



FKIT MCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



REAKTORI I BIOREAKTORI

Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka

Vanja Kosar, izv. prof.



Ciljevi kinetičkog istraživanja

- Odabrati najbolje prilagođeni funkcijski oblik matematičke zavisnosti brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja (*kinetički model*)

- Numerički odrediti pojedine konstante (*parametre*) u kinetičkim modelima

Sama provedba eksperimenta je povezana sa dva dodatna problema *izvedbom aparature* i u konačnici *obradom dobivenih rezultata*.



Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka IZBOR EKSPERIMENTALNOG REAKTORA

Kotlasti reaktor

- Pogodan je za istraživanje kinetike u kapljevitoj fazi.
- Nije pogodan za istraživanje kinetike u plinskoj fazi, te reakcija na visokim pritiscima i temperaturama.

$$r_A = f(c, T) = -\frac{dc_A}{dt} = c_{A_0} \frac{dX_A}{dt}$$

PKR reaktor

- PKR reaktor je vrlo dobar izbor za eksperimentalni reaktor u kinetičkim istraživanjima, kako u homogenim tako i u heterogenim sustavima.
- Od mana treba svakako spomenuti složeniju izvedbu aparature u usporedbi s cijevnim i kotlastim reaktorom.

$$r_A = f(c, T) = \frac{c_{A_0} - c_A}{\tau} = c_{A_0} \frac{X_A}{\tau}$$

Cijevni reaktor

- Pogodan je za istraživanje kinetike u plinskoj i kapljevitoj fazi na višim pritiscima i temperaturama. Moguće je ostvariti vrlo kratko vrijeme kontakta u samom reaktoru.
- Mana: neidealnost strujanja i teže postizanje izoternog rada.

$$r_A = f(c, T) = -\frac{dc_A}{d\tau} = c_{A_0} \frac{dX_A}{d\tau}$$

IZBOR KINETIČKOG MODELA I PROCJENA PARAMETARA

Da se odredi kinetički model potrebno je naći funkcijsku zavisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja, što u slučaju reakcija u homogenoj fazi znači

$$r_A = f(c_A, T)$$

Uz $T = \text{konst.}$

$$r_A = k f(c_A)$$

Kinetički model

- ❖ **Mehanistički**
- ❖ **Empirijski**



IZBOR KINETIČKOG MODELA

- Između više predloženih modela bolje je koristiti *jednostavniji model s manje parametara*, ako je točnost procjene podjednaka te ako to dozvoljava fizička slika o reakcijskom putu.
- Ako je model izveden na osnovi poznavanja *mehanizma reakcije*, ima *prednost pred empirijskim modelom*.
- *Empirijski model je pogodan* i koristi se za dimenzioniranje reaktora u uvjetima *pod kojima su provedeni i eksperimenti*. To znači da promjenom reakcijskih uvjeta ne možemo biti sigurni u valjanost empirijske korelacije niti brojčane vrijednosti konstanti.



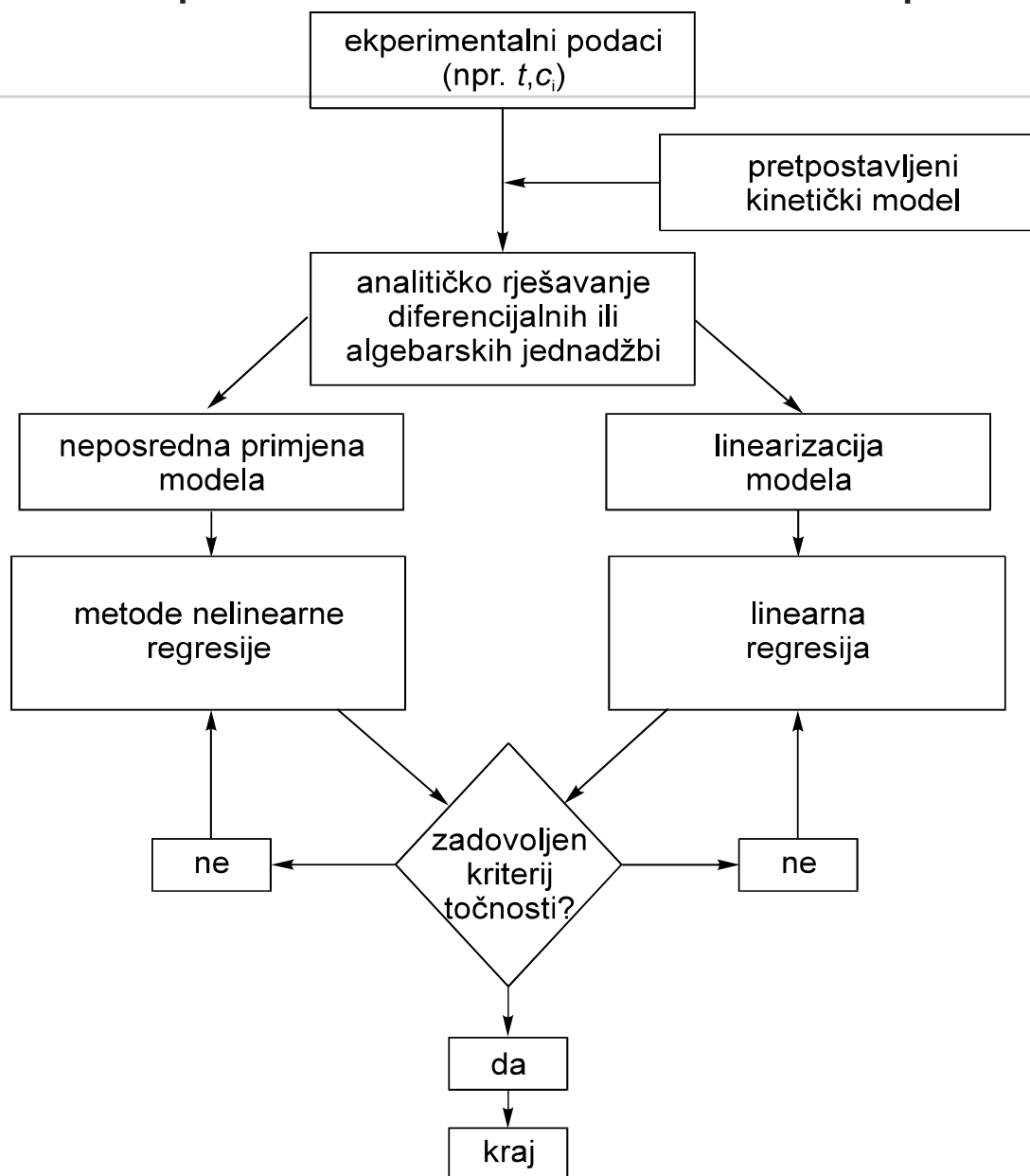
METODE PROCJENE PARAMETARA



INTEGRALNA METODA PROCJENE PARAMETARA

1. Postupak započinje uvrštenjem pretpostavljenog kinetičkog modela umjesto naznačene brzine reakcije u reaktorski model
2. Dobivena diferencijalna ili algebarska jednačba se rješava **analitički**
3. Eksperimentalne vrijednosti ($c_A, t(\tau)$), moraju zadovoljavati rješenja tih jednačbi uz neki kriterij točnosti.

