

A DIMETIL-KARBONÁT ÉS DIETIL-KARBONÁT ELŐÁLLÍTÁSÁNAK

KÉMIAI - OPTIMALIZÁLÁSA,

D o k t o r i      é r t e k e z é s

Kovács Kálmán  
okleveles vegyész

József Attila Tudományegyetem  
Alkalmazott Kémiai Tanszéke

Szeged

1978



## T A R T A L O M

1.	Bevezetés	1
2.	A munka előzményei és célkitűzései	6
3.	A felhasznált matematikai eszközök	9
4.	A klór-hangyasav-metilészter reakciója metanollal	18
5.	A klór-hangyasav-etilészter reakciója etanollal	33
6.	A klór-hangyasav-metilészter hidrolizise	34
7.	A sósav és az alkoholok reakciója	35
8.	A dimetil-karbonát bomlása	44
9.	A célfüggvény	47
10.	A szakaszos üstreaktor	50
11.	A kevert, folyamatos tankreaktor	59
12.	Reaktorok összehasonlítása	60
	Összefoglalás	63
	Irodalom	
	Táblázatok, ábrák	



## 1. BEVEZETÉS

Az utóbbi néhány évtizedben világszerte megnőtt a vegyipar termelése. Az üzemek nagy kapacitása miatt az üzemmenet kis javításával jelentős megtakarításokat lehet elérni. Megerősödött az a törekvés, hogy a legkevesebb munka befektetésével a lehető legnagyobb értéket hozzuk létre. Ezért előtérbe került a vegyipari folyamatok optimális végrehajthatóságának a vizsgálata.

Az optimális működés kritériumainak vizsgálatánál az objektumnak / vegyipari rendszernek / az emberi társadalomra és a természetre gyakorolt hatásainak az összességét kellene figyelembe venni. E hatások azonban különböző minőségűek, összehasonlításuknál, és az egyes hatásokhoz numerikus érték hozzárendelésekor nagy a szubjektív értékitételek torzító befolyása [6], [20]. Az optimalizálás célfüggvényeként ezért olyan gazdasági változót választanak, amely az objektumnak csak a legfontosabb, numerikusan könnyen kifejezhető, dimenzionálisan egynemű tulajdonságait tartalmazza. Első közelítésben ez a jellemző a termék előállítására fordított munkamennyiség, amit pénzben kifejezve önköltségnek neveznek. Az önköltségbe a felhasznált nyersanyagok, energia, munkabérek, amortizációs költségek és egyéb kiadások tartoznak. Az önköltség tehát lényegében az alkalmazott eljárástól, a felhasznált műveletektől és berendezésektől függ.

Uj üzem felépítésénél a konkurráló eljárások közül gyakran választhatunk anélkül, hogy a folyamatokat mélyebben megismernénk. Ha az eljárások különböző és egyaránt rendelkezésre álló nyersanyagokat igényelnek, valamint a melléktermékek is különbözőek, de értékesek, már részletesebb gazdasági számítások szükségesek, amelyek igényelhetik a rendszer alaposabb vizsgálatát. Egy adott eljárás kiválasztása után csak az üzem elvi folyamatábrája rögzítődik. Még mindig több lehetőségünk van a műveletek és berendezések kiválasztására. E lehetőségeket mind sorra véve meg kell határozni, hogy melyek az optimális működés feltételei, és ilyen esetekben hogyan alakul az önköltség. Termelő vegyipari rendszerek optimalizálása szintén igényli a folyamatok részletes tanulmányozását, aminek egyik módja a matematikai modellezés [9].

Az optimális működés vizsgálata azt jelenti, hogy megkeressük az objektum független paramétereinek azon értékeit, ahol az önköltség minimális, vagy egy más célfüggvénynek extrémuma van. A paraméterek között fennálló egzakt összefüggések rendszerét matematikai modellnek nevezzük. A vizsgálatokat a matematikai modellen végezzük el.

Vegyipari üzemekben a legfontosabb műveletek a kémiai reaktorokban zajlanak. Az egyéb műveleti egységek a nyersanyagok és a termékek fizikai állapotát befolyásolják. A termelést, a gazdaságosságot döntően a kémiai

reaktorok hatásfoka, teljesítménye szabja meg. Meg kell tehát keresnünk a reaktor optimális működésének a feltételeit, és ehhez kell igazítanunk az egyéb műveleti egységek működési paramétereit. Természetesen, ha a reaktort előbb az üzem egészétől függetlenül, kémiai szempontból optimalizáljuk, ez az optimum el fog térni a teljes üzem gazdasági optimumától. Ez az eltérés általában nem jelentős, ugyanis pl. néhány tíz fok eltérés a reaktorhőmérsékletben erősen befolyásolhatja a reakciósebességet és a termékösszetételt, de alig hat a hőenergia-szükségletre; néhány százalékos eltérés a végtermék összetételében jelentős lehet a gazdaságosságban, de alig jelent változást a termék tisztításánál /pl. egy desztillálás költségeiben/.

Kémiai reaktorok matematikai modellje a paraméterek / koncentrációk, hőmérséklet stb. / hely- és/vagy időfüggését leíró differenciálegyenlet-rendszer, amely a megmaradási törvényeken, a kémiai kinetika / egyensúly / és a transzportfolyamatok törvényein alapul. A reaktor egy keresztmetszetében a differenciális anyag- és energiamérleg megfogalmazásához szükséges a kémiai és fizikai források ismerete. Ezek formulázása gyakran igen nehéz feladat, de nélkülözhetetlen modellezés nem képzelhető el.

Egyetlen fázis esetén a koncentrációk csak a kémiai reakciók miatt változnak, tehát a komponensek forrásait a megfelelő reakciók sebességeinek lineáris kombinációjaként

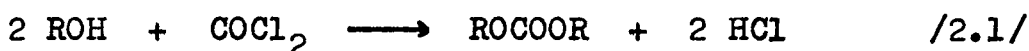
kapjuk. A sebességi egyenleteket csak empirikus úton tudjuk meghatározni, a koncentráció-idő görbék kimérése után. Ha a mechanizmusok nem ismertek, és a rendszer nem túl bonyolult, a reakciósebességet megkísérelhetjük a GULDBERG-WAAGE egyenlet alapján meghatározni, azaz feltehetjük, hogy a reakciósebesség arányos a reagáló partnerek koncentrációjának valamilyen hatványkitevőre emelt szorzatával. Bonyolultabb rendszer esetében az arányossági tényező és a kitevők változhatnak a koncentrációval, ezért a koncentrációintervallumot részekre osztva intervallumonként új paramétereket kell számítani. Így a gyakorlati tervezés részére kielégítő pontosságú sebességi kifejezéseket nyerhetünk. A módszer hátránya, hogy a bruttó egyenletekből nem tudunk következtetni a rendszerben ténylegesen végbemenő változásokra, vagyis a rendszer lényegében ismeretlen marad. A sebességi kifejezés paraméterei nem birnak fizikai tartalommal, tehát a nem mért vagy nem mérhető koncentráció- és hőmérséklet-tartományra való extrapoláció nem lehetséges. Elvileg helyesebb, ha megpróbáljuk a reakció mechanizmusát kideríteni. Ez olyan elemi történésekből álló reakciósor felépítését jelenti, amely hűen tükrözi a végbemenő változásokat. A mechanizmusból levezetett kinetikai egyenletek paramétereit megfelelő óvatossággal lehet extrapolálni. Ha a mechanizmus helyes, a rendszerben lezajló történéseket elméleti megfontolások

alapján befolyásolni lehet. A koncentráció-idő görbék alapján azonban egyértelmű mechanizmust felállítani nem mindig lehet, a mérési hibák miatt alternatív mechanizmusok közül az igazit kiválasztani többnyire igen nehéz [29].



## 2. A MUNKA ELŐZMÉNYEI ÉS CÉLKITÜZÉSEI

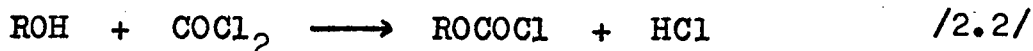
Az Északmagyarországi Vegyiművekben nagyobb mennyiségben dietil-karbonátot és klór-hangyasav-metilésztert gyártanak. A dialkil-karbonátok előállítását a következő bruttó egyenlet jellemzi:

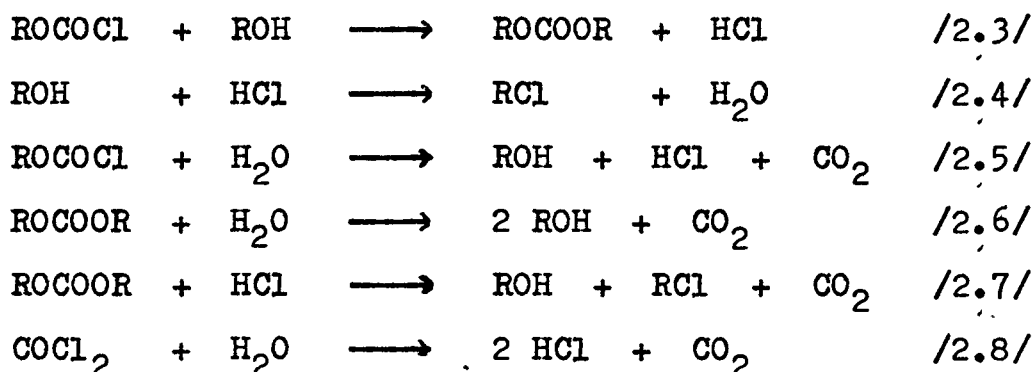


A foszgént az üzemben állítják elő, hangyasav, kénsav és klór alapanyagokból. 1976 évi adatok alapján a kitermelés etanolra 65 %, a klórra 60 %, a hangyasavra 53 % volt, vagyis az anyagoknak több mint egyharmada kárba veszett. Ez indokolja, hogy foglalkozzunk a dialkil-karbonátok előállításának vizsgálatával.

Munkámat az Északmagyarországi Vegyiművek Fejlesztési Főosztályának Optimalizációs Kutató Csoportjával együttműködésben végeztem. A csoport az alábbi reakcióegyenletrendszerhez tartozó reakciók egy részének a koncentráció-idő görbéit kimérte. Feladatom e mérési eredmények felhasználásával a dimetil-karbonát és dietil-karbonát előállításának kémiai optimalizálása volt.

Az irodalom szerint [28] ipari körülmények között vezetve a reakciót a következő folyamatokkal kell számolni:





A 2.2 és a 2.8 reakciók heterogén fázisúak, sebességüket kinetikai és anyagátadási tényezők együttesen szabják meg. Mivel sem az egyikre sem a másokra nincsenek kielégítő mérési eredmények, e két reakció tárgyalása elmarad. Az optimalizálás lehetőségével, és az ezzel kapcsolatos mérési teendőkkel egy másik munkámban foglalkozom [25].

A rendelkezésre álló adatok alapján / 1.-18. táblázatok / meg kell becsülni a kinetikai egyenletek állandóit. Az adatok csekély száma és a nagy mérési hibák miatt csak a klór-hangyasav-metilészter - metanol és a sósav - metanol reakció mechanizmusának kiderítésére teszünk kísérletet. A dimetil-karbonát hidrolizisét kielégítően lehet tanulmányozni, de a klór-hangyasav-metilészter hidrolizisének kinetikáját már csak nagyon durván lehetett közelíteni. Az etanol - klór-hangyasav-etilészter rendszerben a hidrolizises reakciókat egyáltalán nem vizsgálták. Ezért e rendszer tanulmányozása a dolgozatban alárendelt szerepet játszik, mivel az eredmények csak közelítő, tájékoztató jellegűek lennének.

A kémiai források meghatározása után megkonstruálok azokat a függvényeket, amelyek a reaktorok változtatható paramétereinek a hatását jól visszatükrözik, és amelyek alapján az optimalizálás elvégezhető.

Célul tűztem ki, hogy megvizsgálom a reakciókörülmények hatását a célfüggvényekre szakaszos üstreaktor, csőreaktor és kevert, folyamatos tankreaktor esetében. Minden reaktortípusnál csak a legegyszerűbb, ideálisan működő határesetek modell egyenleteit használom. Feltételezem továbbá, hogy a reaktorok izoterm működésűek, az energiamérleg számítására nincs szükség. Mivel a reakcióelegy kondenzált fázisú, a sűrűség változását el lehet hanyagolni.

A disszertációban a következő változók hatását fogom tanulmányozni: idő / tartózkodási idő /, hőmérséklet, a betáplálás összetétele / vagyis az alkohol és klór-észter aránya /, a sósav koncentrációja és a foszgézés sebessége.

A fenti feladatok megoldásához számítógépi programok szükségesek, amelyeket FORTRAN nyelven irtam meg.



### 3. A FELHASZNÁLT MATEMATIKAI ESZKÖZÖK

Az elméletileg levezetett sebességi egyenlet olyan paramétereket tartalmaz, melyeknek értékeit csak a kísérleti eredményekkel való összevetés útján tudjuk meghatározni. Leggyakoribb megoldás, hogy a sebességi egyenlet integrált formáját a mért koncentráció - idő érték-párhoz hasonlítjuk. A mérési pontokhoz legjobban illeszkedő függvény állandóinak meghatározását paraméterbecslésnek, kiegyenlítésnek, vagy görbeillesztésnek nevezzük.

A paraméterbecslés elmélete a matematikai statisztikán belül részletesen kidolgozott. Számos módszer ismert, melyek közül a leggyakrabban használt az ún. legkisebb négyzetek módszere. E módszer szerint a legjobban illeszkedő görbe az, melynek egyenletéből számolt  $S(p)$  függvény, az ún. hibanégyzetösszeg felveszi minimumát.  $S(p)$  definíciója a következő

$$S(p) = \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^{N_j} \frac{1}{\omega_{j,i}} \left( y_{j,i} - f(p)_{j,i} \right)^2 \quad /3.1/$$

ahol  $K$  a mért komponensek száma,  
 $N_j$  a  $j$ -ik komponensre vonatkozó mérési adatok száma,  
 $\omega_{j,i}$  súlyfaktor,  
 $y_{j,i}$  a  $j$ -ik mért mennyiség mért értéke a független változó  $i$ -ik értékénél,  
 $f(p)_{j,i}$  a  $j$ -ik mennyiség elméleti értéke a független változó  $i$ -ik értékénél.

A kinetikai egyenleteket - mint a bevezetésben már leírtam - reaktorok optimalizálásához kívánom felhasználni. Az optimalizálás folyamata megegyezik a paraméterbecslés folyamatával, vagyis meg kell határozni a szabad technológiai változók / paraméterek / azon értékeit, ahol a célfüggvény / vagy minusz egyszerese / felveszi a minimumát.

A célfüggvény minimumát a nemlineáris programozás matematikai apparátusának a felhasználásával keressük meg [5], [18]. A nemlineáris programozási módszerek jellemzője, hogy az eredményt iterációval, valamilyen elv szerint lépésenként javítva kapjuk meg. Attól függően, hogy milyen elv szerint javítjuk a paraméterek értékeit, három alapvetően különböző stratégiát használhatunk:

1. véletlen kereső módszerek,
2. gradiens nélküli szisztematikusan kereső módszerek,
3. gradienst felhasználó eljárások.

A véletlen kereső módszerek lényege: a megadott határok között a paramétereket véletlenszerűen megváltoztatjuk, és kiszámítjuk a célfüggvény értékét. Ha ez az előző pontban kapott értéknél kisebb, a paramétereket megtartjuk, majd a keresést hasonló módon folytatjuk.

A szisztematikusan kereső eljárások közül hármat kell megemlíteni: a háló módszert, a változók egymás utáni változtatásának a módszerét / GAUSS - SEIDEL - módszer / és a szimplex módszert.

A háló módszer szerint a paraméterintervallumot részekre osztjuk, majd az összes csomópontban kiszámítjuk a függvényértékeket, s ezek közül a legkisebbet megtartjuk. Az eljárást e pont környezetében megismételjük, s így a pontosságot tetszőlegesen fokozhatjuk. Egyetlen iterációval  $\varepsilon$  hibát megengedve  $(I/\varepsilon)^n$  -szer kell a függvényértéket kiszámolni, ahol  $I$  az intervallum nagysága,  $n$  pedig a paraméterek száma. A számítás mennyisége erősen növekszik a paraméterszám növelésével.

A GAUSS - SEIDEL - módszer az egyes paraméterek optimalizálását egymás után végzi. Minden paramétert addig változtatunk, amíg az adott tengely irányába el nem érjük a minimumot. A keresés folyamán a változók sorrendje önkényes, de általában állandó. A tengelyirányú keresésekhez bármilyen egy-dimenziós stratégiát felhasználhatunk.

A szimplex eljárás az un. szimplex iteratív generálásán alapul. Szimplexten az  $n$  dimenziós térben olyan poliédert értünk, melynek  $n+1$  csúcsa van, és valamilyeni csúcsot az adott tér  $n$  hipersíkjának metszése adja [5]. A szimplex lényeges tulajdonsága, hogy az egyik csúcspontjának a szembenlévő határsíkon való tükrözése által kapott új szimplex csak az újonnan kapott csúcsban különbözik a régitől. Ha a legnagyobb célfüggvényértéknél lévő csúcsot tükrözzük, akkor az új pontban a célfüggvény értéke feltehetően kisebb lesz, tehát "jobb" szimplexet kapunk. Az iterációt ugyanilyen tükrözéssel folytathatjuk. Ha a tükrözés nem vezet a célfüggvény értékének csökkenéséhez, akkor a szimplex élhosszában a csökkentésével kell a keresést tovább folytatni. Minden újabb szimplex kiszámításánál általában a paraméterszámtól függetlenül csak egy függvényérték kiszámítását igényli. Bár a szimplex eljárás nem igényli a gradiens meghatározását, bizonyítható, hogy szabályos szimplex esetén - ha az élhossza elegendően kicsi - a keresési irány egybeesik a gradiens irányával.

A keresés hatékonyságát megjavíthatjuk, ha a célfüggvény értékein kívül egyéb információink is vannak. Ilyen információ lehet az adott pontban a paraméterek szerinti első vagy második deriváltak értékei. Az első deriváltakkal megadható a gradiens vektor, amely a legnagyobb

növekedés irányába mutat, a keresést tehát a negatív gradiens irányába végezzük. Ha a gradiens irányát transzformáljuk a második deriváltak mátrixának / az un. HESS - mátrixnak / inverzével, az ellépést jobb irányba tudjuk megtenni. A célfüggvény sorfejtéséből adódó általános kvadratikus forma a következő módon írható:

$$F(p) = a + h^T p + \frac{1}{2} p^T H p \quad /3.2/$$

ahol  $h$  és  $p$  az első deriváltak és a paraméterek vektora,  $H$  pedig a HESS - mátrix. Ha  $H^{-1}$  pozitív definit, a paraméter vektort a

$$p = - h H^{-1} \quad /3.3/$$

képlet segítségével kapjuk. Ez azt jelenti, hogy paraméterekben kvadratikus célfüggvény minimumát egyetlen lépésben megkaphatjuk. Kinetikai feladatokban a célfüggvény ritkán kvadratikus, és a  $H^{-1}$  mátrix sem garantáltan pozitív definit. A fenti un. NEWTON-RAPHSON módszer szerinti ellépés nem kielégítő. Hátránya még a módszernek, hogy a második deriváltak mátrixát minden pontban invertálni kell.

Ezt küszöböli ki a FLETCHER - POWELL módszer, amellyel, hogy a konvergencia nem romlik. A módszer alap gondolatát DAVIDON publikálta, majd az említett szerzők továbbfejlesztették és egyszerűsítették [18]. Az ellépések



során a régi inverz HESS - mátrixot az új és a régi pontokat jellemző paraméter és derivált vektorok segítségével módosítjuk. FLETCHER és POWELL kimutatták, hogy ha a  $H^{-1}$  mátrix legelső becslése pozitív definit, a módosítások során ez a tulajdonsága megmarad. Az első lépést gradiens irányba tesszük, vagyis a  $H^{-1}$  mátrix egységmátrix. A minimum közelében ez a biztosan pozitív definit mátrix az inverz HESS - mátrixhoz konvergál.

