Sinteza octene kiseline u adijabatskom kotlastom reaktoru

Jocić, Lea

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:927087

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lea Jocić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lea Jocić

SINTEZA OCTENE KISELINE U ADIJABATSKOM KOTLASTOM REAKTORU

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitne komisije:

Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Izv. prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Zagreb, rujan 2015

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

SAŽETAK

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

Ključne riječi: adijabatski reaktor, kinetička analiza

ABSTRACT

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

Keywords: adiabatic reactor, kinetic analysis

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 2

2.1. ADIJABATSKI KOTLASTI REAKTOR 2

2.2. TOPLINSKI UČINCI KEMIJSKIH REAKCIJA 4

2.3. DOBIVANJA OCTENE KISELINE 5

2.4. METODE KINETIČKE ANALIZE 8

3. EKSPERIMENTALNI DIO 13

4. REZULTATI I RASPRAVA 19

4.1. MATEMATIČKI MODEL PROCESA 19

4.2. USPOREDBA PROCJENJENIH PARAMETARA 22

5. ZAKLJUČAK 31

6. POPIS OZNAKA 32

7. LITERATURA 33

1. UVOD

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

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

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

2. TEORIJSKI DIO

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

2.1. ADIJABATSKI KOTLASTI REAKTOR

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

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

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

$$r_A V = -\frac{dn_A}{dt} \tag{1}$$

Odnosno može se napisati

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \tag{2}$$

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

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

Odnosno

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

Obzirom da je konverzija reaktanta A :

$$X_A = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \tag{5}$$

jednadžba (4) također se može napisati kao

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

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

$$G_s c_{ps} \frac{dT}{dt} = \Delta H_r \; r_A V + Q_r \tag{7}$$

Član Q_r označava toplinu izmijenjenu s okolinom

$$Q_r = UA_s(T_r - T_0) \tag{8}$$

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

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

$$G_s c_{ps} \frac{dT}{dt} = \Delta H_r \; r_A V \tag{9}$$

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

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

te se zatim integrira

$$G_s c_{ps} (\mathrm{T} - \mathrm{T}_0) = -\Delta H_r (n_A - n_{A0}) \tag{11}$$

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

$$\Delta H_r = \frac{G_s c_{ps} (\mathrm{T} - \mathrm{T}_0)}{n_{A0}} \tag{12}$$

odnosno dobiva se jednadžba

$$\Delta H_r = \frac{V_s \rho_s c_{ps} (\mathrm{T} - \mathrm{T}_0)}{n_{A_0}} \tag{13}$$

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

2.2. TOPLINSKI UČINCI KEMIJSKIH REAKCIJA

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

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

Temperaturna osjetljivost reakcije može se iskazati sa tri pokazatelja:

- adijabatskom značajkom
- temperaturnom osjetljivosti i
- toplinskim potencijalom.

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

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

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

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

$$O_f = \frac{E_a}{RT^2} \tag{15}$$

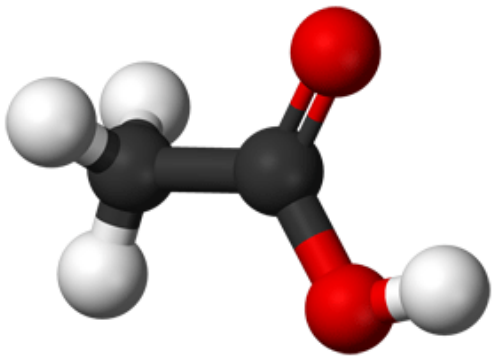
Toplinski potencijal, P_t je umnožak adijabatske značajke i značajke temperaturne osjetljivosti

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

gdje je T_0 početna temperatura.[1]

2.3. DOBIVANJA OCTENE KISELINE

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



Slika 1: Strukturna formula octene kiseline

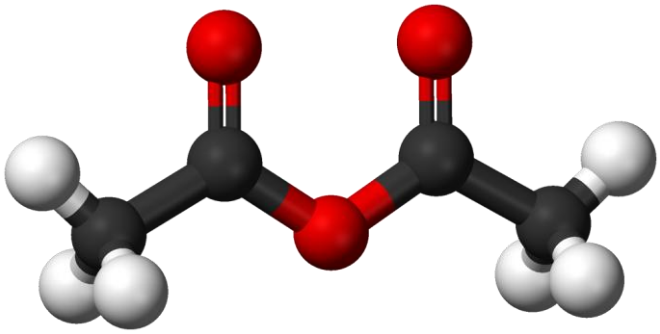
Neki procesi dobivanja octene kiseline su oksidacija acetaldehida, ugljikovodika te alkohola. Najčešće se koristi postupak reakcije metanola i ugljikovog monoksida poznatiji pod nazivom „Monsanto postupak“ prema istoimenoj američkoj korporaciji. Prilikom katalize metanola i ugljikovog monoksida se koristi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

$$CO + CH_3OH \xrightarrow{Rh(CO)_2I^{2-}} CH_3COOH$$

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

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

Anhidrid octene kiseline, kemijske formule $(CH_3CO)_2O$, jest također kapljevina bez boje i okusa, ali vrlo snažnog mirisa sličnog octenoj kiselini. Pri temperaturi od -73 °C se otapa dok pri 139 °C vrije. Dobro je topljiv u organskim otapalima naspram vode gdje je slabo topljiv. Vrlo je opasan i može prouzročiti teške opekline pri dodiru te je lako zapaljiv. U atmosferi ne može doći do bioakumulacije zbog njegove brze hidrolize u octenu kiselinu te ne predstavlja opasnost za okoliš.

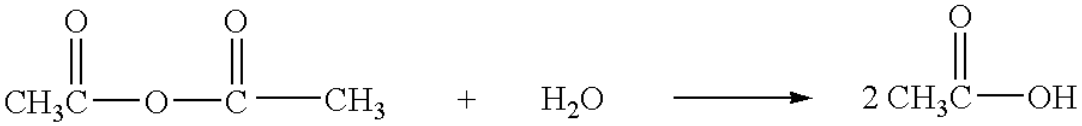


Slika 2: Strukturna formula anhidrida octene kiseline

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

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

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



Slika 3: Reakcija hidrolize anhidrida octene kiseline

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

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

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

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} 2CH_3COOH$$

2.4. METODE KINETIČKE ANALIZE

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

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

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

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

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

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

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

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

$$r_A = f(C_A, T) \tag{20}$$

Odnosno, uz *T=konst.*

$$r_A = kf(C_A) \tag{21}$$

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

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \tag{22}$$

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

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

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

Kinetički model:

$$r_A = kC_A \tag{23}$$

Reaktorski model:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \tag{24}$$

Te dvije jednadžbe se izjednače i dobiva se:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \tag{25}$$

odnosno

$$\frac{dC_A}{C_A} = -kdt \tag{26}$$

a za uvjet $t = 0$ vrijedi da je

$$C_A = C_{A_0} \tag{27}$$

dobiva diferencijalna jednadžba:

