

# **Modelování a simulace výroby esterů**

Modelling and simulation of esters production

Bc. Václav Doležel



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta aplikované informatiky  
akademický rok: 2010/2011

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Václav DOLEŽEL**  
Osobní číslo: **A09443**  
Studijní program: **N 3902 Inženýrská informatika**  
Studijní obor: **Automatické řízení a informatika**

Téma práce: **Modelování a simulace výroby esterů**

Zásady pro vypracování:

1. Nastudujte si technologický postup výroby esterů ve Vaší firmě.
2. Zvolte si jeden konkrétní produkt a popište proces jeho výroby.
3. Vytvořte zjednodušený matematický model procesu výroby tohoto produktu.
4. Potřebné fyzikální a chemické parametry procesu získejte přímo z provozu, případně vyhledejte v dostupné literatuře.
5. Vytvořený matematický model implementujte do programového prostředí MATLAB ve formě přehledného GUI tak, aby se dalo s vytvořeným modelem jednoduše simulačně experimentovat a měnit jeho parametry.
6. Pokud to provoz firmy dovolí, porovnejte získané simulační výsledky s reálně naměřenými provozními daty.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. ZAPLATÍLEK, Karel; DOŇAR, Bohuslav. MATLAB – tvorba uživatelských aplikací. Praha : BEN – Technická literatura, 2004. 216 s. ISBN 80-7300-133-0.
2. HORÁČEK, Petr. Systémy a modely. Praha : ČVUT, 1999. 232 s. ISBN 80-01-01923-3.
3. PERŮTKA, Karel. MATLAB – Základy pro studenty automatizace a informačních technologií. 1. vyd. Zlín : UTB ve Zlíně, 2005. 303 s. ISBN 80-7318-355-2.
4. Výroba esterů na kotlích. Technologický reglement výrobní firmy, 2008.
5. WELLSTEAD, Peter. Introduction to Physical Modelling. London : Academic Press Ltd, 1979. 244 s. ISBN 0-12-744380-0.
6. LUYBEN, W.L. Process modelling, simulation and control for chemical engineers. New York : McGraw-Hill, 1990. 725 s. ISBN 0070391599.
7. INGHAM, J., et al. Chemical Engineering Dynamics: Modelling with PC Simulation. Weinheim : Wiley-VCH, 2000. 700 s. ISBN 3527297766.

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. František Gazdoš, Ph.D.**

Ústav řízení procesů

Datum zadání diplomové práce:

**25. února 2011**

Termín odevzdání diplomové práce:

**3. června 2011**

Ve Zlíně dne 25. února 2011



prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.  
*děkan*



prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.  
*ředitel ústavu*

## ABSTRAKT

V této práci jsem se snažil přiblížit čtenářům, co jsou estery, k čemu slouží, jak se získávají a jaké jsou jejich chemické vlastnosti. Následně jsem podrobně popsal teoretický postup výroby diisobutylftalátu (DIBP). Teoretická část také obsahuje základní postup při vytváření matematických modelů. V praktické části této práce jsem vytvořil zjednodušený matematický model hlavní fáze výroby diisobutylftalátu. Tento model jsem implementoval do přehledného uživatelského prostředí pomocí programu MATLAB.

Klíčová slova: estery, esterifikace, modelování, simulace, ftaláty, diisobutylftalát, isobutanol, ftalanhydrid.

## ABSTRACT

In this work I tried to explain what esters are, where they are produced and used and what are their basic chemical characteristics. Consequently I described the process of diisobutyl phthalate production. The theoretical part of this work also contains basic procedure of deriving mathematical models. In practical part a simplified mathematical model of a primary stage production of diisobutyl phthalate was proposed. This model was then implemented into a graphical user interface created in the MATLAB environment to enable easy and user-friendly simulation experiments.

Keywords: esters, esterification, modelling, simulation, phthalates, diisobutyl phthalate, isobutanol, phthalic anhydride.

Touto cestou bych chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Františku Gazdošovi, Ph.D. za metodické usměrnění, čas a informace, které mi poskytl při vypracovávání mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat prof. Ing. Petru Dostálovi, CSc. za pomoc při odvozování matematického modelu chemické reakce.

**Prohlašuji, že**

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

**Prohlašuji,**

- že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....  
podpis diplomanta

## OBSAH

|  |           |
|--|-----------|
| <b>ÚVOD.....</b>   | <b>9</b>  |
| <b>I TEORETICKÁ ČÁST.....</b>  | <b>10</b> |
| <b>1 ESTERY .....</b>  | <b>11</b> |
| 1.1 CO JSOU ESTERY .....   | 11        |
| 1.1.1 Esterifikace.....  | 11        |
| 1.1.2 Ftaláty.....   | 12        |
| 1.1.3 Plastifikátory .....   | 13        |
| 1.1.4 Chemické vlastnosti .....  | 13        |
| 1.1.5 Světová produkce esterů a jejich využití.....                        | 15        |
| 1.2 VÝROBA DIISOBUTYLFTALÁTU – DIBP .....                                  | 16        |
| 1.2.1 Popis diisobutylftalátu – DIBP.....                                  | 16        |
| 1.2.2 Suroviny pro výrobu diisobutylftalátu (DIBP) .....                   | 18        |
| 1.2.2.1 Isobutanol – alkohol.....  | 18        |
| 1.2.2.2 Ftalanhydrid (FA) .....  | 20        |
| 1.2.3 Pomocné látky pro výrobu DIBP .....                                  | 21        |
| 1.2.3.1 Kyselina sírová .....  | 21        |
| 1.2.3.2 Hydroxid sodný.....  | 23        |
| 1.2.4 Princip technologie výroby diisobutylftalátu – DIBP .....            | 24        |
| 1.2.4.1 Dávkování surovin.....   | 24        |
| 1.2.4.2 Esterifikace .....   | 24        |
| 1.2.4.3 Neutralizace .....   | 25        |
| 1.2.4.4 Sušení, stripování.....  | 26        |
| 1.2.4.5 Chlazení, přetlačení .....   | 26        |
| 1.2.5 Základní reakční schéma výroby DIBP .....                            | 28        |
| <b>2 MATEMATICKÉ MODELÝ .....</b>  | <b>30</b> |
| 2.1 VYTVÁŘENÍ MATEMATICKÝCH MODELŮ.....                                    | 30        |
| 2.1.1 Obecný postup vytváření deterministických matematických modelů ..... | 30        |
| 2.1.2 Vytváření matematických modelů na základě bilancí .....              | 33        |
| 2.1.3 Počáteční a okrajové podmínky .....                                  | 34        |
| 2.2 VSÁDKOVÝ CHEMICKÝ REAKTOR .....  | 37        |
| 2.2.1 Látková bilance vsádkového reaktoru.....                             | 38        |
| 2.2.2 Bilance entalpie vsádkového chemického reaktoru .....                | 40        |
| <b>II PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>   | <b>42</b> |
| <b>3 MATEMATICKÝ MODEL VÝROBY DIBP .....</b>                               | <b>43</b> |
| 3.1 VYTVOŘENÍ MATEMATICKÉHO MODELU VÝROBY DIISOBUTYLFTALÁTU.....           | 43        |
| 3.1.1 Zjednodušující předpoklady.....                                      | 44        |
| 3.1.2 Bilance složek .....   | 44        |
| 3.1.2.1 Bilance koncentrace ftalanhydridu .....                            | 44        |
| 3.1.2.2 Bilance koncentrace isobutanolu .....                              | 45        |
| 3.1.2.3 Bilance koncentrace monoesteru .....                               | 45        |
| 3.1.2.4 Bilance koncentrace finálního produktu DIBP .....                  | 46        |
| 3.1.2.5 Výpočet rychlostních konstant.....                                 | 46        |
| 3.1.2.6 Tepelná bilance reakční směsi .....                                | 47        |

---

|       |   |           |
|-------|---|-----------|
| 3.2   | VYTVÁŘENÍ GUI PRO MATEMATICKÝ MODEL V PROGRAMU MATLAB.....        | 50        |
| 3.3   | SIMULACE CHEMICKÉ REAKCE ESTERIFIKACE A POROVNÁNÍ S REALITOU..... | 53        |
| 3.3.1 | Parametry simulace chemické reakce .....                          | 53        |
| 3.3.2 | Výsledky simulace a porovnání s realitou .....                    | 55        |
| 3.3.3 | Průběh simulace chemické reakce při změně objemu isobutanolu..... | 59        |
|       | <b>ZÁVĚR .....</b>  | <b>64</b> |
|       | <b>CONCLUSION .....</b>   | <b>65</b> |
|       | <b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>                             | <b>66</b> |
|       | <b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>                    | <b>68</b> |
|       | <b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>                                       | <b>70</b> |
|       | <b>SEZNAM TABULEK.....</b>  | <b>72</b> |
|       | <b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>   | <b>73</b> |

## ÚVOD

Smyslem mé práce bylo seznámit čtenáře s výrobou esterů, následně s výrobou konkrétního produktu esterifikace diisobutylftalátu (DIBP) a vytvoření matematického modelu chemické reakce esterifikace. Matematický model byl pak implementován do grafického uživatelského prostředí (GUI) pomocí programu MATLAB. V teoretické části je čtenář důkladně seznámen s pojmy jako jsou estery, esterifikace, ftaláty, plastifikátory. Jsou zde popsány i jejich chemické a fyzikální vlastnosti. Popis konkrétní výroby DIBP zahrnuje i popis jednotlivých složek chemické reakce včetně chemických a fyzikálních vlastností. Dále jsem chtěl čtenáře v teorii seznámit s postupem při vytváření matematických modelů. Jak probíhá analýza systému až k vytvoření samotného matematického modelu a následné simulace. Jelikož se v mém případě jedná o chemickou reakci probíhající ve vsádkovém chemickém reaktoru, uvádím zde i popis vytváření matematického modelu vsádkového reaktoru. Popsána je bilance koncentrací jednotlivých složek vsádkového reaktoru i tepelná bilance reakční směsi.