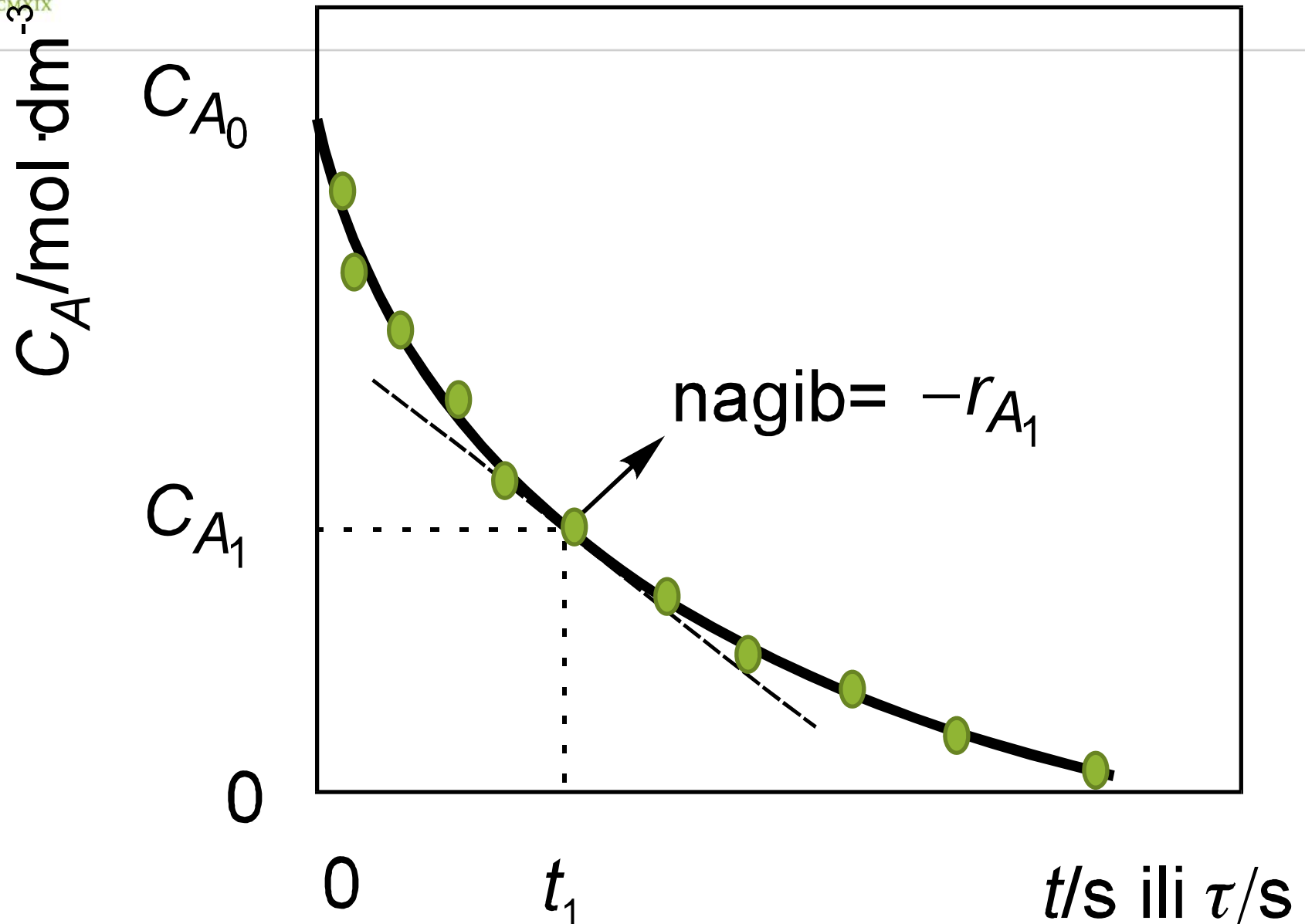
Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka



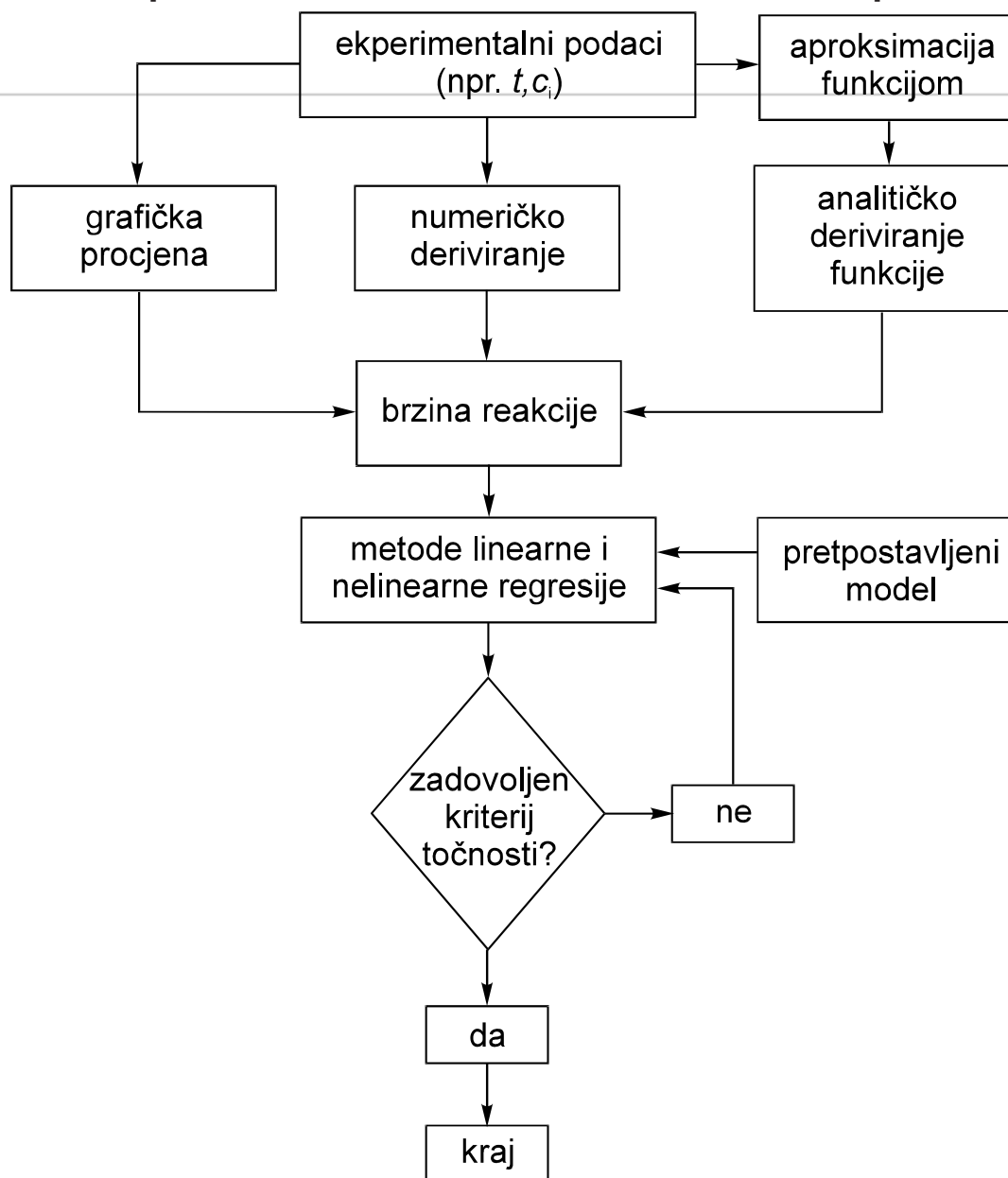


1. Na osnovi eksperimentalnih rezultata iz reaktorskog modela se računa brzina reakcije:
 - Grafička procjena
 - Numeričko deriviranje
 - Analitičko deriviranje funkcije
2. Izračunata brzina se uvrštava u kinetički model
3. Parametri se procjenjuju linearnom ili nelinearnom regresijom na osnovi odabranog kriterija točnosti

Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka



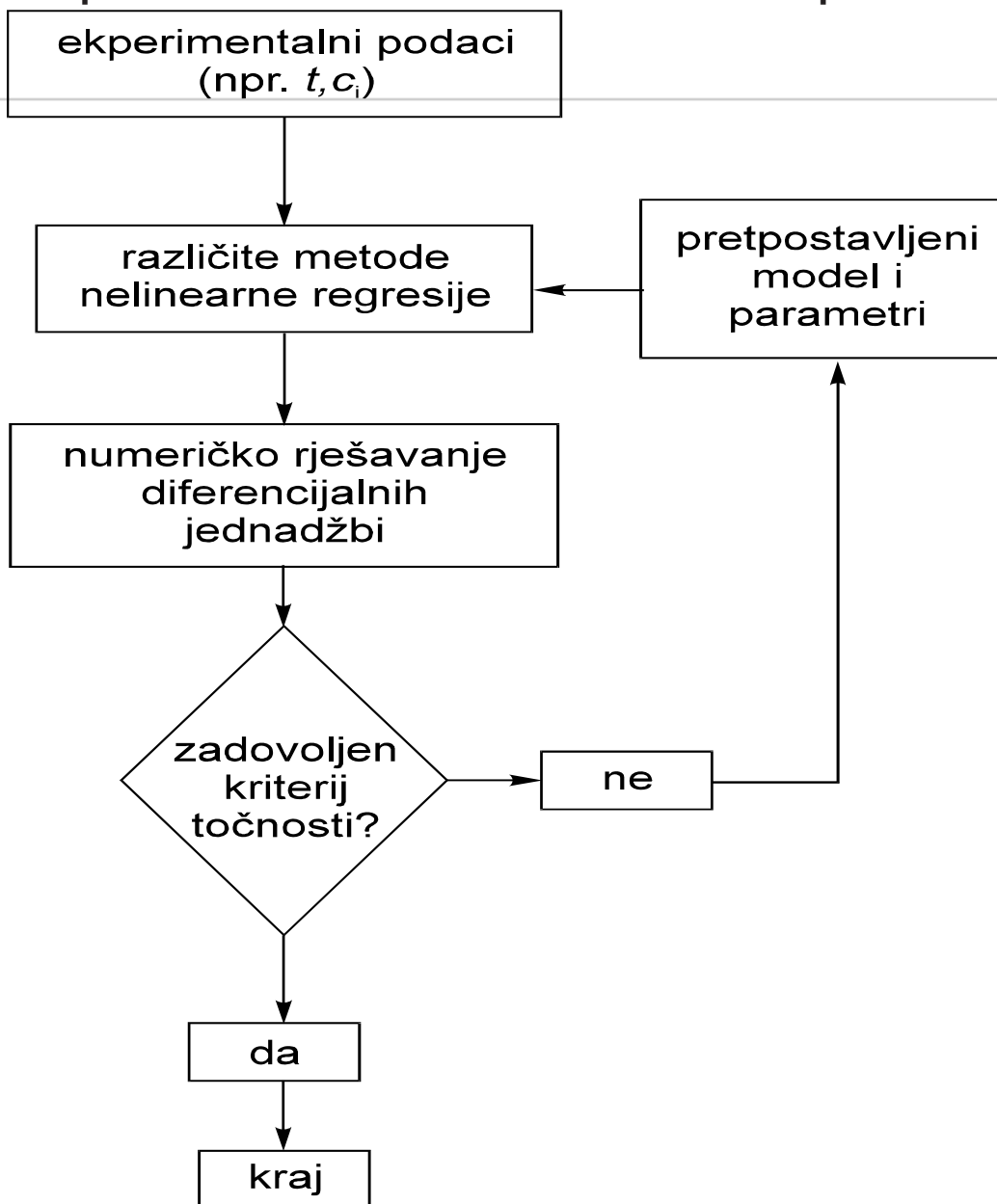
Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka



IZMIJENJENA DIFERENCIJALNA METODA (ID ALGORITAM)

1. Postupak započinje uvrštenjem pretpostavljenog kinetičkog modela umjesto naznačene brzine reakcije u reaktorski model
2. Pretpostavlja se početna vrijednost parametara
3. Dobivena diferencijalna ili algebarska jednadžba se rješava **numerički**
4. Eksperimentalne vrijednosti ($c_A, t(\tau)$), moraju zadovoljavati rješenja tih jednadžbi uz neki kriterij točnosti.

Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka



Kriterij slaganja eksperimenta i modela

Parametri u modelu se računaju uz određeni kriterij slaganja eksperimentalnih podataka s vrijednostima dobivenim prema modelu. Kao opće prihvaćeni kriterij koristi se korijen *srednjeg kvadratno odstupanje* definirano izrazom

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



Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka

Rezime – procjena parametara

- U sve tri metode zajednički korak je numerički postupak procjene parametara.
- Integralnu metodu treba koristiti samo za jednostavne kinetičke i reaktorske modele kada je moguće analitički riješiti dobivene jednačbe. No, čak i tada, u pogledu točnosti, nema neku prednost pred ID algoritmom.
- Klasična diferencijalna metoda nije preporučljiva i danas ju ne treba koristiti. Ako je ikako moguće treba ju izbjegavati i služiti se ID algoritmom.
- Izmijenjena diferencijalna metoda (ID algoritam) je najopćenitija. Jednom napisani program na elektroničkom računalu koji sadrži i metodu procjene parametara može se lako primijeniti u velikom broju konkretnih problema.



FKIT MCMXIX



Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka

Reaktant (supstrat) se provodi u produkte djelovanjem enzima (tvari velike molekulske mase, veće od 10000, slične proteinima). Enzim je specifičan jer katalizira samo određenu reakciju ili grupu reakcija. Ova reakcija može se prikazati na sljedeći način:

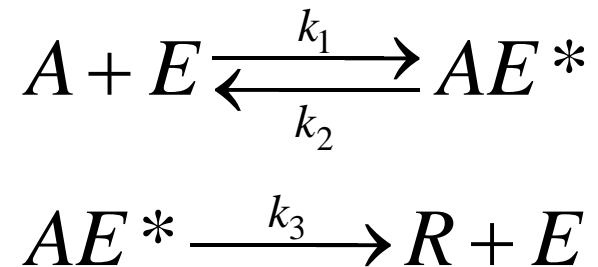


Kako koncentraciju enzima nije lako određivati, potrebno je izvesti izraz za brzinu reakcije u zavisnosti o C_{E0} i C_A te pokazati da on odgovara navedenim pretpostavkama. Prilikom izvođenja kinetičkog izraza pretpostavljamo stacionarno stanje.

Ovakve reakcije katalizirane enzimima (enzimatske reakcije) imaju sljedeće karakteristike:

- Brzina reakcije je proporcionalna početnoj koncentraciji enzima (C_{E0}) u reakcijskoj smjesi
- Brzina reakcije je proporcionalna koncentraciji reaktanata (C_A) pri njihovoj niskoj koncentraciji
- Brzina reakcije ne ovisi o koncentraciji reaktanata kada je koncentracija reaktanata visoka

Michaelis i Menten (1913) prvi su objasnili karakteristike navedenih enzimskih reakcija mehanizmom:



Mehanizam predložene reakcije zasniva se na pretpostavki da je koncentracija međuprodukta AE^* značajna, pri čemu je početna koncentracija enzima sadržana u reaktantima na sljedeći način:

$$C_{E0} = C_E + C_{AE^*}$$

Saharoza hidrolizira na sobnoj temperaturi uz katalitičko djelovanje enzima saharaze na sljedeći način:



Pri izvođenju reakcije u kotlastom reaktoru, u kome je početna koncentracija saharoze bila $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, a enzima saharaze $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, dobiveni su sljedeći podaci:

Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka

t, h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$c_A * 10^5, \text{mol dm}^{-3}$	84	68	53	38	27	16	9	4	1.8	0.6	0.25

Testirajte date eksperimentalne podatke na Michaelis -Mentenov kinetički model za enzimске reakcije:

$$r_A = \frac{k_3 C_A C_{E_0}}{C_A + M}$$

Ukoliko podaci odgovaraju ovom modelu izračunajte vrijednosti konstanti k_3 i M .