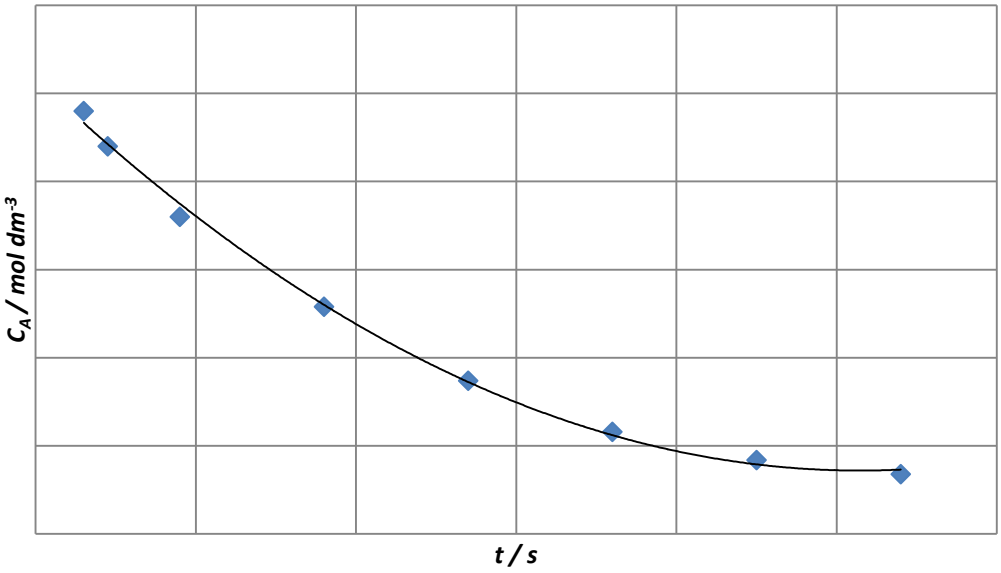
$$C_A = C_{A_0} \exp(-kt) \tag{28}$$

gdje k označava nagib krivulje, slika 4.

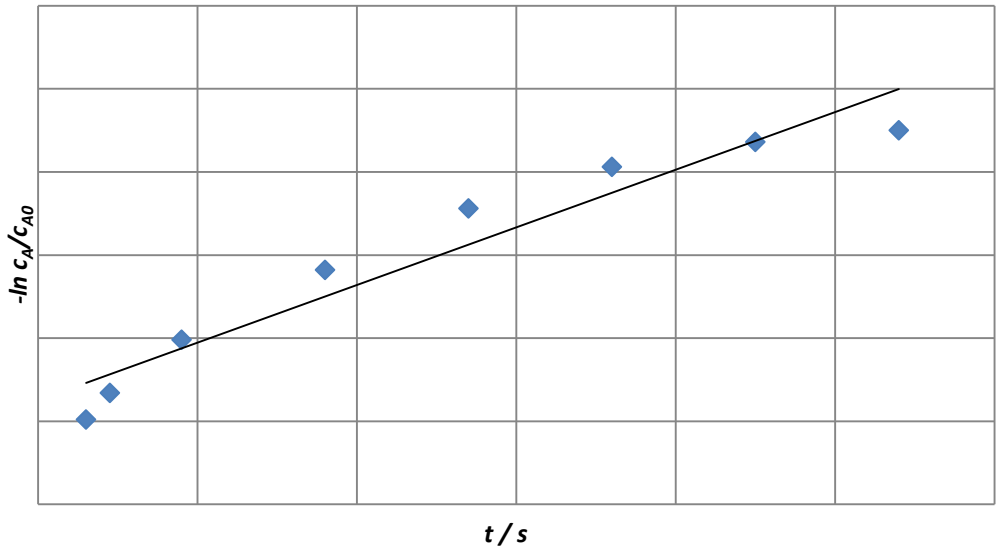
Integriranjem jednadžbe (26) dobiva se jednadžba

$$\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = -kt \tag{29}$$

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



Slika 4 : Analitičko rješenje jednadžbe (25)



Slika 5: Linearizacija jednadžbe (25)

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

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

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

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \tag{31}$$

te se izračunata brzina reakcije uvrštava u kinetički model

$$r_A = kC_A \tag{32}$$

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

3. EKSPERIMENTALNI DIO

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

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

Aparatura potrebna za eksperiment:

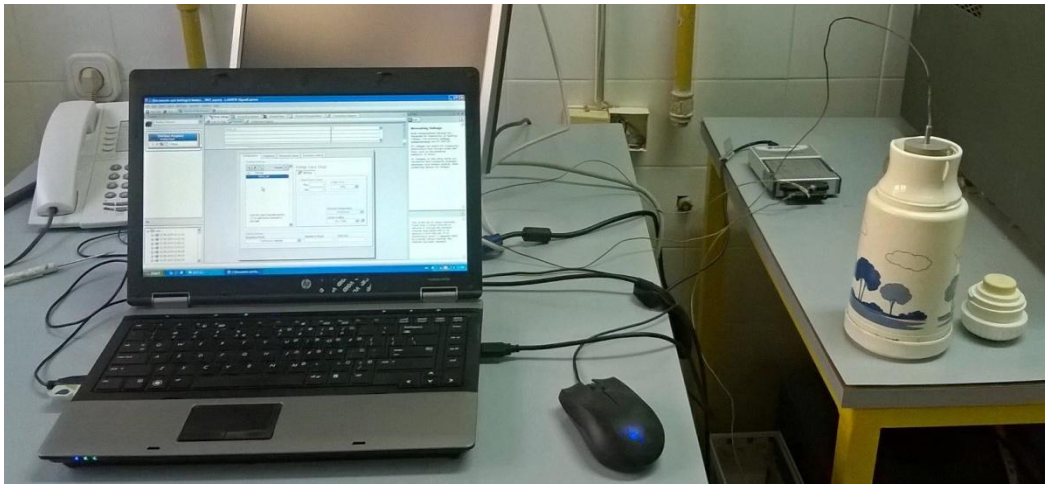
- 2 tikvice
- 3 menzure
- adijabatski kotlasti reaktor (termos boca)
- temperaturno osjetilo - termopar K-tipa koji djeluje na temelju termoelektričnog efekta koji se javlja zbog porasta električnog potencijala na spojevima dvaju različitih metala
- računalo.



