

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠTE U ZAGREB  
ZAVOD ZA REAKCIJSKO INŽENJERSTVO I KATALIZU**

# **PRIRUČNIK**

*ZA VJEŽBE IZ*

**KEMIJSKIH REAKTORA**

**ZAGREB, 2018.**

## VJEŽBA A

### OČVRŠĆIVANJE POLIESTERSKIH SMOLA U MODELNOM KALUPU

#### 1. Cilj vježbe

Cilj vježbe je analizirati prijenos topline i kinetiku reakcije pri procesu očvršćivanja nezasićene poliesterske smole grijanjem kalupa u uljnoj kupelji. Kako se tijekom reakcije u kalup ne unosi niti ne iznosi polimer, kalup se može smatrati kotlastim reaktorom s obzirom na činjenicu da za vrijeme reakcije nema izmjene tvari s okolinom (zatvoreni sustav).

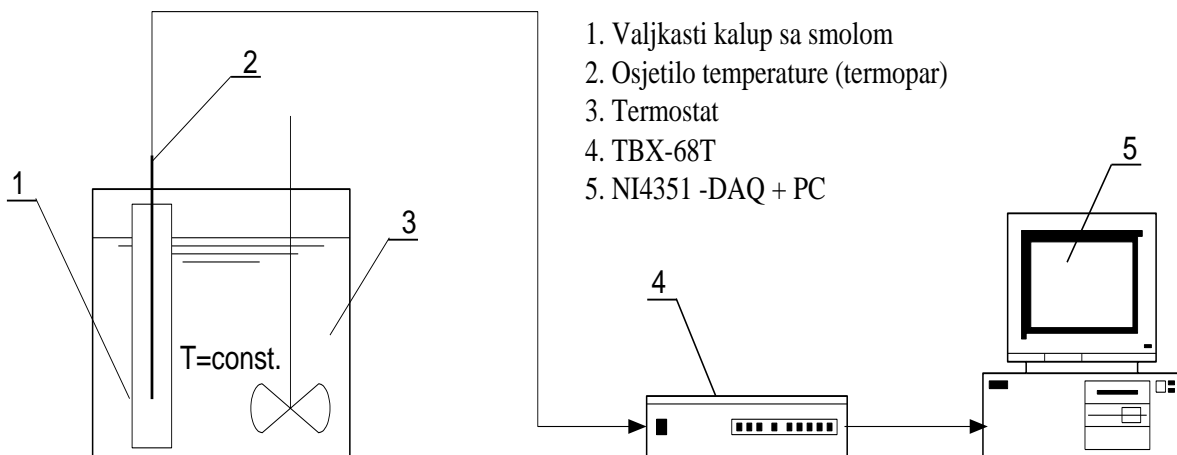
Tijekom vježbe potrebno je ustanoviti najveću temperaturu koja se postiže u procesu, usporediti eksperimentalne podatke s rezultatima dobivenim na osnovi odabranog matematičkog modela te iz toga izvesti zaključke o valjanosti predloženog modela i točnosti korištenih parametara (toplinskih i kinetičkih).

#### 2. Opis vježbe

Proces očvršćivanja nezasićenih poliestera karakterizira nastajanje umreženog polimera uz oslobađanje topline (egzotermna reakcija) uslijed kopolimerizacije monomera (stiren, umreživač) i nezasićenih lanaca poliestera. Lančana reakcija je inicirana raspadom inicijatora (peroksidnog, metil etil peroksid) pod utjecajem povišene temperature.

Mjerenjem temperature tijekom očvršćivanja u kalupu može se ustanoviti:

- funkcija  $T = f(t)$  na različitim temperaturama uljne kupelji
- ukupna toplina koja se oslobađa reakcijom
- maksimalna temperatura tijekom očvršćivanja

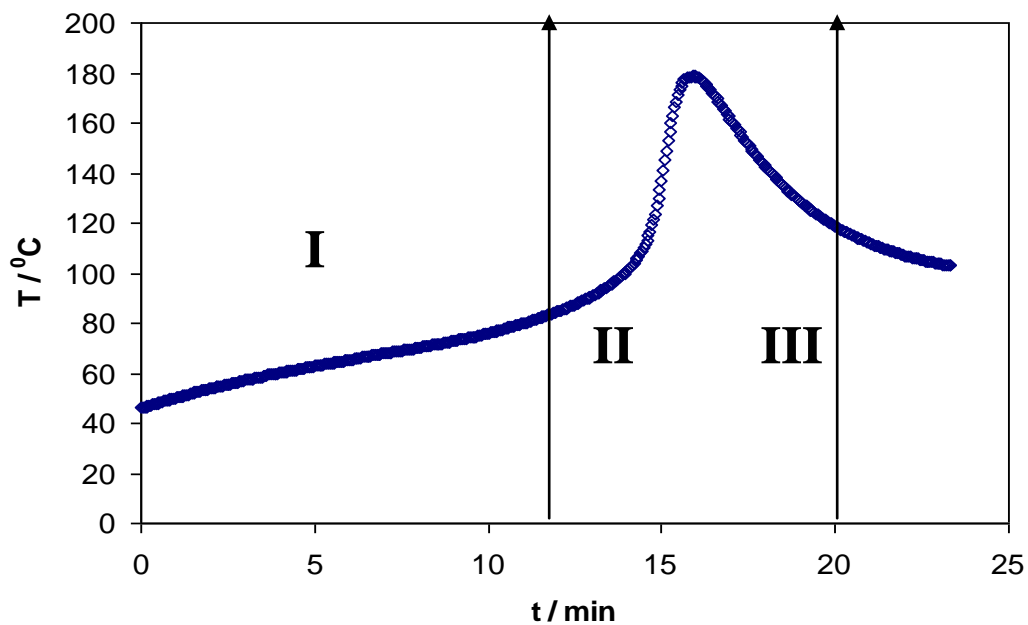


Slika 1. Shema aparature

Reakcijska smjesa se priprema dodavanjem peroksidnog inicijatora u smolu. U prethodno odvagano čašu izvaže se smola, a zatim se doda potrebna masa inicijatora da bi se postigla masena koncentracija od 1% i to se sve dobro promiješa. Pripremljena smjesa pažljivo se ulije u bakreni kalup valjkastog oblika(1) pazeći da se smola ne razlije po rubovima kalupa. Nakon toga se temperaturno osjetilo (termopar(2)) postavi, pomoću prilagođenog graničnika, u središte samog uzorka.

Prikupljanje podataka provodi se akvizicijskom karticom(5) povezanom sa izoliranim terminalnim blokom(4) na kome su pričvršćeni termoparovi.

Iz dobivenih podataka vide se tri karakteristična reakcijska područja neovisno o temperaturi očvršćivanja:



**Slika 2.** Karakteristična eksperimentalna krivulja  $T=f(t)$  pri  $T_K=90$  °C

1. Period grijanja – kada se uzorak zagrijava od sobne temperature  $T_0$  do temperature uljne kupelji odnosno temperature na kojoj provodimo eksperiment  $T_K$
2. Period reakcije očvršćivanja – pri kome temperatura uslijed akumulacije topline poraste od neke  $T_K$  do maksimalne temperature  $T_{max}$ .
3. Period hlađenja – po završetku očvršćivanja reakcijska smjesa se hladi od maksimalne temperature do temperature uljne kupelji.

Što se reakcija očvršćivanja provodi na višoj temperaturi to je maksimalno postignuta temperatura viša jer je veća brzina oslobađanja topline. Posljedica je sporijeg odvođenja oslobođene topline kroz stjenke kalupa uslijed slabe vodljivosti umreženog polimera.