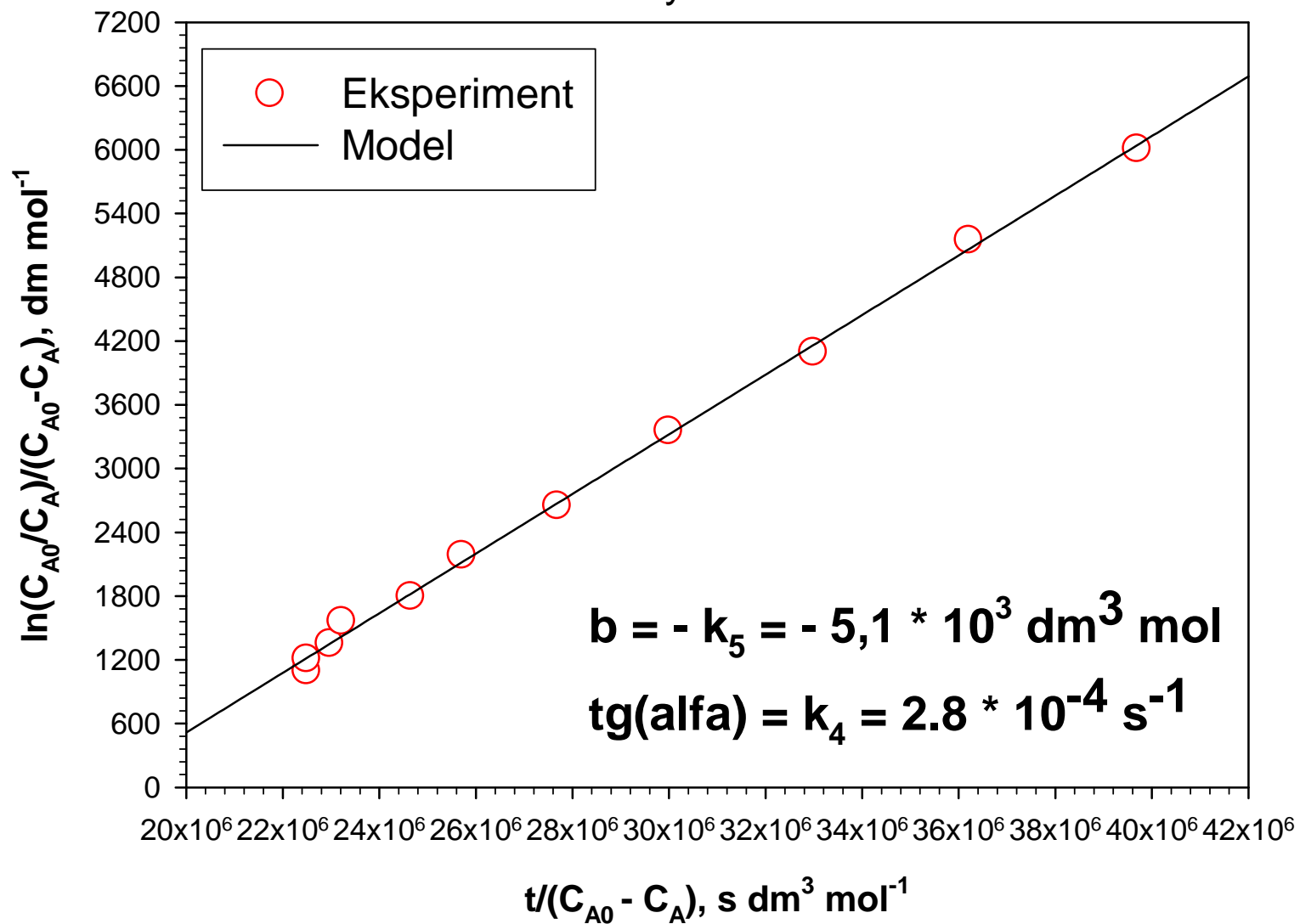
Integralna metoda

t, h	$C_A * 10^5, \text{ mol dm}^{-3}$	$\ln(C_{A0}/C_A)/C_{A0}-C_A * 10^{-3}, \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$t/C_{A0}-C_A * 10^{-7}, \text{ s dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
1	84	1.09	2.25
2	68	1.20	2.25
3	53	1.35	2.30
4	38	1.56	2.32
5	27	1.80	2.47
6	16	2.18	2.57
7	9	2.65	2.77
8	4	3.36	3.00
9	1.8	4.08	3.30
10	0.6	5.15	3.64
11	0.25	6.01	3.96

Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka

Integralna metoda

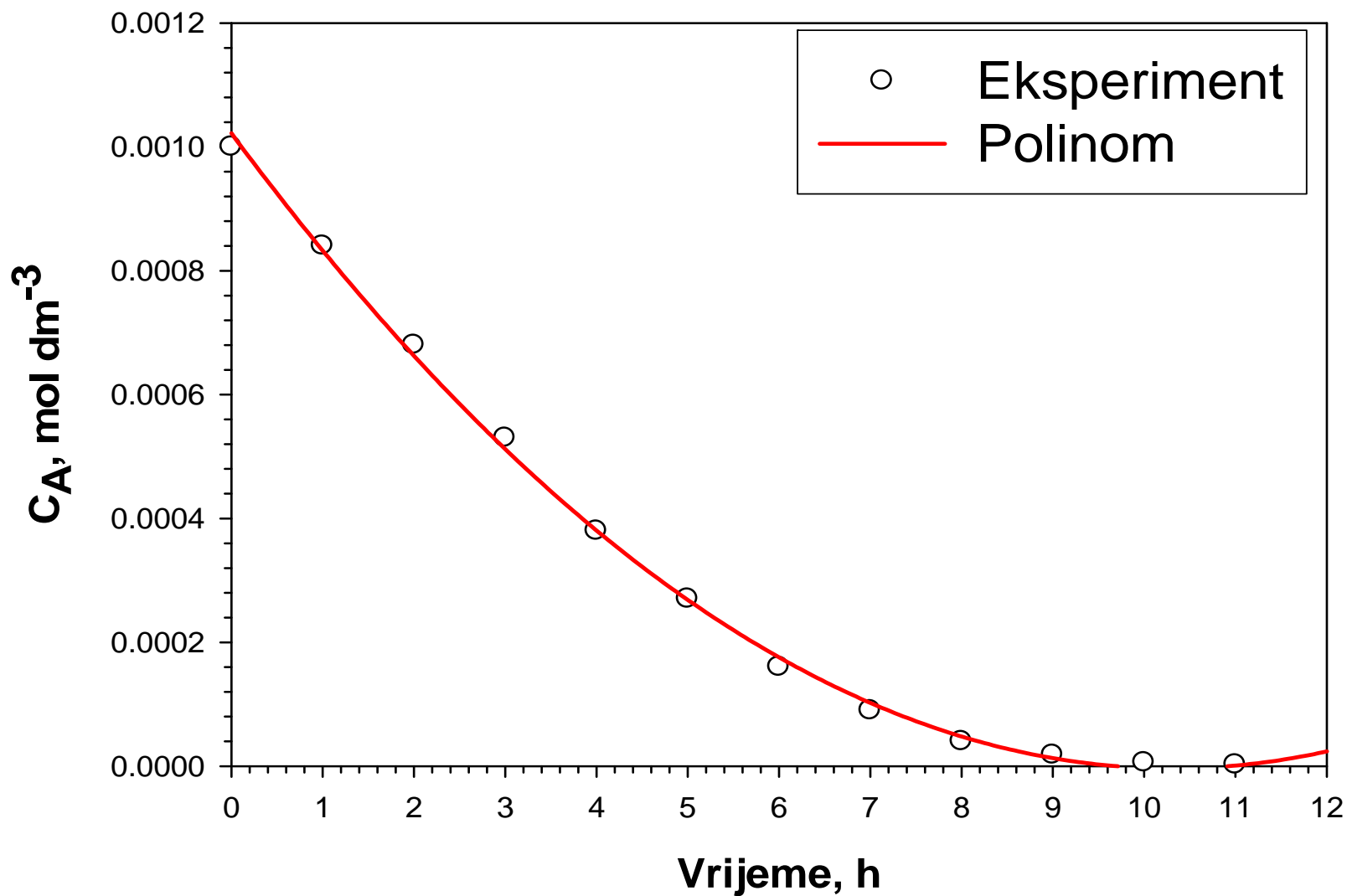
$$f = y_0 + a \cdot x$$



Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka

Diferencijalna metoda - r_A

Eksperiment
 $f=y_0+a*x+b*x^2$



Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka

$dc_A/dt, \text{ mol dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$r_A, \text{ mol dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$1/c_A, \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$1/r_A, \text{ dm}^3 \text{ s mol}^{-1}$
-5.5248e-8	5.5248e-8	1000.0000	18100231.6148
-4.9890e-8	4.9890e-8	1190.4762	20044094.6721
-4.4532e-8	4.4532e-8	1470.5882	22455711.8009
-3.9174e-8	3.9174e-8	1886.7925	25527009.0185
-3.3816e-8	3.3816e-8	2631.5789	29571548.5858
-2.8458e-8	2.8458e-8	3703.7037	35139032.2773
-2.3100e-8	2.3100e-8	6250.0000	43289151.4342
-1.7743e-8	1.7743e-8	11111.1111	56361620.8893
-1.2385e-8	1.2385e-8	25000.0000	80745024.9975
-7.0268e-9	7.0268e-9	55555.5556	142313141.4354
-1.6689e-9	1.6689e-9	166666.6667	5991970075.9000
3.6891e-9	-3.6891e-9	-	-