Slika 6: Laboratorijsko posuđe i kemikalije



Slike 7: Adijabatski kotlasti reaktor 'termosica 200 ml'



Slika 8: Sustav za prikupljanje podataka

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

Tablica 1. Plan eksperimenta

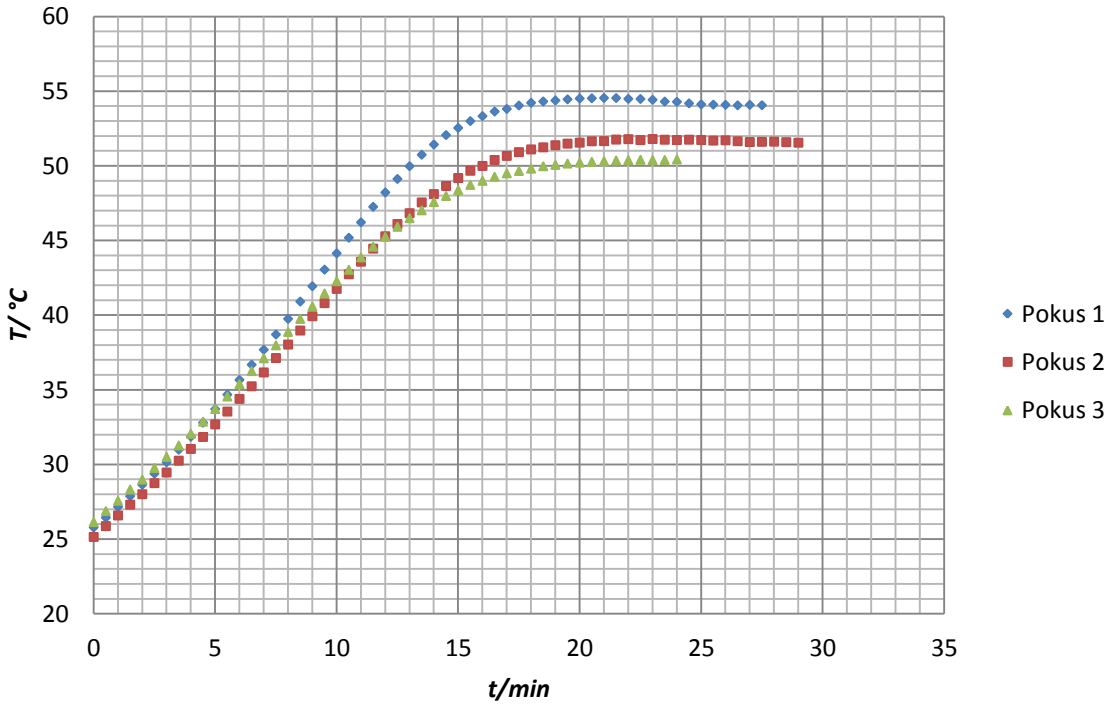
Pokus	V($(CH_3CO)_2O$)/mL	V(CH_3COOH)/mL	V(H_2O)/mL	V(H_2SO_4)/mL
1.	30	30	80	10
2.	30	30	80	10
3.	30	30	80	10
4.	30	30	75	15
5.	30	25	80	15
6.	25	30	80	15
7.	30	20	80	20
8.	40	20	70	20
9.	20	30	80	20
10.	40	20	70	20
11.[1]	35	28	60	7

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

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

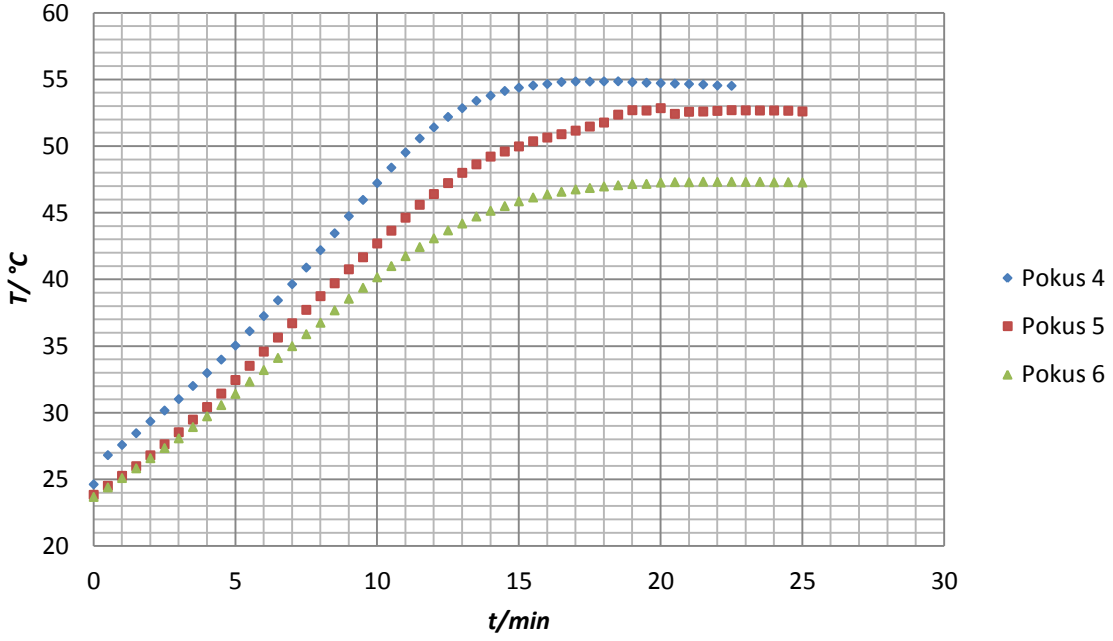
Slika 9 prikazuje usporedbu tri istovjetna pokusa (vidi tablicu 1). Interesantno je primijetiti da su konačne maksimalne temperature različite. Mogući razlog bio bi u stupnju miješanja reaktanata, odnosno u pozicioniranju temperaturnog osjetila.

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



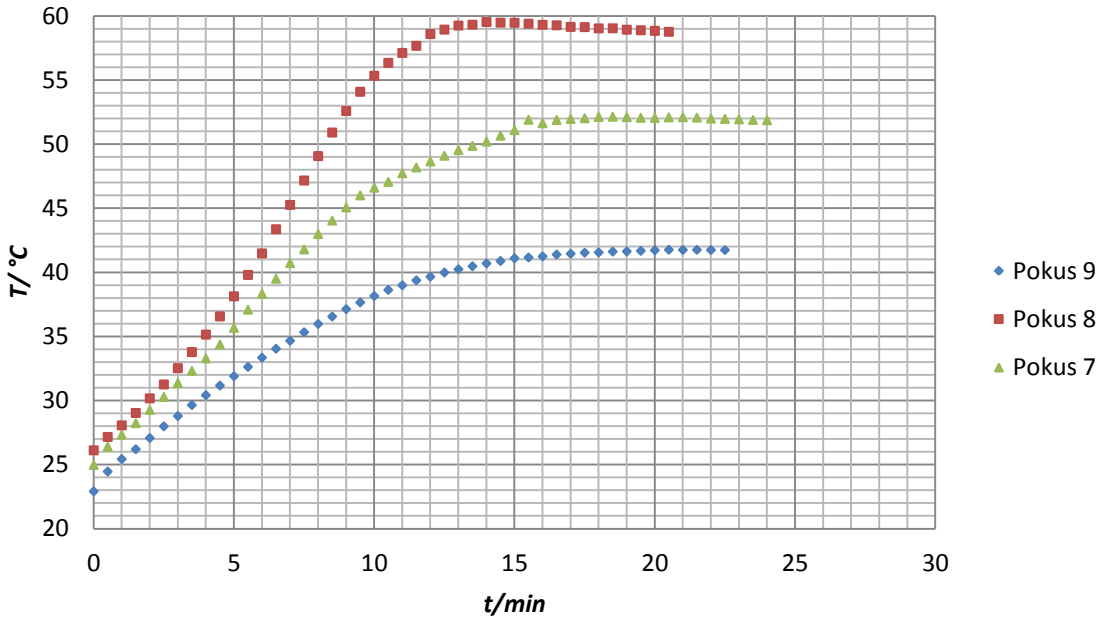
Slika 9: Ovisnost temperature o vremenu za pokuse od 1 do 3

