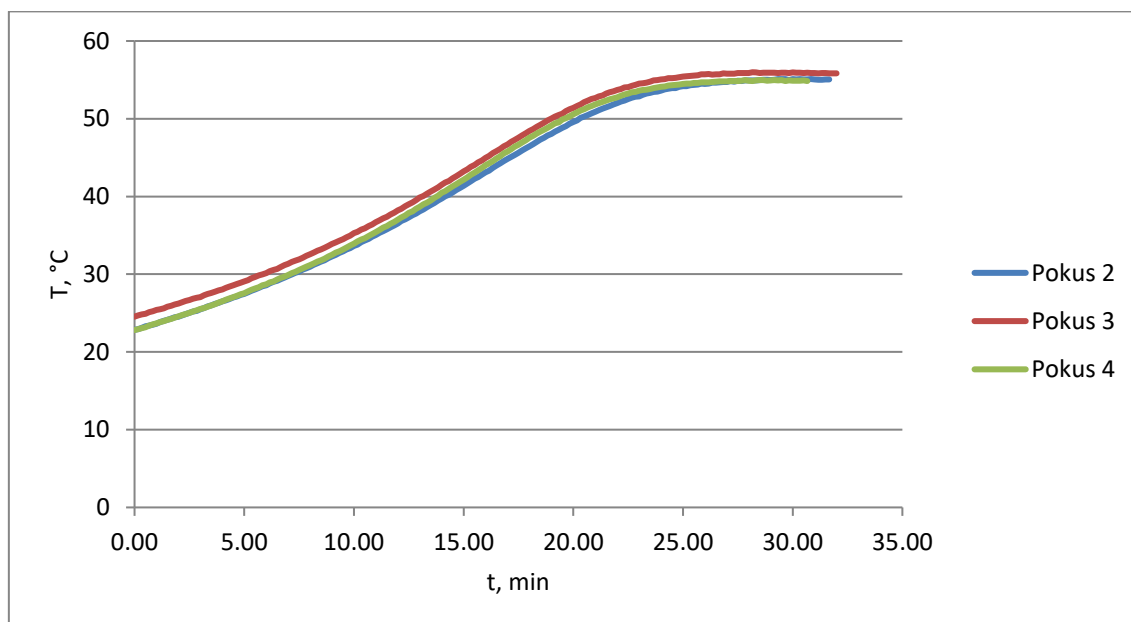
Pokus	V((CH ₃ CO) ₂ O)/mL	V(CH ₃ COOH)/mL	V(H ₂ O)/mL	V(H ₂ SO ₄)/mL
1.	40	20	70	20
2.	30	30	80	10
3.	30	30	80	10
4.*	30	30	80	10
5.	30	30	75	15
6.	25	30	80	15
7.	50	20	70	10
8.	20	30	75	25
9.	30	30	60	30
10.	45	10	75	20

* Koncentracija H₂SO₄ u pokusu 4. iznosi 0,576 mol/dm³

Volumeni reaktanata koji sudjeluju u kemijskoj reakciji su odabrani tako da se pokušala postići što veća razlika između adijabatskih značajki za pojedini eksperiment. Pri tome je glavna pretpostavka bila da je najvažnija koncentracija katalizatora, odnosno sumporne kiseline. Volumen otopine sumporne kiseline kretao između 10 i 30 mL.

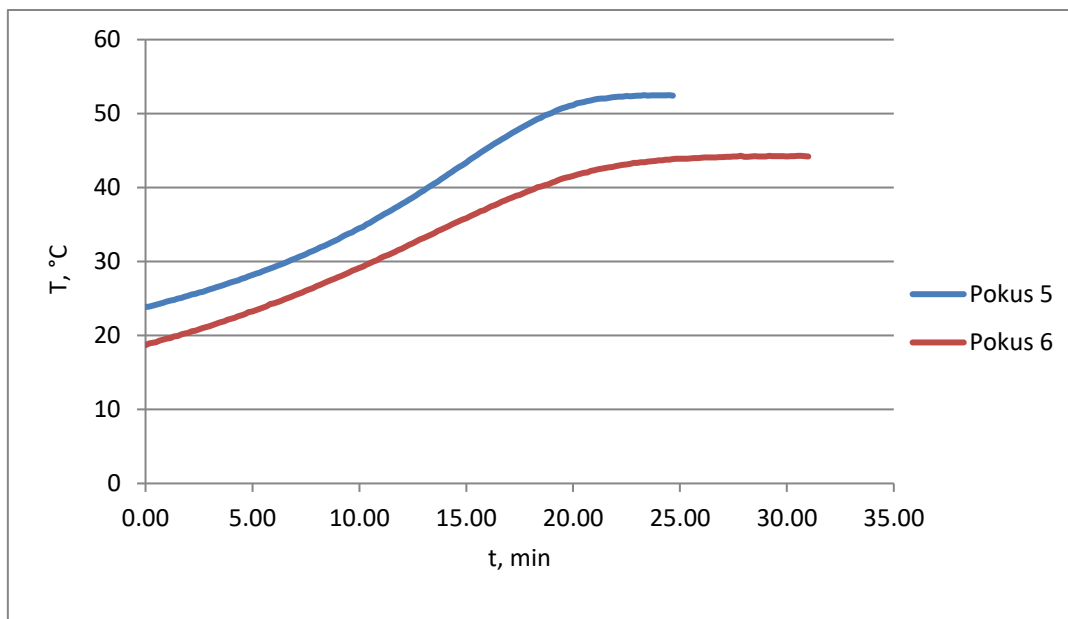
Daljnji dio rada daje preglede grafičkih prikaza ovisnosti temperature o vremenu te njihovu međusobnu usporedbu.