A feladatok megoldásához egy szimplex és egy FLETCHER - POWELL algoritmust használtam / a továbbiakban SIMPLEX és FLEPOMIN /. Mindkét módszernek az irodalomban számos programmá átdolgozott formája van [10], [27]. Ezek közül egyet-egyet kiválasztva, a programokat a célnak megfelelően módosítottam. A FLEPOMIN program jelenlegi formájában speciálisan reakciókinetikai feladatok megoldására alkalmas. Szegmenseinek kapcsolatát az 1. ábra mutatja, az egyes szubrutinok funkciója pedig a következő:

**FŐPROGRAM:** az adatok beolvasását, a statisztikai jellemzők számítását és az eredmények kiírását végzi.

**FLEPO:** az optimalizációs stratégiát tartalmazza. Minden pontban kiszámítja a gradiens vektort, majd a paraméterek terében kitűzi az ellépés irányát. Az adott irányban extrapolációkkal és ezt követően interpolációval megkeresi a minimumot. Ujra számítja a közelítő  $H^{-1}$  mátrixot, és ha még nem érte el a kellő pontossá-

- got, az előbbiek szerint új keresési ciklust kezd.
- FUNCT:** a hibanégyzetösszeg számítását végzi a 3.1 képlet alapján.
- SF:** számítja egy adott időpontban a komponensek elméleti koncentrációit. Ha a koncentrációk idő szerinti deriváltak formájában vannak adva, az integrálást a **MERSN** nevű szubrutin végzi. Merev /stiff/ differenciálegyenlet-rendszer esetén a **DIFSUB** szubrutin használható.
- F:** a differenciálegyenleteket és ezeknek a paraméterek szerinti deriváltjait tartalmazza.
- UPDOT** és **DOT:** mátrix - vektor illetve vektor - vektor szorzást végeznek.
- TESTI:** a program kipróbálásához használt, részeredményeket kiíró szubrutin.
- CHECKP:** ellenőrzi és szabályozza, hogy a paraméterek ne lépjenek ki a pozitív térszög tartományából.
- JACOBI:** feladata a **HESS** - mátrix sajátértékeinek számítása.
- MATINV:** a **HESS** - mátrix inverzét számolja.
- FILLU:** az invertált **HESS** - mátrixból kovarianciamátrixot készít.
- OUTP:** mátrix és vektor kiírató szubrutin.

Az **SF** és **F** szubrutinokat minden feladathoz újra kell írni. Ha a **FLEPOMIN** programmal nem hibanégyzetösszeg típusú függvényt kell minimalizálni, a **FUNCT** szegmensét is módosítani kell.

A SIMPLEX program felépítése sokkal egyszerűbb, szegmensei a következő sorrendben követik egymást: FŐPROGRAM, SIMPX, FUNC, MERSN / DIFSUB /, F.

A szegmensek funkciói ugyanazok, mint a FLEPOMIN megfelelő részeié.

Mindkét programhoz célszerű a paraméterek kezdeti értékeit gondosan megbecsülni, mivel így csökkenthető az a veszély, hogy a programfutás egy lokális minimumban megakad. A paraméterek közelítő értékeit szimulációval lehet meghatározni. A szimuláció lényege: a matematikai modellt a paraméterek valamilyen értéke mellett megoldjuk. Az eredményt intuitive értékeljük ki. Ha a matematikai modell a rendszert nem írja le jól, vagy a mérési hibák túl nagyok, a paraméterbecslés nem vezet pontosabb és megbízhatóbb eredményre, mintha a paramétereket többszörös szimulációval finomítottuk volna.

Reakciókinetikai feladatoknál a kinetikai paraméterek értéke nem lehet negatív. A FLEPOMIN programban ennek ellenőrzésére és kivédésére külön szubrutin hivatott. A nemlineáris programozásban azonban nemcsak egyenlőtlenség, hanem egyenlőség típusú korlátozások is fennállnak. Ilyen típusú konsztrének létezése azt jelenti, hogy a paraméterek egymástól nem függetlenek, ki kell elégíteniük a korlátozást megfogalmazó egyenlet-rendszert. Ilyen típusú szélsőérték feladatok megoldására számos módszert dolgoz-

tak ki [5], [7]. Ezek közül az ún. büntető-függvény módszert használtam. A módszer lényege, hogy a célfüggvényt olyan függvénnyel bővítjük, melynek értéke annál kisebb, minél jobban kielégítik a paraméterek a korlátozó egyenleteket. Jelölje  $S(p)$  a célfüggvényt,  $\varphi_i(p) = 0$  /  $i = 1, 2, \dots, n$  / a korlátozó egyenleteket, az új célfüggvényt

$$Q(p) = S(p) + c \sum_{i=1}^n \varphi_i(p)^2 \quad /4.4/$$

alakban írhatjuk. A keresés tehát egy módosított célfüggvényfelületen folyik, a két célfüggvény minimumának a helye annál közelebb van, minél nagyobb  $c$  értéke. A keresés kezdetén célszerű  $c$  értékét kisebbre választani, mivel  $c$  növelésével a módosított célfüggvény árka élesebbé válik, s emiatt a keresés nagyon lelassulhat.

#### 4. A KLÓR-HANGYASAV-METILÉSZTER REAKCIÓJA METANOLLAL

Ez a reakció kiemelkedő fontosságú a tárgyalt reakciósorban, ezért a kutatócsoport kísérletileg ezt tanulmányozta a legalaposabban. Analóg reakciókat - főként savkloridok alkoholizisét - az irodalomban is széles körben vizsgáltak. Annak ellenére, hogy az irodalmi vizsgálatok erősen leegyszerűsített reakciókörülményekre vonatkoznak / hig oldatok és az alkohol nagy feleslege /, nem alakult ki egységes kép a reakció mechanizmusáról. A kinetikai paraméterek adott reaktáns-párnál is változnak a komponensek koncentrációjával és az oldószer összetételével. Általánosan elfogadott az a nézet, hogy a reakciók nem tisztán egyféle mechanizmussal mennek végbe, hanem unimolekulás nukleofil szubsztitúció a bimolekulással egyidőben folyik, ráadásul mindkét típusra számos alternatív lehetőséget javasoltak [21].

Ipari körülmények között a reakcióelegy összetétele erősen eltér az irodalomban leírt elegyek összetételétől, ezért az irodalmi eredményeket felhasználni nem lehet.

##### A kinetikai paraméterek meghatározása

Az adatok feldolgozásánál első lépésként a sebességi állandó és a reakciórendek koncentrációfüggését állapi-

tottam meg. A mérési pontokra a következő egyenletet illesztettem:

$$w = k M^m \text{KHMÉ}^e \quad /4.1/$$

ahol  $w$  a reakció sebessége,  
 $k$  arányossági tényező,  
 $M$  és  $\text{KHMÉ}$  a metanol és a klór-hangyasav-  
metilészter koncentrációja,  
 $m$  és  $e$  részrendek.

Az eredményeket a 2. és 3. ábrák szemléltetik. Bár a különböző kiindulási paraméterekkel végrehajtott programok eredményei között jelentős eltérés is lehet, a reakciórendek határozott koncentrációfüggést mutatnak. Az alkohol részrendje az alkohol koncentrációjának a növekedésével előbb csökken, majd a kétszeres felesleg-nél mutatkozó minimum elérése után növekszik. A klór-hangyasav-metilészter részrendje a koncentrációjának növelésével - az első pontot kivéve - csökken. Kritikus az első pont értéke, mivel nem mutatja ezt a tendenciát. Az első két pont helyzetét ezért külön vizsgálat alá vettem. Mivel itt az alkohol ötszörös illetve tízszeres feleslegben van, koncentrációjának a változását elhanyagoltam. Zsebszámológéppel az elsőrendű és másodrendű sebességi egyenletek integrált formáját lineáris regresszióval a mérési pontokra illesztettem, majd a kapott

elméleti görbékhez kiszámoltam a hibanégyzetösszegeket. Az eredményeket a 19. táblázatban közlöm. A táblázat adatai megerősítik a bonyolultabb módszerrel számított reakciórendek értékeit, tiszteres alkoholfelesleg esetén a klór-hangyasav-metilészter részrendje 1, ötszörös feleslegnél 2. Bár az utóbbinál a hibanégyzetösszegek nem különböznek nagyságrendekkel, a számítógép számára a különbség szignifikáns. Az eredményeket a megfelelő óvatossággal kell elfogadni, mivel a pontok helyzetét a diagrammban számos tényező bizonytalanná teszi. Ezek közül a paraméterek korreláltságát és az átlagolódásukat kell megemlíteni.

Differenciálegyenlet-rendszerek integrálásakor a paraméterek korrelációs kapcsolata mindig növekszik, ezért a paraméterbecslésnek ezt a módját nem mindig javasolják [34]. Esetünkben a kinetikai paraméterek korrelációját nem csak ez okozza. A legegyszerűbb - kétparaméteres - feladatoknál is a mérési hibák miatt a becslés pontossága erősen leromolhat. A sósav - metanol példáján a későbbiekben bemutatok egy olyan rendszert, ahol az adatok egy részénél a reakciórendet nem lehetett meghatározni, mivel a mérési eredmények szórása jóval nagyobb, mint az első- és másodrendű elméleti egyenletek pontjai közti szórás. A mérési hibák jelentőségét két módon csökkenthetjük: vagy nagyobb koncentrációintervallumra terjesztjük ki a

mérést, vagy növeljük a mérési pontok számát. A vizsgált, háromparaméteres feladatnál a helyzet ennél bonyolultabb. Irjuk át a 4.1 egyenletet a

$$z = a x^b y^c$$

általánosabb és áttekinthetőbb alakba. Az  $x$  és  $y$  változóknak egyidejűleg kellene nagy koncentráció-intervallumon belül változni. A két változó aránya széles határokon belül mozog, ugyanakkor érvényes a következő megkötés:

$$\Delta x = \Delta y$$

Emiatt ha  $x \gg y$  / vagy  $y \gg x$  /, jelentős csökkenés az  $y$  értékében /  $x$ -ben / sokkal kisebb változást von maga után az  $x / y$  / - ben, azaz egyidejűleg nem tudjuk garantálni mindkét koncentráció nagy változását. Még rosszabb a helyzet, ha  $x = y$ , mivel ilyenkor csak  $c$  és  $b$  összege becsülhető.

Előbbi megállapításaink csak akkor érvényesek, ha a reakciórend a koncentrációtól független. Mivel ez nem így van, a gép által kiszámított rend az adott koncentráció-tartományra átlagolt érték. Pontosabbá tételéhez tehát a tartomány méretét csökkenteni kellene.



Egymással ellentétes hatásokat kell mérlegelni akkor, amikor az egyes mérési pontokhoz tartozó súlyfaktorokat megállapítjuk. Bármilyen szerencsés is azonban a /3.1/ összefüggésben a súlyvektor kiválasztása, a fenti hatások eredményeképpen a paraméterbecslés pontossága leromlik, a hibanégyzetösszeg hiperfelület árkos, vagy lapos katlanszerű. Ezért különböző helyekről indítva a programokat különböző pontoknál végződnek. Jól látszik ez a 2. és 3. ábrákon a függőleges irányú eltérésekben. A két ábrát összevetve a korreláció is észrevehető, nagyobb alkohol részrendhez kisebb klórészter rend tartozik. A pontokhoz tartozó vonalak azt a koncentráció-tartományt jelzik, amely alapján a számítást végeztem.

Irodalmi tapasztalatokkal összevetve az eredményeket két lényeges eltérést állapíthatunk meg. Eredményeimmel ellentétben az irodalom csaknem egyöntetű abban, hogy az alkohol koncentráció növekedésével annak részrendje is növekszik, feltehetően 6 értékig [2, 3, 16, 22, 33]. SWAIN és BARTLETT  $1 \text{ kmol/m}^3$  alkohol koncentrációig vizsgáltak különböző savkloridokat, de a rend csak háromig nőtt. MINATO 5 és  $25 \text{ kmol/m}^3$  alkohol koncentrációk között mérve a metanol részrendjére azt találta, hogy 1,1-ről 2,3-ra nőtt. Három feletti reakciórendet HUDSON talált, ezt azonban egyetlen mérési pont alapján állítja, eléggé vitatható módon.

Másik lényeges eltérés, hogy a tanulmányozott irodalomban a savkloridra vonatkozó rend értéke általában egy, de sohasem kettő. Kettes rendet a nukleofil szubsztitúciókra kifejlesztett eddigi elméletekkel nem lehet értelmezni. A számítógépes eredményeket azonban - a zavaró tényezőket is figyelembe véve - tényként kell elfogadni. A feladat olyan mechanizmus megalkotása, amellyel a klór-hangyasav-metilészter rendjét értelmezni lehet.

#### A reakció modellezése

A reakciórend csökkenése a koncentráció növekedésével az irodalom alapján egyszerűen magyarázható [16, 17, 28]. A reakciópartnerek erősen poláros anyagok, kölcsönhatásra asszociációra hajlamosak. Ez az alkoholok esetében általánosan elfogadott és közismert, karbonilvegyületeknél azonban kevés az irodalmi utalás. Infravörös spektroszkópiai mérésekből és más fizikai sajátságok / pl. sűrűség / változásaiból asszociációra lehetett következtetni, mégpedig annál nagyobb mértékben, minél polárosabb a karbonil kötés [4, 30]. A modellezésnél mindkét komponens asszociációját figyelembe vettem, a klór-hangyasav-metilészternél kéttagú, a metanolnál maximum négytagú asszociátumok feltételezésével. További felte-

vésünk, hogy az asszociátumok egymással termodinamikai egyensúlyban vannak, és ideális elegyként viselkednek. / Ez utóbbi feltevés valószínűleg nincs összhangban a valóságos helyzettel. /

A következőkben az áttekinthetőség kedvéért a metanol asszociátumokat  $A_j$ , a klór-hangyasav-metilészterét pedig  $E_j$  szimbólummal jelölöm. Ahol félreértést nem okoz, a koncentrációt jelentő zárójelet és a monomer 1-es indexét elhagyom. Az elegyekben tehát a következő egyensúlyokkal számolok:



Az egyensúlyi állandókat a következő egyenletek definiálják:

$$K_{A,j} = \frac{A_j}{A \cdot A_{j-1}} \quad /4.4/$$

$$K_E = \frac{E_2}{E^2} \quad /4.5/$$

$$/ j = 2, 3, 4 /$$

Ha a reakciósebességet csak egyféle spéciesz reakciója szabja meg:

$$w = k A_k E_n \quad /4.6/$$

$$r_a = \frac{\partial \ln w}{\partial \ln \sum_j j A_j} = k \frac{\partial \ln A}{\partial \ln \sum_j j A_j} \quad /4.7/$$

$$r_e = \frac{\partial \ln w}{\partial \ln /E + 2E_2/} = n \frac{\partial \ln E}{\partial \ln /E + 2E_2/} \quad /4.8/$$

$$/ j = 1, 2, 3, 4 ; k = 1, 2, 3, 4 ; n = 1, 2 /$$

Ha a reakció egyidejűleg többféle asszociátum részvételével megy:

$$w = \sum_m w_m \quad /4.9/$$

$$R_a = \sum_m \frac{w_m}{w} r_{a,m} \quad /4.10/$$

$$R_e = \sum_m \frac{w_m}{w} r_{e,m} \quad /4.11/$$

vagyis paralel reakcióknál a névleges részrend az egyes reakciók részrendjeinek kombinációja, az együtthatók az adott reakciósebesség arányát fejezik ki a bruttó reakciósebességhez.

A  $\partial \ln A / \partial \ln \sum_j A_j$  és  $\partial \ln E / \partial \ln (E+2E_2)$  differenciálhányadosokat különböző egyensúlyi állandók mellett számítógéppel számítottam ki. Feltételeztem, hogy az alkoholok asszociációs állandója ugyanez minden asszociátumra, azaz  $K_{A,j}$  értéke  $j$ -től független. Az eredmények egy részét a 20. táblázatban közlöm. A táblázat adatai  $k = n = 1$  értékre vonatkoznak. A rend változása a koncentrációval a számított esetben sokkal kisebb, mint a valóságban. Ha  $k > 1$ ,  $r_a$  értéke ugyan növekszik, de a meredekség nem változik. Több asszociátummal lejátszódó párhuzamos reakció feltételezésével egy adott koncentrációviszonynál bármilyen rendet beállíthatunk a két szélső érték között, de a rendváltás meredeksége ilyenkor csökken. Ez könnyen belátható, mivel a koncentráció növelésével a magasabb asszociátum koncentrációja, s ezzel a bruttó sebességben a részvételi aránya is növekszik.

Sokkal erőteljesebben változik a rend, ha a két partner között csatolást létesítünk, vagyis vegyes asszociátumok létrejöttét is megengedjük. Tegyük fel, hogy csak egy vegyes asszociátum van, és ezt 1-1 reakciópartner molekula építi fel.

A megfelelő egyenletek a következők:



$$K_{AE} = \frac{AE}{A \cdot E} \quad /4.13/$$

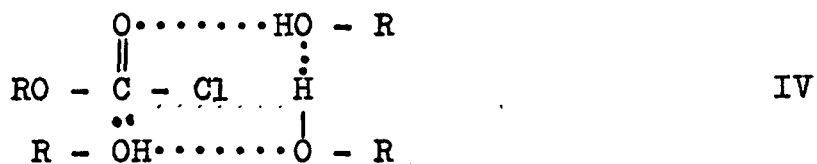
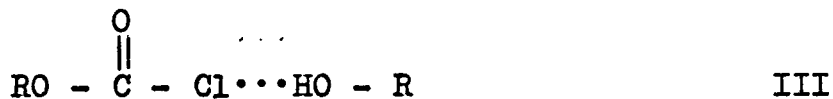
$$r_a = \frac{\partial \ln w}{\partial \ln \sum_j j A_j} = \frac{\partial \ln A_k}{\partial \ln \sum_j j A_j} + \frac{\partial \ln E_n}{\partial \ln \sum_j j A_j} \quad /4.14/$$

$$/ j = 1, 2, 3, 4 ; k = 1, 2, 3, 4 ; n = 1, 2 /$$

A számítás eredményeit  $k = n = 1$  esetre a 21. és 22. táblázatok tartalmazzák. A reakciórend koncentrációval való változása növekszik, mivel a 4.14 egyenletben - és a klór-hangyasav-metilészter rendjére felírható analóg egyenletben - a két tag ellenkező előjelű, és nagyságuk a koncentráció függvényében ellenkező módon változik. Azonnal látszik a két vegyület reakciórendje közötti aszimmetria, a klór-hangyasav-metilészter számított reakciórendje semmilyen  $n$  érték esetén sem éri el a kettőt.

A reakciórend e szokatlan értékét csak azután értelmezhetjük, ha megvizsgáljuk a vegyes asszociátumok lehetséges szerkezetét. Ha az RO csoport kölcsönhatásait nem vesszük számításba, az AE asszociátumok szer-

kezetére a következő feltevéseket tehetjük:



Az I asszociátumon keresztül több reakciómechanizmust lehet felírni. Ez az asszociáció bevezető lépése lehet egy  $\text{SN}_2$  vagy egy addíciós eliminációs folyamatnak. KEVILL [19] szerint egy második alkohol molekula az asszociált alkohol hidrogénjét lehasítja / deprotonálja /, majd ezt egy klorid ion leválás követi.

A IV asszociátum az alkohol hármas rendjét van hivatva magyarázni [15, 28], bár HUDSON ugyanabban a cikkében infravörös mérések alapján kizárja a  $\text{C} = \text{O} \cdots \text{HO} - \text{R}$  hidrogénhid kötéskepződésének lehetőségét / pl. acetilkloridnál /.

A II és III jelű hidrogénhid kötésű asszociátumok közös tulajdonsága, hogy a karbonil szénatomon az elektronsűrűség csökkent, tehát a reakcióképesség fokozódik. Ugyanakkor az alkohol oxigénatomján az elektronsűrűség növekszik, az AE asszociátumok két fokozott reakcióképességű centrummal rendelkeznek. Jogosnak látszik tehát az a feltevés, hogy a reakció átmeneti komplexe két AE asszociátumból jön létre. Ha a reakció csak ilyen átmeneti komplexumon keresztül megy, a klórhangyasav-metilészter részrendje elérheti a kettőt.

Az alkohol kölcsönhatása az észter-oxigénnel szintén növelheti a reakciókészséget, ha ez a kölcsönhatás csökkenti az  $R - O \overset{\curvearrowright}{-} C = \overset{\curvearrowleft}{O}$  konjugációt [21].

A

$$w = k [AE]^2 \quad /4.15/$$

formában felírt reakciósebességi egyenlet alapján számolható reakciórendeket a 4. és 5. ábrákon tüntettem fel. E két ábrát a 2. és 3. ábrákkal összevetve megállapíthatjuk, hogy az egyezés csak nem túl nagy metanol - klórhangyasav-metilészter aránynál megfelelő.