### 3. Matematički model

Prilikom postavljanja matematičkog modela procesa u valjkastom kalupu uzimaju se u obzir sljedeće pretpostavke:

- Kalup je kotlasti reaktor
- Zanimaju se promjena temperature u uzorku za vrijeme punjenja kalupa
- Pretpostavlja se homogeni i dobro izmiješani reakcijski sustav tj. uzorak polimera
- Jednodimenzijnsko vođenje topline i to radijalno zbog toga što je promjer kalupa mnogo manji nego što je njegova duljina i zato što su baze kalupa dobro izolirane
- Gustoća ( $\rho$ ), toplinska vodljivost ( $\lambda$ ) i toplinski kapacitet ( $c_p$ ) pretpostavljaju se konstantnima makar oni u stvarnosti jesu funkcija temperature ali za temperaturni interval u kojem se provodi eksperiment ta promjena nije velika

Matematički model predložen je bilancom topline i bilancom tvari te je matematički opisan sustavom od dvije parcijalne diferencijalne jednačbe:

- Bilanca tvari za kotlasti reaktor:

$$r_A = \frac{\partial P}{\partial t}, P - \text{stupanj očvršćivanja}$$

- Bilanca topline za valjkasti kalup:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] + r_A \rho \Delta H_r$$

### 4. Kinetički model

Kinetički izraz za brzinu reakcije je model autokatalitičke reakcije. Pod pojmom autokatalitički podrazumijeva se da je jedan od produkata reakcije ujedno i katalizator.

$$r_A = k P^n (1-P)^m$$

Izraz u sebi sadrži tri parametra:

- $k$  - konstanta definirana Arrheniusovim izrazom

$$k = k_0 \exp \left[ -\frac{E_A}{R_g T} \right]$$

- $m, n$  - predstavljaju red reakcije uz pretpostavku da je ukupni red reakcije 2, ( $m+n=2$ ).

To se može objasniti činjenicom što postoje dva slijedna procesa (inicijacija i propagacija) a koji su zasebno reakcije prvog reda.

## 5. Procjena parametara

Parametri, a to su reakcijska entalpija, Arrheniusova konstanta i energija aktivacije upravo predstavljaju one veličine koje se pomoću matematičkog modela procjenjuju. Izabrana metoda procjene je ID algoritam. U toj se metodi procjenjuju parametri metodom *Nelder – Mead* koja je zasnovana na metodi simpleksa parametara a unutar tog postupka istovremeno se rješava sustav parcijalnih diferencijalnih jednačbi numeričkom metodom linija.

Procjena parametara se provodi dok nije zadovoljen kriterij slaganja odnosno korijen minimalnog srednjeg kvadratnog odstupanja između mjernih i izračunatih temperatura. Srednje kvadratno odstupanje se računa na osnovi normaliziranih vrijednosti veličina koje se uspoređuju (temperatura).

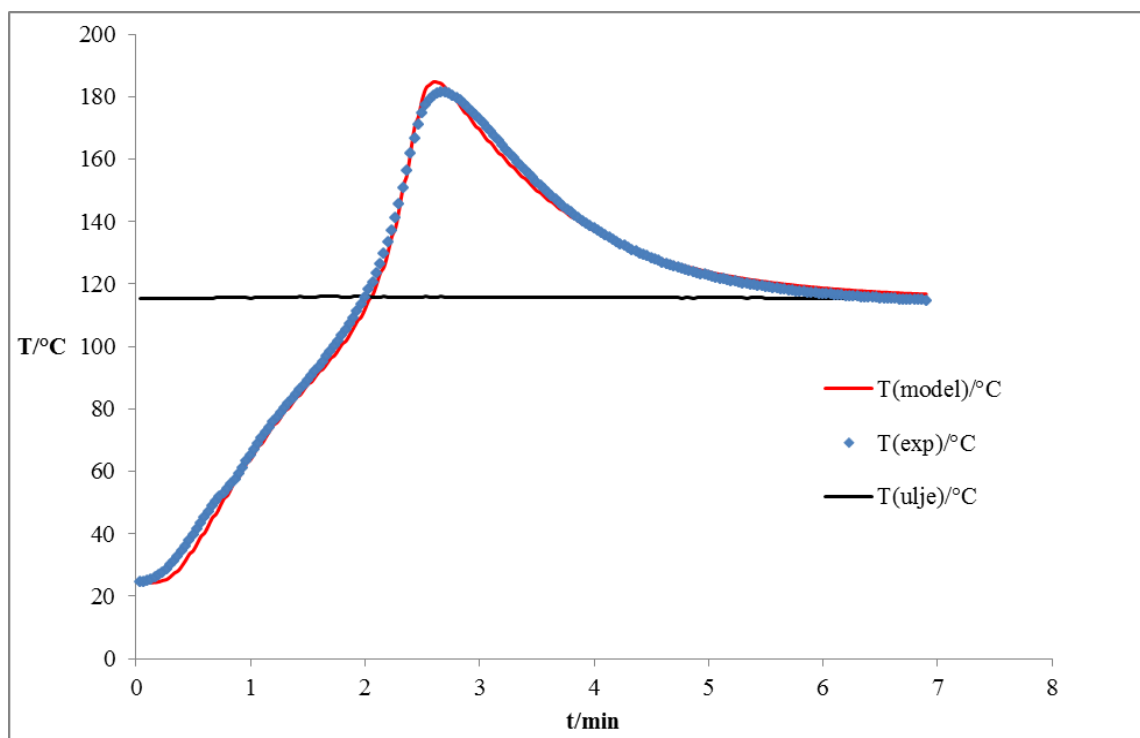
$$OD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{y}_{i_{exp.}} - \bar{y}_{i_{teor.}})^2}$$

## 6. Rezultati

Rezultati će biti prikazani tablicom 1 i slikom 3!

Tablica 1. Procjena vrijednosti parametara pri danoj temperaturi:

T / °C	$\Delta H_r / \text{Jg}^{-1}$	Ar / s <sup>-1</sup>	E <sub>A</sub> / Jmol <sup>-1</sup>	m	n	OD



Slika 3. Usporedba eksperimenta s teorijskim vrijednostima temperatura u središtu kalupa

## VJEŽBA C

### DEHIDRATACIJA ETANOLA U CIJEVNOM REAKTORU

#### Cilj vježbe:

- Upoznati se sa značajkama katalitičkog cijevnog reaktora s nepokretnim slojem katalizatora primjenom dehidracije etanola kao model reakcije

#### Zadatak:

Izračunati brzinu nastajanja etena u [mol/h kg<sub>kat</sub>] na temelju mjerenja provedenih u laboratorijskoj aparaturi za kontinuirano dobivanje etena.

#### Sadržaj i opis vježbe:

- U cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora provest će se reakcija dehidracije etanola. Eksperimentalni sustav sastoji se od sljedećih elemenata: cijevnog reaktora, uređaja za regulaciju temperature, sustava za separaciju produkata reakcije te sigurnosnog sustava.
- Eksperimentalno će se mjeriti brzina nastajanja produkta reakcije pri različitim izlaznim protocima nastalog produkta. U kinetičkoj analizi primijenit će se jednostavan izraz za brzinu reakcije prvog reda.

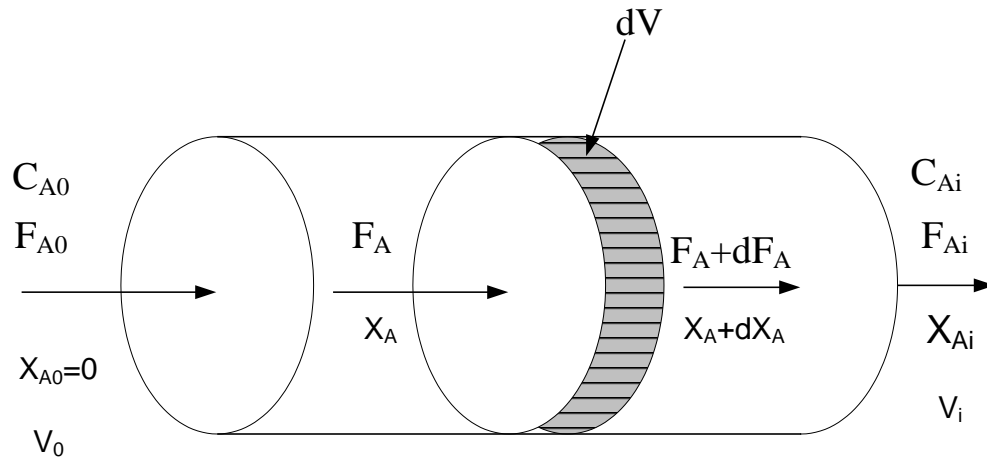
#### Teorijski dio

##### CIJEVNI REAKTOR

Shematski prikaz cijevnog reaktora dan je na slici 1. Cijevni reaktori su obično izvedeni u obliku cijevi čija je dužina mnogo veća od promjera. Često je niz cijevi međusobno paralelno povezan te zajedno sa sustavom za odvođenje ili dovođenje topline slični na izmjenjivač topline. Za provedbu katalitičkih procesa u heterogenoj fazi cijevi su ispunjene krutim katalizatorom.