Slika 3.4. prikazuje ovisnost temperature o vremenu za pokuse 2, 3 i 4 u kojima su korišteni isti volumeni svih sudionika kemijske reakcije. Može se primijetiti jako dobro poklapanje rezultata sva tri pokusa što je bilo i očekivano bez obzira na to što je u pokusu 4 koncentracija otopine sumporne kiseline bila nešto veća ($0,576 \text{ mol/dm}^3$).



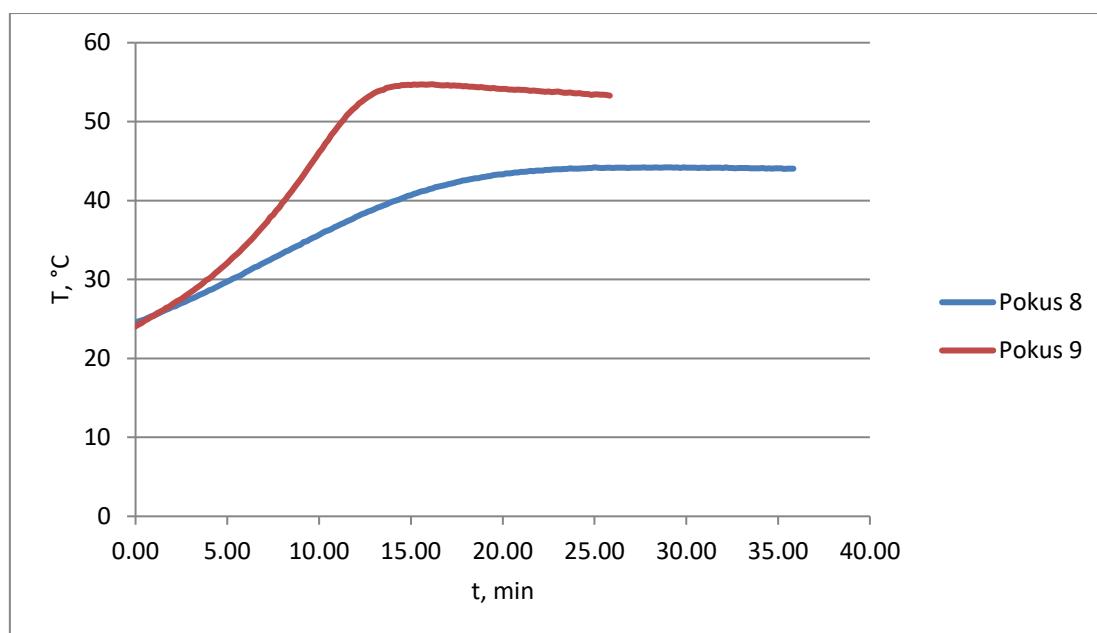
Slika 3.4. Ovisnost temperature o vremenu za eksperimente 2, 3 i 4

Na *Slici 3.5.* ispitan je utjecaj anhidrida i vode na tijek reakcije. U pokusu 5 volumen anhidrida octene kiseline koji je dodan u reaktor je veći nego u pokusu 6, pri čemu je volumen dodanog katalizatora u oba pokusa isti. Samim time može se uočiti porast u konačnoj temperaturi u pokusu 5, gdje je dodano više anhidrida octene kiseline, što je bilo i očekivano.



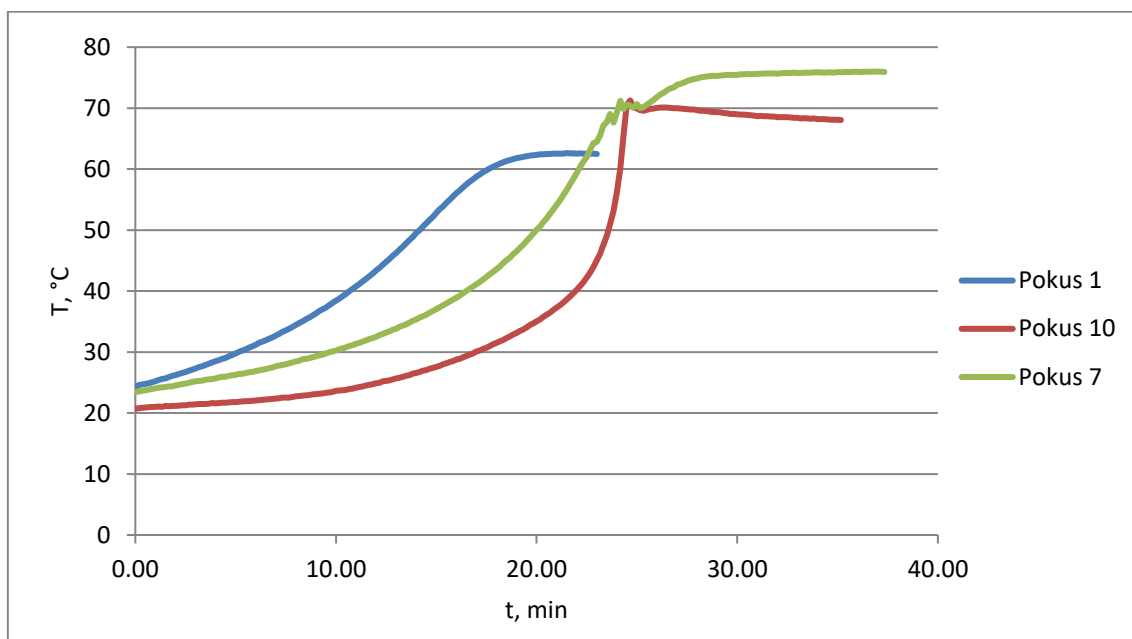
Slika 3.5. Ovisnost temperature o vremenu za eksperimente 5 i 6