Nagy metanol feleslegnél a rendje növekedni kezd, amit csak akkor tudunk megmagyarázni, ha feltesszük, hogy az átmeneti komplex/ek/ben magasabb alkohol ön-asszociátumok is résztvesznek. Ugyanezt a klórhangyasav-metilészterről nem tehetjük fel, mivel az  $E_2$  asszociátum



koncentrációja a metanol koncentrációjának növekedésével csökken. A klór-hangyasav-metilészter rendje csak akkor lehet kettő, ha metanolfeleslegnél már egyáltalán nem ön-asszociálódik. Ez viszont azt jelentené, hogy a 4.5 egyenlet nem képes a klór-észterek asszociációját leírni, ezt pl. aktivitási koefficiensek bevezetésével módosítani kellene.

Asszociációs egyensúlyok feltételezésével ugyan már értek el kvantitatív eredményeket egyszerűbb rendszerekre [13, 16], ilyen tömény elegyekben azonban alkalmazásuk nem járt a kielégítő eredménnyel. A reakció koncentrált oldatokban is több átmeneti komplexumon keresztül párhuzamosan folyik. Az oldatban a reagáló molekulák állandóan egymás közvetlen fizikai környezetében vannak. Az átmeneti komplexumok szerkezetét valószínűleg nem két / vagy három / ütköző molekula individuális sajátosságai illetve páronkénti kölcsönhatása szabja meg, hanem a molekulák összessége által a reakciócentrum atomok körül kialakított oldatszerkezet. Ez különösen fontos lehet olyan reakciónál, ahol a partnerek több nukleofil - elektrofil centrummal rendelkeznek, és ezek a centrumok igen változatos kölcsönhatásokat tesznek lehetővé még az azonos molekulák között is. Az oldatszerkezet fontosságát igazolják azok a megfigyelések, hogy víztartalmú alkoholok különböző reakciójában kinetikai

jellemzők / reakciósebesség, aktiválási energia / a koncentrációval pontosan ott változnak élesen, ahol a reakcióelegy fizikai sajátságai / sűrűség, vezetőképesség, viszkozitás / [1, 8, 14, 21, 26].

Az irodalomban nincs olyan modell, ami erősen asszociálódó folyadékok szerkezetét, asszociációs viszonyait és egyéb sajátságait pontosan leírja.

RATKOVICS és munkatársai primér alkoholok ön-asszociációját vizsgálták [31, 32] amin - alkohol és paraffin - alkohol elegyekben. Vizsgálataikban több olyan fizikai mennyiséget mértek, amelyek egy reagáló rendszer bruttó reakciórendjénél az asszociáció fokával szorosabb kapcsolatban állnak. Megállapították, hogy tiszta alkoholokat paraffinokkal hígítva az asszociáció foka nem monoton változik, hanem kezdeti növekedés után csökken. Ugy látszik, hogy az általam vizsgált rendszerben hasonló a metanol asszociáció fokának a változása.

Ilyen jellegű változást szukcessziv egyensúlyokkal leírni nem lehet. Meglepő módon azonban egy ilyen modellt csak kevésbé korrigálva mind a koncentráció, mind a hőmérsékletfüggést sikerült leírni. A korrekció a reakcióban keletkező sósav figyelembevételét jelenti. A sósav hatását elméletileg megjósolni nem lehet. A klór-hangyasav-metilészter oxigénjeire kapcsolódva a molekula reaktivitását növeli. Az alkohol protonálódása ugyanakkor

nem egyértelműen változtatja meg a metanol reakciókészségét, mivel a metanol elektrofil és nukleofil partner is. Az irodalom sem foglal állást egyértelműen e kérdésben, mivel pozitív, negatív és zérus rendet is leírtak [24, 28].

A koncentráció-idő görbék leírásához a fenti asszociációs modellt vettem alapul. Az asszociátumok koncentrációit azonban - számítástechnikai okok miatt - nem az egyensúlyi, hanem kinetikai összefüggésekből kellett meghatározni. Természetesen a megfelelő sebességi állandókat nagyságrendekkel nagyobbak választottam. A dimetil-karbonát keletkezését a következő kémiai és kinetikai egyenletek írják le:



$$\frac{d [DMK]}{dt} = / k_1 [AE]^2 + k_2 [AE] \sum_j [A_j] / HCl^n \quad /4.18/$$

A kiegyenlítés eredményességét a 6. ábra szemlélteti. Az optimálisnak talált paramétereket a 23. táblázatban foglalom össze. A teljes kémiai és kinetikai egyenletrendszert a mellékreakciókkal együtt a szakaszos üstreaktor tárgyalásánál írom le.

## 5. A KLÓR-HANGYASAV-ETILÉSZTER REAKCIÓJA ETANOLLAL

A paraméterek korrelációja miatt a reakciórendek koncentrációfüggését nem tudtam meghatározni. A 4.1 egyenlet illesztése a koncentráció-idő adatokra nem járt sikerrel, a különböző kezdeti paraméterekkel elvégzett paraméterbecslések eredményeiben semmiféle tendenciát nem lehetett felfedezni. A reakció mechanizmusát ezért nem vizsgáltam, hanem feltételeztem, hogy az analóg, klór-metilészter - metanol reakció mechanizmusa alapján a dietil-karbonát keletkezésének sebességét jól meg tudom adni. Ez a feltevés beigazolódott, a 7. ábrán látható, hogy a 32. táblázatban megadott paraméterekkel a klór-hangyasav-etilészter koncentrációcsökkenése a hőmérséklettől és a koncentrációviszonyoktól függetlenül jól leírható. A kinetikai egyenletben a sósav-függés nem szerepel, vagyis a 4.18 egyenletben az  $n$  értéke zérus. Az analóg reakcióhoz hasonlóan, az asszociációs egyensúlyok kinetikai egyenletekkel történő közelítése miatt a koncentrációváltozásokat leíró differenciálegyenlet-rendszer merev / stiff / típusú, integrálása több gépidőt igényel. Takarékosági okok miatt ezért nem optimalizáló, hanem szimuláló programokkal történt a paraméterek becslése.

## 6. A KLÓR-HANGYASAV-METILÉSZTER HIDROLIZISE

Savkloridok és klór-hangyasav-alkilészterek hidrolizisét az irodalomban sokan vizsgálták, de az alkoholizishez hasonlóan egységes elképzelést a reakció mechanizmusáról kialakítani nem tudtak. Ugyanúgy feltehető, hogy a reakció többféle mechanizmussal párhuzamosan folyik, a reakciókörülmények a sebességet erősen befolyásolják.

A rendelkezésemre álló mérési adatok nagyon pontatlanok voltak. Bármilyen kinetikai egyenletet próbáltam a koncentráció adatokhoz illeszteni, használható eredményeket nem kaptam. Különböző reakciókörülmények között az irodalom szerint / lásd pl. a 21. irodalmi áttekintést / a víz reakciórendje kettő körül van. A

$$w = k [\text{ROCOC}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 \quad /6.1/$$

alakú sebességi egyenlettel becsült sebességi állandó viszonylag jó egyezésben van az előbb említett irodalom adataival. Az aktiválási energia értékét szintén ebből az irodalmi forrásból vettem át. A sebességi állandó értéke a 31. táblázatban található meg. Az eredmény megbízható alkalmazását kétségesse teszi, hogy a becslés alapjául szolgáló adatok meghatározásának körülményei erősen eltérnek azoktól a reakciókörülményektől, amelyekben az egyenlet alapján számolni akarok.

## 7. A SÓSAV ÉS AZ ALKOHOLÓK REAKCIÓJA

A sósav - metanol és a sósav - etanol reakciók a legfontosabbak a mellékreakciók közül. Közvetlenül ez a két reakció az alkoholveszteség okozója, ugyanakkor a keletkezett víz két újabb mellékreakcióban vesz részt, ami a kitermelést tovább rontja.

A mérési adatok legfontosabb jellemzője, hogy a reakciósebesség nagyobb konverziók elérése után erősen csökken, a víz koncentrációjának változása az időben telítési jellegű. Egyszerű sebességi egyenlettel kiegyenlítve egy ilyen típusú görbét, harmadrendű kinetikai egyenletet kapunk. Első-, másod- és harmadrendű sebességi egyenletek integrált alakjait lineáris regresszióval illesztettem a mért görbékhez. Az eredményt a 8. ábrán tüntettem fel. A hármas rend azonban irreálisnak tűnik, nehéz megfelelő kémiai mechanizmust hozzárendelni. Az irodalomban azonban két elképzelés is található, amellyel a mérési adatok harmadrend feltételezése nélkül is jó összhangban vannak. HINSCHERWOOD [12] szerint a keletkező víz a reakciót fékezi, VIGDOROVICS [35] viszont kémiai egyensúly megközelítésével magyarázza az erősen ellaposodó koncentráció-idő görbét.

Az egyensúlyi reakció hipotézisét a következő indokok alapján elvetettem.

1. Nem kielégítő VIGDOROVICS indoklása, mivel szerinte "triviális az egyensúlyi reakció feltételezése, mivel több óra eltelte után a koncentrációk gyakorlatilag nem változnak többé".
2. Termodinamikai adatokból [11] kiszámítottam a folyamat egyensúlyi állandóját, és az egyensúlyi koncentrációkat. 363 K hőmérsékleten a sósav metanol rendszerben  $5 \text{ kmol/m}^3$  kezdeti sósavkoncentráció mellett az egyensúlyi koncentráció  $2 \text{ kmol/m}^3$ , ezzel szemben a reakcióban mért határérték  $0,4 \text{ kmol/m}^3$ . Ezt a különbséget azonban magyarázhatjuk azzal, hogy az aktivitási koefficiensek nem egységnyiek.
3. Egyensúlyi reakció esetén a kinetikai mérésekből meghatározott paramétereknek ki kell elégíteniük bizonyos termodinamikai megszorításokat. Esetünkben ez azt jelenti, hogy a négy reakciórendnek egyenlőnek kell lennie. A 24. táblázatból ellenőrizhető, hogy ez a feltétel messze nincs teljesítve, annak ellenére, hogy a kapott paraméterekkel a mérések jól leírhatók.
4. A mérési adatokat FLEPOMIN programmal a következő kinetikai egyenlet alapján próbáltam kiegyenlíteni:

$$-\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_1 [\text{HCl}]^a [\text{CH}_3\text{OH}]^b - k_{-1} [\text{CH}_3\text{Cl}]^c [\text{H}_2\text{O}]^d \quad /7.1/$$

A tapasztalat az, hogy az alkohol koncentrációja a reakció sebességét nem befolyásolja, és a "visszareakció" paramétereire a hibanégyzetösszeg nem érzékeny. Példaként a 24. táblázatban két számítógépi futtatás eredményét adom meg. A számítást az etanol - sósav reakcióra végeztem el a víz koncentrációjának időbeli változása alapján. A szokásos gyakorlat szerint a nem érzékeny paramétereket ill. a hozzájuk rendelt reakciókat a feladatból ki kell zárni, ami más szóval azt jelenti, hogy a kinetikai egyenletben az egyensúlyt nem kell számításba venni.

A későbbiekben ennek a választásnak kellemes, a reakciórendszert egyszerűsítő következménye lesz. Nem-egyensúlyi kinetikával írva le a reakciót, a metilklorid koncentrációját nem kell figyelembe venni, a differenciálegyenlet-rendszer egyszerűsödik. Ez a tény akkor válik igazán jelentőssé, amikor zárt ampullában végbe menő folyamat helyett nyitott / nem nyomás alatt működő / reaktort akarunk modellezni. A metilklorid forráspontja 249 K, a gőznyomása 363 K hőmérsékleten 0,54 MPa, vagyis a koncentrációt egy deszorpciós folyamat szabná meg.

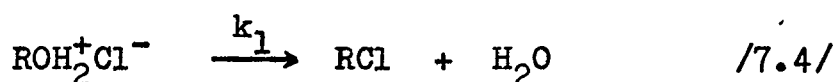
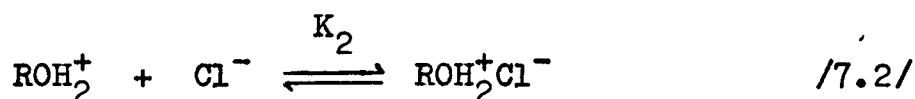


HINSCHERWOOD szerint kis vízkoncentráció esetén a sósav - metanol reakció bimolekulás, a reakciórend a sósav koncentrációjának növelésével párhuzamosan kettőről egyre csökken. Annak érdekében, hogy a víz zavaró hatását valamennyire kiküszöböljem, az utolsó két mérési pontot a kiértékelésnél nem vettem figyelembe. A számítást első- és másodrendű kinetikai egyenlet alapján, lineáris regresszióval végeztem. Az elméletileg számolt görbe és a mérési pontok eltéréséből számítható hibanegyzetösszegek a különböző mérési sorozatoknál nagyon közel álltak egymáshoz, ezért nem dönthető el a kinetikai rendűség. A legjobban különböző hibanegyzetösszeg esetében a számítás eredményeit a 25. táblázat tartalmazza.

Megvizsgáltam, hogy milyen hibanegyzetösszeg adódik, ha másodrendű kinetikai egyenlet alapján számolt elméleti koncentrációváltozást elsőrendű egyenlettel egyenlítek ki. A számítás eredményét két esetre a 26. táblázat tartalmazza. Az első a 363 K, a második 333 K hőmérsékleten mért adatsornak megfelelő koncentráció-változást vesz figyelembe. Jól látható, hogy a nagyobb koncentrációváltozás esetén a két elméleti görbe egymástól "távolabb" van, a számolt hibanegyzetösszeg nagyobb mind az első-, mind a másodrenddel kiegyenlített mérési eredménynél kapott hibanegyzetösszegnél. Ez feljogosít arra, hogy egy

pontosabb mechanizmussal értékeljük ki az eredményeket, annál is inkább, mivel a víz sebességcsökkentő hatását is figyelembe kell venni. Minél kisebb a koncentráció változása a mérés folyamán, annál kevésbé tudjuk a hibánegyzetösszeg alapján a reakciórendet meghatározni. A 333 K hőmérsékletnek megfelelő mérési adatoknál az elméleti görbék eltérése olyan csekély, hogy a korrigált empirikus szórás értéke egy nagyságrenddel a só-sav koncentráció mérésének a közepes hibája alatt van.

A részletesebb mechanizmust HINSCHELWOOD és VIGDOROVICS elképzelése alapján állítottam fel:



$$K_2 = \frac{[\text{ROH}_2^+\text{Cl}^-]}{[\text{ROH}_2^+][\text{Cl}^-]} \quad /7.5/$$

$$K_3 = \frac{[\text{ROH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ROH}_2^+][\text{H}_2\text{O}]} \quad /7.6/$$

A reakció sebességére a következő formula adható:

$$-\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_1 [\text{ROH}_2^+\text{Cl}^-] \quad /7.7/$$

A fenti egyenletekben az  $[\text{ROH}_2^+\text{Cl}^-]$  az alkoxónium-klorid ionpár koncentrációját jelenti. Az anyagmérleg és az egyensúlyi egyenletekből ez a koncentráció kifejezhető, a sebességi egyenletet tehát - azzal a feltételezéssel, hogy  $[\text{ROH}_2^+\text{Cl}^-]^2 \ll [\text{HCl}]^2$  - így írhatjuk:

$$-\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_1 K_2 \alpha^2 \frac{[\text{HCl}]^2}{1 + 2\alpha[\text{HCl}]K_2 + K_3[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ROH}]} \quad /7.8/$$

$\alpha$  a sósav disszociáció foka, mely a sósav és a víz koncentrációjától, valamint a hőmérséklettől függ.  $\alpha$  értékét a mérésekből meghatározni nem lehet, mivel a többi állandótól nem független. A fizikai kémiai paramétereket a következő egyenletek szerint lehet matematikai paraméterekké konvertálni:

$$p_1 = k_1 K_2 \alpha^2$$

$$p_2 = 2 K_2 \alpha$$

$$p_3 = K_3$$

A három egyenletből csak  $\alpha k_1$  és  $\alpha K_2$  értéke számítható. A paraméterek pontos meghatározását nehezíti, hogy a számítás alapjául szolgáló koncentráció-idő görbe minden pontjában az  $\alpha$  értéke más és más. Ez a változás azonban nem túl jelentős, mivel a közeg nagy polaritása miatt feltételezhetjük azt, hogy a sósav a körülményektől csaknem függetlenül teljesen disszociálva van.

A számítások során kiderült, hogy a hibanégyzetösszeg a  $p_2$  és  $p_3$  paraméterekre nem érzékeny, ezeket a paramétereket csak nagy hibával lehetett meghatározni. Emiatt a  $k_1$  sebességi állandó meghatározhatóságának a pontossága tovább csökkent. A számítási eredményeket a 27. táblázatban foglalom össze. A futtatások eredményeit elemezve arra a következtetésre juthatunk, hogy a  $K_2$  értékei sem a koncentrációtól, sem a hőmérséklettől nem függenek, illetve ezt a függést a fentebb említett problémák miatt nem lehet kimutatni. A  $K_2$  értékei meglehetősen nagy szórást mutatnak, ezért a sebességi állandót a  $K_2$  értékeinek az átlagával számoltam ki. A 27. táblázat adatai már az így számolt állandókra vonatkoznak. Ezek az értékek az ARRHENIUS-diagrammon kisebb szórást mutatnak, mintha az átlagolást nem végeztük volna el.

A 7.8 sebességi egyenletet vizsgálva láthatjuk, hogy az egyenlet kvalitatívan visszaadja HINSCHELWOOD megállapításait / a víz sebességcsökkentő hatását és a

reakciórend csökkenését a sósav koncentrációjának növelésekor /. Valójában a nevező hatása a paraméterek fenti értékei mellett alig érvényesül, mivel a sósav koncentrációjának a csökkenése a víz koncentrációjának a növekedésével jár együtt. A nevező értéke így alig változik: 5 kmol/m<sup>3</sup> sósavkoncentrációnál 1,85, 2 kmol/m<sup>3</sup>-nél 1,94, vagyis a növekedés csak 5 %-os. Valószínűleg ez az oka, hogy a nevezőben lévő  $p_2$  és  $p_3$  paraméterekre a hibanégyzetösszeg nem érzékeny, holott a koncentráció-idő görbék szimulálásakor még mindkét paraméter hatásosan befolyásolta a görbék lefutását.

A sósav - etanol reakció adatait szintén feldolgoztam a 7.8 egyenlet alapján. A 29. táblázat három párhuzamos futtatás eredményét tartalmazza. Az első számításnál a  $K_3$  értéke 5, a másik kettőnél a reálisabb 50 [23] volt. Míg a számítás eredménye gyakorlatilag független  $K_3$  választásától, erősen függ a paraméterek kezdeti értékeitől. Mindkét paraméternek a konfidenciaintervalluma rendkívül nagy, s ennek oka a mennyiségi analízis pontatlansága. A mérési adatok szórása a metanol - sósav rendszerben is megnehezítette a kiértékelést, ennél a reakciónál további nehézségeket okoz, hogy a hiba tendenciózus. Az anyagmérleg számítása után az derül ki, hogy a keletkező víz és az

elfogyott sósav összege az időben növekszik; az anyagmérleg pozitívuma a sósav koncentrációcsökkenés értékének 25 %-át is eléri. Ezért a két görbe együttes kiértékelése nem adhat jó eredményeket. A víz meghatározásának a pontossága kisebb a sósav meghatározás pontosságánál [24], ezért a kinetikai paramétereket a sósav koncentrációjának az időbeli változása alapján határoztam meg. Ugyanakkor a 7.8 egyenlet helyett elsőrendű kinetikai egyenlettel becsültem a sebességi állandót. A számítás eredményeit a 28. táblázat tartalmazza.

## 8. A DIMETIL-KARBONÁT BOMLÁSA

A sósavas metanolhoz dimetil-karbonátot adva a sósav - metanol reakció mellett a dimetil-karbonát bomlása is lejátszódik, amit a dimetil-karbonát koncentrációjának gázkromatográfiás meghatározásával követték.

Emellett a sósav koncentrációját titrimetriásan mérték.

Az eredményeket tanulmányozva arra a következtetésre jutottam, hogy a sósav koncentrációjának időbeli lefutását megadó görbék sem egymással, sem a dimetil-karbonát nélküli mérésekkel nem komparábilisek. Ahhoz, hogy a sósav koncentrációcsökkenését a dimetil-karbonát - sósav - metanol rendszerben jól leírjuk, a sósav - metanol reakció sebességi állandóját kismértékben módosítani kellett. Mivel nem dönthető el, hogy melyik mérési eredmény a jobb, ez a bizonytalanság a dimetil-karbonát bomlási egyenletének a konstansában tükröződni fog.