Praktická část se zabývá vytvářením matematického modelu chemické reakce ve vsádkovém reaktoru a jeho implementaci do GUI. Obsahuje postup při vytváření diferenciálních rovnic popisujících bilance jednotlivých složek chemické reakce esterifikace, tedy změnu jejich koncentrací v průběhu času. Diferenciální rovnice popisující chování teploty reakční směsi v čase je pak odvozena z entalpické bilance vsádkového chemického reaktoru. Nakonec měly být výsledky simulace chemické reakce porovnány s reálnou reakcí probíhající ve výrobní hale chemické továrny.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 ESTERY

### 1.1 Co jsou estery

Jsou to organické sloučeniny, ve kterých je vodík v -OH skupině kyslíkaté kyseliny nahrazen organickým zbytkem. Estery vznikají chemickou reakcí, jež se nazývá esterifikace. Častěji bývají estery odvozeny od organických kyselin, nejvíce jsou to estery karboxylových kyselin. Mohou však být odvozeny i od anorganických kyselin.

Estery karboxylových kyselin jsou sloučeniny, převážně kapaliny příjemné vůně, hojně rozšířené v přírodě například jako složky silic a balzámů. Řadí se k nim tuky a oleje tvořené glycerolem a mastnými kyselinami. Účinkem vody zvláště v přítomnosti alkálií podléhají hydrolýze na své složky, tzv. zmýdelnění. Estery karboxylových kyselin se používají v potravinářství jako složky esencí, ve voňavkářství, jsou důležitými rozpouštědly například pro barvy a laky (octan ethylnatý, octan butylnatý, amylacetát), monomery pro výrobu umělých hmot (akryláty), pro změkčovadla (dibutylftalát). K makromolekulárním esterům karboxylových kyselin patří například polyestery, estery celulózy, estery anorganických kyselin, technicky významné sloučeniny, zejména nitráty vícesytných alkoholů používané jako výbušiny: dinitrát glykolu, trinitrát glycerolu (nitroglycerin), tetranitrát pentaerythritolu (pentrit). Z derivátů kyseliny dusité má použití v lékařství například takzvaný amylnitrit (pentylnitrit). Z derivátů kyseliny sírové je nejznámější dimethylsulfát. Trifenyl a trikresylfosfáty jsou důležitými změkčovadly umělých hmot. Estery kyseliny fosforečné hrají významnou úlohu v procesech živé hmoty. Řadí se k nim fosfolipidy, například kyselina glycerolfosforečná a většina koenzymů. Esterově vázaná kyselina fosforečná je též složkou nukleových kyselin. [8], [9], [11]

#### 1.1.1 Esterifikace

Esterifikace probíhá pouze v kyselém prostředí, proto se tato reakce provádí za přídavku silné anorganické kyseliny např. kyseliny sírové. Esterifikace je rovnovážná reakce; její výtěžek lze ovlivnit odstraňováním některého z reakčních produktů. Pokud je tato reakce katalyzována kyselinou sírovou, kyselina váže vznikající vodu.

Prvním krokem esterifikace je protonace karboxylové kyseliny, zachycení protonu kyslíkem karboxylové skupiny kyseliny. Zachycení protonu atomem kyslíku má za

následek zvýšení elektronového deficitu na atomu uhlíku karboxylové skupiny, a tím také usnadnění nukleofilního ataku molekulou alkoholu.

V dalším kroku dochází k vytvoření vazby mezi atomem uhlíku v hydroxylové skupině a atomem uhlíku v karboxylové skupině. Poté následuje odštěpení molekuly vody a protonu ( $H^+$ ).

Primární alkoholy tvoří estery snadněji než alkoholy sekundární. Estery terciálních alkoholů se tímto způsobem nepřipravují. Pro jejich syntézu se používá na místo karboxylové kyseliny příslušný acylchlorid. Vedlejším produktem této reakce je chlorovodík.

Estery v přítomnosti kyselin i hydroxidů podléhají hydrolýze. Kyselou hydrolýzou vzniká alkohol a karboxylová kyselina. Produktem alkalické hydrolýzy esterů jsou alkoholy a soli karboxylových kyselin. Hydrolýza esterů patří mezi průmyslově významné reakce. Využívá se jí například při výrobě mýdel. Mýdla jsou sodné nebo draselné soli kyseliny palmitové a stearové. Sodné soli vyšších mastných kyselin jsou tuhé a vyrábějí se z nich čisticí a prací prostředky. Draselné soli mají mazlavou konzistenci a využívají se na přípravu dezinfekčních prostředků. Při alkalické hydrolýze tuků vzniká mýdlo a glycerol. Kyselou hydrolýzou vznikají vyšší mastné kyseliny a glycerol.

Další významná reakce je reesterifikace. Její mechanismus se podobá hydrolýze esterů. Reakce je katalyzovaná silnou anorganickou kyselinou, na estery se však nepůsobí vodou, ale jiným alkoholem. [10], [11]

### 1.1.2 Ftaláty

Jsou to estery kyseliny ftalové. Je to skupina látek používaná jako změkčovadla v odvětví průmyslu pro výrobu plastů. Příkladem může být přeměna PVC z tuhého plastu do jeho měkčené formy. Jedná se o dialkyl- nebo alkylarylestery 1,2-benzendikarboxylové kyseliny. Název ftaláty je odvozen od názvu pro tuto kyselinu, kyselina ftalová. Podstata jejich přidavku do plastů spočívá v navození takových podmínek, které umožňují „klouzat“ po sobě dlouhým polyvinylovým molekulám. Vykazují malou rozpustnost ve vodě, naopak velmi snadnou v nepolárních rozpouštědlech (oleje) a slabou těkavost. Příspěvek karboxylové kyseliny ke zvýšení polaritě je zřetelný pouze u analogů ftalátů s krátkými uhlovodíkovými řetězci, nejčastěji dodané alkoholy s 3–6 atomy uhlíku v rámci procesu

esterifikace. Používají se nadále např. jako přísada PVC při výrobě syntetického linolea. [12], [21]

### 1.1.3 Plastifikátory

Jako plastifikátory označujeme látky, které se používají v průmyslu plastických hmot pro snižování mezimolekulárního napětí mezi molekulovými řetězci vysokopolymerních látek s požadovanými fyzikálními vlastnostmi, tj. sníženou lámavostí, vysokou plastičností, vzrůstající elastičností, nízkou tvrdostí a nezbytnou vzrůstající adhesí.

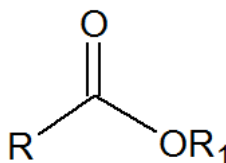
Poprvé použil J. A. Cuthing v roce 1854 jako plastifikátor sloučeninu camphor pro nitrocelulosu (acetylcelulosu). Tento objev byl komerčně využíván od roku 1868 při výrobě celuloidu. Estery kyseliny ftalové byly poprvé jako plastifikátory použity v roce 1880, kdy při výrobě celuloidu nahradily camphor a od roku 1920 jej z ekonomických důvodů nahradily zcela. Ve stejném období došlo k prudkému vývoji a rozvoji výroby a použití polyvinylchloridu – PVC. Surový PVC je pevný a křehký v závislosti na teplotě, Proto bylo nezbytné upravit jeho fyzikální vlastnosti, a již v roce 1929 bylo pro tento účel patentově chráněno použití di-2-ethylhexylftalátu. Od této doby došlo k prudkému rozvoji plastifikátorů na bázi organických kyselin a alkoholů.

V případě PVC a umělých hmot způsobuje přidavek plastifikátoru zvýšení flexibility, zpracovatelnosti a roztažnosti. Plastifikátory snižují viskozitu taveniny, teplotu sekundárního přechodu a elastický modul produktů. Plastifikátory jsou inertní, organické látky s nízkou tenzí par, především estery, které fyzikálně ovlivňují vysokopolymerní látky za vzniku homogenního fyzikálního stavu, který je vhodný pro nadouvání rozpouštění nebo další úpravy.

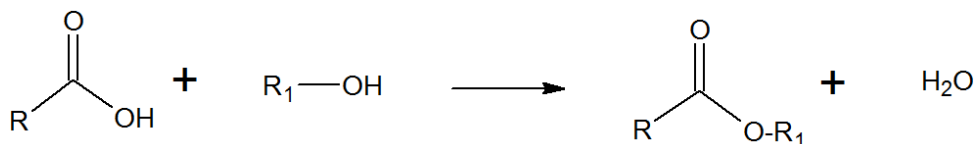
V současné době se ve světě vyrábí cca 500 druhů plastifikátorů, z nichž přibližně 100 má obchodní význam. Kromě ftalátů, které výrazně převažují, jsou to i adipáty, trimellitáty, fosfáty, sebakáty, azeláty, plastifikátory polyesterového typu, sulfonany (aryl- a alkylsulfonany) a speciální ftalátové estery (např. benzyl-butyl-ftalát). [13], [21]

### 1.1.4 Chemické vlastnosti

Estery jsou typickým příkladem derivátů karboxylových kyselin o obecném vzorci



vznikajících vratnou základní reakcí karboxylové kyseliny a alkoholu dle reakčního schématu:



Po chemické stránce jsou estery neutrální sloučeniny. Účinkem zředěných kyselin nebo roztoků hydroxidů alkalických kovů podléhají estery hydrolýze (zmýdelnění) na alkohol a kyselinu v případě kyselé hydrolýzy, respektive na alkohol a sůl kyseliny v případě hydrolýzy alkalické. U dikarboxylových kyselin tvořících dvě řady esterů - diestery a hydrogenestery - se někdy provádí parciální alkalická hydrolýza vedoucí ke vzniku alkalických solí esterokyselin, resp. esterokyseliny v případě parciální kyselé hydrolýzy. Kyselá hydrolýza esterů se někdy nazývá acidolýza.