Slika 3.6. pokazuje utjecaj katalizatora na brzinu reakcije. U pokusu 9 dodan je najveći volumen sumporne kiseline u usporedbi sa svim ostalim pokusima (30 mL). Iz nagiba krivulje pokusa 9 je vidljivo da je brzina reakcije veća od brzine reakcije u pokusu 8, u kojem je dodan manji volumen sumporne kiseline (25 ml). Također volumen anhidrida u pokusu 9 je veći, (30 mL) od onog u pokusu 8, (20 mL) što rezultira i većim porastom u konačnoj temperaturi.



Slika 3.6. Ovisnost temperature o vremenu za eksperimente 8 i 9

Na slici 3.7. opet je prikazan utjecaj anhidrida octene kiseline na tijek reakcije. U pokusima 7 i 10 dodane su najveći volumeni anhidrida (50 i 45 ml) što u konačnici rezultira najvećim porastom konačne temperature.



Slika 3.7. Ovisnost temperature o vremenu za eksperimente 1, 7 i 10

Uočljivo je da u pokusima 7 i 10 postoji problem sa temperaturnim osjetilom zbog njegova mogućeg oštećenja što je dovelo do poteškoća kod prikupljanja podataka i diskontinuiranosti krivulja ovisnosti temperature o vremenu.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Proces hidrolize anhidrida octene kiseline je egzotermna reakcija, a kao što je rečeno u uvodnom dijelu, egzotermne reakcije zahtijevaju rad u adijabatskim reaktorima zbog eksponencijalnog porasta temperature uz istovremeno samo linearno povećanje odvođenja topline kroz stjenke. U adijabatskom načinu rada reakcija se može bolje kontrolirati i može se pratiti porast temperature kako reakcija napreduje. Upravo to je bio cilj ovog eksperimenta, dobiti podatke o promjeni temperature s vremenom, odnosno maksimalnu promjenu temperature kako bi se odredila kinetika ove reakcije.

4.1. PROCJENA PARAMETARA

Reakcijska entalpija, ΔH_r koja je mjera razvijene topline pri nekoj kemijskoj reakciji, u slučaju adijabatskog kotlastog reaktora, izvedena je iz bilance topline kotlastog reaktora u uvodnom dijelu i ta jednačba glasi:

$$(-\Delta H_r) = \frac{V_s \rho_s c_{ps} (T - T_0)}{n_{A_0}} \quad (36)$$

Da bi se izračunala vrijednost reakcijske entalpije potrebno je poznavati sve parametre navedene u jednačbi, među kojima i srednji toplinski kapacitet, c_{ps} . On se može izračunati prema sljedećoj jednačbi:

$$c_{ps} = \frac{1}{V} \sum_i^n c_{pi} \gamma_i \quad (37)$$

gdje je γ_i volumni udio pojedine komponente.

Kinetička analiza reakcije hidrolize anhidrida octene kiseline se može opisati sa dva mehanizma koji se spominju u literaturi:

- 1) model reakcije "n"-tog reda (Model I)

$$r_A = k C_{AN}^n \quad (38)$$

- 2) model reakcije drugog reda (Model II)

$$r_A = k C_{AN} C_V \quad (39)$$

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

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

Model I ili Model II uvrštavaju se zajedno sa izrazom (40) u reaktorski model kotlastog reaktora pri čemu se dobivaju:

1) Za Model I

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

2) Za Model II

$$-\frac{dC_{AN}}{dt} = A_r e^{-\frac{E_a}{R_g T}} C_{AN} C_V \quad (42)$$

Kako bi se testirali modeli potrebno je na osnovi mjerenja temperature izračunati odgovarajuće koncentracije C_{AN} i C_V . Ukoliko se u jednadžbu

$$G_s c_{ps} (T - T_0) = -(-\Delta H_r) (n_A - n_{A_0}) \quad (43)$$

uvrsti umjesto reakcijske entalpije jednadžba (36) nakon sređivanja dobije se jednadžba:

$$n_A = n_{A_0} \frac{T_k - T}{T_k - T_0} \quad (44)$$

odnosno uz $V = konst.$ vrijedi

$$C_A = C_{A_0} \frac{T_k - T}{T_k - T_0} \quad (45)$$

Na temelju jednadžbe (45) moguće je izračunati koncentracije za svako reakcijsko vrijeme uz poznavanje početne i konačne temperature reakcijske smjese.