Prema definiciji, cijevni reaktor je otvoreni sustav. Bitna je njegova značajka približno idealno strujanje što znači da u pravcu protjecanja (aksijalnom smjeru) ne postoji miješanje unutar prolazeće reakcijske smjese.

Putujući od ulaza prema izlazu, zamišljeni elementarni (diferencijalni) volumen provede u reaktoru izvjesno vrijeme za koje se promijeni sastav reakcijske smjese. Prema tome, vrijednosti zavisnih veličina su funkcije položaja u aksijalnom smjeru. Cijevni reaktor u industriji uglavnom radi u stacionarnom stanju.



Slika 1. Shematski prikaz cijevnog reaktora

Izvedbena jednačba idealnog cijevnog reaktora se zasniva na sljedećim pretpostavkama:

- zanemaruje se miješanje duž osi reaktora, pa zamišljeni element volumena  $dV$  prolazi kroz cijev u obliku klipa (tj. reakcijska smjesa prolazi kroz reaktor idealnim strujanjem)
- reaktor je u stacionarnom stanju, što znači da se sastav izlazne smjese ne mijenja tijekom vremena
- reaktor je izotermni sustav, temperatura se ne mijenja s položajem unutar reaktora, niti s vremenom
- ne postoji promjena gustoće (volumena) reakcijske smjese za vrijeme prolaza kroz reaktor
- kako se u cijevnom reaktoru duž osi  $z$  (aksijalnom smjeru) mijenjaju veličine stanja (npr. brzina reakcije, koncentracija), to se bilance moraju nužno postavljati za diferencijalni volumen

Bilanca komponente A u idealnom cijevnom reaktoru glasiti će:

Množina tvari A koja uđe u dif. volumen u jediničnom vremenu	-	Množina tvari A koja iziđe iz dif. volumena u jediničnom vremenu	=	Množina tvari A koja nestane kem. reakcijom u dif. volumenu u jediničnom vremenu
--	---	--	---	--

Postavljajući bilancu komponente A za diferencijalni volumen reaktora dobiva se:

$$F_A - (F_A + dF_A) - r_A dV = 0 \quad (1)$$

odnosno

$$dF_A + r_A dV = 0 \quad (2)$$

Ovo je osnovna jednadžba bilance množine tvari (komponente) za 'idealni' cijevni reaktor koja se može prevesti i u druge oblike koristeći različite jedinice. Uzevši u obzir da je

$$F_A = F_{A0} (1 - X_A) \quad (3)$$

i

$$dF_A = -F_{A0} dX_A \quad (4)$$

dobije se

$$\frac{dV}{F_{A0}} = \frac{dX_A}{r_A} \quad (5)$$

Kako je

$$F_{A0} = C_{A0} v_0 \quad (6)$$

volumen reakcijske smjese može se izračunati pomoću sljedećeg izraza:

$$V = C_{A0} v_0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} \quad (7)$$

Sljedi izraz po kojem se može izračunati prostorno vrijeme (tj. vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru):

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A} \quad (8)$$

## Industrijska primjena cijevnog reaktora

Cijevni reaktori se često koriste u industriji. Može se reći da su nezamjenjivi u većini procesa bazne kemijske industrije. Velika većina cijevnih reaktora je katalitička i to s nepokretnim slojem krutog katalizatora (eng. fixed bed reactor) ili s katalizatorom u fluidiziranom (ili vrtložnom) sloju (eng. fluidized bed reactor). Cijevni reaktori se koriste u anorganskoj industriji (sinteza amonijaka, oksidacija  $SO_2$  u  $SO_3$ , oksidacija  $NO$  u  $NO_2$ ), kao i u organskoj i naftno-petrokemijskoj industriji (oksidacija metana, oksidacija alkohola, hidriranje aromata, hidrokloriranje propilena, kreiranje ugljikovodika itd.).

Cijevni reaktori su najpogodniji kada je potrebno proizvoditi velike količine produkata istih karakteristika. Prednosti cijevnih reaktora u odnosu na ostale vrste reaktora su: manji investicijski troškovi, mali troškovi održavanja, mogućnost kontinuiranog rada, laka automatizacija i manja potreba za radnom snagom. Međutim, kod malih proizvodnja i promjenjivog načina proizvodnje cijevni reaktori nisu pogodni za upotrebu. Problemi izmjene topline također ponekad ograničavaju njihovu primjenu.



## DEHIDRATACIJA ETANOLA U CIJEVNOM REAKTORU

### Industrijska primjena dehidratacije

Dehidratacije su reakcije kojima se uklanja voda iz organskih spojeva i već se odavno provode u industriji. Katalitička dehidratacija etanola je star proces i provodi se kada se želi dobiti manja količina etena (velike količine etena se dobivaju krekiranjem nafte). Dehidratacije se u industriji provode u cijevnim reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora.

### Katalitička dehidratacija etanola

Dehidratacije alkohola su dobro poznate i mnogo istraživane reakcije. Do razvoja petrokemijske industrije dehidratacijom su se iz alkohola dobivali i industrijski, nezasićeni ugljikovodici. Procesi u kojima se koristi sumporna kiselina kao katalizator nisu pogodni za industrijsku provedbu, zbog nefunkcionalne i skupe izvedbe. Kao dobar katalizator uz koji je moguće kontinuirano provoditi proces pokazao se  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pa se industrijski procesi provode upravo uz taj katalizator.

Katalitičke dehidratacije alkohola su endotermne reakcije koje se mogu prikazati sljedećim izrazom:

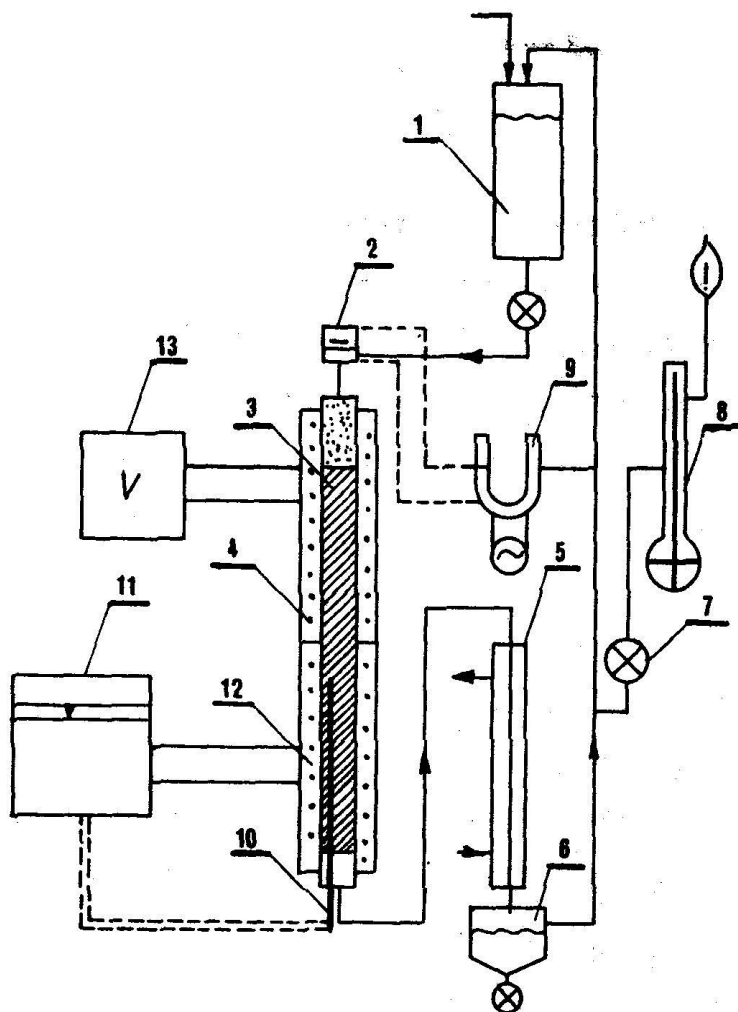


Međutim zbog provedbe reakcije na krutom katalizatoru, pri čemu nastaju i međuprodukti, stvarni mehanizam ove reakcije je znatno složeniji. Na temperaturama iznad  $300^\circ\text{C}$  nastaje eten, dok na nižim temperaturama nastaje i dietil-eter. Reakcija je na višim temperaturama reakcija prvog reda čiji kinetički izraz glasi:

$$r_A = k p_A \quad (10)$$

### Opis aparature

Skica aparature za kontinuirano dobivanje etena iz etanola prikazana je na slici 2.



**Slika 2.** Shematski prikaz aparature za kontinuirano dobivanje etena iz etanola

1. spremnik
2. EMV ventil
3. reaktor
4. električni otporni grijač
5. izmjenjivač topline
6. odjeljivač etena
7. regulacijski ventil
8. mjerilo protoka
9. kontaktni manometar
10. termopar
11. temperaturni regulator
12. električni otporni grijač
13. varijak

U spremniku (1) se nalazi određena količina alkohola. Iz spremnika (1) alkohol se uvodi preko elektromagnetskog ventila (EMV) (2) u reaktor (3), gdje se u prvom dijelu isparava, a zatim reagira na katalizatoru. Iz reaktora se para nastale vode i etena odvodi preko izmjenjivača topline (5) u odjeljivač etena (6) u kojem se skuplja voda. Eten se odvodi preko regulacijskog ventila (7) i mjerača protoka (8) na spaljivanje. Reaktor se zagrijava pomoću dva neovisna električna otporna grijača (4) i (12), koji su namotani na tijelo reaktora, a prema okolini izolirani s azbestnom vrpcom. Grijač (12) je spojen preko termoregulatora (11), a grijač (4) je neprekidno ukopčan, a jačina njegovog grijanja se regulira pomoću varijaka (13). U izmjenjivaču topline (5) se odvodi toplina reakcijske mase pomoću rashladne vode.

Stalna temperatura se u reaktoru održava pomoću temperaturnog regulatora (11) koji je ujedno i pokazivač temperature u reaktoru, a temperaturno osjetilo je termopar (10) koji je smješten u centru reaktora.

Protok alkohola kroz reaktor se regulira pomoću regulacije izlaznog protoka etena izvedene pomoću kontaktnog manometra (9) kao osjetila i EMV (2) kao izvršne sprave, a koja se osniva na održavanju stalnog pritiska u sistemu. Pritisak u sistemu je određen visinom stupca žive u kontaktnom manometru. Prema tome ovisno o protoku etena, koji se podešava pomoću ventila (7) se mijenja protok alkohola kroz reaktor. Ovakva regulacija je moguća jedino ako je konverzija etanola u eten stalna za sve odabrane protoke etena.

### **Upute za izvođenje vježbe:**

1. Ukopčati grijač uz isključeni EMV
  2. Napuniti spremnik s alkoholom i očitavati nivo.
  3. Otvoriti dotok vode u hladilo.
  4. Zatvoriti regulacijski ventil i provjeriti da li su svi spojevi u redu.
  5. Nakon postizanja određene temperature uključiti EMV.
  6. Regulacijskim ventilom namjestiti određen protok etena, a njegovu vrijednost očitati na mjerачu protoka.
  7. Upaliti plamen etena na izlazu iz mjerачa protoka.
  8. Uključiti zapornu uru.
  9. Utvrditi nivo alkohola u spremniku.
  10. Nakon 5 minuta očitati ponovno nivo alkohola u spremniku.
- Ponoviti mjerenje uz još tri različita protoka reakcijske smjese.

### **Upute za obradu eksperimentalnih rezultata**

Iz dobivenih podataka potrebno je izračunati brzinu nastajanja etena i konverziju etanola. Brzina nastajanja etena se računa prema izlaznom protoku etena i izražava u mol/h kg<sub>kat</sub>. Molarni protok etena na izlazu F<sub>B</sub> se računa iz volumnog protoka etena na izlazu v<sub>B</sub>, prema sljedećoj formuli:

$$F_B = \frac{v_B \cdot 60}{22,4 \frac{760}{p} \frac{T}{273} 1000} \quad [\text{mol h}^{-1}] \quad (11)$$

Brzina nastajanja etena se zatim izračuna prema izrazu:

$$r_B = \frac{F_B}{w_{\text{kat}}} \quad [\text{mol}_B \text{h}^{-1} \text{kg}^{-1}_{\text{kat}}] \quad (12)$$

Konverzija etanola se izračuna prema formuli

$$x_A = \frac{F_B}{F_{A_0}} \quad (13)$$

Kako je  $F_B = F_C = F_{A_0} - F_A$ , gdje je  $F_C$  - molarni protok vode, a ulazni molarni protok alkohola se izračuna iz volumnog protoka alkohola prema izrazu:

$$F_{A_0} = \frac{v_A \rho_A 60}{M_A} \quad [\text{mol}_A \text{ h}^{-1}] \quad (14)$$

gdje je  $v_A$  - količina alkohola u ml, koja je unesena u reaktor, a  $t$  - vrijeme trajanja jednog eksperimenta. Dobivene vrijednosti se unose u sljedeću tablicu:

**Tablica 1.** Eksperimentalni podaci za provedbu reakcije dehidracije EtOH i obrada rezultata

t, min	$V_{A,0}$ , $\text{cm}^3$	$V_{A,1}$ , $\text{cm}^3$	$\Delta V_{\text{sr}}$ , $\text{cm}^3$	$v_A$ , $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	$v_B$ , $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	$F_B$ , $\text{mol h}^{-1}$	$r_B$ , $\text{mol h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	$F_A$ , $\text{mol h}^{-1}$	$X_A$ , %

## VJEŽBA B

### ADIJABATSKI KOTLASTI REAKTOR

#### Cilj vježbe:

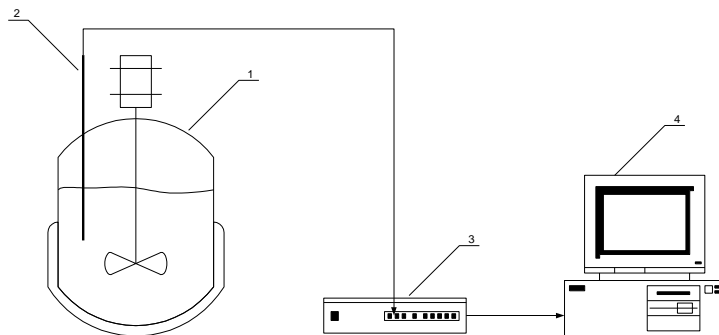
- Upoznati se sa značajkama adijabatskog kotlastog reaktora
- Objasniti kako se na osnovi mjerenja temperature tijekom reakcije može izračunati reakcijska entalpija i provesti kinetička analiza
- Pokazati kako se povezivanjem računala i laboratorijskog uređaja (reaktora) dobiveni rezultati mogu neposredno obrađivati

#### Sadržaj i opis vježbe:

- U adijabatskom kotlastom reaktoru provest će se reakcija hidrolize anhidrida octene kiseline. Tijekom reakcije će se temperaturnim osjetilom pratiti promjena temperature, a dobiveni podaci će se pohranjivati u memoriji računala u određenim vremenskim razmacima.
- Završetak reakcije se očituje u prestanku porasta temperature.
- Dobiveni rezultati (temperature u određenim reakcijskim vremenima) koristit će se za kinetičku analizu koja uključuje sljedeće:
  - Izračunavanje reakcijske entalpije
  - Izbor kinetičkog modela reakcije
  - Procjenu parametara u modelu.