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



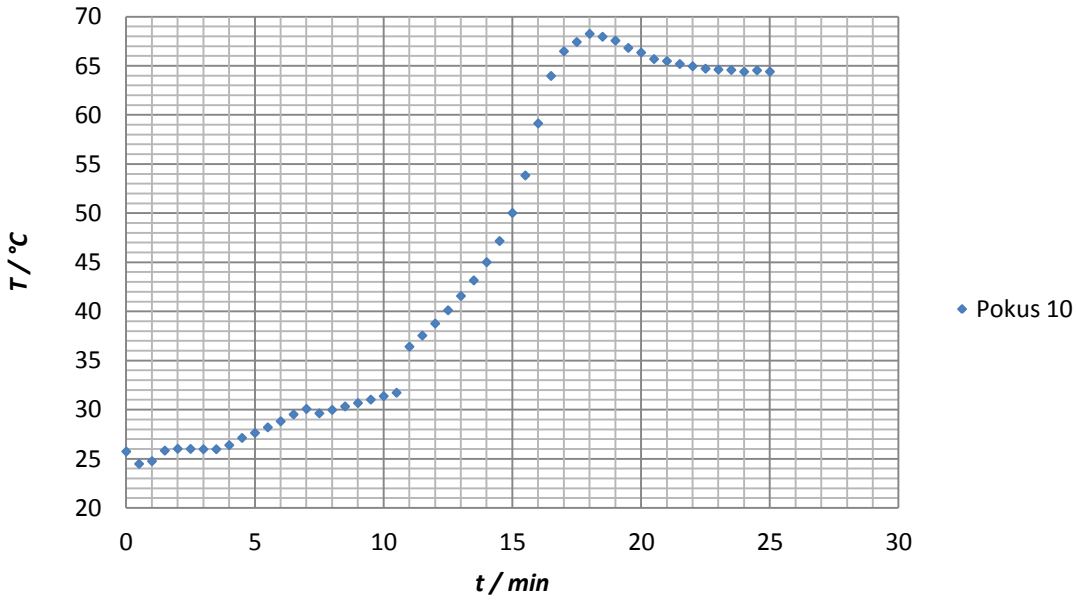
Slika 10: Ovisnost temperature o vremenu za pokuse od 4 do 6

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



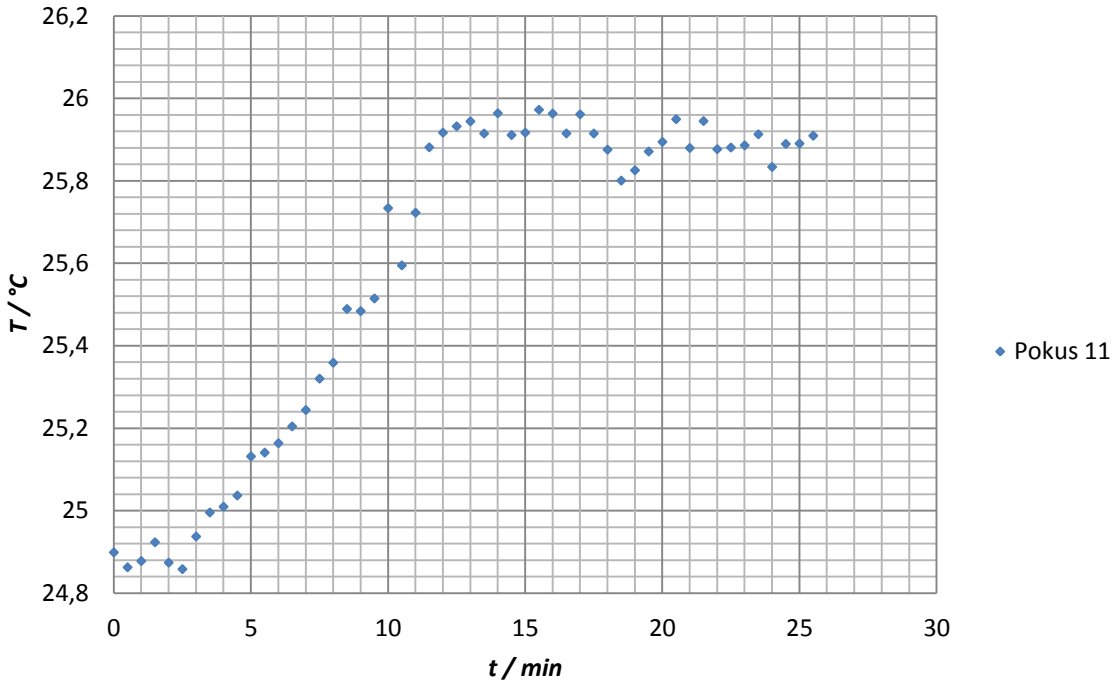
Slika 11: Ovisnost temperature o vremenu za pokuse od 7 do 9

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



Slika 12: Ovisnost temperature o vremenu za pokus 10

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



Slika 13: Ovisnost temperature o vremenu za pokus 11

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

4. REZULTATI I RASPRAVA

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

4.1. MATEMATIČKI MODEL PROCESA

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

Bilanca množine tvari za kotlasti reaktor uz pretpostavku konstantnog volumena*:*

$$r_A V = -\frac{dn_A}{dt} \tag{33}$$

Bilanca topline za adijabatski način rada kotlastog reaktora:

$$G_s c_{ps} \frac{dT}{dt} = \Delta H_r \; r_A V \tag{34}$$

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

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

Gdje je:

- $V_{s,}$ volumen reakcijske smjese (150 mL),
- ρ_s, srednja gustoća reakcijske smjese (u ovom eksperimentu ona je jednaka gustoći vode)
- c_{ps}, srednji toplinski kapacitet
- n_{A0}, početni broj reaktanta anhidrida
- T_k *i* T_0, konačna i početna temperatura koje su dobivene mjerenjem

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

$$c_{ps} = \frac{1}{V}\sum_i c_{pi} v_i \tag{36}$$

gdje je v_i volumni udio pojedine komponente.