S obzirom na predložene modele prikladne metode analize koje su korištene u ovom eksperimentu su integralna metoda i izmijenjena integralna metoda (ID algoritam). Model I testiran je integralnom metodom kako bi se procijenili parametri $\ln A_r$, E_a i n . Postupak se sastoji od analitičkog rješavanja jednadžbe (41), i uz početne uvjete $C_{AN}(0) = C_{AN_0}$ dobiva se jednadžba:

$$C_{AN}(t) = \left[C_{AN_0}^{1-n} + (n-1) A_r e^{-\frac{E_a}{R_g T}} \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (46)$$

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

Nelder-Mead metoda je numerička metoda koja se koristi za pronalaženje minimalne ili maksimalne objektivne funkcije u višedimenzionalnom prostoru. Metoda koristi koncept simpleksa i zasnovana je na traženju uzorka koji uspoređuje vrijednosti funkcije u svim točkama simpleksa. Simpleks koji se koristi kod Nelder-Mead metode optimizacije funkcije dviju varijabli jest trokut. Najgora točka se odbacuje i uvodi se nova točka koja sa ostalima čini novi simpleks. Nalaženje nove točke simpleksa u svakoj iteraciji može uzrokovati širenje ili smanjivanje raspona simpleksa. Smanjivanje simpleksa dovodi do konvergencije svih točaka simpleksa prema optimumu⁹.

Model II testiran je ID algoritmom kako bi se procijenila dva parametra, $\ln A_r$ i E_a . U ovom slučaju postupak se sastoji od numeričkog rješavanja jednadžbe (42), gdje se također zadaju početne vrijednosti parametara, a koncentracija vode se izražava pomoću koncentracije anhidrida. Iz stehiometrijske jednadžbe reakcije dobiva se jednadžba:

$$C_V = C_{V_0} - (C_{AN_0} - C_{AN}) \quad (47)$$

Uvrštavanjem u jednadžbu (42) konačna jednadžba poprima oblik:

$$-\frac{dC_{AN}}{dt} = A_r e^{-\frac{E_a}{R_g T}} C_{AN} C_{V_0} - (C_{AN_0} - C_{AN}) \quad (48)$$

Za numeričko rješavanje jednadžbe (48) koristi se metoda Runge – Kutta IV, a za procjenu parametara već spomenuta Nelder-Mead metoda optimiranja.

4.2. USPOREDBA PROCJENJENIH PARAMETARA

U narednim tablicama podataka prikazani su rezultati procjene parametara za svaki eksperiment, za oba modela i za tri različite kombinacije ulaznih parametara. Kao što je već spomenuto, za Model I se procjenjuju tri parametra ($\ln A_r$, E_a i n), a za Model II se procjenjuju dva parametra ($\ln A_r$ i E_a). Tijekom testiranja predloženih modela provedene su i tri nezavisne procjene parametara jer bi bolji model trebao biti onaj koji je manje osjetljiv na početne vrijednosti parametara. Nezavisno od kinetičkih modela za svaki eksperiment, iz bilance topline za adijabatski rad, jednadžba (36), izračunata je reakcijska entalpija.

Tablica 2. Rezultati procjene parametara za eksperiment 1

Pokus 1		Anhidrid octene kiseline	Octena kiseline	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V=40 mL	V=20 mL	V=70 mL	V=20 mL
		K1	K2	K3	
MODEL 1	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	InAr	11,17	11,98	14,64	
	E _a , J/mol	36503	38698	45941	
	n	0,72	0,79	0,99	
MODEL 2	OD	0,01	0,012	0,019	
	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	InAr	27,17	27,19	27,16	
	E _a , J/mol	82293	82338	82226	
OD	4,71*10 ⁻³	4,71*10 ⁻³	4,71*10 ⁻³		
ΔH_r, J/mol		53403			

Tablica3. Rezultati procjene parametara za eksperiment 2

Pokus 2		Anhidrid octene kiseline	Octena kiseline	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V=30 mL	V=30 mL	V=80 mL	V=10 mL
		K1	K2	K3	
MODEL 1	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	InAr	12,7	12,6	16,93	
	E _a , J/mol	40528	40301	51614	
	n	0,89	0,88	1,14	
MODEL 2	OD	1,45*10 ⁻²	1,43*10 ⁻²	2,24*10 ⁻²	
	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	InAr	24,58	24,54	24,55	
	E _a , J/mol	75351	75240	75274	
OD	4,88*10 ⁻³	4,88*10 ⁻³	4,88*10 ⁻³		
ΔH_r, J/mol		60119			

Tablica 4. Rezultati procjene parametara za eksperiment 3

Pokus 3		Anhidrid octene kiseline	Octena kiseline	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V=30 mL	V=30 mL	V=80 mL	V=10 mL
		K1	K2	K3	
MODEL 1	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	InAr	13,5	11,91	13,29	
	E _a , J/mol	42470	38574	42197	
	n	0,89	0,88	1,14	
	OD	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	
MODEL 2	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	InAr	26,21	26,20	26,24	
	E _a , J/mol	79813	79783	79900	
	OD	$4,86 \cdot 10^{-3}$	$4,86 \cdot 10^{-3}$	$4,86 \cdot 10^{-3}$	
ΔH_r, J/mol		58591			

Tablica 5. Rezultati procjene parametara za eksperiment 4

Pokus 4		Anhidrid octene kiseline	Octena kiseline	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V=30 mL	V=30 mL	V=80 mL	V=10 mL
		K1	K2	K3	
MODEL 1	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	InAr	13,35	12,50	18,52	
	E _a , J/mol	42158	39948	55662	
	n	0,90	0,85	1,23	
	OD	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-2}$	
MODEL 2	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	InAr	25,27	25,25	25,29	
	E _a , J/mol	77002	76951	77068	
	OD	$4,86 \cdot 10^{-3}$	$4,86 \cdot 10^{-3}$	$4,86 \cdot 10^{-3}$	
ΔH_r, J/mol		59955			