#### Opis aparature:

Shematski prikaz laboratorijskog uređaja (proizvođač: Armfield, Engleska) dan je na slici 1.



1. KOTLASTI REAKTOR
2. TEMPERATURNO OSJETILO
3. AKVIZICIJSKI MODUL
4. RAČUNALO

**Slika 1.** Shematski prikaz aparature

## Opis rada:

Na početku vježbe potrebno je pripremiti reakcijsku smjesu koja se sastoji od odgovarajućih volumena anhidrida octene kiseline, octene kiseline, vode i otopine katalizatora. Octena kiselina dodaje se radi poboljšanja mješljivosti anhidrida i vode. Ukupni volumen reakcijske smjese iznosi 150 mL. Kao katalizator koristi se 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

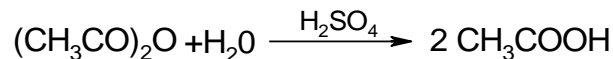
Izabrane količine reaktanata unose se u reaktor, promiješaju i odmah se započinje sa prikupljanjem podataka o temperaturi pomoću akvizicijske kartice te se temperatura prikazuje u ekranu programa LabView.

Nakon što temperatura prestane rasti, mjerni rezultati unose se u memoriju računala u posebnu datoteku.

## KINETIČKA ANALIZA

### 1. Kemizam reakcije hidrolize anhidrida octene kiseline

Hidroliza anhidrida je egzotermna reakcija koja se može prikazati sumarno stehiometrijskom jednačinom:



### 2. Proračun reakcijske entalpije

Reaktorski model adijabatskog kotlastog reaktora sastoji se iz bilance množine tvari i bilance topline.

*Bilanca množine tvari:*

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

*Bilanca topline:*

$$G_s c_{ps} \frac{dT}{dt} = \Delta H_r r_A V \quad (2)$$

Uvrštenjem jed.(1) u jed.(2) dobiva se

$$G_s c_{ps} \frac{dT}{dt} = -\Delta H_r \frac{dn_A}{dt} \quad (3)$$

te integriranjem

$$G_s c_{ps} (T - T_0) = -\Delta H_r (n_A - n_{A0}) \quad (4)$$

Ako se pretpostavi da je reakcija praktički nepovratna, tada je  $n_A = 0$ , pa se jed. (4) može pisati,

$$\Delta H_r = \frac{G_s c_{ps} (T_k - T_0)}{n_{A0}} \quad (5)$$

ili

$$\Delta H_r = \frac{V_s \rho_s c_{ps} (T_k - T_0)}{n_{A0}} \quad (6)$$

Jed.(6) koristi se za izračunavanje reakcijske entalpije. Kako se vidi, potrebno je poznavanje niza parametara kao što su:

- volumen reakcijske smjese,  $V_s$  koji je zadana veličina
- srednja gustoća reakcijske smjese,  $\rho_s$  koji se može izračunati iz udjela pojedinih komponenata u smjesi (u ovom se slučaju može smatrati da jednak gustoći vode!)
- srednji toplinski kapacitet,  $c_{ps}$  koji se računa na osnovi udjela reakcijskih komponenti,

$$c_{ps} = \frac{1}{V} \sum_i c_{pi} v_i \quad (7)$$

gdje je  $v_i$  volumni udio pojedine komponente.

- početni broj molova ključnog reaktanta (anhidrida),  $n_{A0}$  koja je zadana veličina
- konačna ( $T_k$ ) i početna ( $T_0$ ) temperatura su eksperimentalne vrijednosti dobivene mjerenjem.

Reakcijska entalpija,  $\Delta H_r$ , izračunava se tada prema jed. (6) u programu.

### 3. Izbor modela i procjena parametara

Pregledom literature nađeno je da se u kinetičkoj analizi hidrolize anhidrida octene kiseline mogu koristiti dva modela:

- model reakcije "n" -tog reda (model I),

$$r_A = kC_{AN}^n \quad (8)$$

- model reakcije drugog reda, (model II),

$$r_A = kC_{AN}C_V \quad (9)$$

U oba slučaja konstanta brzine,  $k$ , funkcija je temperature po Arrheniusovom izrazu,

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) = \exp\left(\ln k_0 - \frac{E_a}{R_g T}\right) \quad (10)$$

Uvrštenjem modela I ili modela II zajedno s izrazom (8) u reaktorski model kotlastog reaktora dobiva se

$$-\frac{dC_{AN}}{dt} = \exp(\ln k_0 - \frac{E_a}{R_g T}) C_{AN}^n \quad (\text{za model I}) \quad (11)$$

ili

$$-\frac{dC_{AN}}{dt} = \exp(\ln k_0 - \frac{E_a}{R_g T}) C_{AN} C_V \quad (\text{za model II}) \quad (12)$$

Za oba slučaja, da bi se pristupilo testiranju, potrebno je na osnovi mjerenja temperature izračunati odgovarajuće koncentracije  $C_{AN}$  i  $C_V$ . Ako se u jed. (4) odnosno

$$G_s c_{ps} (T - T_0) = -\Delta H_r (n_A - n_{A0}) \quad (4)$$

zamijeni reakcijska entalpija,  $(-\Delta H_r)$ , s jed.. (6) dobiva se nakon sređivanja

$$n_A = n_{A0} \frac{T_k - T}{T_k - T_0} \quad (13)$$

a kako je  $V = \text{konst.}$ , vrijedi

$$C_A = C_{A0} \frac{T_k - T}{T_k - T_0} \quad (14)$$

Prema tome, na osnovi jed. (12) mogu se izračunati koncentracije za svako reakcijsko vrijeme na temelju mjerenja temperature te poznavanja početne i konačne temperature smjese.

Odabir modela I ili modela II zavisi od više faktora. Kao kriterij za odlučivanje može poslužiti:

- predodžba o reakcijskom putu – mehanistički ili empirijski model
- stabilnost iznosa procijenjenih parametara u modelu s obzirom na izbor početnih vrijednosti
- iznos srednjeg kvadratnog odstupanja (OD) koji se računa pri procjeni parametara modela.

U svakom slučaju moraju se procijeniti parametri modela, a zatim se na osnovi dobivenih rezultata može raspravljati o predloženim modelima.

### **Procjena parametara modela**

#### **a) Izbor metode**

S obzirom na predložene modele prikladne metode analize su integralna metoda i ID algoritam (algoritam za izmijenjenu diferencijalnu metodu).

**Integralnom metodom** testirat će se model I. Postupak započinje analitičkim rješavanjem jed. (11). Uz početni uvjet:  $C_{AN}(0) = C_{AN0}$  to rješenje glasi:



$$C_{AN}(t) = \left[ C_{AN_0}^{1-n} + (n-1) \exp\left(\ln k_0 - \frac{E_a}{R_g T(t)} t\right) \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (15)$$

ovo je rješenje ujedno i model s kojim se testiraju eksperimentalni rezultati. Kako se može vidjeti u modelu postoje tri parametra za procjenu,  $\ln k_0$ ,  $E_a$  i  $n$ . Kao metoda za procjenu parametara koristi se stabilna Nelder – Mead metoda optimiranja.