Z dalších reakcí esterů je významná reesterifikace, kdy se na estery působí jiným alkoholem za přítomnosti katalytického množství silné kyseliny nebo alkoholátu alkalického kovu. Získává se nový ester obsahující alkylovou skupinu z použitého alkoholu. Reakce se využívá v praxi zejména při výrobě polyethylenglykoltereftalátového (tesilového) vlákna. Vychází se z dimethylesteru kyseliny tereftalové (benzen-1,4-dikarboxylové), který se reesterifikací ethylenglykolem převádí na bis(β-hydroxyethylester) kyseliny tereftalové.

Při reakci i redukci esterů s Grignardovým činidlem (RMgX) vznikají obvykle terciární alkoholy. Redukcí esterů sodíkem ve vroucím alkoholu nebo tetrahydridohlitanem lithným vznikají primární alkoholy. Pokud se reakce provádí v přítomnosti rozpouštědla, které se sodíkem nereaguje (uhlovodíky, ethery), pak probíhá tzv. acyloinová kondenzace za vzniku cyklických acyloinů. [8],[9],[10],[11]

### 1.1.5 Světová produkce esterů a jejich využití

Celosvětová výroba změkčovadel se v posledním desetiletí pohybuje v rozmezí  $3,2 - 3,8 \cdot 10^6$  tun ročně. Zdá se, že tento stav byl v tomto rozmezí ustálený, i když se v roce 1988 předpokládal roční nárůst výroby ve výši 2,5 %. Spotřeba změkčovadel v západní Evropě v roce 1989 činila kolem 1 miliónu tun, z čehož bylo 80-90 % použito v měkčeném PVC. Největší spotřeba změkčovadel je v SRN - 25 kt/rok. Rozvoj výroby plastifikátorů se soustřeďuje zejména do oblasti Dálného Východu, resp. východní Asie. Jedná se o výstavbu kapacit obvykle spojených s rozšiřováním výroben ftalanhydridu nebo 2-ethylhexan-1-olu (v případě DOP). Např. v polovině roku 2001 ohlásila pobočka firmy BASF Petronas v Gebengu (Malajsie) najetí nových kapacit na výrobu ftalanhydridu (+ 40.000 t/rok), oxoalkoholů (+ 250.000 t/rok) a plastifikátorů (+ 100.000 t/rok). Také firma ExxonMobil Chemical zvyšuje své kapacity pro výrobu plastifikátorů v USA. Plánuje zvýšení kapacity svého závodu v Lousiane o 42.000 t/rok od druhého čtvrtletí 2003 na celkovou kapacitu  $4,7 \cdot 10^5$  t/rok. Tatáž firma rozšiřuje svou kapacitu změkčovadel v Číně (Panyu) o 40.000 t/rok do konce roku 2000 a kapacitu výroby oxoalkoholů v Singapuru o 150.000 t/rok v průběhu roku 2001. [13], [14]

V literatuře [13], [14] se různí údaje o podílu jednotlivých esterů na výrobě či spotřebě změkčovadel. Uvádí se, že až 60-70 % z celkového množství vyrobených ftalátů připadá na bis(2-ethylhexyl)-ftalát (1993). Převaha DOP postupně klesá a platí pouze pro Evropu a Asii. Příčinou tohoto stavu mohou být i nekončící diskuse o předpokládaném vlivu DOP na lidský organismus. V současné době je bis(2-ethylhexyl)-ftalát stále více nahrazován diisononylftalátem (směs esterů  $C_9$  isomerních alkoholů a ftalanhydridu).

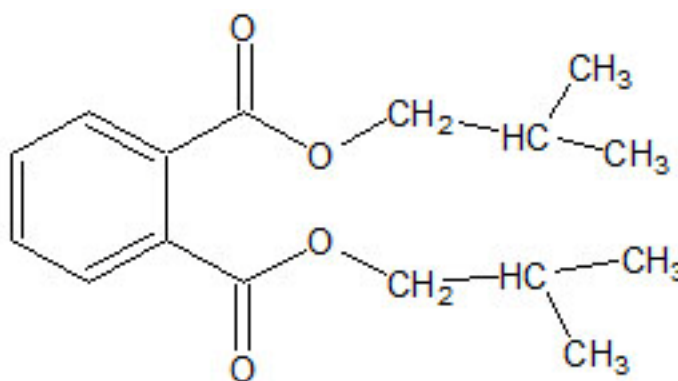
Podle nejnovějších údajů činila světová poptávka v roce 1999 kolem  $4,6 \cdot 10^6$  t změkčovadel. Hlavními spotřebiteli jsou USA s Evropou a Japonskem (60 %;  $2,77 \cdot 10^6$  t). Předpokládá se, že meziroční růst spotřeby změkčovadel do roku 2004 bude činit kolem 2,8 %. [13], [14]

## 1.2 Výroba diisobutylftalátu – DIBP

### 1.2.1 Popis diisobutylftalátu – DIBP

Je to čirá, bezbarvá nebo mírně nažloutlá olejovitá kapalina nerozpustná ve vodě, s charakteristickým slabým zápachem. Sumární vzorec této látky je  $C_{16}H_{22}O_4$  a strukturní vzorec vypadá takto:

Obr. 1. – Strukturní vzorec DIBP [15]



Obr. 2. – Diisobutylftalát



DIBP je hořlavou kapalinou IV. třídy nebezpečnosti, její bod vzplanutí je nad 155° C. Z hlediska nebezpečí výbuchu mohou páry DIBP tvořit se vzduchem výbušné směsi. K hašení je možné použít sněhové a pěnové hasicí přístroje, těžkou pěnu, střední pěnu, prášek, CO<sub>2</sub> a roztříštěnou vodu. [15], [4]

Tab. 1. – Fyzikální a chemické vlastnosti DIBP [4]

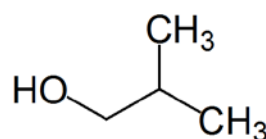
| Parametr  | Jednotka             | Hodnota         |
|---|----------------------|-----------------|
| Měrná hmotnost při 20° C                        | kgm <sup>-3</sup>    | 1 038 - 1 041   |
| Index lomu n <sub>D</sub> <sup>20</sup>         |                      | 1,488 - 1,491   |
| Viskozita při 20° C                             | mPas                 | 33 – 41         |
| 40° C   |                      | 16,8            |
| 80° C   |                      | 2,08            |
| Bod varu  | °C                   | 320             |
| Bod vzplanutí                                   | °C                   | 155             |
| Výbušné vlastnosti:                             |                      |                 |
| horní mez                                       | % obj.               | 3,2             |
| dolní mez                                       | % obj.               | 0,3             |
| Tenze par (při 20° C)                           | Pa                   | 0,0033          |
| Teplota tání                                    | °C                   | - 64            |
| Relativní hustota par (vzduch = 1)              |                      | 9,58 – 9,59     |
| Molární výparná entalpie H <sub>výp</sub> 20° C | kJ mol <sup>-1</sup> | 100,06445       |
| 327° C  |                      | 53,7543         |
| Spodní hranice vznícení                         | °C                   | 231 (0,4 obj.%) |
| Teplota vznícení                                | °C                   | 425             |
| Rozpustnost ve vodě při 20° C                   | mg/l                 | 20,3            |

## 1.2.2 Suroviny pro výrobu diisobutylftalátu (DIBP)

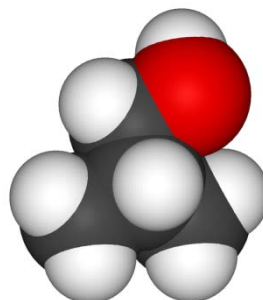
### 1.2.2.1 Isobutanol – alkohol

Je to čirá, bezbarvá kapalina charakteristické zápachu. Hořlavá kapalina II. třídy ve smyslu ČSN 65 0201. Sumární vzorec této kapaliny je  $C_4H_{10}O$  jenž strukturně vypadá takto:

Obr. 3. – Strukturní vzorec Isobutanolu [17]



Obr. 4. – Molekula Isobutanolu [17]



Obr. 5. – Isobutanol



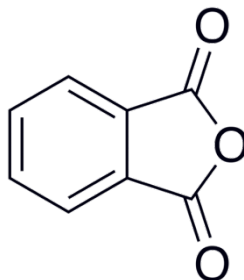
Tab. 2. – Fyzikální a chemické vlastnosti Isobutanolu [4]

| Parametr   | Jednotka          | Hodnota    |
|--|-------------------|------------|
| Měrná hmotnost při 20° C                                   | kg/m <sup>3</sup> | 800 – 804  |
| Index lomu n <sub>D</sub> při 15° C                        |                   | 1,3977     |
| Index lomu n <sub>D</sub> při 20° C                        |                   | 1,3878     |
| Bod varu   | °C                | 107,5      |
| Bod tuhnutí  | °C                | - 108      |
| Tenze par při 20° C  | kPa               | 1,06 – 1,2 |
| Viskozita při 20° C  | mPas              | 6,68       |
| Rozpusťnost vody v isobutanolu při 15° C                   | % obj.            | asi 16     |
| Bod vzplanutí  | °C                | 28         |
| Teplota vznícení par na vzduchu                            | °C                | 385        |
| Kritická teplota   | °C                | 271        |
| Kritický tlak  | MPa               | 4,58       |
| Specifická tepelná kapacita za konst. tlaku c <sub>p</sub> | J/gK 30-80° C     | 2,763      |
| Molární spalné teplo za konst. tlaku Q <sub>p</sub>        | KJ/mol            | 2633       |
| Dynamická viskozita při 20° C                              | mPa.s             | 2,39       |
| Dynamická viskozita při 60° C                              | mPa.s             | 0,80       |
| Dolní mez výbušnosti                                       | obj. %            | 1,8        |
| Horní mez výbušnosti                                       | obj. %            | 11         |
| Teplota samovznícení                                       | °C                | 364 – 430  |
| NPK –P – průměrná  | mgm <sup>-3</sup> | 100        |
| NPK – P – mezní  | mgm <sup>-3</sup> | 200        |