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

- Model reakcije "n"- tog reda – Model I

$$r_A = kC_{AN}^n \tag{37}$$

- Model reakcije drugog reda – Model II

$$r_A = kC_{AN}C_V \tag{38}$$

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

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

tj. logaritamski oblik je

$$\ln k = \ln A_r - \frac{E_a}{R_g T} \tag{40}$$

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

- Za Model I

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

- Za Model II

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

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

$$G_s c_{ps}(\mathrm{T}-\mathrm{T}_0) = -\Delta H_r (n_A - n_{A0}) \tag{43}$$

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

$$n_A = n_{A_0} \frac{T_k - T}{T_k - T_0} \tag{44}$$

Odnosno $V = konst.$ pa vrijedi

$$C_A = C_{A_0} \frac{T_k - T}{T_k - T_0} \tag{45}$$

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

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

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

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

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

$$C_V = C_{V_0} - (\mathrm{C}_{\mathrm{AN}_0} - \mathrm{C}_{\mathrm{AN}}) \tag{47}$$

a konačna jednadžba je

$$-\frac{dC_{AN}}{dt} = \exp(\ln A_r - \frac{E_a}{R_g T}) \mathrm{C}_{\mathrm{AN}} (C_{V_0} - \mathrm{C}_{\mathrm{AN}_0} + \mathrm{C}_{\mathrm{AN}}) \tag{48}$$

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

4.2. USPOREDBA PROCJENJENIH PARAMETARA

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

Tablica 2: Rezultati procjene parametara za pokus 1

Pokus 1		**Anhidrid octene kiseline**	**Octena kiselina**	**H_20**	**H_2SO_4**
		V = 30 mL	V = 30 mL	V = 80 mL	V = 10 mL
		K1	K2		K3
MODEL I	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	n	2	1,5		1,2
	lnA_r	8,132	14,980		5,656
	E_a, J/mol	27 401	45 429		20 858
	n	0,594	0,935		0,463
	ΔH_r, J/mol	**52141**			
	OD	$3,62*10^{-3}$	$1,435*10^{-2}$		$6,678*10^{-3}$
MODEL II	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	lnA_r	26,379	26,381		26,377
	E_a, J/mol	79 329	79 332		79 326
	OD	$8,966*10^{-3}$	$8,966*10^{-3}$		$8,964*10^{-3}$

Tablica 3: Rezultati procjene parametara za pokus 2

Pokus 2		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H_20	H_2SO_4
		V = 30 mL	V = 30 mL	V = 80 mL	V = 10 mL
		K1	K2		K3
MODEL I	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	n	2	1,5		1,2
	lnA_r	6,124	15,171		7,6711
	E_a, J/mol	22040	45713		26095
	n	0,528	0,946		0,604
	ΔH_r, J/mol	**49007**			
	OD	$4,676*10^{-3}$	$1,397*10^{-3}$		$2,984*10^{-3}$
MODEL II	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	lnA_r	26,306	26,265		26,202
	E_a, J/mol	78903	78799		78641
	OD	$8,118*10^{-3}$	$8,118*10^{-3}$		$8,126*10^{-3}$

Tablica 4: Rezultati procjene parametara za pokus 3

Pokus 3		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H_20	H_2SO_4
		V = 30 mL	V = 30 mL	V = 80 mL	V = 10 mL
		K1	K2		K3
MODEL I	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	n	2	1,5		1,2
	lnA_r	9,019	12,887		8,736
	E_a, J/mol	29422	39535		28680
	n	0,678	0,836		0,667
	ΔH_r, J/mol	**43490**			
	OD	$3,383*10^{-3}$	$8,305*10^{-3}$		$3,274*10^{-3}$
MODEL II	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	lnA_r	27,336	27,358		27,352
	E_a, J/mol	81437	81494		81475
	OD	$8,742*10^{-3}$	$8,743*10^{-3}$		$8,743*10^{-3}$

Tablica 5: Rezultati procjene parametara za pokus 4

Pokus 4		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H_20	H_2SO_4
		V = 30 mL	V = 30 mL	V = 75 mL	V = 15 mL
		K1	K2		K3
MODEL I	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	n	2	1,5		1,2
	lnA_r	6,101	13,227		9,274
	E_a, J/mol	21 688	40 454		29 984
	n	0,487	0,869		0,666
	ΔH_r, J/mol	**54330**			
	OD	$7{,}037*10^{-3}$	$1{,}674*10^{-2}$		$1{,}003*10^{-2}$
MODEL II	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	lnA_r	26,092	26,020		25,986
	E_a, J/mol	78 274	78 090		78 003
	OD	$1{,}054*10^{-2}$	$1{,}054*10^{-2}$		$1{,}054*10^{-2}$

Tablica 6 : Rezultati procjene parametara za pokus 5

Pokus 5		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H_20	H_2SO_4
		V = 30 mL	V = 25 mL	V = 80 mL	V = 15 mL
		K1	K2		K3
MODEL I	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	n	2	1,5		1,2
	lnA_r	5,495	13,895		11,911
	E_a, J/mol	20317	42230		37118
	n	0,588	1,022		0,927
	ΔH_r, J/mol	**54613**			
	OD	$8{,}525*10^{-3}$	$1{,}341*10^{-2}$		$1{,}067*10^{-2}$
MODEL II	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	lnA_r	21,655	21,856		21,800
	E_a, J/mol	66962	67481		67337
	OD	$1{,}286*10^{-2}$	$1{,}286*10^{-2}$		$1{,}286*10^{-2}$

Tablica 7: Rezultati procjene parametara za pokus 6

Pokus 6		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H_20	H_2SO_4
		V = 25 mL	V = 30 mL	V = 80 mL	V = 15 mL
		K1	K2		K3
MODEL I	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	n	2	1,5		1,2
	lnA_r	12,915	16,016		5,825
	E_a, J/mol	39212	47169		20979
	n	0,821	0,938		0,529
	ΔH_r, J/mol	**53355**			
	OD	$7,984*10^{-3}$	$1,241*10^{-2}$		$6,533*10^{-3}$
MODEL II	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	lnA_r	27,434	27,436		27,405
	E_a, J/mol	81066	81068		80989
	OD	$9,651*10^{-3}$	$9,650*10^{-3}$		$9,651*10^{-3}$

Tablica 8: Rezultati procjene parametara za pokus 7

Pokus 7		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H_20	H_2SO_4
		V = 30 mL	V = 20 mL	V = 80 mL	V = 20 mL
		K1	K2		K3
MODEL I	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	n	2	1,5		1,2
	lnA_r	12,080	11,180		5,491
	E_a, J/mol	37019	34664		19757
	n	0,930	0,892		0,636
	ΔH_r, J/mol	**51472**			
	OD	$1,156*10^{-2}$	$1,063*10^{-2}$		$1,062*10^{-2}$
MODEL II	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	lnA_r	21,722	21,620		21,580
	E_a, J/mol	66962	66699		66594
	OD	$1,647*10^{-2}$	$1,617*10^{-2}$		$1,647*10^{-2}$

Tablica 9: Rezultati procjene parametara za pokus 8

Pokus 8		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H_20	H_2SO_4
		V = 40 mL	V = 20 mL	V = 70 mL	V = 20 mL
		K1	K2		K3
MODEL I	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	n	2	1,5		1,2
	lnA_r	13,041	10,999		6,708
	E_a, J/mol	39919	34404		22767
	n	0,848	0,726		0,458
	ΔH_r, J/mol	**45779**			
	OD	$1,051*10^{-2}$	$6,734*10^{-3}$		$8,737*10^{-3}$
MODEL II	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	lnA_r	26,566	26,578		11,560
	E_a, J/mol	79603	79637		79678
	OD	$1,190*10^{-2}$	$1,190*10^{-2}$		$1,190*10^{-2}$