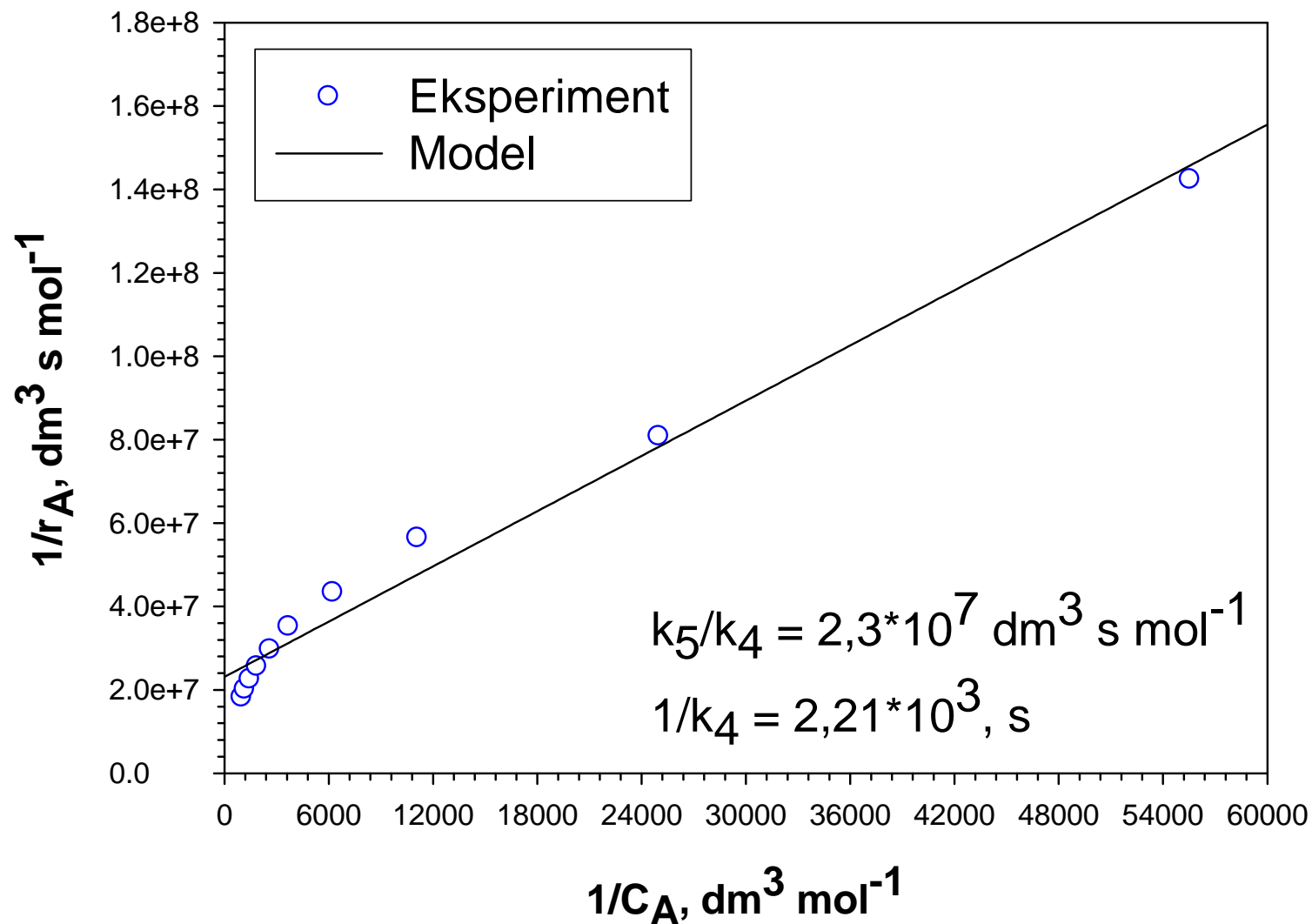
- Grafička metoda

t, h	$C_A * 10^5,$ $mol\ dm^{-3}$	$r_A * 10^8,$ $mol\ dm^{-3}\ s$	$1/C_A * 10^{-3},$ $dm^3\ mol^{-1}$	$1/r_A * 10^{-7},$ $dm^3\ s\ mol^{-1}$
1	84	4.45	1.19	2.5
2	68	4.38	1.47	2.28
3	53	4.23	1.89	2.36
4	38	3.53	2.63	2.83
5	27	3.06	3.70	3.27
6	16	2.45	6.25	4.08
7	9	1.74	11.1	5.75
8	4	1.11	25.0	9.01
9	1.8	0.478	55.6	20.9
10	0.6	-		
11	0.25	-		

Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka

Diferencijalna metoda

$$f = y_0 + a \cdot x$$



KINETIČKI MODELI POJEDINIH REAKCIJA

Nepovratne reakcije nultog reda

$$r_A = k$$

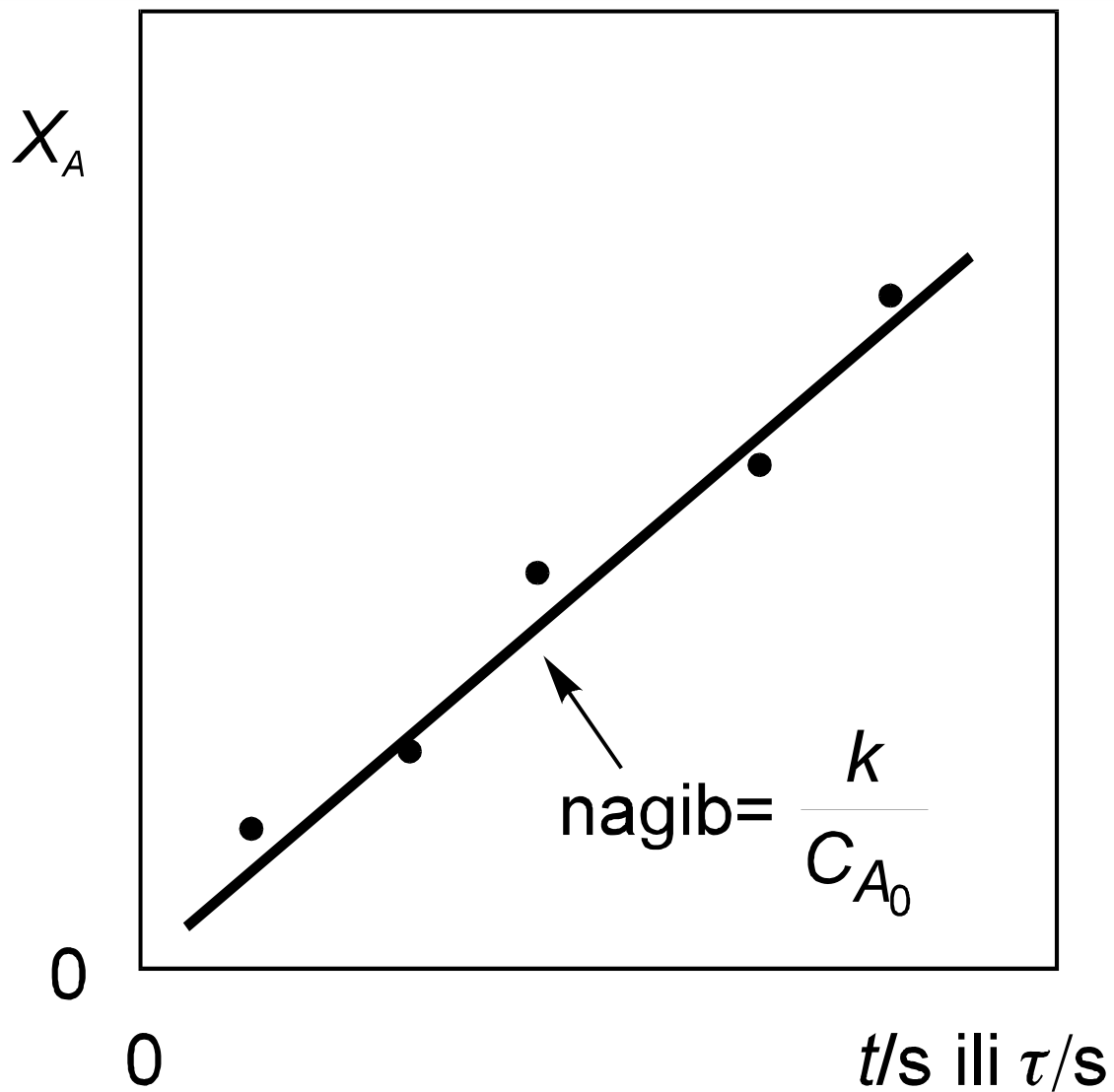
KR(CR)

$$k = -\frac{dc_A}{dt} = c_{A_0} \frac{dX_A}{dt}$$

PKR

$$k = \frac{c_{A_0} - c_A}{\tau} = \frac{c_{A_0} X_A}{\tau}$$

Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka



Nepovratne reakcije prvog reda

$$r_A = k c_A$$

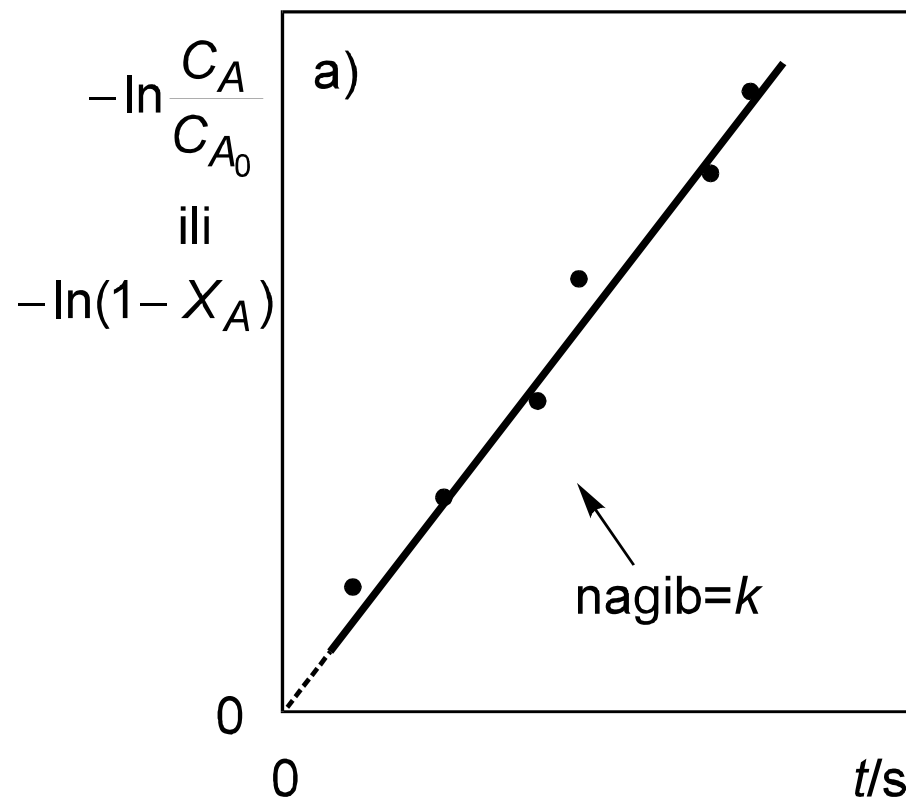
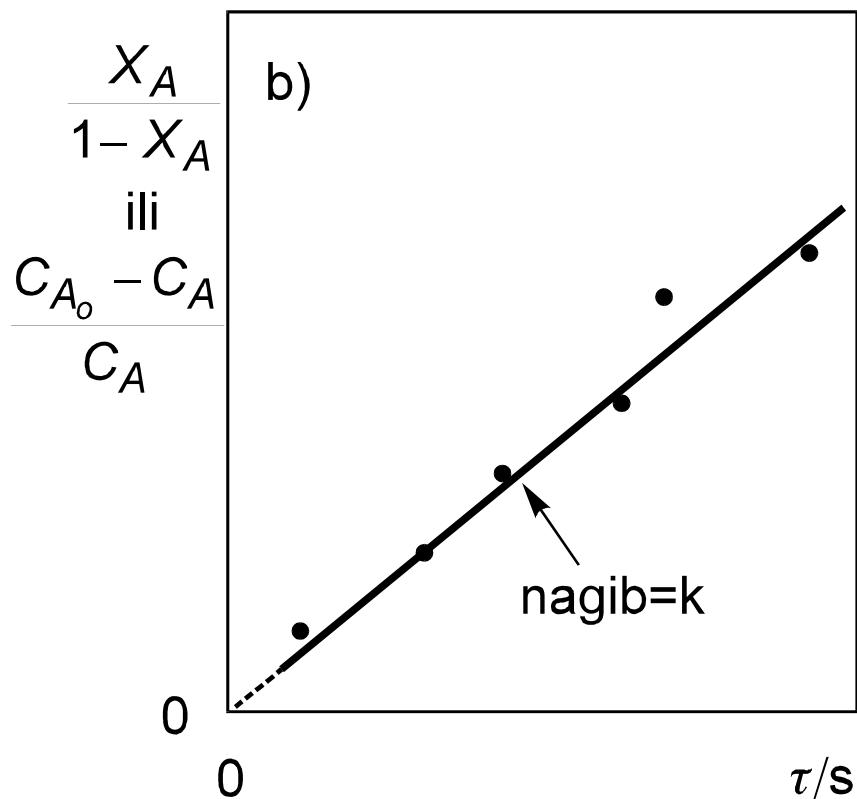
KR(CR)