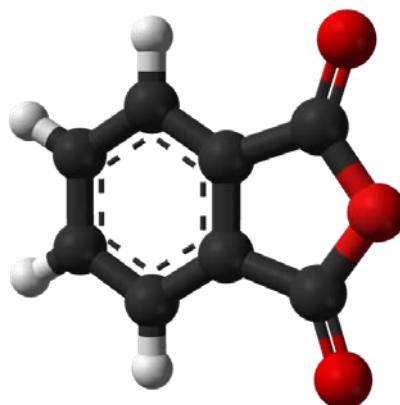
### 1.2.2.2 Ftalanhydrid (FA)

Je to bílá krystalická látka charakteristického zápachu, pro výrobu esterů se používá FA tekutý jako tavenina. Její sumární vzorec je  $C_8H_4O_3$  a strukturní vzorec vypadá takto:

Obr. 6. – Strukturní vzorec Ftalanhydridu [16]



Obr. 7. – Molekula Ftalanhydridu [16]



Obr. 8. – Ftalanhydrid



Tab. 3. - Fyzikální a chemické vlastnosti Ftalanhydridu [4]

| Parametr                                       | Jednotka                   | Hodnota          |
|--|----------------------------|------------------|
| Bod tání                                       | °C                         | 131,6            |
| Bod varu                                       | °C                         | 285,6            |
| Měrná hmotnost pevného FA při 20°C             | kg/dm <sup>3</sup>         | 1,527            |
| Skupenské teplo tání $h_{\text{tání}}$         | kJ/kg (kcal/kg)            | 154,9 (37,0)     |
| Specifické teplo – pevný při 20°C              | kJ/kg.grad                 | 1,089            |
| Specifické teplo – tekutý při 150°C            | kJ/kg.grad                 | 1,424            |
| Standardní molární slučovací teplo $H^{\circ}$ | kJ/mol                     | - 460,7          |
| Spalné teplo při konst. tlaku $Q_p$            | kJ/mol                     | 3277,7           |
| Spalné teplo při konst. objemu $Q_v$           | kJ/mol                     | 3258,1           |
| Rozpustnost ve vodě při 20, 50, 100° C         | g /100g H <sub>2</sub> O   | 0,64, 1,74, 19,0 |
| Rozpustnost v pyridinu při 20°C                | g /100g pyridinu           | 80               |
| Rozpustnost v sirouhlíku při 20°C              | g /100g CS <sub>2</sub>    | 0,7              |
| Rozpustnost v kyselině mravenčí při 20°C       | g /100g HCOOH              | 4,7              |
| Bod vzplanutí v uzavřeném kelímku              | °C                         | 152              |
| Bod vzplanutí v otevřeném kelímku              | °C                         | 165              |
| Bod samovznícení par                           | °C                         | 580              |
| Bod samovznícení prachu                        | °C                         | 605              |
| Mez výbušnosti - horní                         | obj. %                     | 10,5             |
| Mez výbušnosti – spodní                        | obj. %                     | 1,7              |
| Mez výbušnosti – horní                         | g /Nm <sup>3</sup> vzduchu | 650              |
| Mez výbušnosti – spodní                        | g /Nm <sup>3</sup> vzduchu | 100              |

Tab. 4. - Závislost měrné hmotnosti tekutého FA na teplotě [4]

|                    |        |        |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| °C                 | 140    | 150    | 160   | 180   | 200   | 220   | 240   | 260   |
| kg/dm <sup>3</sup> | 1,1997 | 1,1840 | 1,175 | 1,155 | 1,140 | 1,128 | 1,122 | 1,118 |

### 1.2.3 Pomocné látky pro výrobu DIBP

#### 1.2.3.1 Kyselina sírová

Je to bezbarvá až nažloutlá kapalina s charakteristickým zápachem. Jedná se o silnou žíravinu způsobující hluboké poleptání lidské pokožky vedoucí až k odumření tkání. Je silně hygroskopická, při ředění se uvolňuje značné množství tepla, které může v případě

nemíchání obsahu nádoby vést až k vyvření kapaliny. Při ředění je nutné přidávat kyselinu do vody nikdy opačně! Její chemický vzorec je  $H_2SO_4$ . [18]

Obr. 9. – Molekula kyseliny sírové



Obr. 10. – Kyselina sírová



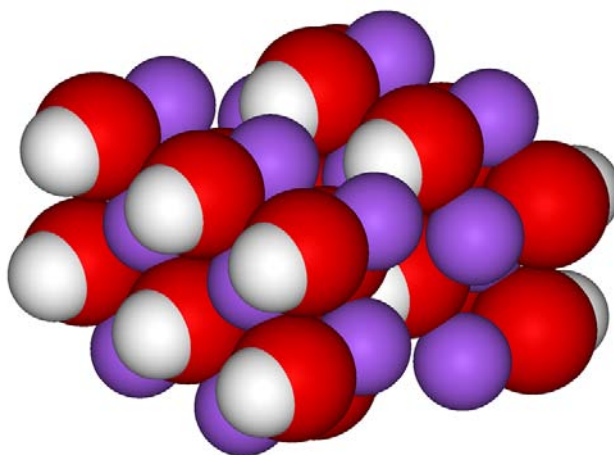
Tab. 5. – Fyzikální vlastnosti kyseliny sírové [4]

| Parametr                      | Jednotka   | Hodnota   |
|-------------------------------|------------|-----------|
| Měrná hmotnost při 20° C      | $kgm^{-3}$ | 1830      |
| Dynamická viskozita při 20° C | mPas       | 23        |
| Bod varu                      | ° C        | 295 – 315 |

### 1.2.3.2 Hydroxid sodný

Je to silně zásaditá anorganická sloučenina. Zastaralé triviální názvy této látky jsou natron nebo louh sodný. V potravinářství je označován kódem E524. V čistém stavu je to pevná bílá látka ve formě peciček, lístečků nebo granulí, silně hygroskopická a pohlcující oxid uhličitý ze vzduchu, čímž vzniká uhličitan sodný; proto musí být uchovávána v hermeticky uzavřených obalech. Chemický vzorec je NaOH. [19]

Obr. 11. – Krystalová mřížka hydroxidu sodného [19]



Obr. 12. – Hydroxid sodný [19]



#### 1.2.4 Princip technologie výroby diisobutylftalátu – DIBP

Diisobutylftalát se vyrábí esterifikací ftalanhydridu s isobutanolem za přítomnosti kyseliny sírové jako katalyzátoru reakce. Reakce je vedena za zvýšené teploty při kontinuálním odvádění vzniklé reakční vody ve formě azeotropu z reakčního prostoru. Výrobní proces je diskontinuální a skládá se z následujících základních technologických operací:

- příprava roztoku ftalanhydridu v isobutanolu,
- esterifikace,
- neutralizace,
- stripování, sušení, chlazení,
- filtrace surového výrobku.

##### 1.2.4.1 Dávkování surovin

Do reakčního kotle se načerpá pomocí čerpadla předepsané množství isobutanolu. Dávkování probíhá přes hmotnostní průtokoměr. V kotli se vytvoří pomocí vodokružné vývěvy podtlak a přidá se kyselina sírová ze skleněné lucerny umístěné na kotli. K tomuto množství se načerpá tavený FA ponorným čerpadlem ze skladovacího zásobníku přes hmotnostní průtokoměr. Dávkování FA se provádí spuštěním dávkování pomocí řídicího systému. [4], [13]

##### 1.2.4.2 Esterifikace

Esterifikace probíhá při teplotách 115 – 150° C v kotli. Vzniklá reakční voda se ve formě azeotropu odvádí mimo reakční prostor. Při čísle kyselosti 7 mg KOH/ml se postupně oddestiluje za podtlaku 80 kPa nezreagovaný isobutanol. Oddestilováním alkoholu poklesne číslo kyselosti na 4 – 5 mg KOH/ml. Zastaví se vyhřívání a kotel se vychladí za podtlaku na teplotu 100° C.

Esterifikace probíhá za normálního tlaku, míchání a vyhřívání při teplotách 115 – 150° C v reakčním kotli. Vznikající reakční voda odchází jako azeotrop o bodu varu 92° C a složení 34 % isobutanolu a 66 % vody ve formě par mimo reakční prostor. Po kondenzaci v trubkovém chladiči a ochlazení v dochlazovači se v dekantéru rozdělí na dvě vrstvy. Horní alkoholová vrstva se vrací kontinuálně zpět do kotle a spodní vodná vrstva s 6 % isobutanolu se odvádí kontinuálně přes lucernu do zásobníku reakční vody, ze

kterého se po skončení esterifikace přetlačí do separačního zásobníku a odtud čerpadlem do zásobníku esterifikačních vod.

Vyhřívání při počátku esterifikace je nutno provádět opatrně, aby nedocházelo k přehřívání obsahu kotle, jež vede k velkému vývoji isobutanolových par, které po kondenzaci stačí rozpouštět vodu a vracet ji zpět do kotle. Tím se průběh esterifikace značně zpomalí, případně úplně zastaví.

Při normálním průběhu esterifikace se číslo kyselosti po 3 hod pohybuje v rozmezí 20 – 30 mg KOH/ml a po 5 hod v rozmezí 9 – 10 mg KOH/ml. Při čísle kyselosti 15 mg se esterifikace provádí pomocí vakua při otevřených vakuových uzávěrech.