Ez a probléma felveti azt a kérdést, hogy az egyszerűbb / kevesebb komponenst tartalmazó / rendszerre meghatározott kinetikai paramétereket mennyire lehet felhasználni az összetettebb rendszer leírásához, vagyis újabb komponensek hozzáadása mennyire módosítja a már vizsgált reakciók sebességét. Elvileg lehetőség van a legbonyolultabb rendszer tárgyalására is úgy, hogy minden reakció minden paraméterét ismeretlenként kezeljük, és az egyes reakciók külön meghatározott paramétereit

legfeljebb csak a paraméterbecslő program kezdeti értékeként használjuk fel. Bár ez csak formális kezelés lenne - az ilyen kölcsönhatásokat a reakciók mechanizmusának kellene tükrözni - az eredményeket reaktortervezésre és optimalizálásra jól felhasználhatnánk. Az általam tanulmányozott, egyenként is bonyolult és nem teljesen tisztázott mechanizmusú reakciók rendszerében azonban a finomabb effektusok vizsgálatát a mérési hibák teljesen illuzórikussá teszik.

A sósav - metanol reakció sebességi koefficiense nem tér el lényegesen a két rendszerben, ezért az egyszerűbb rendszerben meghatározott paramétereket fogom a továbbiakban használni.

A sósav koncentrációja dimetil-karbonát jelenlétében kevésbé gyorsan csökken, mint anélkül, amiből azt a következtetést vontam le, hogy a 2.7 reakciónak nincs szerepe. Ezt a következtetést kinetikai eredmények is alátámasztották.

A kinetikai kiértékelést megkönnyítette az a tény, hogy a dimetil-karbonát koncentrációjának a csökkenése alacsonyabb hőmérsékleten jellegzetes, lassan induló, a közepén meredekebb, majd ismét ellapuló görbét ad. A reakció sebessége tehát olyan anyag koncentrációjával arányos, amely az időben maximumot ír le. Ilyen spécieszek a víz és a hidroxóniumion. A különböző sebességi



egyenletekkel végzett szimuláció azt mutatta, hogy a víz nem vesz részt a sebességmeghatározó lépésben, mivel a reakciósebesség már akkor elkezd csökkenni, amikor a víz koncentrációja még nő. A dimetil-karbonát hidrolízisének sebességi egyenlete a következő alakú:

$$w = k [\text{DMK}] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad /8.1/$$

A hidroxóniumion koncentrációja az előző fejezetben leírt mechanizmus anyagmérleg és egyensúlyi egyenleteiből fejezhető ki:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c}{2 K_2} \left( \sqrt{1 + \frac{4 K_2 [\text{HCl}]}{1 + c}} - 1 \right) \quad /8.2/$$

ahol  $c = K_3 \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ROH}]}$ , a betűk jelentése a korábbiakkal megegyezik.

Ezzel a sebességi egyenlettel a dimetil-karbonát hidrolízisét sikerült jól leírni. Mivel a dimetil-karbonát koncentráció adatai erősen szórtak, nem használtam paraméterbecslő programot, az eredményeket többszörös szimulációval kaptam. A sebességi állandókat a 30. táblázat, a szimulált koncentráció-idő görbéket a 9. ábra mutatja.

## 9. A CÉLFÜGGVÉNY

Az optimális működés kritériumát két szempontból fogalmazhatjuk meg:

1. legyen maximális az időegység alatt keletkezett termékmennyiség;
2. a reagensek maximális hányada alakuljon át a kívánt terméké.

A két szempont egymásnak nem mindig mond ellent, de általában az optimális működés az egyik vagy a másik esetben nem ugyanaz. Teljes gazdasági elemzés esetén az optimum feltehetően a kettő közé esik, de helye az aktuális gazdaságpolitikai célkitűzésektől és a piaci helyzettől függően más és más lehet. Vizsgálataimban ezért nem a legszorosabban vett optimalizálást tűztem ki feladatként, hanem az optimum kritérium paramétereiktől való függését határozom meg. Így az eredményekből a mindenkori célkitűzéseknek megfelelő optimális paramétervektor kiválasztható.

A rendszerben egy fő, és három mellékreakció konkurrál egymással. A főreakció sebessége az időben monoton csökken, a mellékreakcióké először nő, majd szintén csökken. A reakciót nem érdemes a klór-hangyasav-észter teljes elfogyásáig folytatni, sőt meg kell szakítani, mielőtt a termék koncentrációja elérné a maximumot.

Addig célszerű a reakciót folytatni, amíg a hasznos termékéből származó értéktöbblet fedezi a mellékreakció miatt fellépő veszteségeket. Nyilvánvaló, hogy ennek megállapításához az értékes anyagok mindenkori árviszonyait is figyelembe kell venni.

Definiáljuk a következő függvényeket:

$$V_1 = P_A (A^{\circ} - \text{DAK} - A) + P_F (E^{\circ} - \text{DAK})$$

$$H_1 = P_{\text{DAK}} \text{DAK} - V_1$$

$$V_2 = \frac{V_1}{\text{DAK}}$$

$$H_2 = \frac{H_1}{\text{DAK}}$$

Az egyenletekben  $P_A$ ,  $P_F$  és  $P_{\text{DAK}}$  egy mol alkohol, foszgén és dialkil-karbonát ára forintban;  $A$ ,  $E$  és  $\text{DAK}$  az alkohol, klór-hangyasav-alkilészter és a dialkil-karbonát koncentrációi;  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $H_1$ ,  $H_2$  azt a veszteséget illetve nyereséget jelenti forintban kifejezve, amit akkor kapnánk, ha az adott koncentrációviszonyok mellett a reakciót félbeszakítanánk.  $V_1$  és  $H_1$  az elegy térfogat egységére vonatkozik, a  $V_2$  és  $H_2$  pedig a keletkezett dialkil-karbonát egy moljára.

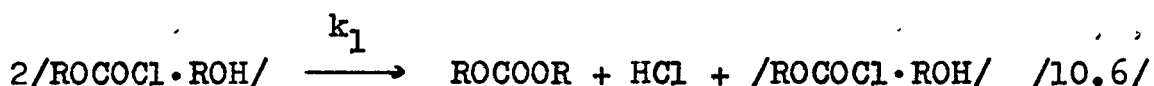
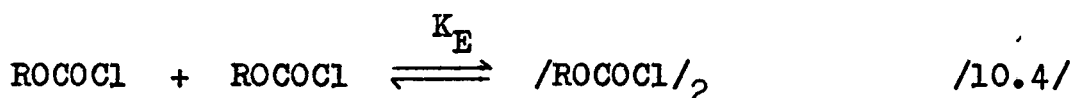
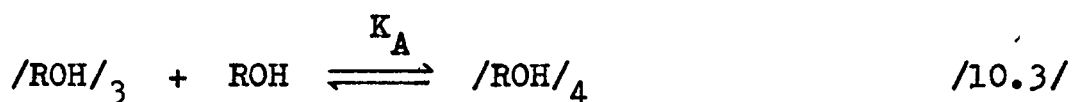
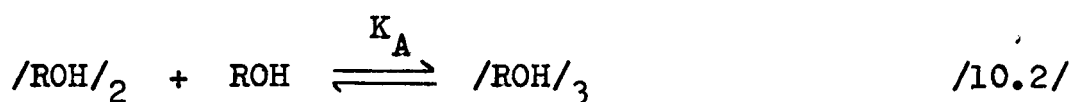
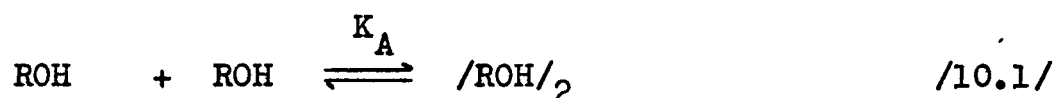
V1 és H1 használata esetén az alkohol és klórészter optimális kiindulási koncentrációinak aránya közel egy, V2 és H2 esetében ez az arány csak a sebességviszonyoktól függ. Egyszerűen belátható, hogy a V1 - H1 és V2 - H2 függvények szélsőértéke páronként ugyanazoknál a paramétereknél van. H függvény használata a V függvénnyel szemben azzal az előnnyel jár, hogy a paraméterek hatására a célfüggvényben bekövetkező változást szemléletesen százalék skálán is ki tudjuk fejezni.

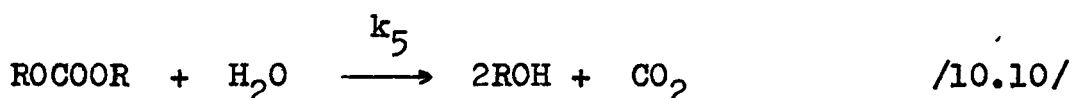
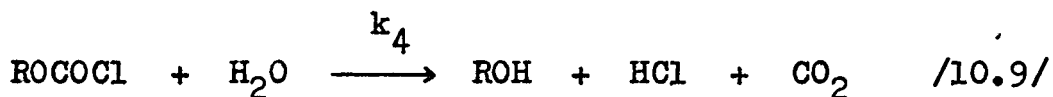
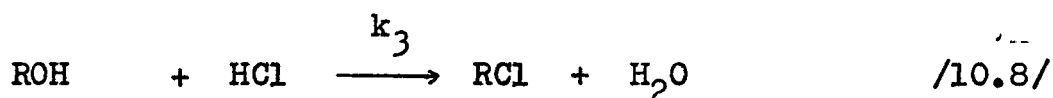
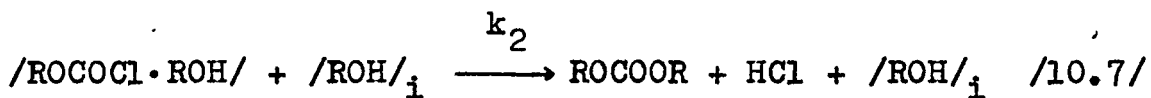
Ha a "foszgézés" sebességének a hatását vizsgálni szeretnénk, a fenti célfüggvényeket közvetlenül nem alkalmazhatjuk.  $E^0 = F^0$  formális helyettesítéssel azonban használható célfüggvényt kapunk. A foszgén bevezetése az oldatba folyamatosan történik,  $F^0$  koncentráció soha nem alakul ki.  $F^0$  azt a foszgén mennyiséget jelöli, amelyet a reakció alatt az elegy egységnyi térfogatába bevezettek. Első pillanatra talán úgy tűnik, hogy célszerű  $F^0$  értékét úgy megválasztani, hogy az megegyezzen  $E^0$  értékével, az optimális  $E^0/A^0$  aránynál. Ez azonban csak végtelen nagy foszgézési sebesség esetében lenne megfelelő. Adott foszgézési sebességhez tehát egy optimális foszgézési időtartam tartozik / anélkül, hogy ez az értékpár lenne az optimális /.

## 10. A SZAKASZOS ÜSTREAKTOR

A szakaszos üstreaktor anyagmérleg egyenlete rendkívül egyszerű, a koncentrációk idő szerinti deriváltja a kémiai forrásokkal / G / lesz egyenlő. A kémiai forrásokat az egyes reakciók sebességeinek összegzéseként kapjuk.

Az alábbiakban összefoglalom a reakciórendszer kémiai, majd az üstreaktor matematikai modelljét. A kémiai modell a következő feltételezett kémiai reakciókat jelent:





A reakciósebességek a reakciókoordináták idő szerinti deriváltjaiként adhatók meg:

$$w_k = \frac{d}{dt} \{ k \} \quad \text{/k = 1, \dots, 10/} \quad \text{/10.11/}$$

Konkrét alakjukban a megfelelő sorrendben:

$$w_1 = k_A \text{/ROH/}^2 - k_{-A} \text{/ROH/}_2 \quad \text{/10.12/}$$

$$w_2 = k_A \text{/ROH/} \text{/ROH/}_2 - k_{-A} \text{/ROH/}_3 \quad \text{/10.13/}$$

$$w_3 = k_A \text{/ROH/}' \text{/ROH/}_3 - k_{-A} \text{/ROH/}_4 \quad \text{/10.14/}$$

$$w_4 = k_E \text{/ROCOCl/}^2 - k_{-E} \text{/ROCOCl/}_2 \quad \text{/10.15/}$$

$$w_5 = k_{AE} \text{/ROH/} \text{/ROCOCl/} - k_{-AE} \text{/ROH} \cdot \text{/ROCOCl/} \quad \text{/10.16/}$$

$$w_6 = k_1 /ROH \cdot ROCOCl /^2 /HCl /^n \quad /10.17/$$

$$w_7 = k_2 /ROH \cdot ROCOCl / \left( \sum_{i=1}^4 /ROH /_i \right) /HCl /^n \quad /10.18/$$

$$w_8 = k_3 /ROH_2^+ Cl^- / \quad /10.19/$$

$$w_9 = k_4 /ROCOCl / /H_2O /^2 \quad /10.20/$$

$$w_{10} = k_5 /ROCOOR / /H_3O^+ /^2 \quad /10.21/$$

n értéke a klór-hangyasav-metilészternél -0,5 , a klór-hangyasav-etilészternél 0 . Ez utóbbi rendszerben a 9. és 10. reakció nincs figyelembe véve, tehát sebességük zérus. A hidroxóniumion és az alkoxóniumklorid ionpár koncentrációját a 7.8 és 8.2 egyenletek segítségével lehet számolni. A paraméterek értékeit a 31. és 32. táblázatok tartalmazzák.

Mivel a kémiai források a következő módon adhatók meg:

$$G_j = \sum_{k=1}^{10} \nu_{k,j} w_k \quad /10.22/$$

ahol  $\nu_{k,j}$  sztöchiometriai együttható, az üstreaktor

matematikai modellje az alábbi differenciálegyenletrendszer lesz:

$$\frac{d/\text{ROH}/_1}{dt} = -2w_1 - w_2 - w_3 - w_5 - w_8 - w_9 + 2w_{10} \quad /10.23/$$

$$\frac{d/\text{ROH}/_2}{dt} = w_1 - w_2 \quad /10.24/$$

$$\frac{d/\text{ROH}/_3}{dt} = w_2 - w_3 \quad /10.25/$$

$$\frac{d/\text{ROH}/_4}{dt} = w_3 \quad /10.26/$$

$$\frac{d/\text{ROCOCl}/_1}{dt} = -2w_4 - w_5 - w_9 \quad /10.27/$$

$$\frac{d/\text{ROCOCl}/_2}{dt} = w_4 \quad /10.28/$$

$$\frac{d/\text{ROH} \cdot \text{ROCOCl}/}{dt} = w_5 - w_6 - w_7 \quad /10.29/$$

$$\frac{d/\text{HCl}/}{dt} = w_6 + w_7 - w_8 + w_9 \quad /10.30/$$

$$\frac{d/\text{H}_2\text{O}/}{dt} = w_8 - w_9 - w_{10} \quad /10.31/$$

$$\frac{d/\text{ROCOOR}/}{dt} = w_6 + w_7 - w_{10} \quad /10.32/$$



A differenciálegyenlet-rendszert megoldva tetszőleges időpontban megadhatók a fenti komponensek koncentrációi, s ezzel a célfüggvény időfüggése is. A kezdeti feltételek megváltoztatásával a klór-hangyasav-észter, az alkohol és a sósav kezdeti koncentrációjának a hatását tanulmányozhatjuk a különböző hőmérsékleteken. Zérus kiindulási sósavkoncentráció mellett az eredményeket a 33. táblázat tartalmazza, a metil-észterre vonatkozóan.

Megállapítható, hogy a hőmérséklet és a klór-észter kezdeti koncentrációjának növekedése a  $H_2$  függvény ill. a kitermelés csökkenéséhez vezet / a kitermelésen a továbbiakban nem anyag, hanem pénzkitermelést értek /, vagyis a mellékreakciók jelentősége növekszik. Ez érthető, mivel egyrészt a mellékreakciók aktiválási energiái a főreakcióénál nagyobbak, másrészt a főreakcióban annál több - mellékreakciót okozó - sósav keletkezik, minél nagyobb a kezdeti klór-észter koncentrációja. A kémiai optimum tehát a lehető legalacsonyabb hőmérsékletet és a legnagyobb kiindulási alkoholfelesleget jelenti.

Az üzemnek azonban meghatározott kapacitást kell mutatnia, ami rögzített reaktortérfogat esetén egy bizonyos dialkil-karbonát végkoncentráció adott idő alatti elérését jelenti. Ugyanezt a kapacitást több hőmérséklet - kezdeti klór-észter koncentráció értékpár mellett tudjuk

biztosítani. A hőmérsékletet és a klór-észter kezdeti koncentrációját növelve /ez utóbbit legfeljebb  $7 \text{ kmol/m}^3$ -ig / a kapacitás növekszik, de a kitermelés egyértelműen csökken. A 33. táblázatot vizsgálva kiderül, hogy a két változó hatása nem egyenrangú. Adott kapacitás mellett optimális kitermelés a legkisebb klór-észter koncentrációnál és a legmagasabb hőmérsékleten érhető el. A 35. táblázatban néhány kapacitáshoz tartozó hőmérséklet - klór-észter koncentráció értékpár található. A kapacitás  $1 \text{ m}^3$  reakcióelegyben 1 másodperc alatt termelhető dialkil-karbonát kémiai mennyisége mólban kifejezve, a betáplálási és ürítési időket elhanyagolva.

Ha a reaktor térfogata nem adott, a tervezésnél figyelembe kell venni, hogy ugyanazt a termelést nagyobb reaktortérfogatban jobb hatásfokkal lehet biztosítani.

Nagyobb klór-észter koncentrációnál a hőmérséklet növelése erőteljesebben rontja a kitermelést, mivel a sósav koncentrációja is nagyobb. Ugyanezt tapasztaljuk, ha a sósav kezdeti koncentrációja nem nulla. Az ipari gyakorlatban ez mindig így van, mivel foszgézés közben a sósavnak csak egy része távozik el. A kitermelés emiatt a 33. táblázat adatainál kisebb. Néhány esetben  $2 \text{ kmol/m}^3$  kezdeti sósavkoncentráció mellett is megoldottam a /10.23/-/10-32/ differenciálegyenlet-rendszert. Az eredményeket a 34. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a ki-

termelés mindenütt csökken, de ez a relatív sorrendeket, s ezzel az előbb mondottakat lényegében nem befolyásolja. Ez annál inkább igaz, mert magasabb klór-észter koncentráció eléréséig  $2 \text{ kmol/m}^3$ -nél több sósav kerül a rendszerbe.

A szakaszos üstreaktor általában nem zárt, főképpen sósav és alkoholgőzök távoznak. Az alkoholt hűtőn kondenzálják, majd a benne oldódott sósavval együtt a reaktorba visszavezetik. A sósav másik része a rendszerből eltávozik. A sósav eltávozás sebességét csak becsülni tudjuk, mivel erre vonatkozó mérési adataink nincsenek. A sósav eltávozásának sebességét

$$w_{\text{-HCl}} = k_{\text{elt}} [\text{HCl}] \quad /10.33/$$

alakban írtam fel. A matematikai modell /10.30/ egyenletét ezzel a taggal kibővítettem. Megvizsgáltam a célfüggvény értékeit  $k_{\text{elt}} = 1,667 \cdot 10^{-5}$  és  $k_{\text{elt}} = 1,667 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  értékek mellett. Az eredményeket a 36. táblázat tartalmazza. Jól látható a kitermelés javulása. Új technológiai rendszer tervezésénél tehát érdemes gazdasági számítást végezni, hogy a sósav eltávolítás költségeit az alapanyagok megtakarítása kompenzálja-e.

Meg kell jegyezni, hogy a technológia fenti lépése - a sósavas alkohol visszaforgatása - kémiai szempontból

hibás. A sósav eltávolítása tehát nemcsak a reakcióelegy esetleges kifuvatását jelenti, hanem a kondenzátum sósavban való elszegényítését is magába foglalja. Hangsúlyozni kell, hogy a nagyobb reaktortérfogattal megvalósított termelés csak akkor eredményez jobb kitermelést, ha a reakcióban felesleges alkohol sósavtartalmát az újrafelhasználás előtt lecsökkentik.