**ID algoritam** primjenjuje se za procjenu parametara u modelu II. Prema ovoj metodi analize, neposredno se numerički rješava diferencijalna jednačina (12). Jasno, da bi se mogla riješiti, potrebno je zadati početne vrijednosti parametara a potrebno je i koncentraciju vode izraziti s koncentracijom anhidrida. Iz reakcijske stehiometrije slijedi da je

$$C_V = C_{V0} - (C_{AN0} - C_{AN}) \quad (16)$$

pa je konačni izgled jednačine

$$-\frac{dC_{AN}}{dt} = \exp\left(\ln k_0 - \frac{E_a}{R_g T}\right) C_{AN} (C_{V0} - C_{AN0} + C_{AN}) \quad (17)$$

U ovom se slučaju procjenjuju samo dva parametra,  $\ln k_0$  i  $E_a$ . Za numeričko rješavanje jed. (15) koristi se Runge – Kutta 4 metoda, a za procjenu parametara koristi se, kao i ranije, Nelder – Mead metoda optimiranja.

### **Opis programske podrške**

Podaci koji se sastoje iz parova vrijednosti vrijeme – temperatura te podataka o volumenu otopina anhidrida, vode, octene kiselina i katalizatora unose se u program koji ih pretvara u podesniji oblik (iz volumena pojedinih komponenti preračunava koncentracije itd.)

Program AKR sadrži sljedeće:

- unos podešenih podataka u računalo (moguće je istovremeno obraditi do 5 pokusa)
- izbor metode procjene s obzirom na izbor modela (I ili II).
- ispis rezultata analize (vrijeme, eksperimentalne i procijenjene vrijednosti za  $C_{AN}$ , procijenjene vrijednosti parametara, srednje kvadratno odstupanje te reakcijska entalpija)
- grafički prikaza rezultata
- mogućnost pohranjivanja rezultata na vanjski disk.

Uvjeti eksperimenta:

Grupa	V(anhidrid)/mL	V(octena)/mL	V(H <sub>2</sub> O)/mL	V(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )/mL
1	30	30	80	10
2		20	95	5
3		20	80	20
4		20	75	25
5		30	80	10
6		20	95	5
7		20	80	20
8		20	75	25

### Rezultati procjene parametara modela:

**Tablica 1.** Procjena parametara kinetičkog modela n-tog reda

Kinetički model n-tog reda						
PARAMETRI	1.kombinacija		2.kombinacija		3.kombinacija	
	POČETNE VRIJEDNOSTI	PROCIJENJENE VRIJEDNOSTI	POČETNE VRIJEDNOSTI	PROCIJENJENE VRIJEDNOSTI	POČETNE VRIJEDNOSTI	PROCIJENJENE VRIJEDNOSTI
ln Ar	10		15		30	
n	2		1.5		1.75	
Ea, J/mol	15000		30000		50000	
ΔrH, J/mol						
odstupanje, OD						

**Tablica 2.** Procjena parametara kinetičkog modela 2. reda

Kinetički model 2. reda						
PARAMETRI	1.kombinacija		2.kombinacija		3.kombinacija	
	POČETNE VRIJEDNOSTI	PROCIJENJENE VRIJEDNOSTI	POČETNE VRIJEDNOSTI	PROCIJENJENE VRIJEDNOSTI	POČETNE VRIJEDNOSTI	PROCIJENJENE VRIJEDNOSTI
ln Ar	10		15		30	
Ea, J/mol	15000		30000		50000	
ΔrH, J/mol						
odstupanje, OD						

## VJEŽBA D

### RASPODJELA VREMENA ZADRŽAVANJA

#### Cilj vježbe:

Eksperimentalno odrediti raspodjelu vremena zadržavanja u tri različite cijevi (cijevna reaktora). Iz eksperimentalno određenih krivulja raspodjele vremena zadržavanja (C – krivulje), potrebno je odrediti srednje vrijeme zadržavanja  $\bar{t}$ , i varijancu te krivulje  $\sigma^2$ . Nakon toga testirati dane podatke disperzijskim modelom strujanja i odrediti disperzijski broj (DB).

#### Teorijski uvod:

##### NEIDEALNO STRUJANJE I MIJEŠANJE

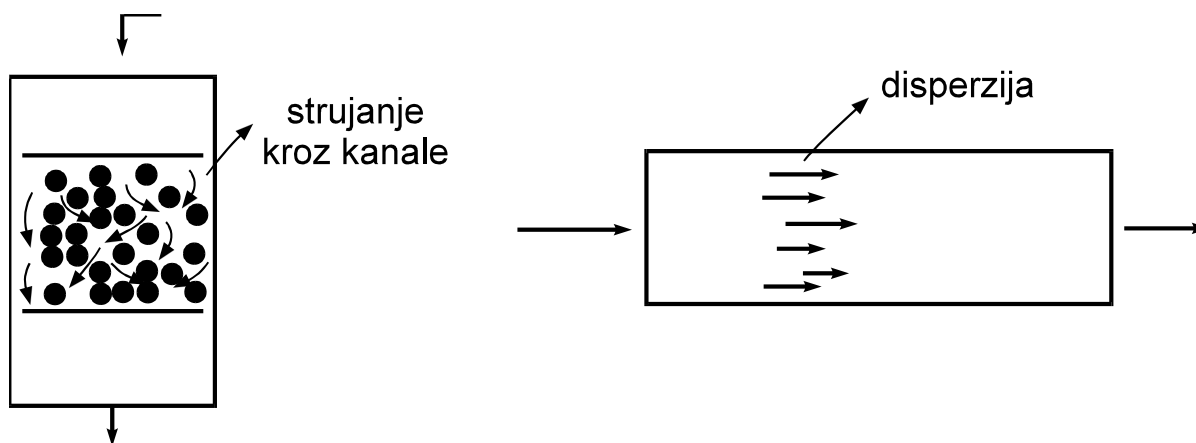
Obzirom na miješanje fluida postavljena su dva idealna modela reaktora. To su: protočno kotlasti reaktor s miješanjem u kojem je miješanje reakcijske mase idealno tj. potpuno i cijevni reaktor kod kojeg ne postoji miješanje reakcije mase u smjeru protoka (idealno strujanje). Gotovo niti jedan reaktor u industriji neće imati karakteristike ova dva granična slučaja, pa je važno u svrhu izvedbe ovih reaktora utvrditi koliko su odstupanja od njih. Veliki dio informacija o strujanju u reaktoru se može dobiti iz raspodjele vremena zadržavanja koju je moguće odrediti eksperimentalno.

Vrijeme koje fluid provede u volumenu V kada kroz njega prolazi volumnom brzinom  $v_0$  naziva se srednje vrijeme zadržavanja,  $\bar{t}$

$$\bar{t} = \frac{V}{v_0}$$

Uzroci odstupanja od idealnog strujanja i miješanja mogu biti vrlo različiti i vrlo brojni. Za cijevne reaktore posebno su značajni slijedeći:

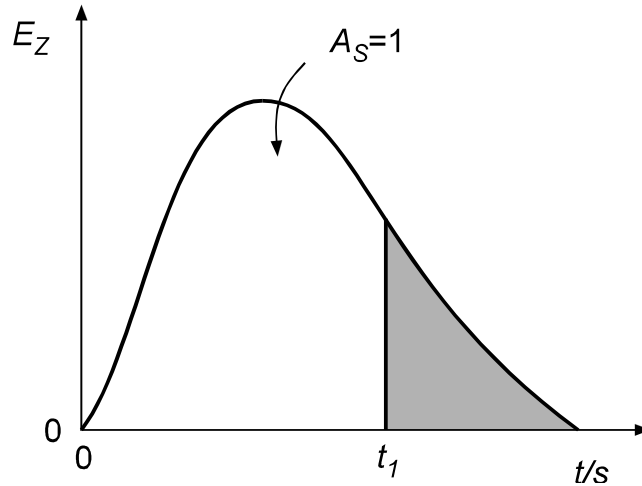
- laminarno strujanje za reakcije u homogenim sustavima.
- prijenos tvari difuzijom (disperzijom) u aksijalnom i radialnom smjeru.
- promjene puta strujanja unutar reaktora s punilima ili krutim katalizatorima uslijed postojanja obilazaka, postranih tokova ili kraćenja.