Tablica 6. Rezultati procjene parametara za eksperiment 5

Pokus 5		Anhidrid octene kiseline	Octena kiseline	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V=30 mL	V=30 mL	V=75 mL	V=15 mL
		K1	K2	K3	
MODEL 1	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	InAr	10,51	13,18	9,19	
	E _a , J/mol	34357	41354	30896	
	n	0,56	0,70	0.48	
	OD	3,64*10 ⁻³	9,05*10 ⁻³	1,97*10 ⁻³	
MODEL 2	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	InAr	32,00	31,99	32,02	
	E _a , J/mol	93863	93831	93913	
	OD	6,13*10 ⁻³	6,13*10 ⁻³	6,13*10 ⁻³	
ΔH_r, J/mol		53385			

Tablica 7. Rezultati procjene parametara za eksperiment 6

Pokus 6		Anhidrid octene kiseline	Octena kiseline	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V=25 mL	V=30 mL	V=80 mL	V=15 mL
		K1	K2	K3	
MODEL 1	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	InAr	11,98	10,24	15,35	
	E _a , J/mol	37470	33048	46029	
	n	0,76	0,68	0.92	
	OD	8,45*10 ⁻³	5,27*10 ⁻³	1,44*10 ⁻²	
MODEL 2	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	InAr	27,39	27,35	27,42	
	E _a , J/mol	80726	80636	80810	
	OD	5,08*10 ⁻³	5,08*10 ⁻³	5,08*10 ⁻³	
ΔH_r, J/mol		58643			

Tablica 8. Rezultati procjene parametara za eksperiment 7

Pokus 7		Anhidrid octene kiseline	Octena kiseline	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V=50 mL	V=20 mL	V=70 mL	V=10 mL
		K1	K2	K3	
MODEL 1	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	InAr	10,11	13,52	12,47	
	E _a , J/mol	35685	45331	42367	
	n	0,76	1,08	0,99	
	OD	6,06*10 ⁻³	1,63*10 ⁻²	1,34*10 ⁻²	
MODEL 2	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	InAr	25,85	25,83	25,87	
	E _a , J/mol	80231	80176	80333	
	OD	1,35*10 ⁻²	1,35*10 ⁻²	1,35*10 ⁻²	
ΔH_r, J/mol		55685			

Tablica 9. Rezultati procjene parametara za eksperiment 8

Pokus 8		Anhidrid octene kiseline	Octena kiseline	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V=20 mL	V=30 mL	V=75 mL	V=25 mL
		K1	K2	K3	
MODEL 1	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	InAr	11,05	12,68	15,98	
	E _a , J/mol	34908	39060	47416	
	n	0,70	0,79	0,91	
	OD	6,53*10 ⁻³	6,68*10 ⁻²	0,011	
MODEL 2	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	InAr	29,18	29,27	29,26	
	E _a , J/mol	85946	86175	86144	
	OD	6,74*10 ⁻³	6,74*10 ⁻³	6,74*10 ⁻³	
ΔH_r, J/mol		57603			

Tablica 10. Rezultati procjene parametara za eksperiment 9

Pokus 9		Anhidrid octene kiseline	Octena kiseline	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V=30 mL	V=30 mL	V=60 mL	V=30 mL
		K1	K2	K3	
MODEL 1	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	InAr	12,86	11,23	13,75	
	E _a , J/mol	39536	35256	41870	
	n	0,71	0,61	0,75	
	OD	0,01	6,39*10 ⁻³	1,19*10 ⁻²	
MODEL 2	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	InAr	30,87	30,86	30,82	
	E _a , J/mol	90218	90192	90097	
	OD	6,45*10 ⁻³	6,45*10 ⁻³	6,45*10 ⁻³	
ΔH_r, J/mol		57166			

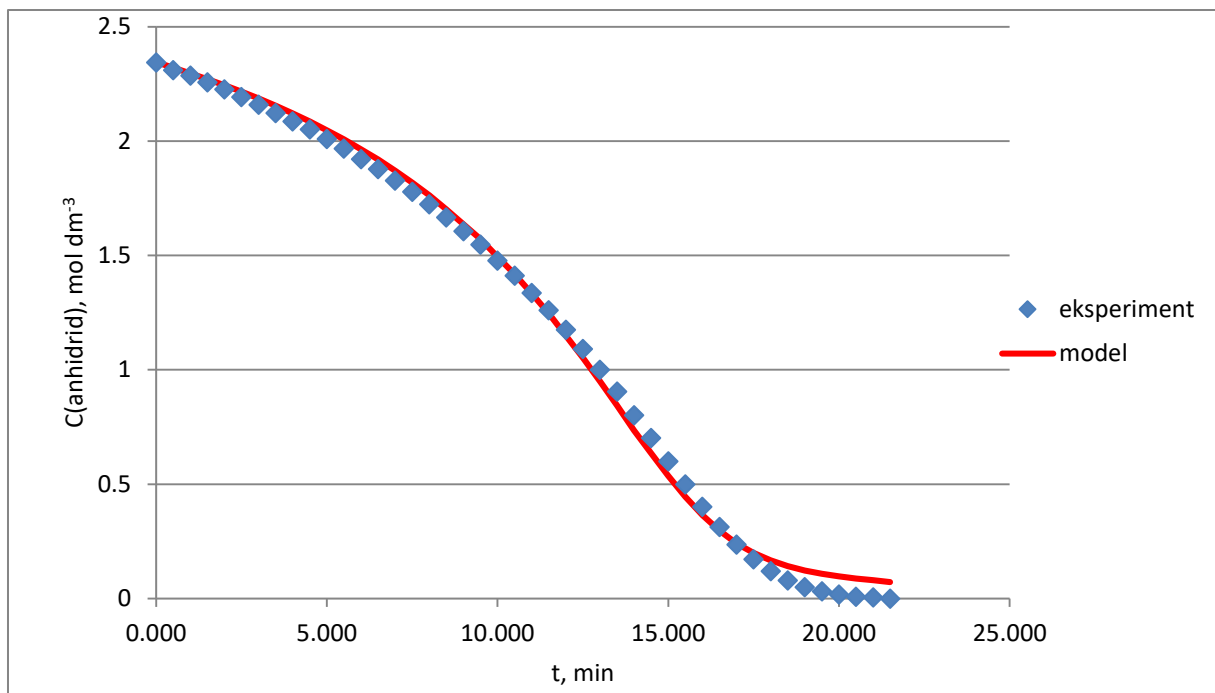
Tablica 11. Rezultati procjene parametara za eksperiment 10