Utolsó vizsgálni kívánt tényező a foszgénezés sebessége. Mint a célkitűzésekben már említettem, a foszgénezés sebessége anyagátadási tényezőktől is függ. Emiatt a klór-észter képződésének a sebességét bizonyos határok között a kinetikai paraméterekre ható tényezőktől függetlenül lehet változtatni. Ezért megvizsgálható a foszgénezés sebességének a hatása a kitermelésre anélkül, hogy bármit lehetne mondani az adott sebesség megvalósításának körülményeiről. A foszgénezés sebessége alatt az oldott foszgén és az alkohol reakciójának sebességét értem, e sebesség-taggal a matematikai modell /10.27/ egyenletét kell módosítani.

Az etanolt foszgénező reaktornál a foszgénezés átlagsebességének nagyságrendje  $0,2 \text{ mol/m}^3\text{s}$ . A differenciálegyenlet-rendszer megoldását  $0,167$  és  $0,833 \text{ mol/m}^3\text{s}$  értékek mellett végeztem el. Az eredményt a 37. táblázatban közlöm. Kisebb foszgénezési sebességet nem vizsgáltam, mivel ennek nincs ipari jelentősége, azonkívül a tendencia ebből világosan látszik.

A foszgénezési sebesség növelésével a kitermelés maximumon halad keresztül. Ez a maximum azonban nem éles, sőt kis konverzióig foszgénevezve a kitermelésnek a változása a sebességgel olyan kicsi, hogy a matematikai modell pontossága már nem teszi lehetővé biztos állítás megalkotását. A mellékreakciók magasabb konverziónál és hőmérsékleten nagyobb súlyt kapnak, így ebben az irányban a maximum is kifejezettebbé válik.

Az elmondottak számszerű értékeket tekintve a klór-hangyasav-metilészterre vonatkoznak, de a tendenciák a klór-hangyasav-etilészterre is érvényesek. Bár a klór-hangyasav-etilészter reakcióképessége kisebb, a sósav- etanol mellékreakció sebessége is kisebb az analóg reakcióhoz viszonyítva. A numerikus viszonyokat főképpen az változtatja meg, hogy az etanol hétszer drágább a metanolnál. Ezért azonos alkoholveszteség mellett a kitermelés csökken, azonos kitermelés esetén pedig a klór-etilészter / foszgén / fajlagos is romlik a metil-észterhez képest. A sósav eltávolítás jelentőségét ezért itt fokozottan hangsúlyozni kell, annál is inkább, mert a figyelembe nem vett mellékreakciók miatt a 38. táblázat adatai a valóságos helyzetnél jobb képet mutatnak.

## 11. KEVERT, FOLYAMATOS TANKREAKTOR

A stacionárius, kevert, folyamatos tankreaktor komponensmérleg-egyenletét az alábbi formában lehet felírni:

$$0 = c_i - c_i^0 - \bar{\tau} w_i, \quad / i = 1, \dots, 10 /$$

ahol  $\bar{\tau}$  az átlagos tartózkodási idő. Az egyenletrendszer megoldásával tetszőleges  $c_i^0$ ,  $T$  és  $\bar{\tau}$  értékek mellett megkaphatjuk a reaktort elhagyó áramban a komponensek koncentrációit, illetve a célfüggvény értékét. A tartózkodási idő függvényében egy adott hőmérsékleten és kezdeti klór-észter koncentrációnál a célfüggvény egy határig növekszik. Jól szemléltetik ezt a 10. és 11. ábrák, amelyek a hőmérséklet és a klór-észter kezdeti koncentrációjának a hatását külön-külön mutatják. A hőmérséklet növelése nem befolyásolja a célfüggvény határértékét, de erősen lecsökkenti az adott kitermelés eléréséhez szükséges tartózkodási időt. A klór-hangyasavmetilészter kezdeti koncentrációjának növelése csökkenti a maximálisan elérhető kitermelést.

A folyamatos tartályreaktor optimális üzemeltetési körülményei ugyanazok mint a szakaszos üstreaktoré, vagyis célszerű alacsonyabb kezdeti klór-észter koncentrációnál és magasabb hőmérsékleten dolgozni.

## 12. REAKTOROK ÖSSZEHASONLITÁSA

Ideális csőreaktornál a dugattyúszerű áramlás miatt a térfogatelemek szakaszos üstreaktorként foghatók fel, vagyis a csőreaktornál az átlagos tartózkodási idő a szakaszos üstreaktor reakcióidejével azonosítható. Ez a csőreaktor komponensmérleg egyenletét felírva formálisan is igazolható [9]. A szakaszos üstreaktornál tett megállapítások a csőreaktorra is érvényesek, ugyanakkor a folyamatos működés miatt a csőreaktor kapacitása ténylegesen megfelel a táblázatok adatainak.

Nem ideális működés esetén a térfogatelemek tartózkodási idejének diszperziója miatt a kitermelés csökken, határesetben ugyanaz lesz, mint a kevert tankreaktornál. A csőreaktort tehát a másik irányból is megközelíthetjük, ha a kevert tankreaktort ugyanolyan ösztérfogatú reaktorkaszkáddal helyettesítjük. A kaszkád tagszámát minden határon túl növelve az ugrásszerű koncentrációváltozás folytonos koncentrációprofilba megy át. Ha a kaszkád elemei különböző, de egyaránt optimális hőmérsékleten üzemeltek, a határátmenet után a csőreaktor optimális hőmérsékletprofilját kapjuk meg.

Az optimális hőmérsékletprofil számításának e reakciónál nincs nagy jelentősége, ugyanakkor a feladat megoldása számítástechnikailag nehézkes. A következő okok

miatt a hőmérsékletprofilra valószínűleg alig csökkenő görbét kapnánk:

- eleve kicsi az a hőmérséklettartomány, ahol a reakciót végrehajthatjuk / felső határ a forráspont /;
- a mellékreakciók aktiválási energiája alig nagyobb a főreakciónál;
- a nem nulla kezdeti sósavkoncentráció miatt a mellékreakciók már a reaktor elején is nagy sebességgel mehetnek végbe.

A számítástechnikai nehézségek közül a paraméterérzéketlenséget és a paraméterek nagy számát kell megemlíteni. A paraméterérzéketlenség amiatt áll elő, hogy kicsi az aktiválási energiák közti különbség. A célfüggvény sokkal érzékenyebb a koncentráció-jellegű paraméterekre, mint a hőmérsékletparaméterekre. A 3.4 kibővített célfüggvényt kellene használni a feladat megoldásához, ahol az  $S(p)$  a kaszkád utolsó eleméből kilépő áram koncentrációiból számítható  $H_2$  célfüggvényt,  $\varphi$  korlátozó egyenlőségek pedig a kaszkád elemeinek komponensmérleg egyenleteit jelentik. Minden tagnál tíz koncentráció és egy hőmérséklet adat ismeretlen, tehát  $s$  tagszámú kaszkád számításánál 11s a paraméterek száma. A számítást tehát igen nehéz elvégezni, ugyanakkor az eredmény meglehetősen szegény lenne.



Nem izoterm módon, hanem optimális hőmérséklet-profillal működő csőreaktor megfelel az ugyanolyan hőmérsékletprogrammal üzemelő szakaszos üstreaktornak. Kémiai szempontból tehát e két reaktortípus között nincs különbség, bármilyen is legyen a reaktorok hőmérséklete. Más egyéb szempontból természetesen e két reaktor nem egyenrangú. A folyamat kémiai természetéből következik, hogy a sósaveltávolítás növeli a kitermelést, és a sósav jelenléte miatt nagy a korrózióveszély. Az egyszerűbb szerkezetű szakaszos reaktornál könnyebb a sósav eltávolítása és a korrózióvédelem. Ezért a szakaszos üstreaktor valamivel előnyösebb a csőreaktornál.

Ugyanezek az előnyök a kevert, folyamatos tankreaktorra is vonatkoznak, ezt azonban mégsem célszerű alkalmazni, mivel jóval nagyobb tartózkodási idő mellett a kitermelés lényegesen kisebb.

## Ö S S Z E F O G L A L Á S

Vizsgáltam a dimetil-karbonát és dietil-karbonát képződésekor a reakciórendszerben feltételezett kémiai folyamatok kinetikáját illetve részben a mechanizmusát.

Meghatároztam a klór-hangyasav-metilészter - metanol reakció formális kinetikai paramétereinek koncentrációfüggését, majd ennek segítségével asszociációs egyensúlyok feltételezésével olyan modellt dolgoztam ki, amely a kísérletileg vizsgált koncentrációtartományban jól leírja a koncentráció-idő görbéket. A mechanizmusban olyan - a szakirodalomban eddig le nem írt - lépést kellett feltételezni, amellyel magyarázni lehetett a nukleofil szubsztitúciós reakcióknál szokatlan jelenléte, az elektrofil partner kettes részrendjét.

Ugyanezzel a mechanizmussal sikerült a klór-hangyasav-etilészter - etanol reakció kinetikájának leírása is.

A szakirodalomból vett elképzelések módosításával egy mechanizmust dolgoztam ki a sósav - metanol reakcióra, amely a rendszerben a legfontosabb mellékreakció.

Vizsgáltam a dimetil-karbonát hidrolízisének kinetikáját, és megadtam egy sebességi egyenletet, amellyel a koncentráció-idő görbék jól leírhatók.

A szakirodalom felhasználásával felírtam a klór-hangyasav-hidrolízisének sebességi egyenletét is.

A fenti reakciók sebességi egyenleteinek paramétereit paraméterbecslő illetve szimuláló programokkal határoztam meg. Megkonstruáltam azt a célfüggvényt, amely a mellékreakciók okozta értékcsökkenést figyelembe véve alkalmas a kémiai optimalizálás végrehajtására.

A kinetikai egyenletek és a célfüggvény segítségével tanulmányoztam a szakaszos üstreaktort, folyamatos, kevert tankreaktort és a csőreaktort. Megállapítottam, hogy a fenti reakciók kémiai szempontból optimális kivitelezésére a szakaszos üstreaktor és a csőreaktor egyaránt alkalmas.

## I R O D A L O M

1. E. M. ARNETT - J. J. BURKE  
J. Amer. Chem. Soc. 88, 1541 /1965/
2. P. D. BARTLETT - H. J. MINATO  
J.A.C.S. 85, 1858 /1963/
3. P. D. BARTLETT - R. W. NEBEL  
J.A.C.S. 62, 1345 /1940/
4. L. J. BELLAMY  
Advances in Infrared Group Frequencies  
Methuen, London /1968/
5. A. I. BOJARINOV - V. V. KAFAROV  
Optimalizálás a vegyiparban  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest /1973/
6. K. G. DENBIGH - J. C. R. TURNER  
Kémiai reaktorok  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest /1971/
7. L. C. W. DIXON  
Nonlinear Optimization  
English Universities Press Ltd., Glasgow /1972/
8. ERDEY-GRUZ TIBOR  
Transzportfolyamatok vizes oldatokban  
Akadémiai Kiadó, Budapest /1971/
9. FEJES PÁL  
Vegyipari műveletek és eljárások  
Kézirat, Szeged /1977/
10. R. FLETCHER - M. J. D. POWELL  
Computer J. 6, 163 /1963/
11. HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS /1971/
12. HINSCHELWOOD  
J. Chem. Soc. 599 /1935/

13. R. F. HUDSON  
Berichte Buns 68, 215 /1964/
14. R. F. HUDSON  
J. Chem. Soc. /B/ 761 /1966/
15. R. F. HUDSON, - G. W. LOVEDAY  
J. Chem. Soc. /B/ 766 /1966/
16. R. F. HUDSON, - B. SAVILLE  
J. Chem. Soc. 4114-4138 /1955/
17. R. F. HUDSON - I. STELZER  
Transact - Farad. Soc. 54, 312 /1958/
18. F. JAMES  
Function Minimization  
Comp. Data Proc. School, Pertsau /1972/
19. D. N. KEVILL - F. D. FOSS  
Tetrahedron Letters 29, 2837 /1967/
20. KINDLER J. - PAPP O.  
Komplex rendszerek vizsgálata  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest /1977/
21. A. KIVINEN  
Ann. Acad. Sci. Fennicae A II. /1961/
22. A. KIVINEN  
Acta Chemica Scand. 19, /1965/
23. V. N. KONDRATYEV - H. D. SZOKOLOV  
Zsurn. Fiz. Him. 29, 1265 /1955/
24. KOPPÁNYI ENIKŐ  
Doktori értekezés, Sajóbábony /1972/
25. KOVÁCS KÁLMÁN  
FMKT pályamunka, Sajóbábony /1977/
26. KOVÁCS KÁLMÁN  
Diplomamunka, Szeged /1975/

27. J. L. KUESTER - J. H. MIZE  
Optimization Techniques with FORTRAN  
McGraw-Hill Book Comp. /1973/
28. MOGYORÓDI FERENC  
Kandidátusi értekezés, Sajóbábony /1976/
29. NEMES ISTVÁN  
Kandidátusi értekezés, Budapest /1973/
30. B. PAVLEWSKI  
Ber. 25, 1449 /1892/
31. RATKOVICS F. - LÁSZLÓ A-né  
MKF. 83, 25 /1977/
32. SALAMON T. - LISZI J. - RATKOVICS F.  
MKF 81, 151 /1975/
33. G. SWAIN - E. PEGUES  
J.A.C.S. 80, 812 /1958/
34. VAJDA SÁNDOR  
Doktori értekezés, Budapest /1975/
35. V. I. VIGDOROVICS - V. A. ZSUKOV  
Zsurn. Fiz. Him. 3, 578 /1974/

T Á B L Á Z A T O K

Á B R Á K

A táblázatokban a mennyiségek SI mértékegységrendszerben szerepelnek. Ezen belül az idő ks-ban, a koncentrációk  $\text{kmol/m}^3$ -ben vannak megadva.

A sósaveltávolítás és a foszgézés sebességének dimenziója:  $\text{mol/m}^3\text{s}$

A táblázatok jelölései:

HCl	a sósav koncentrációja
KHME	a klór-hangyasav-metilészter koncentrációja
KHEÉ	a klór-hangyasav-etilészter koncentrációja
H <sub>2</sub> O	a víz koncentrációja
DMK	a dimetil-karbonát koncentrációja
r <sub>a</sub>	alkohol részrendje
r <sub>e</sub>	klór-hangyasav-észter részrendje
KHME <sup>0</sup>	a klór-hangyasav-metilészter kezdeti koncentrációja
H2%	a H <sub>2</sub> célfüggvény százalékban kifejezve / H2% = 100, ha H <sub>2</sub> = 8.26 /



1. táblázat

Koncentráció - idő adatok a klór-hangyasav-metilészter - metanol reakcióra

Hőmérséklet: 303 K

idő	5		3		2		1	
	HCl	KHME	HCl	KHME	HCl	KHME	HCl	KHME
0.	0.	11.75	0.	11.30	0.	10.78	0.	8.25
0.3	0.03	11.69	0.04	10.90	0.1	10.63	0.36	8.30
0.6	0.05	11.80	0.09	11.20	0.19	10.30	0.54	8.05
1.2	0.10	11.68	0.15	11.08	0.34	10.20	0.76	7.70
2.4	0.17	11.00	0.30	10.98	0.66	9.83	1.24	6.88
3.6	0.28	11.56	0.24	10.35	0.95	9.43	1.83	6.95
7.2	0.60	11.30	0.87	10.35	1.50	9.00	2.61	5.98
10.8	0.71	10.80	1.08	10.30	1.91	8.53	3.13	1.62

2. táblázat

Koncentráció - idő adatok a klór-hangyasav-metilészter - metanol reakcióra

Hőmérséklet: 303 K

Idő	Konc. arány 0.5		0.33		0.2		0.1	
	HCl	KHME	HCl	KHME	HCl	KHME	HCl	KHME
0,	0,	6.75	0,	5.35	0,	3.88	0,	2.22
0.3	0.40	6.45	0.31	5.23	0.37	3.63	0.18	2.09
0.6	0.64	6.05	0.50	4.81	0.50	3.40	0.32	2.01
1.2	1.40	5.62	0.85	4.54	0.79	3.20	0.48	1.77
2.4	1.67	4.93	1.39	3.97	1.41	2.40	0.79	1.53
3.6	2.29	4.51	1.86	3.64	1.71	2.20	0.90	1.32
7.2	3.21	3.28	2.70	2.58	2.51	1.55	1.51	0.70
10.8	3.68	2.52	3.10	2.34	2.81	1.02		

### 3. táblázat

Koncentráció - idő adatok klór-hangyasav-metilészter - metanol reakcióra

Hőmérséklet: 338 K

Idő	5		3		2		1	
	HCl	KHME	HCl	KHME	HCl	KHME	HCl	KHME
0,	0,	11.75	0,	10.80	0,	10.10	0,	8.87
0.3	0.07	11.25	0.28	10.75	0.50	9.52	1.18	7.38
0.6	0.21	11.30	0.45	10.20	1.14	8.78	2.07	6.16
1.2	1.50	10.45	1.05	9.70	2.07	7.93	3.44	5.14
2.4	0.83	11.12	1.95	8.92	2.70	7.17	4.00	4.11
3.6	1.01	10.68	2.21	8.87	3.03	6.25	4.55	3.10
7.2	1.45	9.95	2.60	8.22	3.57	6.22	5.12	2.47
10.8	1.68	10.28	2.95	8.04	3.90	6.00	5.00	2.00

4. táblázat

Koncentráció - idő adatok klór-hangyasav-metilészter - metanol reakcióra

Hőmérséklet: 338 K

Idő	Konc. arány 0.5		0.33		0.2	
	HCl	KHME	HCl	KHME	HCl	KHME
0,	0,	6.68	0,	5.55	0,	3.86
0.3	1.77	5.00	1.62	3.60	1.41	2.36
0.6	2.70	4.06	2.53	2.71	2.22	1.65
1.2	3.74	2.60	3.38	1.91	2.76	0.96
2.4	4.27	1.84	3.83	0.95	2.81	0.65
3.6	4.53	1.40	3.68	0.96	2.58	0.50
7.2	4.10	1.02	3.05	0.70	1.71	0.20
10.8	3.48	0.76	2.40	0.52	1.52	0.00

5. táblázat

Koncentráció - idő adatok a klór-hangyasav-metilészter - metanol reakcióra

A klór-hangyasav-metilészter - metanol koncentrációk aránya: 0.33

Hőmérséklet	323		333		343		353	
Idő								
0.	0.	5.35	0.	5.35	0.	5.35	0.	5.37
0.3	0.80	4.50	1.16	4.23	1.82	3.55	2.43	2.70
0.6	1.39	3.95	2.10	3.23	2.77	2.55	3.28	1.91
1.2	2.16	2.98	2.80	2.50	3.53	1.55	3.59	0.91
2.4	3.11	2.18	3.64	1.38	3.80	0.83	2.76	0.66
3.6	3.61	1.68			3.48	0.62	2.11	0.53
7.2	3.64	1.28	3.45	0.72	2.67	0.52	0.91	0.23
10.8	3.90	0.72	3.03	0.60	1.75	0.50	0.44	0.21

6. táblázat

Koncentráció - idő adatok a klór-hangyasav-etilészter - etanol reakcióra

Hőmérséklet: 323 K

Idő	5		3		2		1.26	
	HCl	KHEE	HCl	KHEE	HCl	KHEE	HCl	KHEE
0,	0	9.32	0	8.65	0,	7.74	0,	6.95
0.3	0,	9.32	0,	8.70	0.01	8.02	0.03	6.75
0.6	0.01	9.32	0.03	8.65	0.03	8.00	0.10	6.68
1.2	0.03	9.35	0.06	8.52	0.13	7.78	0.21	6.48
2.4	0.06	9.30	0.14	8.30	0.24	7.60	0.44	6.22
3.6	0.10	9.22	0.24	8.32	0.34	7.22	0.59	6.02
7.2	0.23	9.13	0.53	8.23	0.74	7.18	1.20	5.40
10.8	0.37	8.65	0.72	7.65	1.09	6.82	1.58	5.10
14.4	0.52	8.30	0.97	7.50	1.28	6.32	1.90	4.60