$$k t = -\ln \frac{c_A}{c_{A_0}} = -\ln (1 - X_A)$$

PKR

$$k \tau = \frac{c_{A_0} - c_A}{c_A} = \frac{X_A}{1 - X_A}$$

Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka



Nepovratne reakcije drugog reda



$$r_A = k c_A^2 = k c_{A_0}^2 (1 - X_A)^2$$

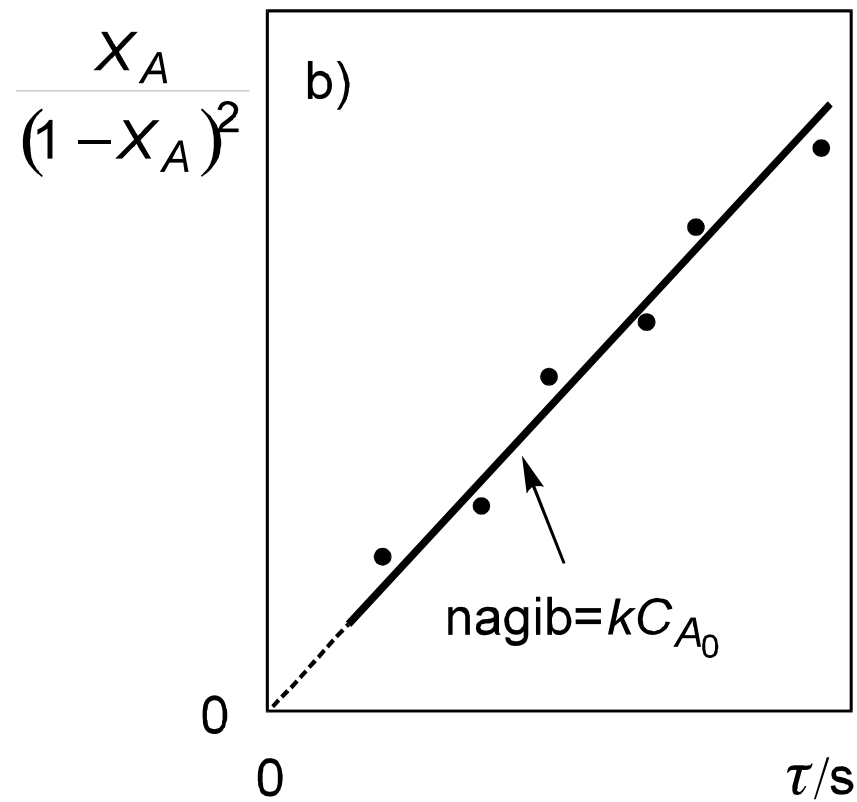
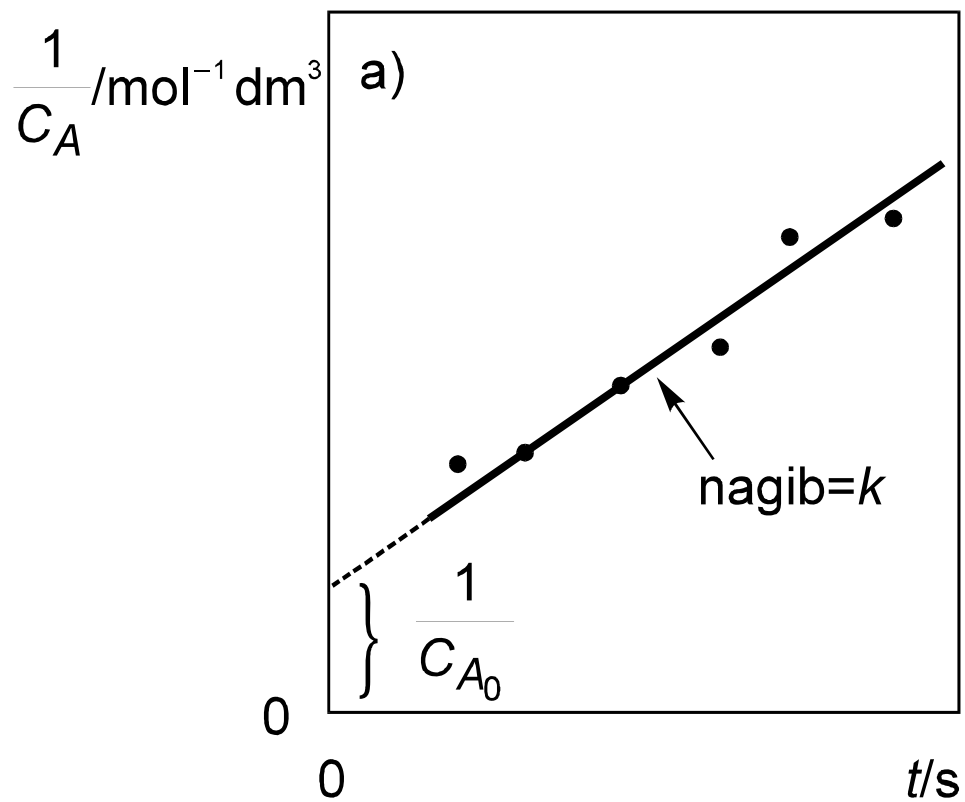
KR(CR)

$$kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A_0}} = \frac{X_A}{c_{A_0} (1 - X_A)}$$

PKR

$$k\tau = \frac{c_{A_0} - c_A}{c_A^2} = c_{A_0} \frac{X_A}{(1 - X_A)^2}$$

Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka



Eksperimentalne metode i analiza kinetičkih podataka

Kojim se od predloženih kinetičkih modela:

a) $r_A = k_1 c_A$

b) $r_A = k_2 c_A c_B$

c) $r_A = \frac{k_3 c_A}{1 + k_4 c_A}$

bolje mogu opisati eksperimentalni podaci dobiveni pri provedbi reakcije esterifikacije n-butanola sumpornom kiselinom u kotlastom reaktoru uz pretpostavku ekvimolarne količine reaktanata na početku reakcije.

t / min	$c_A / \text{mol dm}^{-3}$
0	13,58
10	12,90
15	12,70
30	12,30
60	11,79
90	11,37
120	11,08
150	10,92
180	10,84

Testiranje provedite integralnom i diferencijalnom metodom procjene parametara.