Při čísle kyselosti 7 mg KOH/ml se propojí kotel přímo na zásobník alkoholu a za zvolna zvyšujícího se podtlaku se postupně oddestiluje nezreagovaný alkohol. Pro tvorbu podtlaku se použije vodokružná vývěva. Propojovací potrubí pro zpětný tok isobutanolu z dekantéru do kotle je uzavřeno.

Oddestilovaný isobutanol se po vychlazení obsahu kotle přetlačí do separačního zásobníku pomocí dusíku o tlaku max. 70 kPa. Přetlačení isobutanolu se provádí po zahájení stripování.

Oddestilováním alkoholu poklesne číslo kyselosti reakční směsi na 4 – 5 mg KOH/ml, což je konečná hodnota pro esterifikaci (spotřeba 0,8 – 1 ml 0,1N roztoku KOH/ml). Po oddestilování nezreagovaného alkoholu se zastaví vyhřívání kotle a po odtlakování topného hadu se začne obsah kotle chladit pomocí vody za míchání a podtlaku na teplotu 100° C. [4], [13]

#### ***1.2.4.3 Neutralizace***

Po vychlazení na 100° C se zruší podtlak, zastaví se vodokružná vývěva a za míchání se přes vodoměr napustí do kotle určité množství vody, do které se připustí 25 % roztok NaOH ze zásobníku. Roztok NaOH se do zásobníku čerpá čerpadlem podle potřeby. Obsah kotle se za míchání vyhřeje na teplotu 95 – 98° C, zjistí se alkalita, která musí být na fenolftalein neutrální až mírně alkalická (do pH 8). Směs se nechá 20 min míchat. Pak se zastaví míchadlo a odsazuje se v klidu 25 min. Po této době se spodní vodná vrstva přetlačí tlakem vzduchu do separačního zásobníku včetně vrstvy mýdel. Po přetlačení vodné vrstvy se odebere vzorek na stanovení čísla kyselosti (max. 0,15 mg KOH/ml). [4], [13]

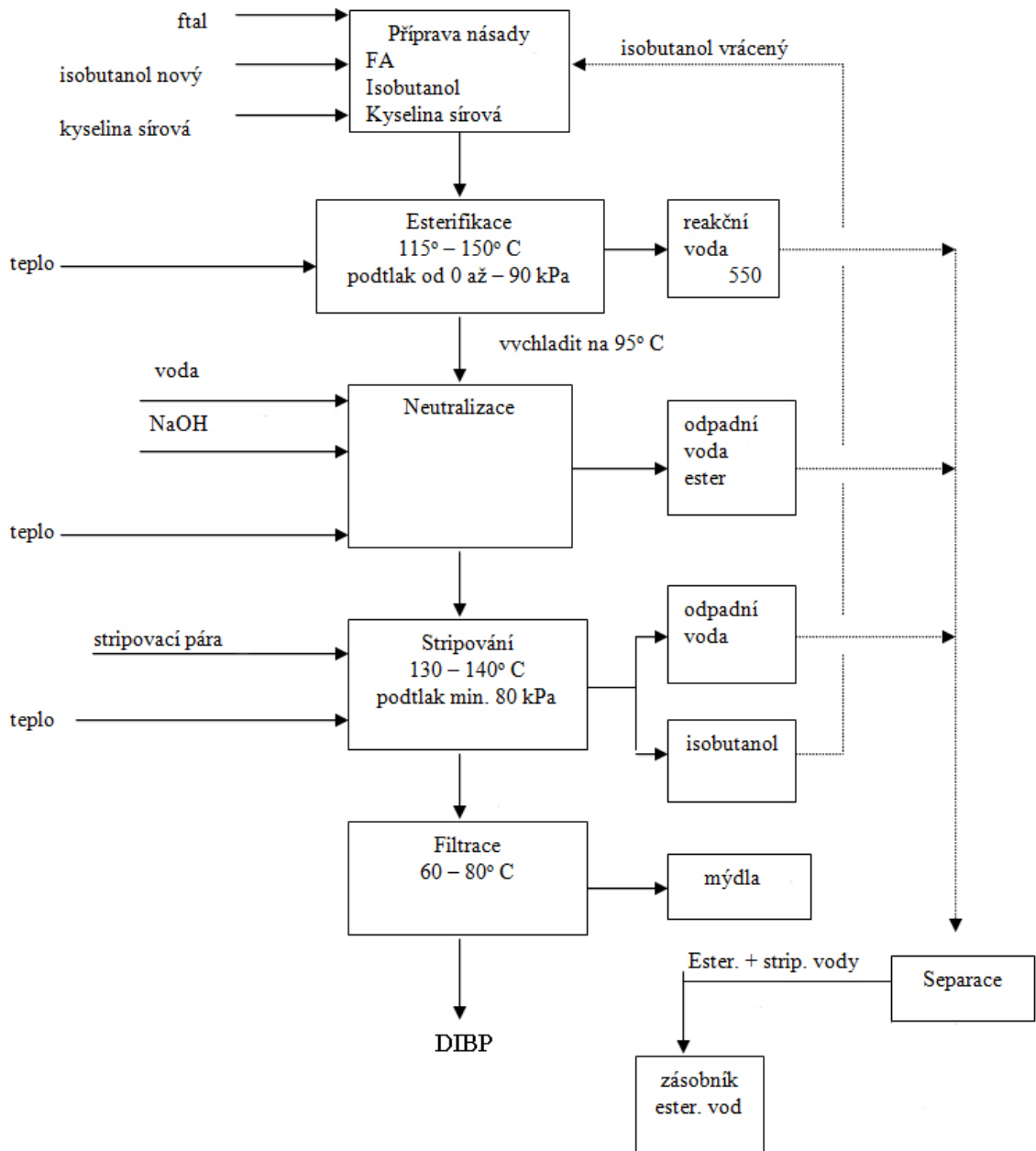
#### *1.2.4.4 Sušení, stripování*

Po vytlačení vodné vrstvy se v kotli zruší přetlak a za intenzivního vyhřívání se začne v kotli vytvářet vakuum pomocí vodokružné vývěvy. Jakmile teplota v kotli vystoupí na 100° C začne se do kotle pod hladinu uvádět stripovací pára. Stripování se provádí při teplotě max. 155° C a podtlaku nad 80 kPa. Stripování je ukončeno, jakmile bod vzplanutí dosáhne hodnoty min. 160° C. Vzorek na bod vzplanutí se odebírá 60 min po zahájení stripování. Kondenzát po stripování se ze zásobníku reakčních vod přetlačí do separačního zásobníku a po oddělení spodní vodné vrstvy, která se přečerpá k regeneraci do zásobníku esterifikačních vod, se horní alkoholová vrstva použije do další násady, příp. se přečerpá do zásobníku vráceného isobutanolu. [4], [13]

#### *1.2.4.5 Chlazení, přetlačení*

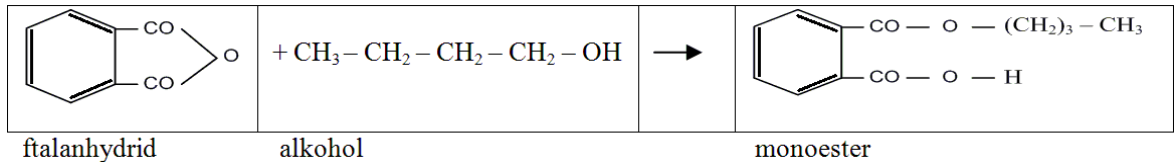
Hotový surový ester se za míchání a vakua vychladí na 95° C, zruší se podtlak, stanoví se číslo kyselosti a tlakem vzduchu se přetlačí do zásobníku k filtraci. [4], [13]

Obr. 13. – Bilanční schéma výroby DIBP [4]

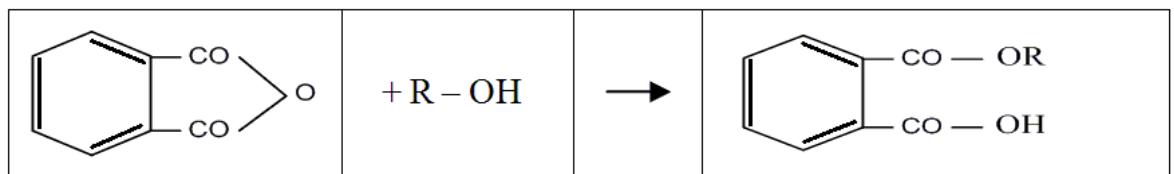


### 1.2.5 Základní reakční schéma výroby DIBP

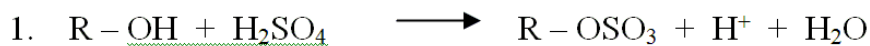
V první fázi esterifikace probíhá exotermní reakce za vzniku monoesteru. Reakce probíhá prakticky okamžitě otevřením anhydridového kruhu a navázáním 1 molekuly příslušného alkoholu podle následujícího schématu:



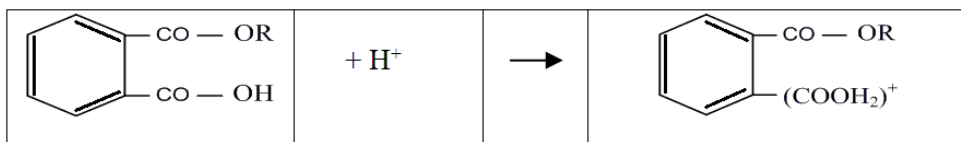
Zkráceně:



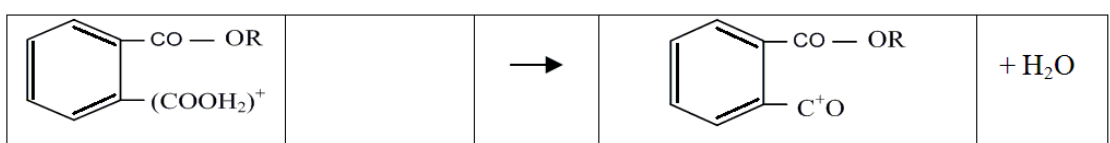
Esterifikace do 2. stupně: probíhá podstatně pomaleji. Je urychlována přítomností katalyzátoru, dodávkou tepla, přebytkem alkoholu, odstraňováním reakční vody. Nejdříve se uvolní reakci potřebné prostory pro katalyzování vlastní reakce (1), pak probíhá reakce podle schématu (2-4).