## 7. táblázat

Koncentráció - idő adatok a klór-hangyasav-etilészter - etanol reakcióra

Hőmérséklet: 323 K

Idő	Konc. arány 0.5		0.33		0.18		0.1	
	HCl	KHEE	HCl	KHEE	HCl	KHEE	HCl	KHEE
0.	0.	4.63	0.	3.65	0.	2.38	0.	1.48
0.3	0.05	4.52	0.04	3.60	0.03	2.36	0.01	1.40
0.6	0.13	4.52	0.10	3.51	0.14	2.30	0.09	1.25
1.2	0.22	4.18	0.28	3.40	0.30	2.20	0.17	1.20
2.4	0.53	3.85	0.55	2.90	0.50	1.72	0.37	1.07
3.6			0.80	2.76	0.78	1.60	0.48	0.90
7.2	1.56	3.10	1.48	2.26	0.90	1.08	0.76	0.53
10.8	1.90	2.72	1.80	1.65	1.54	0.95	1.00	0.45
14.4	2.31	2.20	2.08	-	1.70	0.73	1.10	0.30

8. táblázat

Koncentráció - idő adatok klór-hangyasav-etilészter - etanol reakcióra

Hőmérséklet: 363 K

Idő	3		2		1		0.67	
	HCl	KHEE	HCl	KHEE	HCl	KHEE	HCl	KHEE
0,	0,	8.84	0,	7.91	0,	6.71	0,	5.66
0.3	0.12	8.78	0.28	7.72	0.80	5.95	0.98	4.75
0.6	0.30	8.49	0.65	7.52	1.30	5.39	1.84	3.90
1.2	0.51	8.30	1.00	7.00	2.22	4.48	2.48	3.21
2.4	0.81	8.00	1.80	6.69	3.30	3.45	3.61	1.83
3.6	1.40	7.69	2.31	6.10	4.02	2.62	3.90	1.61
7.2	1.70	7.33	2.35	5.79	4.88	1.53	4.40	0.97
10.8	2.70	6.60	3.55	4.72	5.40	0.79	4.39	0.12
14.4	2.42	6.41	3.50	4.39	3.40	0.63	4.11	0.17



9. táblázat

Koncentráció - idő adatok klór-hangyasav-etilészter - etanol reakcióra

Hőmérséklet: 363 K

Idő	Konc. arány 0.5		0.4		0.33		0.2	
	HCl	KHEE	HCl	KHEE	HCl	KHEE	HCl	KHEE
0.	0.	4.75	0.	4.30	0.	3.95	0.	2.71
0.3	0.95	3.98	1.02	3.32	1.12	2.80	0.91	1.83
0.6	1.60	3.21	1.75	2.65	1.61	2.30	1.41	1.32
1.2	2.40	2.09	2.62	1.71	2.41	1.46	2.01	0.61
2.4	3.48	1.15	3.30	0.71	3.10	0.58	2.38	0.17
3.6	3.88	0.72	3.60	0.37	3.31	0.20	2.38	0.00
7.2	3.92	0	3.45	0	2.91	0.04	1.85	0
10.8	4.02	0	2.92	0	2.45	0	1.58	0

10. táblázat

Koncentráció - idő adatok klór-hangyasav-etilészter - etanol reakcióra  
 A klór-hangyasav-etilészter és etanol kezdeti koncentrációinak aránya: 0.33

Hőmérséklet	313		333		343		353	
Idő	HCl	KHEÉ	HCl	KHEÉ	HCl	KHEÉ	HCl	KHEÉ
0,	0,	3.68	0,	3.52	0,	3.70	0,	3.82
0,3	0,11	3.61	0,46	3.48	0,44	3.39	0,70	3,10
0,6	0,21	3,56	0,81	3,26	0,73	3,25	1,12	2,62
1,2	0,28	3,50	0,81	3,00	1,27	2,76	1,95	1,98
2,4	0,51	3,28	1,49	2,38	2,15	2,00	2,75	1,11
3,6	0,72	3,06	1,95	2,03	2,60	1,70	3,12	0,62
7,2	1,28	2,53	3,02	0,73	3,35	0,65	3,41	0,16
10,8	1,71	2,12	3,17	0,48	0,43	0,30	3,24	0

11. táblázat

Koncentráció - idő adatok klór-hangyasav-metilészter hidrolizisére

Hőmérséklet: 333 K

Idő	Konc. arány 1		0.5		0.33		0.2	
	HCl	KHMÉ	HCl	KHMÉ	HCl	KHMÉ	HCl	KHMÉ
0.	0.	10.00	0.	8.60	0.	8.13	0.	6.10
0.6	0.10	9.60	0.03	8.60	0.43	7.41	0.45	5.37
1.2	0.36	9.57	0.12	8.55	0.89	7.12	0.96	5.03
2.4	0.53	9.50	0.57	8.20	1.63	6.19	1.90	4.68
3.6	1.06	9.33	1.32	7.80	3.15	4.28	2.53	3.36
7.2	1.16	9.08	2.02	6.70	3.63	4.80	3.83	2.26
10.8	1.30	9.00	3.00	6.20	4.24	3.90	4.71	1.76
14.4	1.72	8.62	2.90	6.18	4.70	3.30	5.22	1.02

## 12. táblázat

Koncentráció - idő adatok sósav és metanol reakciójára

Hőmérséklet	333		343		353		363	
Idő	HCl	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O
0,	4.70	0	4.84	0,	5.37	0,	4.94	0
0,3	4.98	0,	4.91	0,09	4.89	0,19	3.95	-,
0,6	4.97	0,10	4.87	0,14	4.03	0,38	3.12	2,02
1,2	4.56	0,24	4.45	0,48	3.44	1,44	2,20	3,36
2,4	4.20	0,67	3.47	0,96	2.28	3,02	1,27	-,
3,6	4.12	0,97	2,95	2,02	1,58	3,84	0,81	4,61
7,2	3,59	1,25	2,12	3,17	1,34	4,33	7	5,50
10,8	3,02	2,11	1,65	3,40	0,90	4,80	0,52	5,60

13. táblázat

Koncentráció - idő adatok a sósav - metanol reakcióra

Hőmérséklet: 353 K

Idő	HCl	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O
0,	4,02	0,	3,07	0,	2,13	0	1,10	0,
0,3	3,65	0,19	2,90	0,10	-	-	1,05	0,38
0,6	3,46	0,38	2,47	0,43	1,75	0,10	1,00	0,38
1,2	2,75	1,25	2,12	0,67	1,49	0,67	0,89	0,48
2,4	2,02	2,11	1,46	1,63	1,09	1,24	0,74	-
3,6	1,66	2,64	1,21	1,63	0,85	1,63	0,60	0,76
7,2	1,03	2,98	0,86	2,50	0,60	1,73	0,40	0,81
10,8	0,80	3,36	0,64	2,64	0,42	2,40	0,28	0,96

14. táblázat

Koncentráció - idő adatok a sósav - etanol reakcióra

Hőmérséklet: 353 K

Idő	HCl	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O
0,	5,82	0,29	4,78	0,30	4,01	0,30	2,25	0,65
0,3	5,72	0,38	4,71	0,40	4,00	0,35	2,25	0,65
0,6	5,67	0,43	4,47	0,45	4,02	0,50	2,25	0,50
1,2	5,40	0,48	4,53	0,60	-	0,70	2,20	0,60
2,4	5,40	0,96	4,49	0,65	3,65	0,70	2,02	0,70
3,6	5,20	1,25	4,26	0,80	3,48	1,00	2,00	0,90
7,2	4,60	2,21	3,83	1,75	3,20	1,20	1,80	1,60
10,8	4,00	2,83	3,51	2,20	2,84	1,75	1,60	1,50

15. táblázat

Koncentráció - idő adatok a sósav - etanol reakcióra

Hőmérséklet:	333		343		353		363	
Idő	HCl	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O
0.	2.93	0.79	3.21	0.79	3.25	0.79	3.16	0.79
0.3	2.92	0.79	3.16	0.79	3.10	0.84	0.03	0.87
0.6	2.97	0.85	3.15	0.79	3.06	0.84	2.96	1.14
1.2	2.88	0.80	3.12	0.81	2.96	0.88	2.78	1.11
2.4	2.94	0.77	2.99	0.90	2.87	1.06	2.46	1.59
3.6	2.95	0.82	3.06	0.95	2.73	1.11	2.06	1.88
7.2	2.82	0.88	2.91	0.80	2.30	1.32	1.37	1.54
10.8	2.76	0.82	2.77	1.30	2.04	1.91	1.15	2.86

16. táblázat

Koncentráció - idő adatok a dimetil-karbonát bomlására  
 Kiindulási sósav koncentráció: 2 kmol/m<sup>3</sup>

Hőmérséklet:	343 K	353 K	363 K	373 K
Idő	DMK	DMK	DMK	DMK
0.	4.00	3.97	4.00	4.00
0.9	4.00	4.00	4.00	3.60
1.8	4.00	4.00	3.75	3.28
2.7	4.00	3.80	3.65	3.20
3.6	4.00	3.70	3.50	3.00
4.5	4.00	3.50	3.30	2.90
5.4	4.00	3.63	3.25	2.70
6.3	-	3.42	2.95	2.80
7.2	-	3.26	2.75	2.70
8.1	4.00	3.20	2.90	2.60
9.0	3.80	3.30	2.85	2.65
9.9	3.75	3.30	2.75	2.55
10.8	-	3.10	2.70	2.70
11.7	3.60	3.05	-	2.60
12.6	-	3.00	2.65	2.50
13.5	3.55	3.00	2.70	-
14.4	3.55	2.85	2.75	-
15.3	3.45	2.85	2.60	2.50
16.2	3.40	2.90	2.70	2.60
17.1	3.30	2.70	-	-



17. táblázat

Koncentráció - idő adatok a dimetil-karbonát bomlására

Hőmérséklet: 353 K

Kiindulási sósav koncentráció:	5.78	4.26	2.00
Idő	DMK	DMK	DMK
0.	3.63	3.63	3.63
0.3	3.30	3.63	-
0.6	2.60	3.25	3.60
1.2	3.40	3.30	3.60
1.8	3.00	2.50	3.63
2.4	2.70	-	3.40
2.7	-	3.2	-
3.0	2.80	2.80	3.30
3.6	2.70	3.10	3.40
4.5	2.40	2.6	-
4.8	2.2	-	3.1
5.4	2.0	-	2.9
5.7	-	2.6	-
6.0	1.6	-	2.7
6.3	-	2.4	-
6.6	1.9	-	-
7.2	2.0	-	-
7.8	1.4	-	2.9
8.1	-	2.6	-
8.4	1.1	-	-
8.7	-	2.1	-
9.0	-	-	2.7
9.6	-	1.9	-
10.2	-	1.7	2.8
10.8	1.6	1.9	-
12.6	1.5	1.7	2.8
13.2	1.3	-	2.8
14.4	1.2	-	2.5

18. táblázat

Koncentráció - idő adatok a dimetil-karbonát bomlására  
 Hőmérséklet: 353 K  
 Kiindulási dimetil-karbonát koncentráció: 3.63 kmol/m<sup>3</sup>

Idő	HCl	HCl	HCl
0	5.78	4.26	2.0
0.3	5.21	3.84	2.0
0.6	5.13	3.51	1.98
1.2	4.52	3.24	1.67
2.4	3.35	2.74	1.24
3.6	2.68	2.41	1.08
5.4	1.94	1.76	0.84
7.2	1.52	1.47	0.64
9.0	1.25	1.15	0.54
10.8	1.21	0.99	0.42
12.6	1.03	0.83	0.31
14.4	0.86	0.78	0.29

19. táblázat

Elsőrendű és másodrendű sebességi egyenlet illesztése  
 a klór-hangyasav-metilészter - metanol reakciónál

Alkohol felesleg		elsőrendű		másodrendű	
		kinetikánál			
5-szörös	seb. áll.	7.22	10 <sup>-3</sup>	3.83	10 <sup>-3</sup>
	hibanégyszetössz.	0.213		0.109	
10-szeres	seb. áll.	9.39	10 <sup>-3</sup>	7.91	10 <sup>-3</sup>
	hibanégyszetössz.	0.0077		0.16	

## 20. táblázat

A metanol és a klór-hangyasav-metilészter részrendjeinek  
számítása

$K_A$	10		5		2		10	
$K_E$	10		10		10		2	
$K_{AE}$	2		1		1		1	
Metanol konc.	$r_a$	$r_e$	$r_a$	$r_e$	$r_a$	$r_e$	$r_a$	$r_e$
2.35	0.33	0.52	0.53	0.55	0.76	0.58	0.58	0.58
3.8	0.31	0.52	0.44	0.56	0.62	0.59	0.48	0.59
5.4	0.30	0.52	0.40	0.56	0.53	0.61	0.41	0.60
8.5	0.29	0.53	0.35	0.58	0.43	0.63	0.35	0.62
13.5	0.28	0.53	0.32	0.60	0.37	0.66	0.32	0.65
16.1	0.28	0.54	0.31	0.61	0.35	0.69	0.31	0.67
19.4	0.28	0.54	0.30	0.64	0.33	0.72	0.30	0.70

21. táblázat

A metanol és klór-hangyasav-metilészter részrendjeinek  
számítása

$K_A$	5		5		2		10	
$K_E$	10		10		10		10	
$K_{AE}$	50		30		30		30	
Metanol konc.	$r_a$	$r_e$	$r_a$	$r_e$	$r_a$	$r_e$	$r_a$	$r_e$
2.35	0.94	0.07	0.83	0.16	0.95	0.07	0.64	0.29
3.8	0.82	0.16	0.65	0.30	0.86	0.14	0.49	0.41
5.4	0.65	0.30	0.50	0.41	0.72	0.26	0.40	0.47
8.5	0.34	0.58	0.33	0.56	0.37	0.57	0.31	0.55
13.5	0.19	0.74	0.23	0.66	0.19	0.76	0.25	0.61
16.1	0.14	0.80	0.19	0.72	0.13	0.82	0.22	0.65
19.4	0.10	0.86	0.15	0.77	0.09	0.88	0.19	0.69

22. táblázat

A metanol és a klór-hangyasav-metilészter részrendjei a koncentráció és az egyensúlyi állandók függvényében

$K_A$	5	5	5	10				
$K_E$	1	1	0.1	2				
$K_{AE}$	30	10	30	30				
Metanol konc.	$r_a$	$r_e$	$r_a$	$r_e$	$r_a$	$r_e$	$r_a$	$r_e$
2.35	0.98	0.03	0.63	0.33	1.00	0.01	0.90	0.10
3.8	0.94	0.06	0.49	0.45	0.99	0.01	0.73	0.29
5.4	0.83	0.16	0.32	0.61	0.97	0.04	0.55	0.38
8.5	0.33	0.63	0.23	0.71	0.29	0.72	0.32	0.60
13.5	0.13	0.86	0.19	0.76	0.06	0.96	0.20	0.73
16.1	0.08	0.91	0.15	0.81	0.04	0.98	0.16	0.78
19.4	0.06	0.95	0.12	0.88	0.03	0.99	0.12	0.84

23. táblázat

Optimális paraméterek a klór-hangyasav-metilészter - metanol reakcióra

Hőmérséklet:	303 K	338 K
n	-0.5	-0.5
$k_1$	$1.95 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$
$k_2$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
$K_A$	5	1.27
$K_E$	10	2.5
$K_{AE}$	35	9

24. táblázat

Számítási eredmények a sósav - etanol reakcióra a 7.1 egyenlet alapján

A para- méterek	indulási értékei	optimális értékei	indulási értékei	optimális értékei
$k_1$	$10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
$k_{-1}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
a	2	2.46	2	0.97
b	0	0	2	0.65
c	1	1	2	2.03
d	1	1	2	2.03
Hibanégyzet- összeg:		0.069		0.090

25. táblázat

Elsőrendű és másodrendű kinetikai egyenlet illesztése  
a sósav - metanol reakció egy mérési adatsorához

Hőmérséklet: 363 K

Idő	Mért sósav koncentráció	Elsőrendű kinetikával szám.	Másodrendű sósav koncentráció
0.	4.94	4.62	5.5
0.3	3.95	3.90	3.91
0.6	3.12	3.30	3.03
1.2	2.2	2.36	2.09
2.4	1.27	1.21	1.29
Hibanegyzetösszeg:		0.173	0.335

26. táblázat

Elsőrendű kinetikai egyenlet illesztése másodrendű se-  
bességi egyenletből számolt koncentráció-idő adatokhoz

Másodrendű sebességi állandók:  $1.02 \cdot 10^{-5}$  és  $2.1 \cdot 10^{-4}$

Idő	$c_2$	$c_1$	$c_2$	$c_1$
0.	5.	4.99	5.	4.47
0.3	4.93	4.92	3.80	3.84
0.6	4.85	4.85	3.07	3.30
1.2	4.71	4.72	2.21	2.44
2.4	4.45	4.45	1.42	1.33
Hibanegyzetösszeg: $3 \cdot 10^{-4}$				0.394

27. táblázat

A sósav - metanol reakció optimális paramétereit

$$K_3 = 5 \quad \bar{K}_2 = 0.085$$

Adatsor	$K_2$	$\Delta K_2$	$k_1 \cdot 10^{-3}$
363 K	0.21	0.05	9.0
353 K	0.048	0.03	2.0
343 K	0.072	0.04	0.75
333 K	0.092	0.09	0.27
353 K			
4 kmol/m <sup>2</sup>	0.040	0.03	1.92
3 "	0.046	0.04	2.1
2 "	0.127	0.07	3.73
1 "	0.035	0.15	2.37

28. táblázat

Sebességi koefficiensek a sósav - etanol reakcióra

Hőmérséklet	Sebességi koeff.
363	$1.13 \cdot 10^{-4}$
353	$4.74 \cdot 10^{-5}$
343	$2.09 \cdot 10^{-5}$
333	$9.24 \cdot 10^{-6}$



## 29. táblázat

Optimális paraméterek a sósav - etanol reakcióra a 7.8 egyenletből számítva

Adatsor	Első futtatás $K_3 = 5$		Második futtatás $K_3 = 50$		Harmadik futtatás $K_3 = 50$	
	$k_1 \cdot 10^{-5}$	$K_2$	$k_1 \cdot 10^{-5}$	$K_2$	$k_1 \cdot 10^{-5}$	$K_2$
363 K	30	2.82	28.3	4.31		
353 K	8.8	2.08	11.5	2.2	9.0	6.91
343 K	2.67	2.31	3.33	2.07	6.83	0.41
333 K	0.67	2.02	0.83	2.0	3.5	0.14
353 K 6 kmol/m <sup>3</sup>	9.17	2.1	10.8	2.5	14.0	1.6
5 "	8.17	2.04	9.67	2.11	8.17	8.45
4 "	8.17	2.03	9.83	2.1	53.3	0.11
2 "	9.33	2.03	11.7	2.5	0.83	117.

31. táblázat

Összefoglaló táblázat a metanol - klór-hangyasav-  
metil-észter reakciórendszer paramétereiről

$$\begin{aligned}
 K_A &= \exp / -11.583 + 33.5 /RT / \\
 K_E &= \exp / -10.890 + 33.5 /RT / \\
 K_{AE} &= \exp / - 9.637 + 33.5 /RT / \\
 k_1 &= \exp / 14.23 - 63.64/RT / \\
 k_2 &= \exp / 6.642 - 43.54/RT / \\
 k_3 &= \exp / 28.486 - 101.3/RT / \\
 k_4 &= \exp / 10.206 - 75.37/RT / \\
 k_5 &= \exp / 22.456 - 93.79/RT /
 \end{aligned}$$

32. táblázat

Összefoglaló táblázat az etanol - klór-hangyasav-  
etil-észter reakciórendszer paramétereiről

$$\begin{aligned}
 K_A &= \exp / -10.766 + 33.5 /RT / \\
 K_E &= \exp / -10.072 + 33.5 /RT / \\
 K_{AE} &= \exp / - 8.821 + 33.5 /RT / \\
 k_1 &= \exp / 9.666 - 56.52/RT / \\
 k_2 &= \exp / 9.626 - 53.93/RT / \\
 k_3 &= \exp / 18.34 - 82.9 /RT /
 \end{aligned}$$

### 33. táblázat

Klór-hangyasav-metilészter - metanol reakció szakaszos  
üstreaktorban

Kezdeti HCl koncentráció: 0

A HCl eltávolítás sebessége: 0

A táblázatban adott kezdeti klór-hangyasav-metilészter koncentráció és hőmérséklet mellett az optimális idő, dimetil-karbonát koncentráció és a százalékos H<sub>2</sub> függvény van megadva.