Tablica 10: Rezultati procjene parametara za pokus 9

Pokus 9		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H_20	H_2SO_4
		V = 20 mL	V = 30 mL	V = 80 mL	V = 20 mL
		K1	K2		K3
MODEL I	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	n	2	1,5		1,2
	lnA_r	4,681	14,432		11,560
	E_a, J/mol	17323	41986		34720
	n	0,691	0,978		0,900
	ΔH_r, J/mol	**52980**			
	OD	$7,187*10^{-3}$	$1,511*10^{-2}$		$1,239*10^{-2}$
MODEL II	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	lnA_r	24,238	24,152		24,223
	E_a, J/mol	72134	71916		72099
	OD	$1,362*10^{-2}$	$1,362*10^{-2}$		$1,362*10^{-2}$

Tablica 11: Rezultati procjene parametara za pokus 10

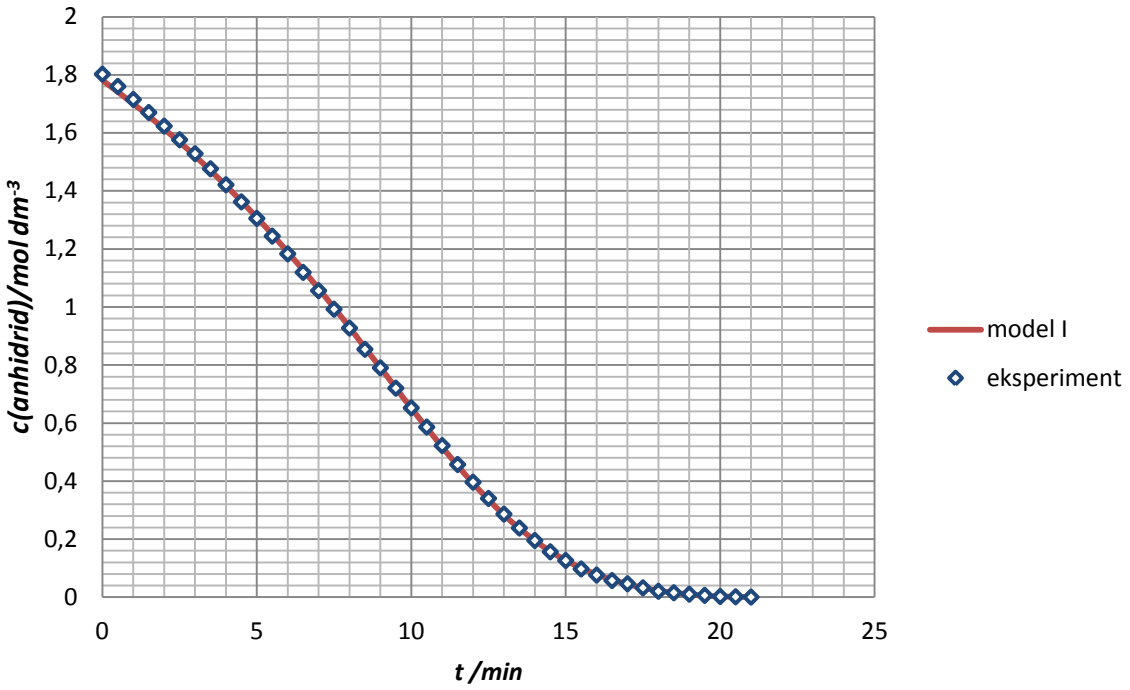
Pokus 10		Anhidrid octene kiseline	Octena kiselina	H_20	H_2SO_4
		V = 40 mL	V = 20 mL	V = 70 mL	V = 20 mL
		K1	K2		K3
MODEL I	**ln A_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	n	2	1,5		1,2
	ln A_r	11,531	7,589		18,331
	E_a, J/mol	38039	26940		56878
	n	0,483	0,002		1,149
	ΔH_r, J/mol	**60060**			
	OD	$1,342*10^{-2}$	$2,033*10^{-2}$		$1,902*10^{-2}$
MODEL II	**lnA_r**	10	15		5
	E_a, J/mol	15000	20000		30000
	ln A_r	36,402	36,385		36,360
	E_a, J/mol	106619	106578		106514
	OD	$1,423*10^{-2}$	$1,427*10^{-2}$		$1,427*10^{-2}$

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

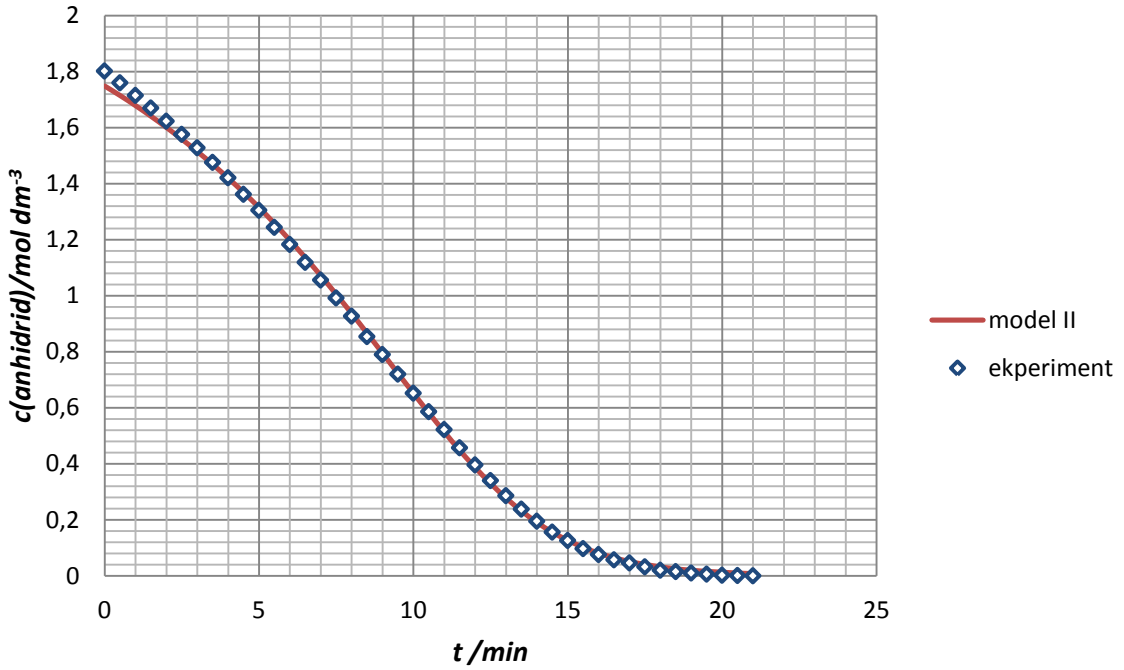
Dobivene vrijednosti reakcijskih entalpija proporcionalne su izmjerenim promjenama temperatura. Za pokus 10 je ta promjena najveća (T_{max} = 70 °C) i najveća je ΔH_r = 60,06 kJ/mol. Kao mjeru za brzinu kemijske reakcije možemo primijetiti da je kod eksperimenta 10 značajno veća vrijednost Arrheniusove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