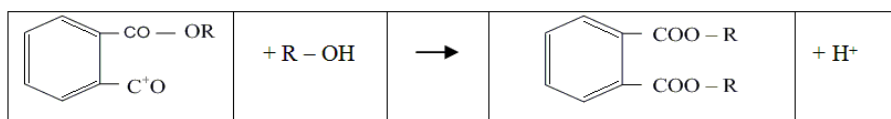
2.



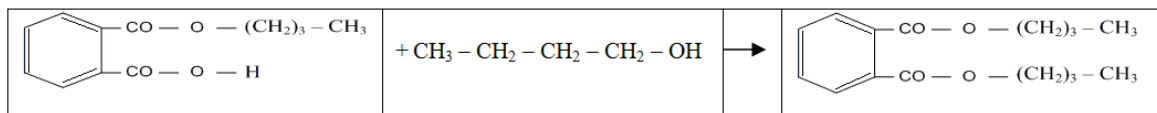
3.



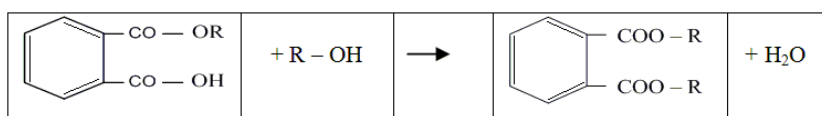
4.



Zjednodušeně lze esterifikaci do 2. stupně popsat rovnicí:



Zkráceně:



[4], [13]

## 2 MATEMATICKÉ MODELY

### 2.1 Vytváření matematických modelů

Stav procesu je charakterizován hodnotami veličin, které jej popisují (tzv. stavové veličiny). Jsou to např. teplota, tlak, množství či koncentrace složek apod. Matematickým modelem procesu nebo zařízení rozumíme matematické vztahy mezi těmito veličinami nejčastěji v závislosti na čase. Hovoříme pak o tzv. dynamice procesu. Matematickými vztahy jsou nejčastěji diferenciální rovnice (obyčejné i parciální) nebo jejich soustavy, ale také nelineární rovnice a jejich soustavy, soustavy lineárních rovnic apod. Pro účely automatického řízení se často užívá matematického popisu ve tvaru přenosové funkce, což má mnoho výhod. Matematické modely můžeme podle způsobu vytváření rozdělit na dvě základní kategorie: modely stochastické a modely deterministické (nebo také fyzikální).

Stochastické modely předpokládají, že modelovaný systém je „černá skříňka“ s definovanými vstupy a výstupy. Vytváříme je tak, že na základě předpokládaného chování systému zvolíme vhodný tvar matematického popisu (často to bývá přenosová funkce), který obsahuje parametry neznámých hodnot, na vstup systému přivádíme proměnlivý signál (může být skutečný nebo uměle generovaný) a v pravidelných (krátkých) časových intervalech měříme hodnoty vstupního a výstupního signálu tak dlouho, až získáme dostatečně dlouhé řady odpovídajících dvojic hodnot a výsledky měření zpracujeme tak, abychom získali hodnoty parametrů zvoleného matematického popisu systému. Tohoto postupu používáme tehdy, když nejsme schopni odvodit deterministický model, nebo při aplikaci některých speciálních algoritmů automatického číslicového řízení.

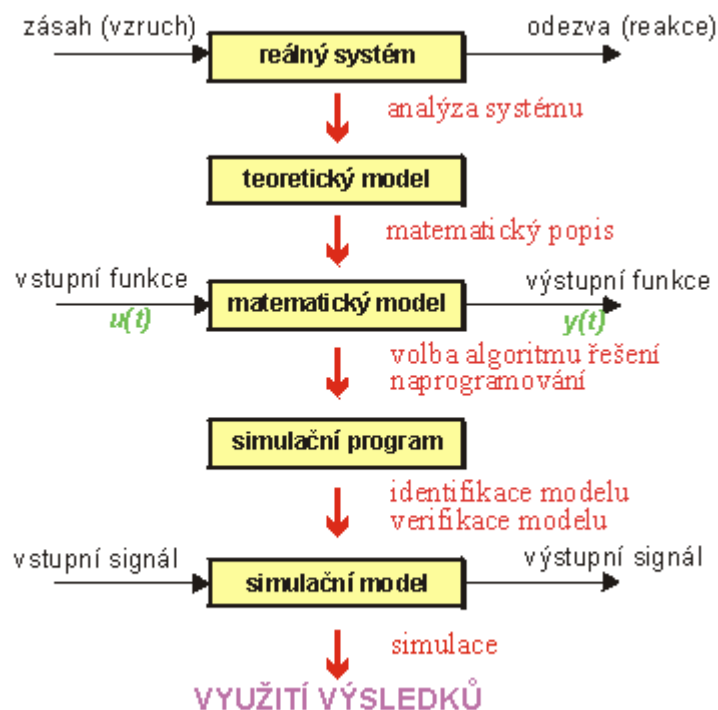
Deterministické modely jsou odvozovány na základě analýzy a matematického popisu skutečné podstaty děje. Těmito modely se budu podrobněji zabývat v následujících podkapitolách. [24], [20]

#### 2.1.1 Obecný postup vytváření deterministických matematických modelů

Proces (systém), který chceme matematicky popsat, se řídí podle určitých fyzikálních, fyzikálně-chemických a chemických zákonů, které mají své matematické vyjádření. Z tohoto vyjádření zákonů při sestavování deterministických modelů vycházíme. Někdy takto můžeme popsat všechny zadané podmínky a vztahy modelovaného procesu úplně a získat tak přesný matematický model. Takový matematický

model ale bývá tak složitý, že jeho řešení je prakticky neproveditelné. Navíc většinou ani úplný popis získat nemůžeme, protože průběh děje do potřebných podrobností neznáme. V praxi ale obvykle nepotřebujeme naprosto přesné výsledky, stačí, když model vystihuje podstatné vlastnosti a chování procesu. Můžeme si tedy dovolit některé méně podstatné vlivy a vztahy zanedbat nebo zjednodušit. Konečným kritériem kvality a použitelnosti modelu je vždy jeho souhlas s realitou v souladu s účelem, ke kterému byl vytvořen. Na obr. 14 jsou schematicky znázorněny jednotlivé fáze vytváření deterministického modelu. [24], [20]

Obr. 14. – Fáze vytváření deterministického modelu [24]



První fází je důkladná analýza procesu, při níž musíme specifikovat děje, které v procesu probíhají, a určíme jejich podstatu. Dále vymežíme vlivy, jež na proces a jeho průběh působí, určíme veličiny popisující proces a o každém z výše uvedených prvků rozhodneme, zda jej budeme považovat za podstatný a do modelu jej zahrneme či nikoliv. O každém z výše uvedených prvků zahrnutých do modelu rozhodneme, zda jej budeme brát v úvahu v celé šíři a ve všech souvislostech, nebo zda použijeme nějaká zjednodušení. Výsledkem popsaného postupu je tzv. teoretický model. Ten sice nepopisuje zcela přesně

skutečnost, ale jeho výhoda spočívá v jednoduchosti, přehlednosti a následně i ve snazším řešení výsledných rovnic. Zjednodušení některých vztahů při tvorbě teoretického modelu, je velmi důležitý krok, který musíme vždy provádět, a navíc má podstatný vliv na kvalitu výsledného modelu. Pro zjednodušení složitého systému můžeme takový rozdělit na jednodušší subsystémy a zpracovat je odděleně, ovšem se zřetelem na jejich vzájemné souvislosti. Můžeme také zavést neexistující formy jako např. ideální plyn, ideální kapalina. Dále pro zjednodušení předpokládáme nezávislost látkových vlastností na teplotě, předpokládáme také, že materiál je homogenní a isotropní. U systémů, kde probíhají současně pomalé a rychlé děje, předpokládáme, že rychlý děj již dosáhl rovnovážného stavu. Zanedbáváme ztráty, nelineární závislosti linearizujeme, zavádíme různé korekční (obvykle empirické) koeficienty, používáme empiricky zjištěných vztahů a závislostí mezi veličinami, zjednodušujeme geometrické proporce a volíme vhodné souřadnicové soustavy, abychom mohli co nejjednodušeji popsat geometrii systému. Zaváděním některých předpokladů odstraňujeme závislost sledovaných veličin na souřadnicích - získáváme tím tzv. modely se soustředěnými parametry.

Ve druhé fázi postupu sestavujeme na základě teoretického modelu matematický popis procesu. Znamená to provést výběr matematického popisu zákonitostí použitých v teoretickém modelu. Vytvořit modelové rovnice, tj. doplnit vybrané vztahy o zjednodušující předpoklady a potřebné matematické úpravy, pak určíme podmínky řešení (obvykle počáteční a okrajové podmínky pro řešení diferenciálních rovnic). V této fázi obvykle využíváme matematických rovnic vyjadřujících známé zákony a vztahy z fyziky, fyzikální chemie, chemie atd. Výsledkem tohoto postupu je obecný matematický model procesu. Může se však také stát, že náš teoretický model matematicky popsat nedokážeme, potom musíme buď změnit teoretický model (zavést jiné nebo další předpoklady), nebo v krajním případě musíme použít vhodných experimentálních postupů a jejich vyhodnocením získat náhradní popis děje (např. stochastický model).