KHME <sup>0</sup>	Hőmérséklet	Idő	DMK	H <sub>2</sub> %
2.22	313	28,8	2,206	99,64
	323	15,0	2,200	99,46
	333	7,8	2,185	99,18
	343	4,2	2,164	98,81
	353	2,4	2,137	98,32
	363	1,2	2,103	97,78
3.88	313	34,8	3,795	99,12
	323	16,8	3,734	98,59
	333	8,4	3,654	97,86
	343	4,2	3,556	96,96
	353	2,4	3,445	95,87
	363	1,2	3,338	94,82
5.3	313	42,0	5,068	98,17
	323	18,0	4,895	97,09
	333	8,4	4,690	95,71
	343	4,2	4,482	94,16
	353	1,8	4,277	92,58
	363	1,2	4,079	90,75

33. táblázat folytatás

KHME <sup>0</sup>	Hőmérséklet	Idő	DMK	H2%
6.8	313	51.6	6.162	96.84
	323	21.0	5.880	95.34
	333	9.0	5.575	93.56
	343	4.2	5.263	91.51
	353	1.8	4.958	89.18
	363	1.2	4.560	85.83
	8.5	313	54.0	6.269
323		43.8	6.246	89.83
333		16.8	5.900	87.60
343		6.6	5.550	85.06
353		3.0	5.205	82.22
363		1.2	4.856	78.95

30. táblázat

A dimetil-karbonát hidrolízisének sebességi állandói

Hőmérséklet	A sósav - metanol	DMK hidrolízis sebességi állandói
373	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$5.38 \cdot 10^{-4}$
363	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
353	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
343	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$3.67 \cdot 10^{-5}$

## 34. táblázat

Klór-hangyasav-metilészter - metanol reakció  
szakaszos üstreaktorban

Kezdeti sósav koncentráció:  $2 \text{ kmol/m}^3$

A HCl eltávolítás sebessége: 0

KHME <sup>o</sup>	Hőmérséklet	Idő	DMK	H <sub>2</sub> %
2.22	313	31.8	2.171	98.86
	323	15.6	2.136	98.20
	333	7.8	2.087	97.29
	343	4.2	2.026	96.13
	353	2.4	1.957	94.77
3.88	313	36.0	3.682	98.05
	323	16.8	3.560	96.91
	333	7.8	3.411	95.46
	343	4.2	3.254	93.73
	353	1.8	3.078	91.79
5.35	313	43.2	4.888	96.94
	323	18.6	4.638	95.21
	333	7.8	4.347	93.00
	343	3.6	4.055	90.47
	353	1.8	3.795	87.84
6.8	313	53.4	5.891	95.30
	323	21.0	5.533	93.18
	333	9.0	5.160	90.65
	343	3.6	4.780	87.72
	353	1.8	4.428	84.59

35. táblázat

Klór-hangyasav-metilészter - metanol reakció  
szakaszos üstreaktorban

A reaktor kapacitása / mol/m<sup>3</sup>·s / és a paraméterek  
összefüggése

Kapacitás	KHME <sup>o</sup>	Hőmérséklet	H <sub>2</sub> %
0,109	3,88	313	99,12
0,121	5,35	313	98,17
0,119	6,8	313	96,84
0,280	2,22	333	99,19
0,272	5,35	323	97,09
0,280	6,8	323	95,34
1,75	2,22	363	97,78
1,44	3,88	353	95,76
1,07	5,3	343	94,16
1,25	6,8	343	91,51
2,78	3,88	363	94,82
2,75	6,8	353	89,30

### 36. táblázat

Klór-hangyasav-metilészter - metanol reakció  
szakaszos üstreaktorban

Kezdeti sósav koncentráció:  $2 \text{ kmol/m}^3$

A sósav eltávolítás sebességi egyenletének állandója:  
 $1.667 \cdot 10^{-5}$

KHMÉ <sup>o</sup>	Hőmérséklet	Idő	DMK	H <sub>2</sub> %
3.88	313	40,8	3,759	98,75
	323	18,0	3,619	97,48
	333	18,4	3,451	95,85
	343	4,2	3,276	94,00
	353	1,8	3,088	91,91
6.8	313	54,0	6,155	96,84
	323	22,8	5,679	94,14
	333	9,0	5,227	91,17
	343	4,2	4,817	88,01
	353	1,8	4,443	84,86

A sósav eltávolítás sebességi állandója:  $1.667 \cdot 10^{-4}$

3.88	313	34,4	3,870	99,85
	323	21,6	3,840	99,54
	333	11,4	3,707	98,30
	343	4,8	3,462	95,98
	353	2,4	3,217	93,56
6.8	313	52,2	6,758	99,78
	323	36,0	6,576	98,95
	333	17,4	5,948	95,82
	343	5,4	5,126	89,82
	353	1,8	4,577	86,20

## 37. táblázat

Klór-hangyasav-metilészter - metanol reakció  
szakaszos üstreaktorban

Foszgénezési sebesség: 0.167

F<sup>0</sup> az összes bevezetett foszgén mennyisége.

F <sup>0</sup>	Hőmérséklet	Idő	DMK	H <sub>2</sub> %
1	313	24,6	0,999	99,85
	323	15,6	0,998	99,77
	333	10,8	0,997	99,68
	343	8,4	0,995	99,48
3	313	41,4	2,972	99,52
	323	27,6	2,946	99,15
	333	21,6	2,890	98,44
	343	19,2	2,776	97,03
5	313	54,0	4,864	98,93
	323	38,4	4,720	97,93
	333	32,4	4,435	95,85
	343	30,6	3,972	91,9

Foszgénezési sebesség: 0.833

1	313	20,4	1,000	99,91
	323	12,0	0,997	99,77
	333	7,2	0,997	99,68
	343	4,2	0,994	99,54
3	313	31,2	2,972	99,54
	323	16,8	2,954	99,27
	333	9,6	2,921	98,85
	343	6,6	2,873	98,23
5	313	35,4	4,876	99,03
	323	18,6	4,784	98,41
	333	11,4	4,652	97,48
	343	7,8	4,459	96,09



38. táblázat

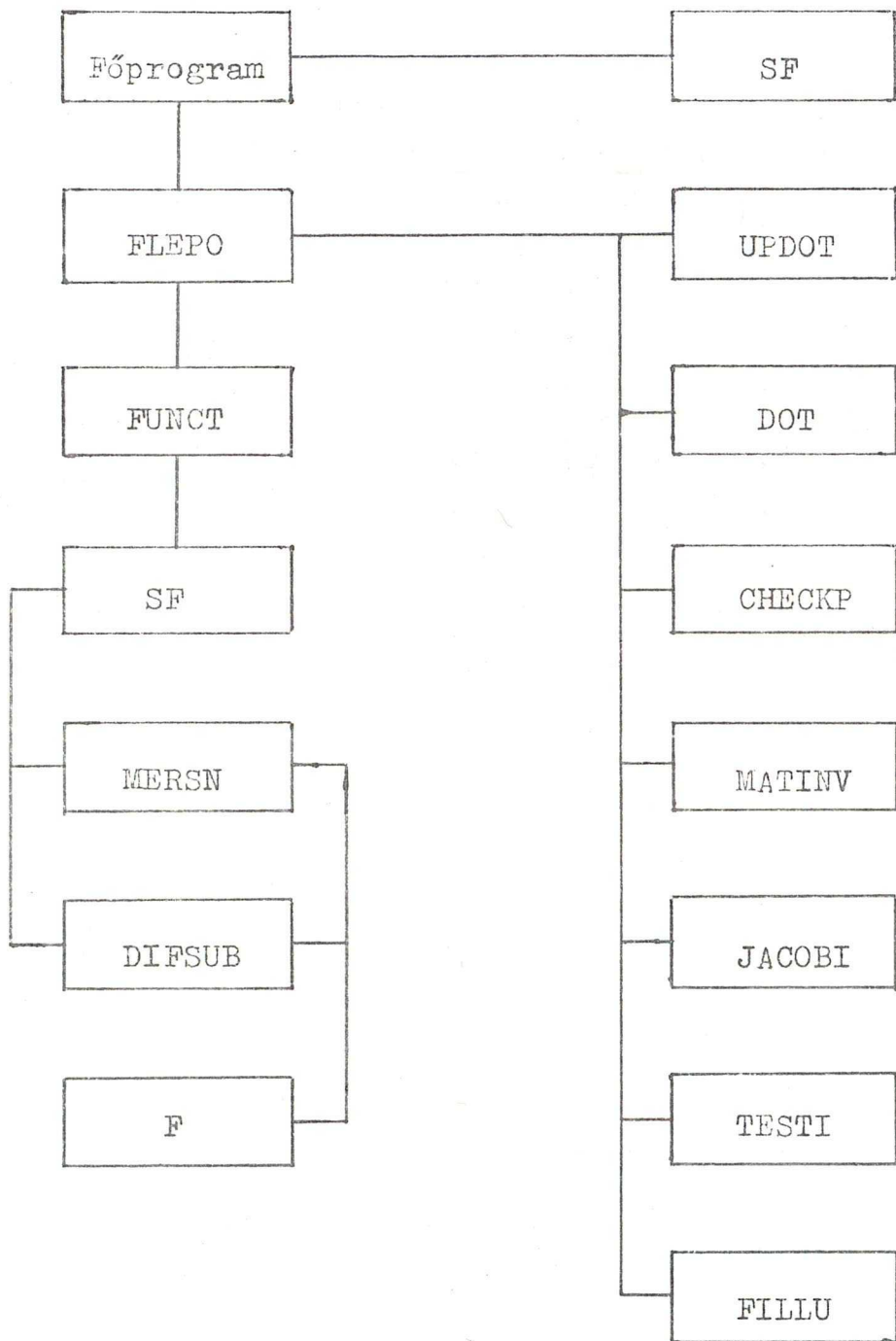
Klór-hangyasav-etilészter - etanol reakció szakaszos üstreaktorban

Kezdeti sósav koncentráció: 0

KHEE <sup>o</sup>	Hőmérséklet	Idő	DEK	H <sub>2</sub> %
2	323	38,4	1,967	98,05
	343	10,2	1,957	97,42
	363	3,2	1,936	96,49
4	323	58,8	3,906	97,40
	343	15,0	3,868	96,38
	363	4,2	3,791	95,10
6	323	96,0	4,893	91,59
	343	21,0	4,772	89,39
	363	5,4	4,457	86,36

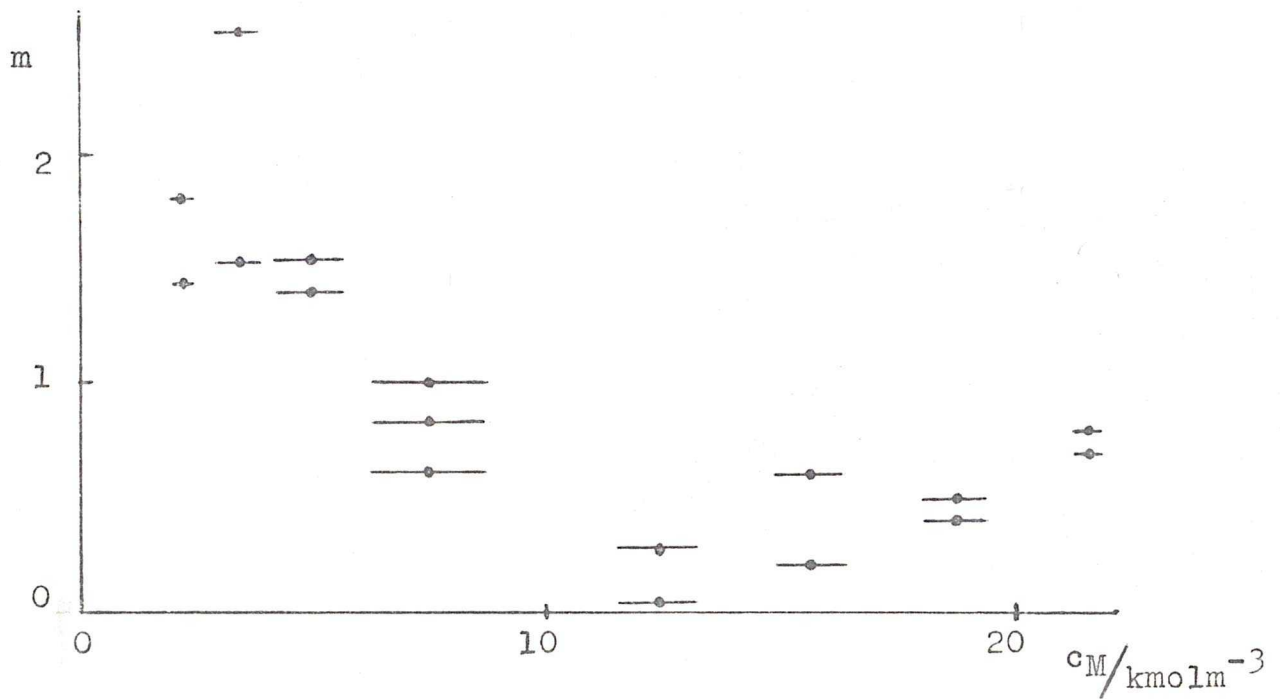
Kezdeti sósav koncentráció: 2 kmol/m<sup>3</sup>

2	323	33,6	1,946	96,50
	343	8,4	1,914	95,02
	363	2,4	1,869	93,08
4	323	55,8	3,866	96,15
	343	13,8	3,809	94,50
	363	4,2	3,752	92,49
6	323	96,0	4,708	89,03
	343	16,8	4,372	85,18
	363	4,2	3,979	80,53

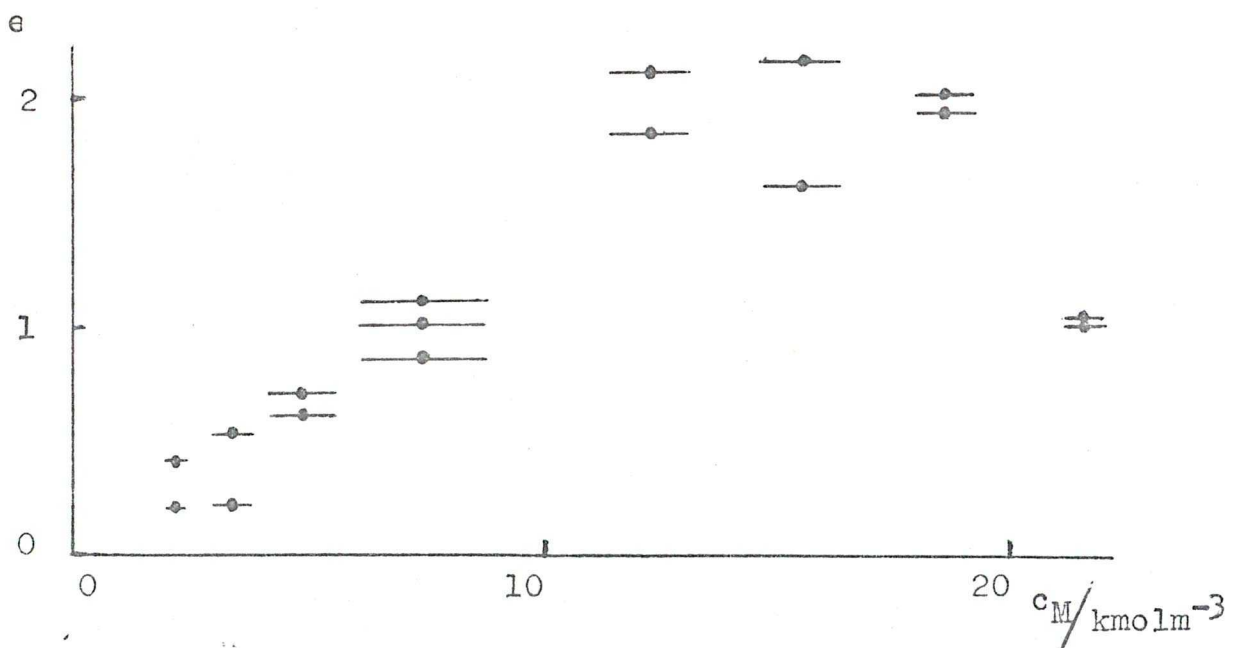


1. ábra: A FLEPOMIN program blokksémája.

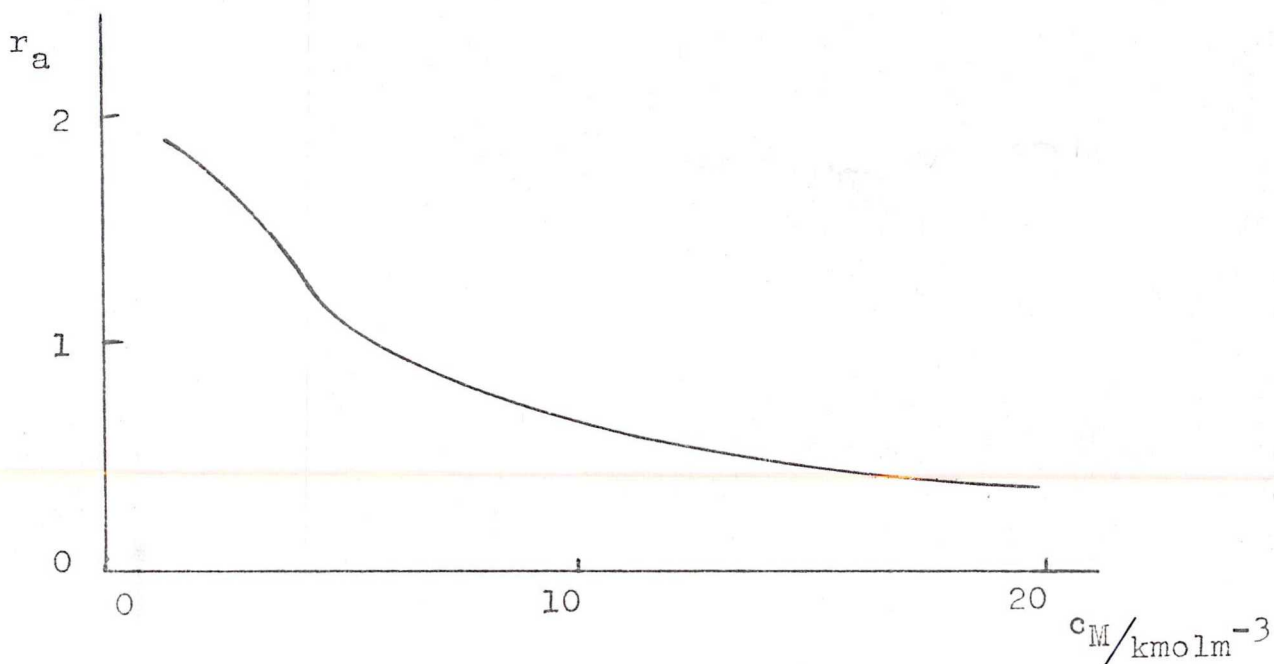




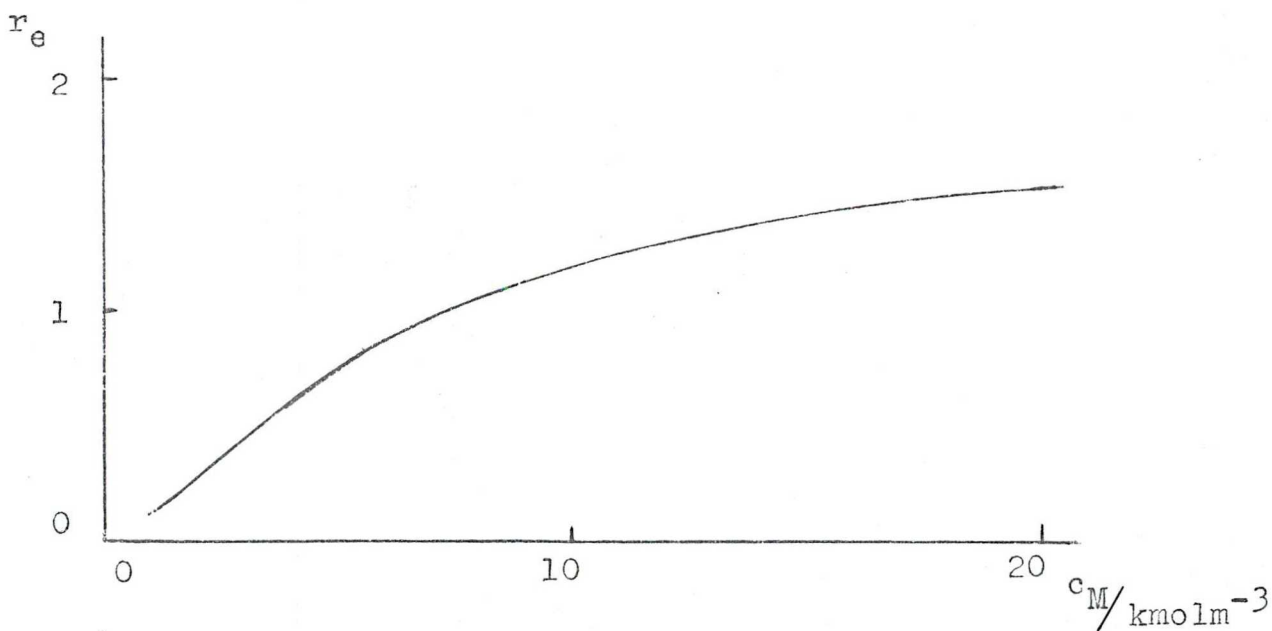
2. ábra: A metanol részrendje, a metanol koncentrációjának a függvényében.