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

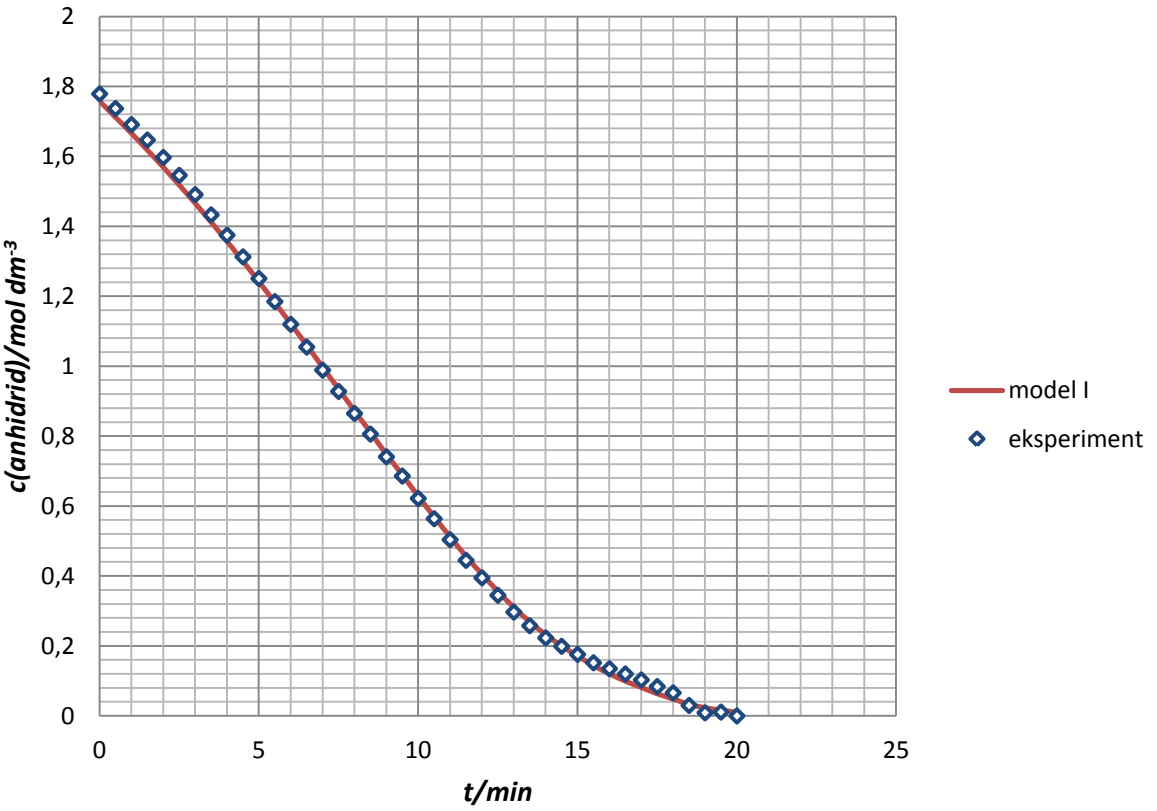
slaganja odabran je po jedan eksperiment iz svake prethodno prikazane grupe (tablica 1). Općenito se može vidjeti da je slaganje modela i eksperimenta dobra u svim slučajevima.



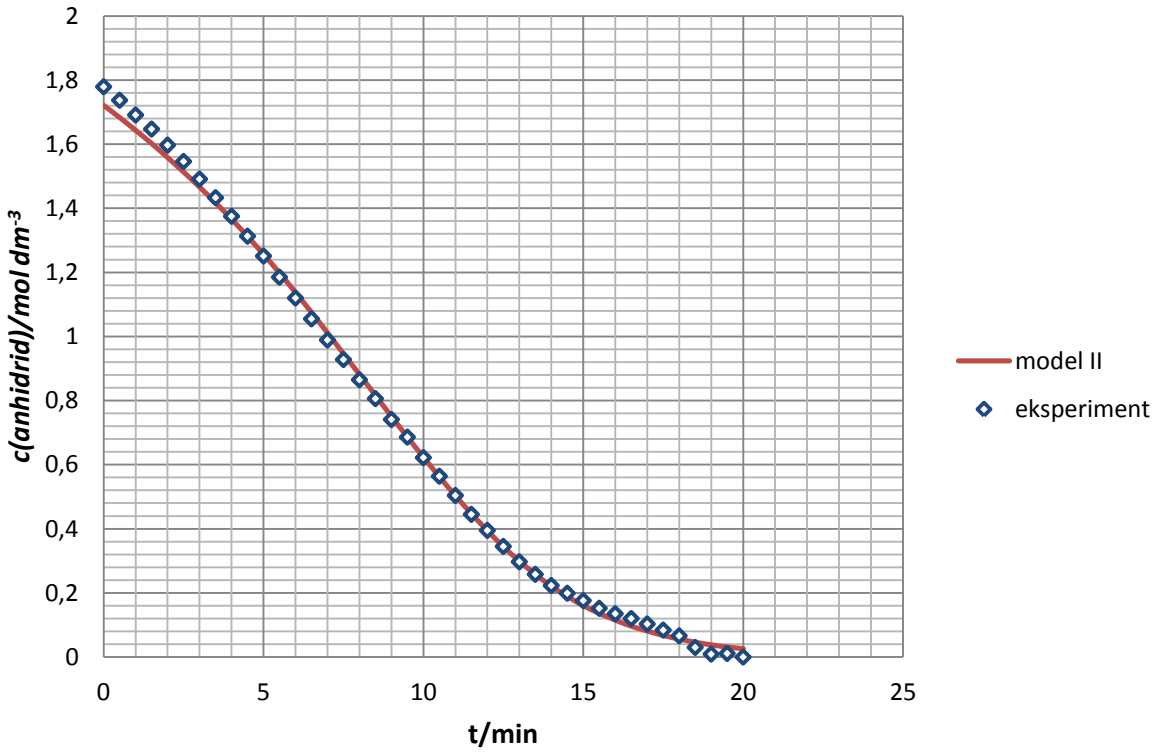
Slika 14: Usporedba eksperimentalnih podataka i modela I za pokus 1