**Slika 1.** Uzroci odstupanja od idealnog strujanja u cijevnim reaktorima

## RVZ-funkcija - Funkcija raspodjele vremena zadržavanja $E(t)$

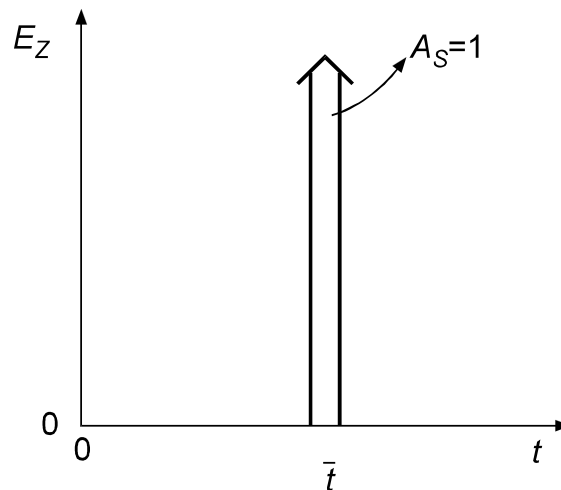
RVZ funkcija izražava se vjerojatnost kojom će neki promatrani element fluida nakon nekog vremena izaći iz reaktora. Ova funkcija je statistička raspodjela, pa je ukupna vjerojatnost dana površinom ispod krivulje koja mora biti jednaka jedinici.



**Slika 2.** Funkcija raspodjele vremena zadržavanja za fluid koji protječe kroz reaktor

$$\int_0^{\infty} E_z(t) dt = 1$$

## Idealni impulsni poremećaj - $\delta$ - funkcija



**Slika 3.** RVZ funkcija za idealno strujanje u cijevnom reaktoru

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) dt = 1$$

Kako površina ispod  $E_z$  krivulje mora iznositi 1, to znači da je ordinata beskonačno velika. Naime, sve čestice fluida imaju jednako vrijeme zadržavanja u sustavu koje je u stvari srednje vrijeme zadržavanja pa na apscisi postoji samo jedna vrijednost.

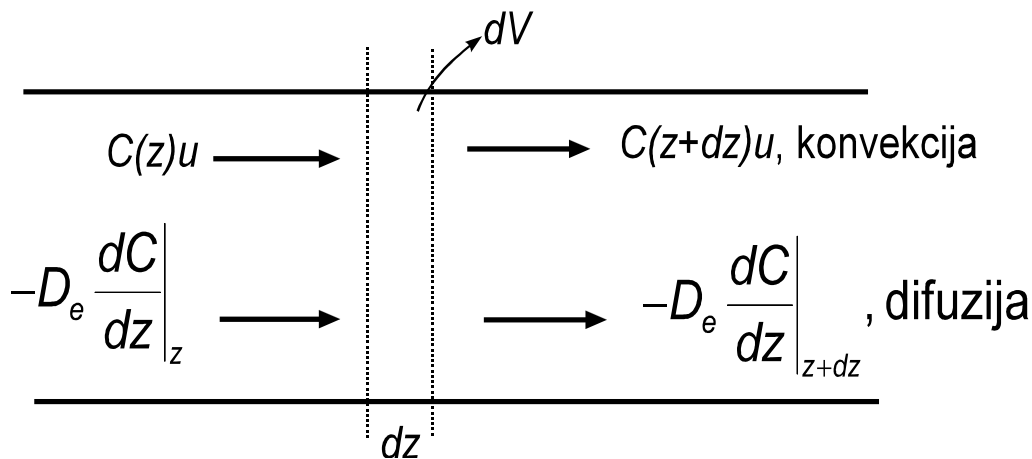
## MODELI STRUJANJA

- Model laminarnog strujanja
- Model aksijalne disperzije
- Model ćelija ili PKR model
- Gama model

Iako fluid prolazi kroz reaktor konstantnom volumenskom brzinom, svi njegovi elementi ne ostaju jednako dugo vrijeme u sistemu. Uzrok tome je **aksijalna disperzija**, a posljedica toga je postojanje raspodjele vremena zadržavanja u reaktoru.

Disperzija (difuzija) je definirana Fickovim zakonom:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$



**Slika 4.** Model aksijalne disperzije; postavljanje bilance tvari u elementarnom volumenu

Uvođenjem člana za idealno strujanje dobiva se matematički model strujanja aksijalnom disperzijom:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z}$$

Model se prevodi u bezdimenzijski oblik:

bezdimenzijsko vrijeme,  $\theta = t u / L$

bezdimenzijska dužina,  $x = z / L$

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$Pe = \frac{uL}{D_e}$$

(Peckletova značajka)

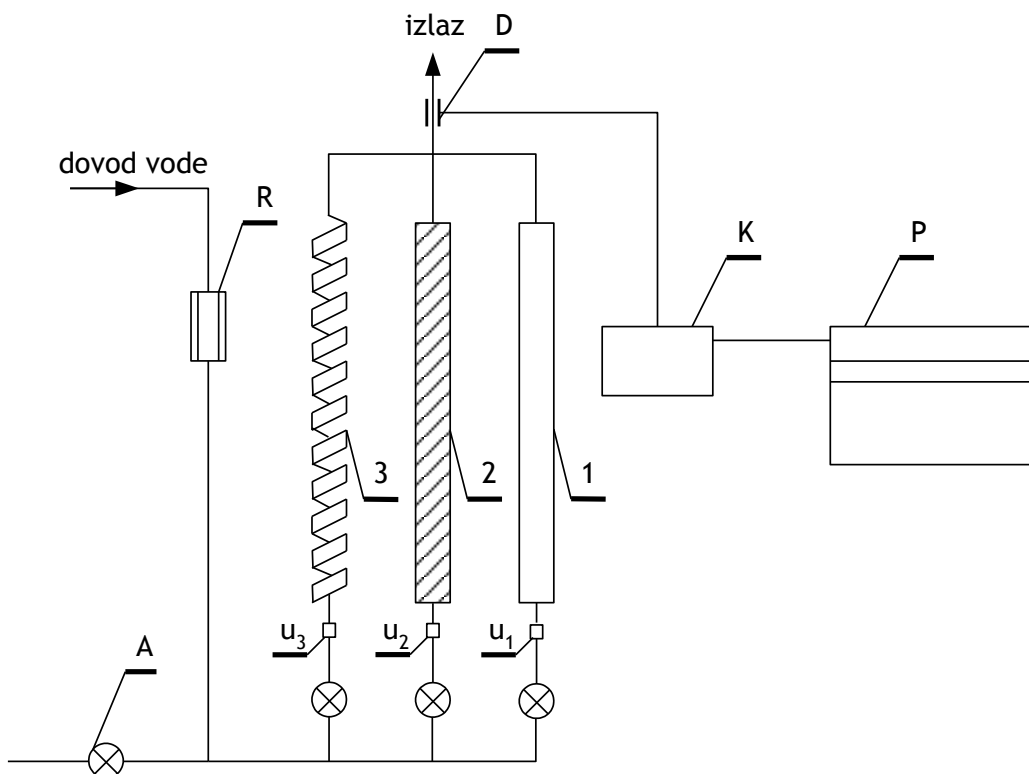
$$DB = \frac{1}{Pe}$$

(Disperzijski broj)

Znači, raspodjelu vremena zadržavanja je potrebno odrediti da bi se na osnovu nje moglo utvrditi koliko sistem koji se promatra odstupa od pretpostavke o idealnom strujanju.

## IZVEDBA MJERENJA I APARATURA

Voda vodovodne cijevi struji kroz rotametar R kojim se mjeri protok i ulazi u cijev 1,2 ili 3 prema tome u koju se cijev namjerava ubaciti traser(impulsni poremećaj). Na izlasku iz cijevi se nalazi uređaj za očitavanje količine trasa D. Traser ( KCl ) se injekcijom uštrcava kroz gumenu cjevčicu na mjestu  $u_1$ ,  $u_2$  ili  $u_3$ . Uređaj za detekciju D se sastoji od Pt □ elektroda kojima se mjeri promjena vodljivosti uzrokovana dolaženjem trasera. Izlazni signal se preko konduktometra vodi na računalo.