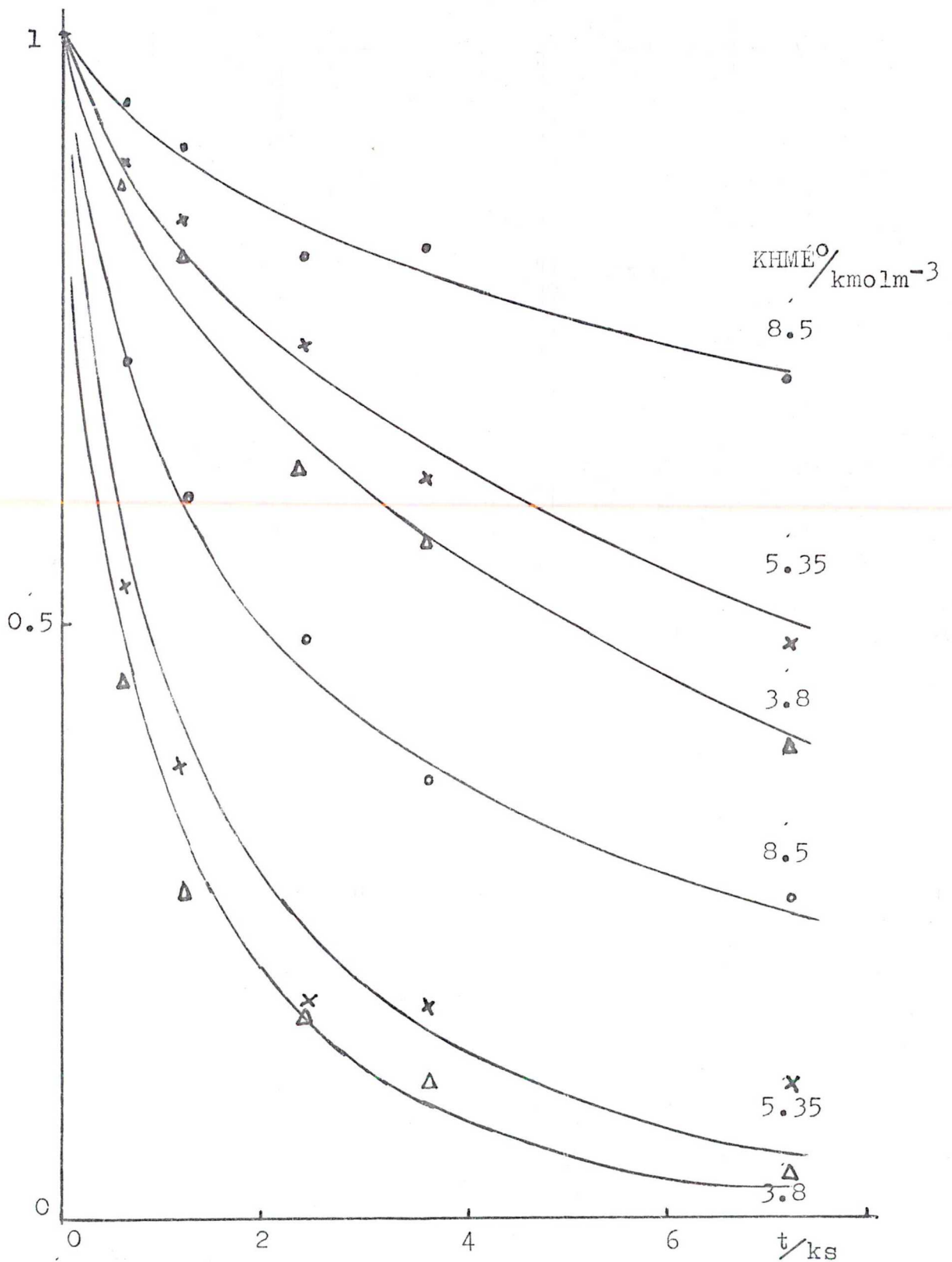
3. ábra: A klór-hangyasav-metilészter részrendje a metanol koncentrációjának a függvényében binér kiindulási reakcióelegy esetén.



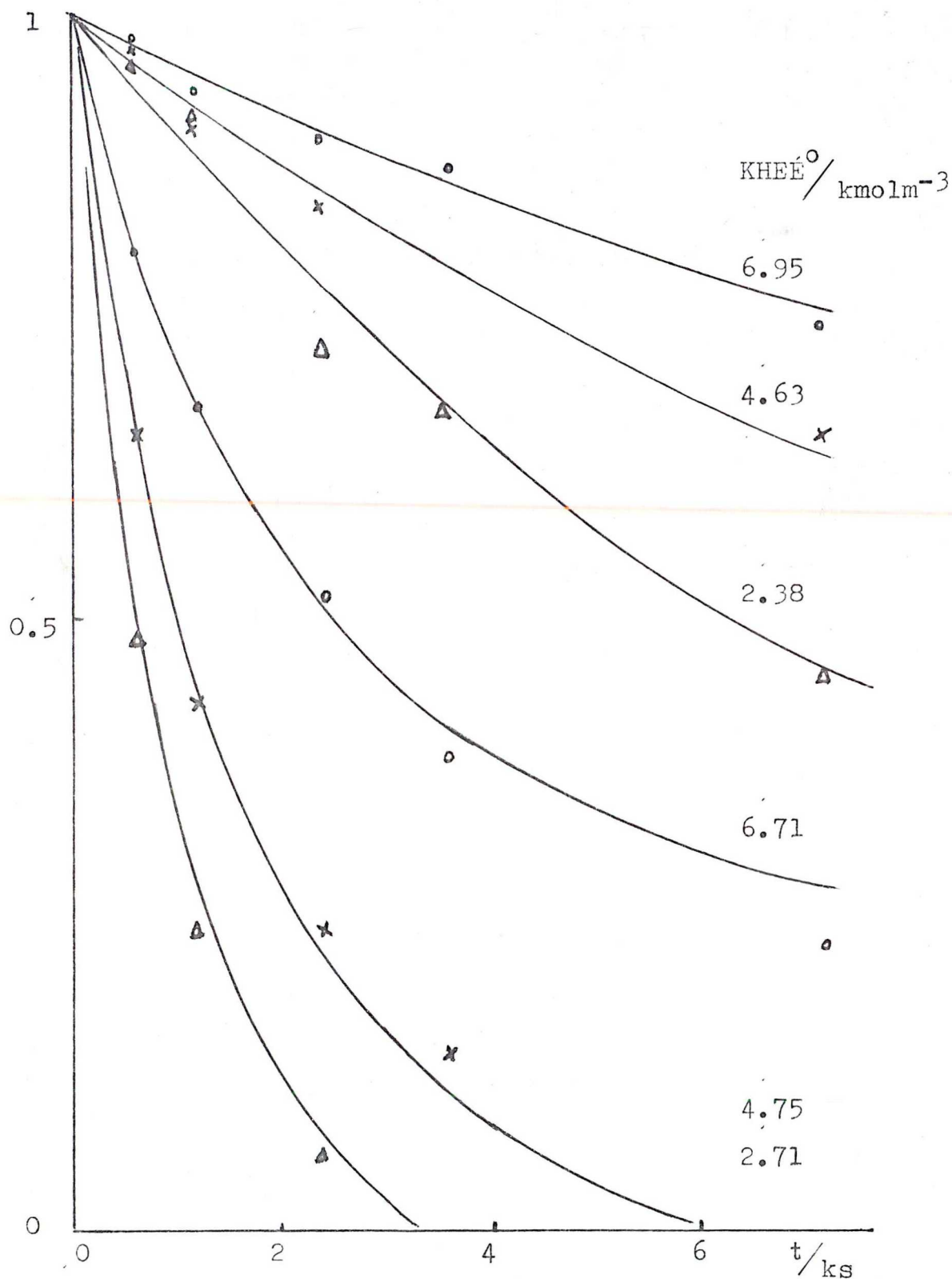
4. ábra: A metanol számított részrendje a metanol koncentrációjának függvényében.  $K_A=5$ ,  $K_E=10$ ,  $K_{AE}=30$ .



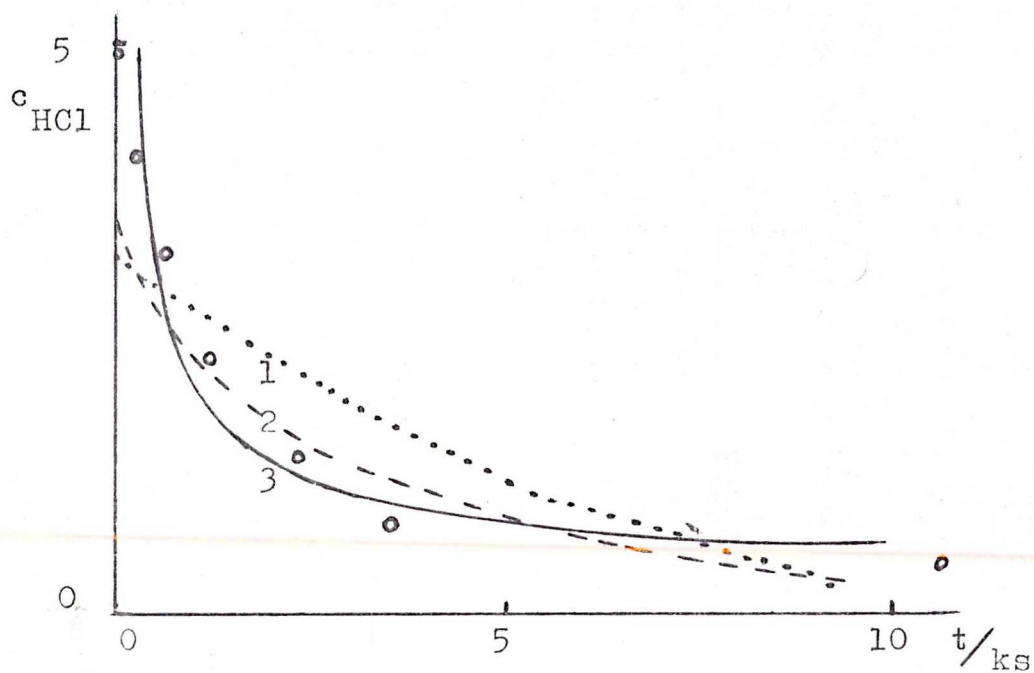
5. ábra: A klór-hangyasav-metilészter számított részrendje a metanol koncentrációjának függvényében.  $K_A=5$ ,  $K_E=10$ ,  $K_{AE}=30$ .



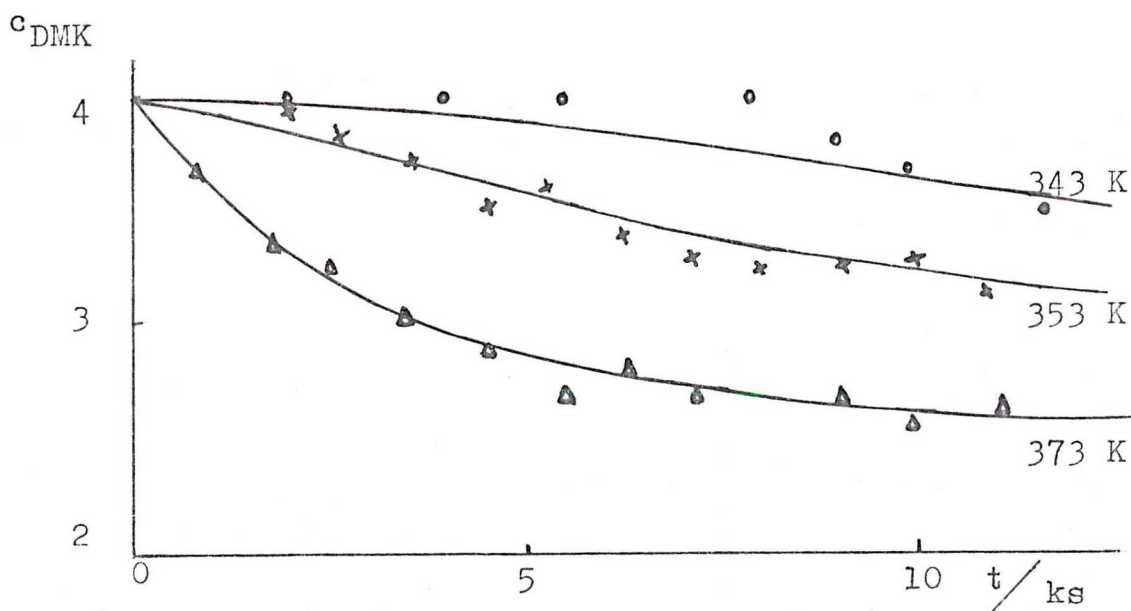
6. ábra: A klór-hangyasav-metilészter redukált / a kiindulási koncentrációval elosztott / koncentrációjának változása az időben. A folytonos görbe a számított adat. A felső három görbéhez 303 K, az alsóhoz 338 K hőmérséklet tartozik.



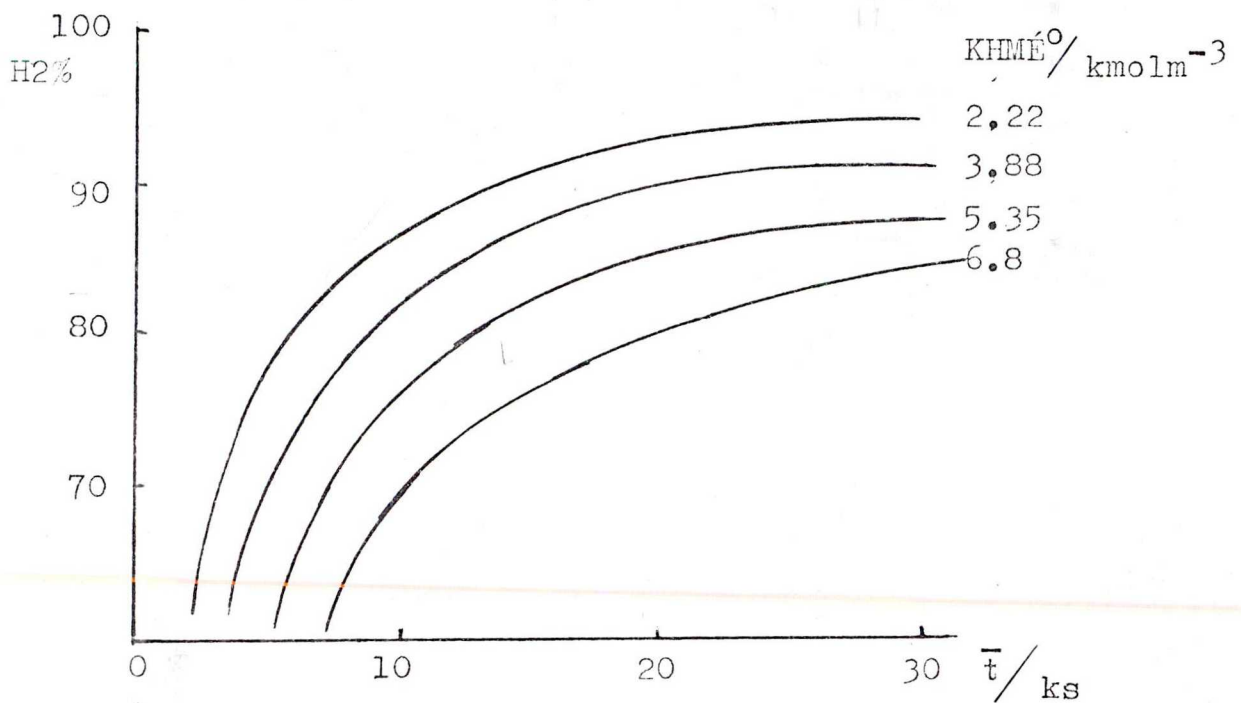
7. ábra: A klór-hangyasav-etilészter redukált koncentrációjának változása az időben. A felső három görbéhez 323 K, az alsó három görbéhez 363 K hőmérséklet tartozik.



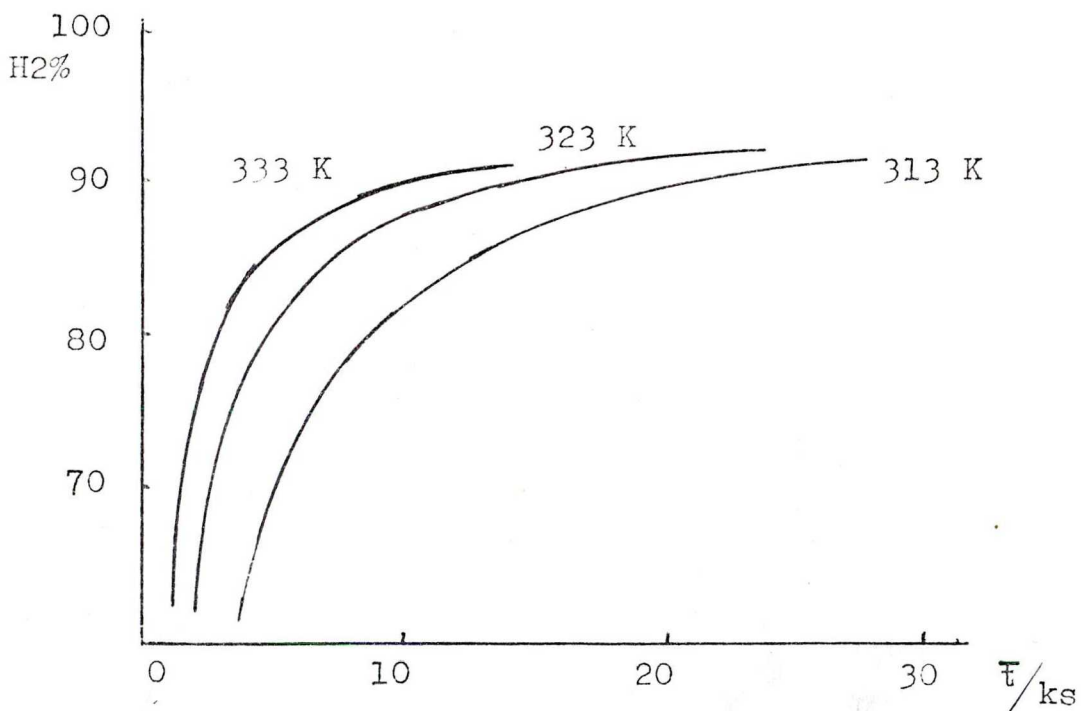
8. ábra: Első-, másod- és harmadrendű sebességi egyenlet illesztése a sósav - metanol reakció 303 K - en mért adatsorához.



9. ábra: A dimetil-karbonát hidrolizise. A kihuzott görbe számítógépes szimuláció eredménye.



10. ábra: A kitermelés változása a tartózkodási idővel folyamatos tankreaktornál 313 K hőmérsékleten.



11. ábra: A kitermelés változása a tartózkodási idővel folyamatos tankreaktornál 3.88 kmolm<sup>-3</sup> kezdeti klór-hangyasav-metilészter koncentrációnál.



## Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Juza Károlynak, az Északmagyarországi Vegyiművek igazgatójának és Fejes Pál egyetemi tanárnak, a JATE Alkalmazott Kémiai Tanszék vezetőjének, hogy a doktori disszertációm elkészítését lehetővé tették. Külön köszönet illeti Fejes Pál professzor Urat az értékes támogatásért, amit munkám során nyújtott.

Köszönetet mondok Mogyoródi Ferenc kandidátusnak, hogy az értekezés létrehozásában hatékonyan támogatott és munkámat mindvégig figyelemmel kísérte.

Megköszönöm Varga Károly egyetemi docensnek a sokoldalú elméleti és gyakorlati utmutatásait, s mindazt a segítséget, amit a téma kidolgozása közben adott.