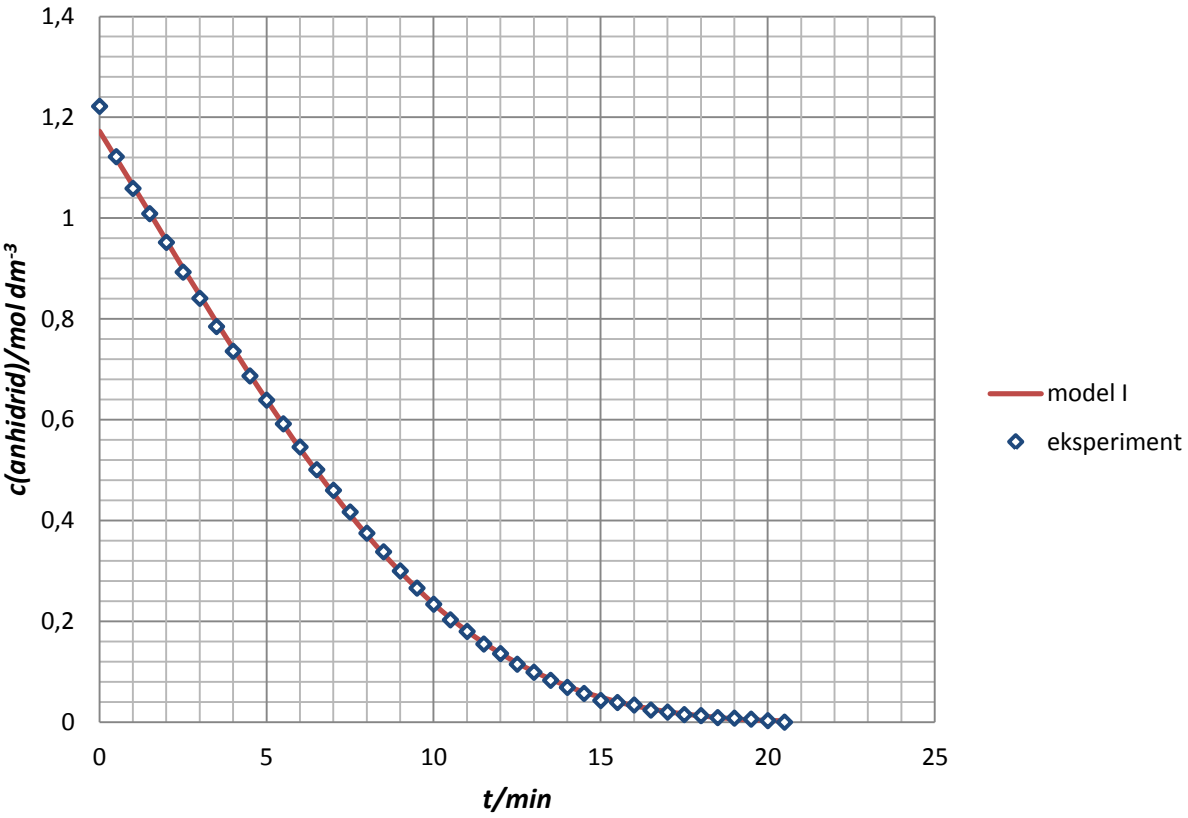
Slika 15: Usporedba eksperimentalnih podataka i modela II za pokus 1



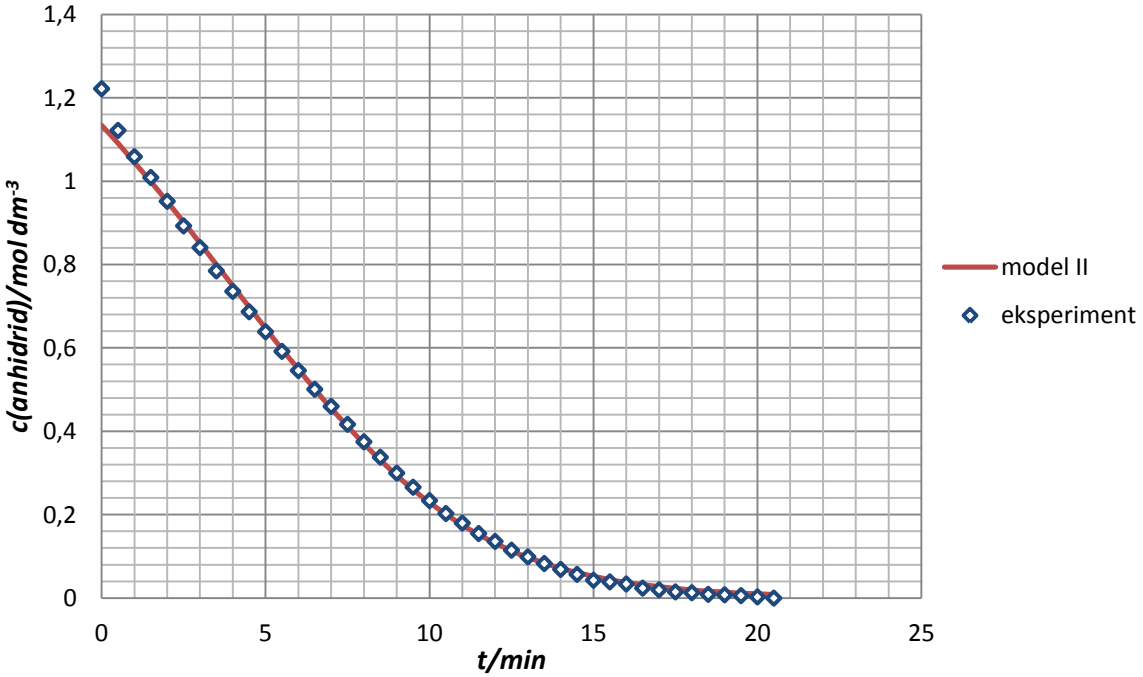
Slika 16: Usporedba eksperimentalnih podataka i modela I za pokus 5



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



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



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

5. ZAKLJUČAK

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

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

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

6. POPIS OZNAKA

A_f – adijabatska značajka, °C

A_r – Arrheniusova značajka, s^{-1}

A_s – površina prijenosa unutar reaktora, m^2

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

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

C_V – koncentracija vode, mol dm^{-3}

E_a – energija aktivacije, J mol^{-1}

G_s – ukupna masa, kg

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

k – konstanta brzine reakcije

n – red reakcije, -

n_A – broj molova tvari A

O_f – temperaturna osjetljivost, -

P_t – toplinski potencijal, -

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

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

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

T – temperatura, K

T_r – temperatura u reaktoru, K

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

V – volumen ulazne smjese, m^3

X_A – konverzija reaktanta A

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

τ – prostorno vrijeme, s

7. LITERATURA

(1) Gomzi, Z. *Kemijski reaktori*; Hinus: Zagreb, **2009**.

(2) Haynes, A. *Catalytic Carbonylation Reactions* Springer, **2006**, 18, 179 - 205

(3) Roth, J. F.; *Platinum Metals Rev.*, **1975**, 19, 12 - 14

(4) Hirota, W. H.; Rodrigues, R. B.; Sayer, C.; Giudici, R. *Chemical Engineering Science* **2010**, 65, 3849 - 3858

(5) S.P.Asprey; Wojciechowski, B. W.; Rice, N. M.; Dorcas, A. *Chemical Engineering Science* **1996**, 51, 4681 - 4692

(6) Glasser, D.; Williams, D. F. *Ind. Eng. Chem. Fundam.***1971**, 10, 516 - 519

(7) Shatynski, J. J.; Hanesian, D. *Ind. Eng. Chem. Res.***1993**, 32, 594 - 599

(8) Riego, J.M.; Sedin, Z.; Zaldivar, J.M.; Marziano, N.C.; Tortato, C. *Sulfuric acid on silica-gel: An inexpensive catalyst for aromatic nitration.* Tetrahedron Lett. **1996**, 37, 513 - 516

(9) Himmelblau, D.M., *Process Analysis by Statistical Methods*. **1970**, New York: John Wiley & Sons.

(10) Goražda, A.; *Kinetička analiza u adijabatskom kotlastom reaktoru*, **2014.,** diplomski rad