Třetí fázi celého postupu je řešení modelu, to znamená vytvoření simulačního programu. Musíme tedy zvolit metodu řešení modelových rovnic, zpracovat modelové rovnice pro řešení na počítači, tj. nalézt vhodný algoritmus řešení a sestavit výpočetní program nejlépe s využitím vhodného simulačního jazyka.

Čtvrtou fází je vytvoření tzv. simulačního modelu. Jejím výsledkem je počítačový program vhodný pro používání v praxi. V této fázi je nutné identifikovat model, tj. nalézt

neznámé hodnoty parametrů modelu (např. porovnáním získaných výsledků řešení s údaji z literatury, s experimentálními hodnotami apod.). Verifikovat model, tj. řešit kontrolní úlohy a analyzovat jejich výsledky za účelem ověření správnosti modelu v celé předpokládané oblasti použití, posouzení přesnosti a vhodnosti modelu pro daný účel. Pokud model vyhovuje, práci jsme úspěšně dokončili a můžeme model používat. Jestliže nevyhovuje, musíme zjistit, v čem jsme se dopustili chyby, který předpoklad byl neoprávněný, které zjednodušení nepřijatelné, který vliv jsme opominuli nebo neoprávněně zanedbali. Musíme zformulovat nový teoretický model a celý postup znovu zopakovat.

Je zřejmé, že tvorba matematického modelu není nijak jednoduchou záležitostí. Má však jednu velkou přednost: přinutí nás důkladně si ujasnit podstatu a mechanismus studovaného děje. Je třeba začínat vždy od teoretických modelů maximálně jednoduchých a komplikovat je teprve tehdy, když výsledky nevyhovují našim představám a požadavkům nebo praktickým zkušenostem. [24], [20]

### 2.1.2 Vytváření matematických modelů na základě bilancí

Bilancemi rozumíme aplikaci zákonů o zachování na daný systém. Jejich využití při vytváření matematických modelů je velice časté - odhaduje se, že je to 70 až 80 % případů. Bilancovat lze jen tzv. extenzivní veličiny. V praxi se jedná nejčastěji o zákony o zachování hmoty a energie - hovoříme pak o látkových a energetických bilancích. Chceme-li se zabývat bilancováním, musíme si nejprve vyjasnit některé základní pojmy. Je to především bilancovaný systém. Rozumíme jím nějakou (nejčastěji prostorovou) oblast, která má definované hranice (rozhraní) s okolím. Okolí je tedy to, co systém obklopuje. Další pojem je bilanční časový interval, což je časový úsek, během kterého bilancované veličiny sledujeme. Základní bilanční rovnice má tvar:

$$\text{VSTUP} + \text{ZDROJ} = \text{VÝSTUP} + \text{AKUMULACE} \quad (1.1)$$

**VSTUP** je množství bilancované veličiny, které za bilanční časový interval vstoupí z okolí přes rozhraní do systému. **VÝSTUP** je množství bilancované veličiny, které za bilanční časový interval vystoupí ze systému přes rozhraní do okolí. **ZDROJ** je množství bilancované veličiny, které za bilanční časový interval uvnitř systému vznikne nebo zanikne (rozumí se vznik z jiné, nebilancované veličiny, nebo změna na jinou, nebilancovanou veličinu). **AKUMULACE** je změna množství (zádrže) bilancované veličiny uvnitř systému za bilanční časový interval.

Při bilancování musíme nejprve zvolit velikost bilančního časového intervalu. Volbu provedeme na základě pravidla, že pokud se bilance týká ustáleného stavu systému (tj. hodnoty veličin se s časem nemění), pak můžeme volit časový interval zcela libovolný, nejčastěji jednotkový. Pokud chceme modelovat systém jako proměnný v čase (tzv. dynamický model), pak musíme volit bilanční časový interval infinitesimálně malý, tj. dt. Dalším důležitým krokem je volba hranic systému. Vycházíme při ní jednak ze skutečného (konstrukčního) tvaru systému, jednak z toho, zda chceme vytvořit model systému se soustředěnými parametry (v matematickém popisu nefigurují souřadnice jako nezávisle proměnné) nebo s rozloženými parametry (alespoň jedna souřadnice je v matematickém popisu použita jako nezávisle proměnná). Pravidlo pro volbu velikosti bilancovaného systému je opět (podobně jako u časového intervalu) takové, že jedná-li se o model se soustředěnými parametry, volíme rozměry bilancovaného systému libovolně (např. podle konstrukčního tvaru aparátu). Jedná-li se o model s rozloženými parametry, pak rozměr bilancovaného systému ve směru té souřadnice, na níž problém závisí (figuruje v popisu jako nezávisle proměnná), musí být infinitesimálně malý (dx apod.). S volbou rozhraní úzce souvisí volba vhodné souřadnicové soustavy. Tu se snažíme volit vždy tak, aby získaný matematický model byl co nejjednodušší. Základní souřadnicové soustavy jsou kartézská (pravoúhlá), cylindrická (válcová) a sférická (kulová). Jsou popsány v matematické literatuře. Nejčastěji používáme kartézské souřadnice (jako nejjobecnější), pro problémy souměrné kolem osy používáme cylindrické souřadnice a pro středově souměrné problémy používáme sférické souřadnice. Velice důležitá je volba kladných směrů ve vybrané souřadnicové soustavě. Jestliže ji důsledně neprovádíme a nedodržujeme, vznikají neřešitelné znaménkové problémy vedoucí k nesprávným výsledkům. Pokud však jsme v jejich dodržování důslední, nemusíme se o znaménka vstupu, výstupu a akumulace vůbec starat - vycházejí automaticky. Fyzikální zákony už totiž ve svém matematickém vyjádření správné znaménko zahrnují. Znaménko musíme úvahou určit jedině pro zdrojový člen: jedná-li se o vznik veličiny, je jeho znaménko kladné, jedná-li se o zánik, je záporné. Je třeba si uvědomit, že všechny odvozené rovnice musí být rozměrově homogenní. [24], [20]

### 2.1.3 Počáteční a okrajové podmínky

U modelů popsaných diferenciálními rovnicemi musíme popis doplnit příslušným počtem okrajových a počátečních podmínek. Pro každou nezávisle proměnnou potřebujeme tolik vzájemně nezávislých podmínek, jaký je nejvyšší v rovnicích se vyskytující řád derivace podle této proměnné. Formulace počátečních a okrajových

podmínek je nedílnou součástí vytváření matematického modelu. Některé podmínky vyplývají zcela jednoduše ze zadání úlohy (např. na počátku je teplota ve všech bodech stejná a rovná určité hodnotě), jiné musíme odvodit stejnými postupy jako matematický model (např. na základě bilance). Jako kontrola správnosti jejich odvození nám může sloužit skutečnost, že obecně co do matematického tvaru existuje jen několik druhů podmínek, a tedy v konkrétním případě musíme dosáhnout shody s jedním z nich.

Pro popis obecného matematického tvaru druhů počátečních a okrajových podmínek použijeme následující označení veličin:

$u$  ... závisle proměnná

$t$  ... čas

$x, y, z$  ... souřadnice

$f$  ... funkční předpis, jehož tvar známe a hodnotu funkce můžeme kdykoliv vypočít

Počáteční podmínka je obvykle jedna a definuje situaci na počátku řešení. Obecně ji můžeme zapsat ve tvaru:

$$\text{pro } t = t_0: \quad u = f(x, y, z) \quad (1.2)$$

čili na počátku (v čase  $t_0$ ) je závisle proměnná  $u$  známou funkcí souřadnic  $x, y, z$ . Okrajové podmínky se vyskytují v případech, kde jako nezávisle proměnné vystupují souřadnice. Rozeznáváme tři základní typy okrajových podmínek:

a) okrajová podmínka 1.druhu (Dirichletova) :

$$\text{pro } t = t_0: \quad u = f(y, z, t) \quad (1.3)$$

tj. hodnota závisle proměnné v místě  $x_0$  je známou funkcí ostatních souřadnic a času.

b) okrajová podmínka 2.druhu (Neumannova) :

$$\text{pro } t = t_0: \quad \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=x_0} = f(y, z, t) \quad (1.4)$$

čili hodnota derivace závisle proměnné podle jedné souřadnice (např. podle  $x$  v bodě  $x_0$ ) je známou funkcí ostatních souřadnic a času. Často se setkáváme s okrajovou podmínkou 2. druhu ve tvaru:

$$\text{pro } t = t_0: \quad \frac{\partial u}{\partial n} = 0 \quad (1.5)$$

tj. derivace závisle proměnné podle normály k nějaké ploše je nulová.

c) okrajová podmínka 3.druhu (Newtonova) :

$$\text{pro } t = t_0: \quad a \cdot u(x_0, y, z, t) + b \cdot \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=x_0} = f(y, z, t) \quad (1.6)$$

tj. hodnota lineární kombinace hodnoty závisle proměnné  $u$  v bodě  $x_0$  a její derivace podle  $x$  v místě  $x_0$  je známou funkcí ostatních souřadnic a času; konstanty  $a$ ,  $b$  jsou koeficienty lineární kombinace. [24], [20]

## 2.2 Vsádkový chemický reaktor

Vsádkový reaktor pracuje diskontinuálně, tedy přetržitě. Na počátku cyklu je reaktor naplněn reakční směsí obsahující jednotlivé vstupní složky chemické reakce. Po dosažení dostatečného stupně přeměny reakční směsi na finální produkt je reaktor vyprázdněn. Teplota reakční směsi může být udržována buďto přestupem tepla přes stěnu reaktoru (tzv. duplikátor), nebo pomocí topných či chladicích hadů, jimiž proudí teplotné médium, ponořených v reakční směsi nebo umístěných v plášti chemického reaktoru. Reakční směs je homogenizována míchadlem. Vsádkový reaktor pracuje v neustáleném stavu. Používá se při malokapacitních reakcích, v nichž je alespoň jedna složka kapalná. [24], [20], [22], [23]