Pokus 10		Anhidrid octene kiseline	Octena kiseline	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		V=45 mL	V=10 mL	V=75 mL	V=20 mL
		K1	K2	K3	
MODEL 1	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	n	2	1,5	1,2	
	InAr	13,62	18,12	26,23	
	E _a , J/mol	42104	54208	75895	
	n	9,51	0,47	1,12	
	OD	1,87*10 ⁻²	1,34*10 ⁻²	0,014	
MODEL 2	InAr	10	15	12	
	E _a , J/mol	15000	20000	30000	
	InAr	56,34	56,29	56,21	
	E _a , J/mol	154610	154514	154292	
	OD	1,82*10 ⁻²	1,82*10 ⁻²	1,82*10 ⁻²	
ΔH_r, J/mol		35869			

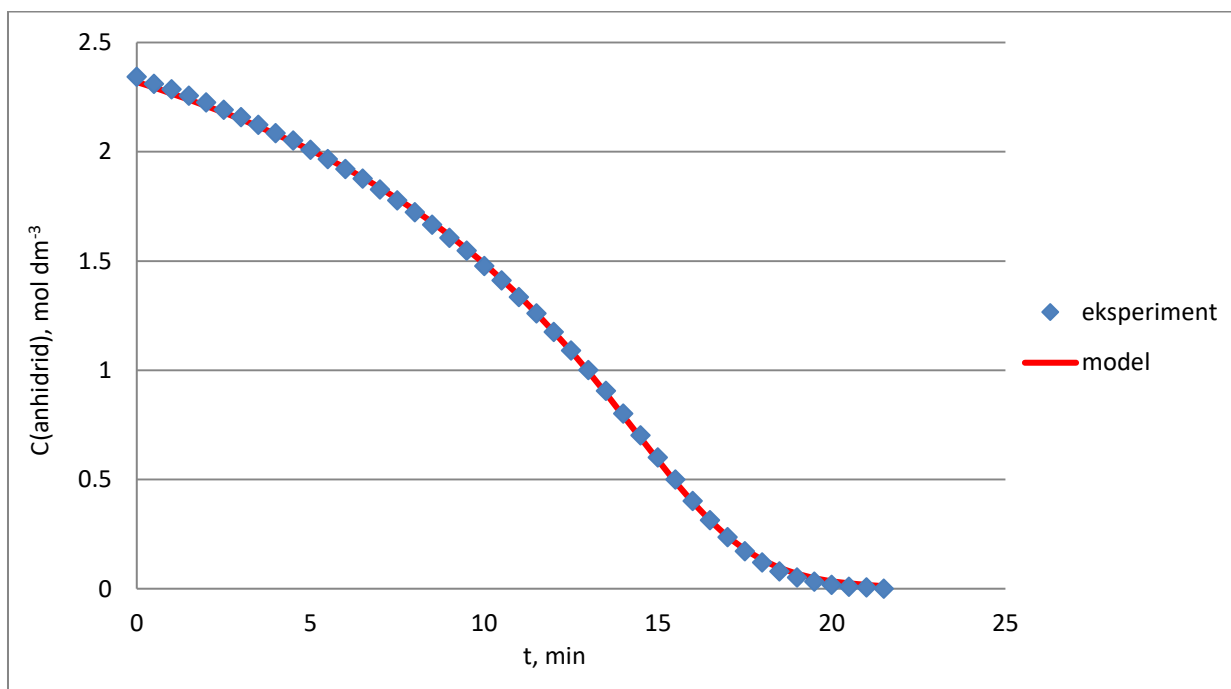
Vrijednosti reakcijske entalpije proporcionalne su adijabatskoj značajci, odnosno razlici između početne i konačne temperature u eksperimentu. Kreću se u rasponu od 36 kJ do 60 kJ. Očigledno je da je kod eksperimenta 10 (*Slika 3.7.*) došlo do eksperimentalne pogreške što se vidi iz isprekidane eksperimentalne krivulje. Razlog tome može biti veća dodana količina anhidrida izvan stehiometrijskog odnosa koji je definiran samom jednadžbom kemijske reakcije. Sličan rezultat može se uočiti i u eksperimentu 7.