**Slika 5.** Shema eksperimentalne aparature za određivanje RVZ funkcija

- |   |  |
|---|--|
| R □ rotametar                           | 1, 2, 3 □ cijevi                         |
| A □ pipac za ispuštanje vode iz sustava | D □ detektor- konduktometrijska ćelija   |
| K □ konduktometar                       | $u_1, u_2, u_3$ □ mjesta za unos trasera |
| P □ PC računalo-akvizicija              |  |

## OBRADA EKSPERIMENTALNIH PODATAKA

Iz eksperimentalno određenih vrijednosti koncentracija trasea  $C_i$  i pripadajućeg vremena  $t_i$  treba izračunati:

- približnu veličinu površine  $Q$  ispod krivulje prema jednadžbi.....  $Q = \sum C_i \Delta t_i$

- krivulju vanjske raspodjele  $E$  prema formuli.....  $E = \frac{\sum C_i}{Q}$

- srednje vrijeme zadržavanja prema jednadžbi .....  $\bar{t} = \frac{\sum t_i C_i}{\sum C_i}$

- varijancu eksperimentalno određene krivulje .....  $\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i}{\sum C_i} - \bar{t}^2$

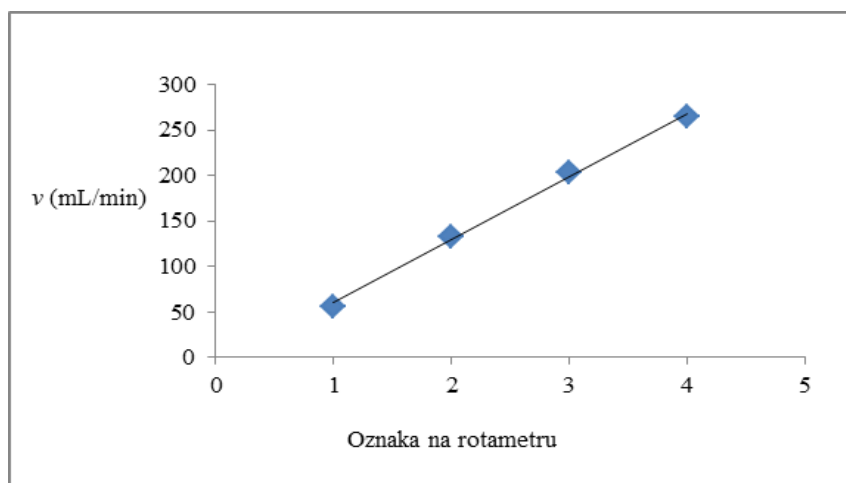
- bezdimenzijsku varijancu prema formuli.....  $\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2}$

- broj disperzije prema formuli .....  $\frac{D}{uL} = \frac{1}{2} \sigma_\theta^2$

Kod izvođenja eksperimenta koristi se kratka cijev (1), kratku cijev ispunjenu staklenim kuglicama (2) i spiralna(duga) cijev (3).

**Tablica 1.** Izmjereni protoci za oznake na rotametri

Oznaka na rotametri	$v$ (mL/min)
1	56
2	132
3	204
4	264

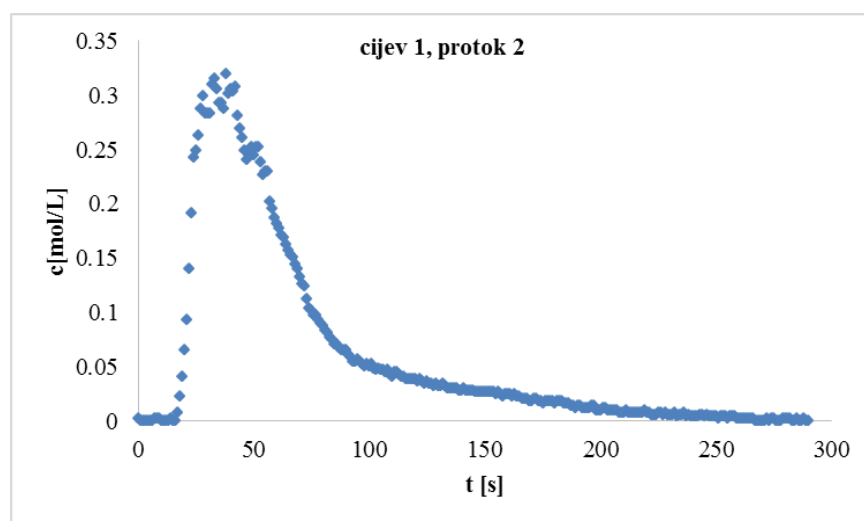


**Slika 6.** Promjena stvarnog protoka kroz cijevi za različite oznake protoka na rotametri

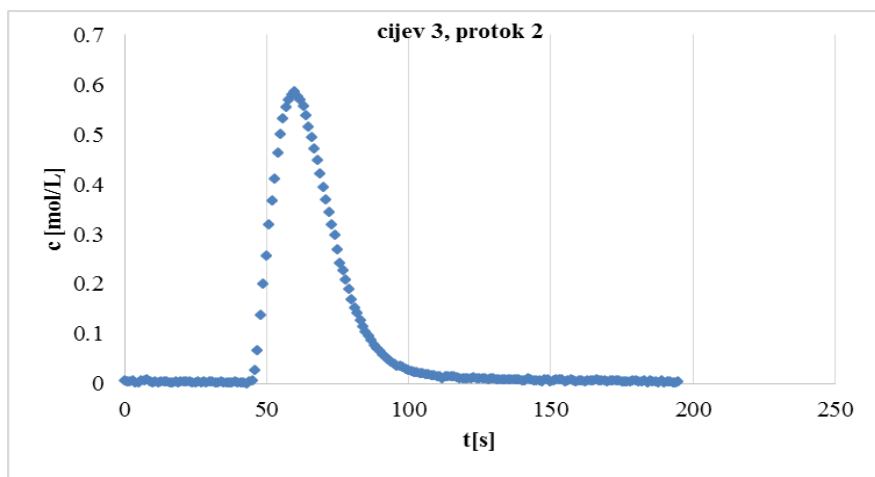
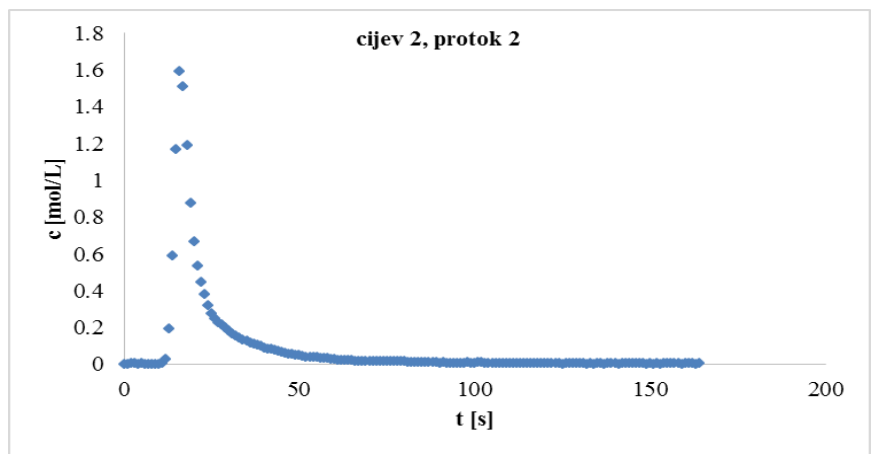
**Tablica 1.** Rezultati

Eksperiment	$Q$	$E$	$\bar{t}$	$\sigma^2$	$\sigma_\theta^2$	$D/uL$
1						
2						
3						

Eksperimentalna krivulje:







**Slika 7.** Primjer eksperimentalnih krivulje za cijevi 1-3, protok 2