Kako bi usporedili razliku u brzini kemijske reakcije najbolje je usporediti energiju aktivacije pojedinih eksperimenata. Energije aktivacije se kreću od 75 kJ do 154 kJ za eksperiment 10. Ponovo treba uzeti u obzir da je kod eksperimenta 10 došlo do eksperimentalne pogreške. Teoretski reakcija bi trebala biti brža dodatkom veće količine katalizatora, odnosno uzlazni dio eksperimentalne krivulje bi trebao biti strmiji. Ta se pravilnost ne može vidjeti iz provedenih eksperimenata.

Na sljedećim slikama je prikazana usporedba izmjerenih i procijenjenih koncentracija acetanhidrida za oba modela i provedene eksperimente.

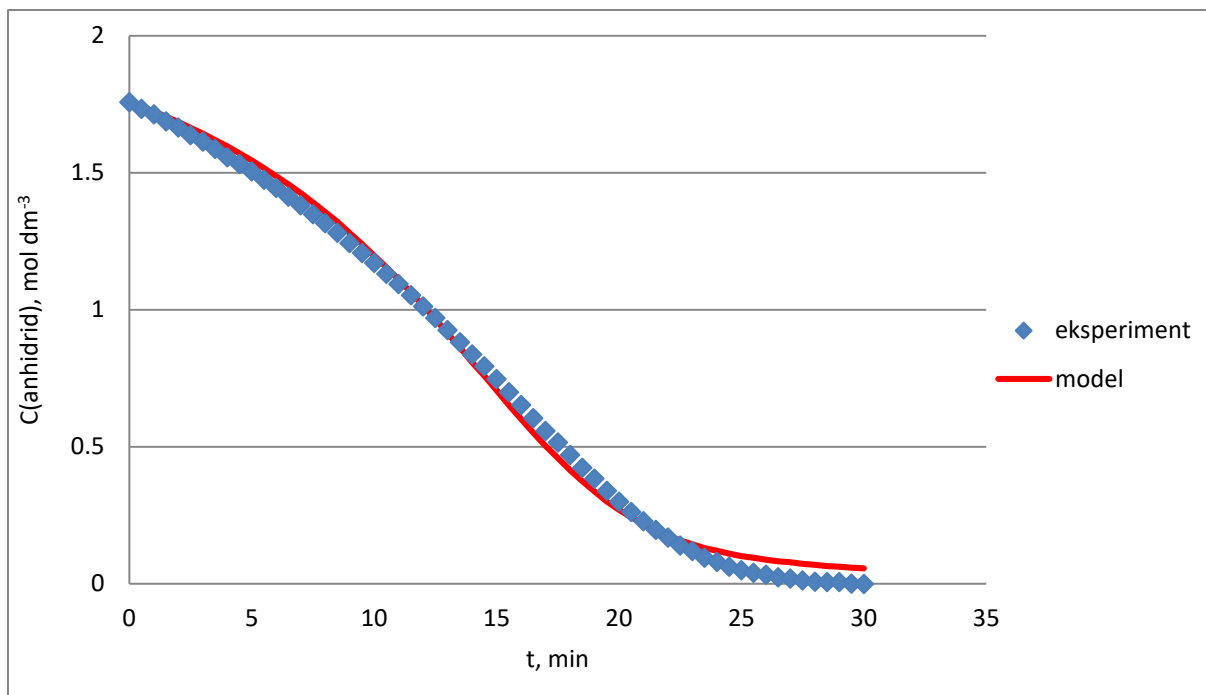


Slika 4.1. Usporedba eksperimentalnih podataka i Modela I za pokus 1

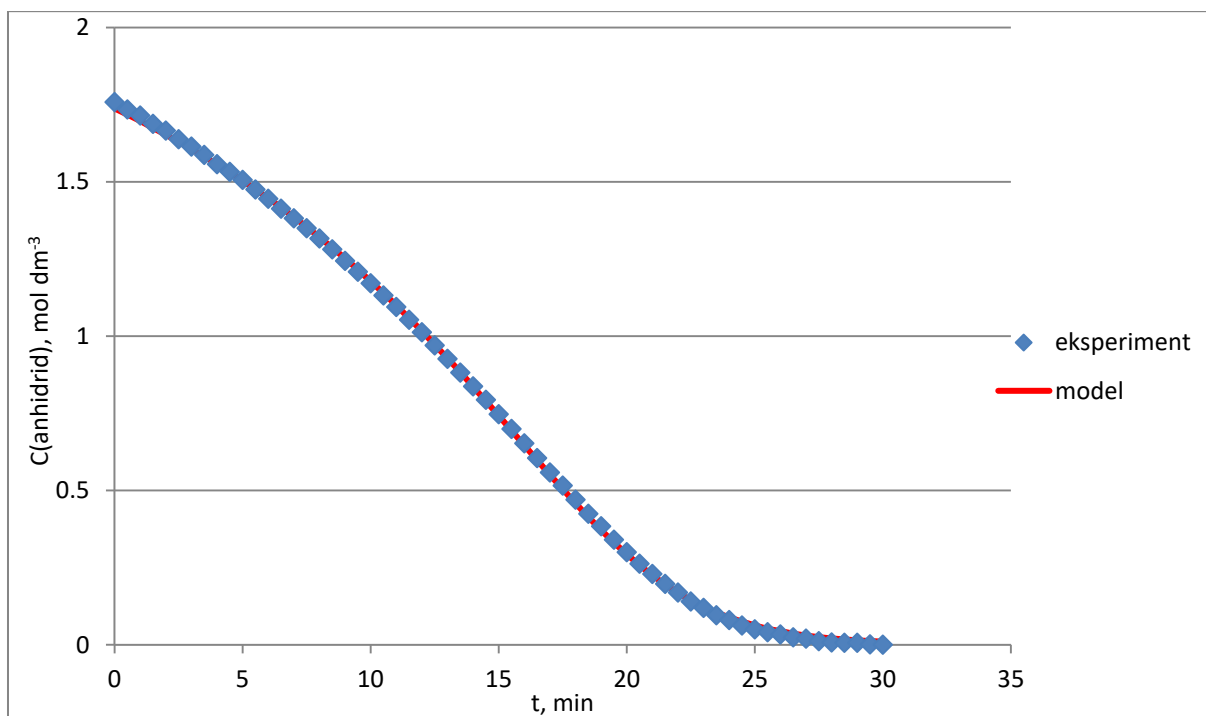


Slika 4.2. Usporedba eksperimentalnih podataka i Modela II za pokus 1

S obzirom na grafičke prikaze može se uočiti jako dobro slaganje eksperimentalnih podataka i oba modela. Ovdje su prikazani grafovi samo za pokus 1 i 2 za oba modela, budući da su svi ostali grafovi vrlo slični i isto tako pokazuju vrlo dobro slaganje.



Slika 4.3. Usporedba eksperimentalnih podataka i Modela I za pokus 2



Slika 4.4. Usporedba eksperimentalnih podataka i Modela II za pokus 2

Kod Modela II može se uočiti nešto bolje slaganje eksperimentalnih podataka sa modelom što je bilo i za očekivati, budući da je to model sa manje parametara. Više parametara omogućuje više kombinacija po kojima se oni mogu posložiti kako bi se zadovoljio kriterij točnosti, a to može dovesti do većih oscilacija u procijenjenim vrijednostima parametara što je i vidljivo iz Modela I.

5. ZAKLJUČAK

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 (36).

Oba predložena kinetička modela 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 SIMBOLA

A_f – adijabatska značajka, °C

A_r - Arrheniusova značajka, značajka frekvencije

A_S – površina prijenosa unutar reaktora, m²

c_{ps} - srednji maseni toplinski kapacitet kod stalnog tlaka, J kg⁻¹ K⁻¹

C – koncentracija, mol dm⁻³

C_A, C_i – koncentracija tvari A, i, mol dm⁻³

C_{AN} – koncentracija anhidrida, mol dm⁻³

C_{PS} - molalni toplinski kapacitet, J mol⁻¹ K⁻¹

C_V – koncentracija vode, mol dm⁻³

E_a -energija aktivacije, kJ mol⁻¹

G_S - ukupna masa, kg

ΔH_r - reakcijska entalpija, J mol⁻¹

k – konstanta brzine reakcije, dimenzije zavise o reakciji

n – red reakcije

n_A - broj molova tvari A, mol

N – broj eksperimenata

O_f - temperaturna osjetljivost

P_t –toplinski potencijal

Q_r – toplinski tok, J s⁻¹

r_A - brzina reakcije obzirom na tvar A, mol dm⁻³ s⁻¹

R_g - opća plinska konstanta, 8,314 kJ mol⁻¹ K⁻¹

t – vrijeme, s

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, m³

X_A - konverzija reaktanta A

Y_A - množinski udio komponente A u smjesi

ρ_s - srednja gustoća reakcijske smjese, kg m⁻³

v_s - molalni volumen ulazne smjese

γ_i - volumni udio pojedine komponente

7. LITERATURA

- (1) Gomzi, Z. *Kemijski reaktori*; Hinus: Zagreb, 2009.
- (2) Cheung, H.; Tanke, R. S.; Torrence, G. P. *Acetic Acid*; CelaneseLtd., Chemicals Division, Technical Center, Corpus Christi, Texas 78469, United States, 2005.; 1-17
- (3) Pine, S. H. *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994.; 11-21
- (4) Hranjec, M. *Karboksilne kiseline i derivati: karakteristike i reakcije*, Materijali za kolegij Organska kemija, FKIT, Zagreb, 2016.
- (5) Nagpur, L. I. T. *Manufacture of acetic anhydride*.1-10
- (6) Gusić, I. *Numeričko rješavanje običnih diferencijalnih jednadžbi*, Materijali za kolegij Matematika II, FKIT, Zagreb, 2016
- (7) Zrnčević, S. *Kataliza i katalizatori*; Hinus; Zagreb, 2004.
- (8) Bolf, N. *Mjerenje temperature*, Materijali za kolegij Mjerenje i vođenje procesa, FKIT, Zagreb, 2016.
- (9) Ivić, S. *Nelder-Mead metoda*, Tehnički fakultet, Sveučilište u Rijeci, Rijeka, 2011.

8. ŽIVOTOPIS

Katarina Varzić [REDACTED] Osnovnu školu je pohađala i završila u Gundincima 2008. godine. Svoje školovanje nastavlja upisujući srednju školu Gimnazija "Matija Mesić" Slavonski Brod, smjer opća gimnazija. Nakon završene srednje škole 2012. godine, upisuje preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, studij Kemijsko inženjerstvo.