Obr. 15. – Počítačový model vsádkového chemického reaktoru



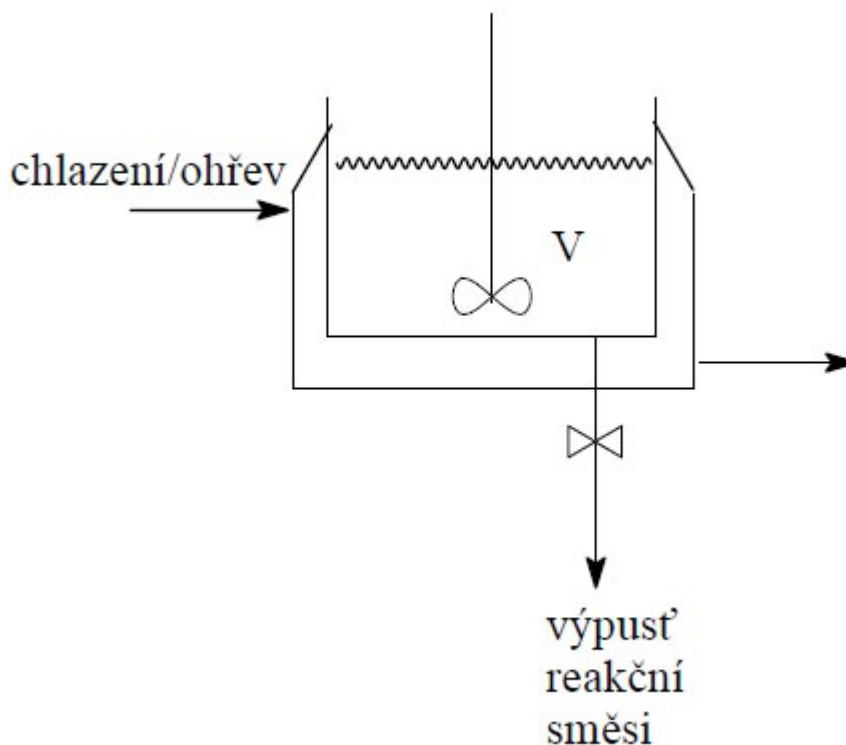
Obr. 16. – Reálný vsádkový chemický reaktor



### 2.2.1 Látková bilance vsádkového reaktoru

Vsádkový reaktor bývá nejčastěji tvořen válcovou nádobou s víkem, jež je opatřena vstupním otvorem pro přívod reagentů. Dále obsahuje míchadlo, teplosměnnou vestavbu, což bývá had nebo duplikátor, a spodní výpustí pro odvod finálního zreagovaného produktu. Teplosměnné zařízení je napojeno dle potřeby na přívod chladícího či ohřevného média.

Obr. 17. – Schéma vsádkového reaktoru



Látkovou bilanci reaktantů lze v obecném tvaru vyjádřit takto:

$$\text{Množství látky přiváděné} + \text{Množství látky vznikající} = \text{Množství látky akumulované} + \text{Množství látky odváděné} \quad (1.7)$$

Z hlediska látkové bilance je vsádkový reaktor uzavřený systém, a tedy není zde žádná přiváděná ani odváděná látka. Množství přiváděné a odváděné látky je rovno nule. Látkovou bilanci pro reakce v homogenní kapalně fázi lze vyjádřit formou diferenciální rovnice, kde  $c$  je aktuální koncentrace jisté látky v čase  $t$  a  $r$  je reakční rychlost.

$$r = \frac{dc}{dt} \quad (1.8)$$

Hodnota znaménka před akumulacním členem na pravé straně rovnice (1.8) závisí na tom, jestli uvažujeme aktuální koncentraci produktu (+) nebo výchozí látky (-). Reakční rychlost  $r$  je definována následujícím vztahem:

$$r = k[A][B] \dots [Z] \quad (1.9)$$

kde  $k$  je rychlostní konstanta dané chemické reakce a vztah  $[A][B]...[C]$  je násobení jednotlivých složek dané chemické reakce. Rychlostní konstanta  $k$  je definována následujícím vztahem:

$$k_j = k_{j0} e^{\frac{-E_j}{RT}} \quad j = 1, 2 \dots n \quad (1.10)$$

kde  $k_{j0}$  je pre-exponenciální faktor,  $E_j$  aktivační energie,  $R$  univerzální plynová konstanta,  $T$  teplota reakční směsi. Hodnoty pre-exponenciálního faktoru a aktivační energie je nutné zjistit pro konkrétní chemickou reakci. Index  $j$  značí konkrétní chemickou reakci.

Pro příklad chemické reakce vyjádřené schématem:  $A + B \xrightarrow{k} C$  platí kinetická rovnice:

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A][B] \quad (1.11)$$

Při bilancování koncentrace jedné z výchozích látek, např.  $[A]$ , bude kinetická rovnice vypadat takto:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (1.12)$$

znaménko (-) na pravé straně rovnice značí, že se daná bilancovaná látka v chemické reakci spotřebovává. Výsledná změna koncentrace v čase bude klesající. [24], [20], [22], [23]

### 2.2.2 Bilance entalpie vsádkového chemického reaktoru

Obecný vzorec pro entalpickou bilanci vsádkového chemického reaktoru můžeme napsat takto:

$$-V\Delta H_R r = F\alpha(T - T_c) + V\rho c_p \frac{dT}{dt} \quad (1.13)$$

kde  $V$  je celkový objem reakční směsi,  $\Delta H_R$  reakční teplo,  $r$  reakční rychlost chemické reakce,  $F$  celková přestupná plocha reakční směs – plášť reaktoru,  $\alpha$  koeficient přestupu tepla z reakční směsi do pláště reaktoru,  $T$  teplota reakční směsi,  $T_c$  teplota pláště reaktoru (případně teplota okolí),  $\rho$  průměrná hustota reakční směsi a  $c_p$  je průměrné měrné teplo reakční směsi. Člen na levé straně rovnice popisuje reakční teplo, čili teplo, které vzniká při chemické reakci. První člen na pravé straně rovnice popisuje přestup tepla z reakční

směsi do pláště reaktoru (případně do okolí). Druhý člen na pravé straně rovnice představuje akumulaci tepla v reakční směsi. Po úpravě rovnice (1.13) dostaneme diferenciální rovnici popisující chování teploty reakční směsi v čase:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\Delta H_{Rr}}{\rho c_p} + \frac{F\alpha}{V\rho c_p} (T_c - T) \quad (1.14)$$

[24], [20], [22], [23]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

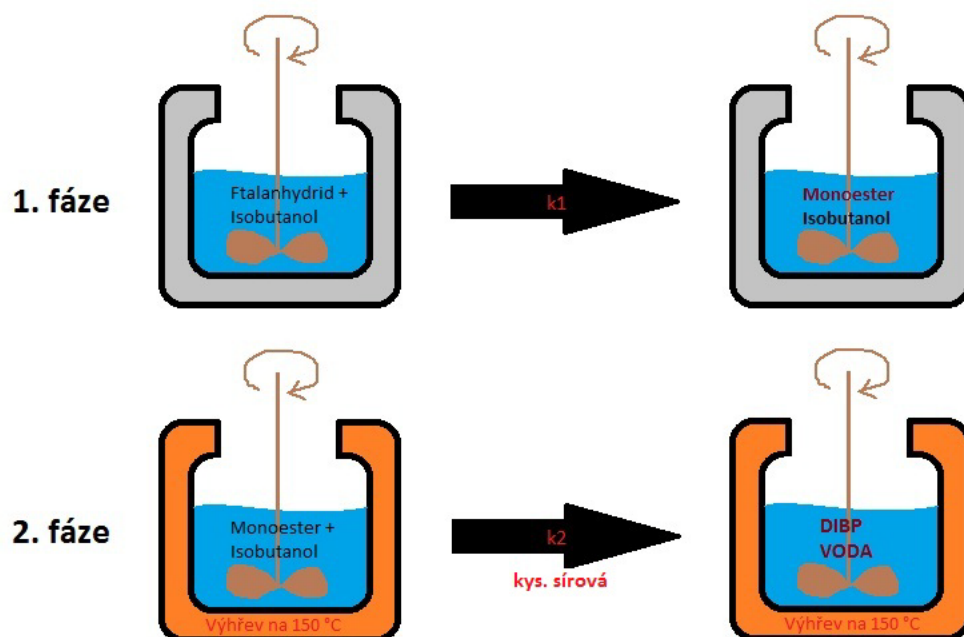
### 3 MATEMATICKÝ MODEL VÝROBY DIBP

#### 3.1 Vytvoření matematického modelu výroby Diisobutylftalátu

V teoretické části této práce jsem popsal kompletní postup při výrobě diisobutylftalátu. Pro vytvoření matematického modelu této výroby jsem si vybral pouze tu nejdůležitější část, a tou je esterifikace ftalanhydridu alkoholem, tedy isobutanolem. Další části- neutralizaci, sušení, stripování, chlazení a přetlačení - jsem již v modelu neuvažoval.

Tento model tedy vychází z toho, že do vsádkového reaktoru je nasazeno 2,6392 m<sup>3</sup> ftalanhydridu o teplotě 150 °C a 4,5511 m<sup>3</sup> isobutanolu o teplotě 20 °C. Reakční směs těchto složek bude mít na počátku reakce, dle informace z výroby, teplotu přibližně 95 °C. Celá reakce probíhá ve dvou hlavních fázích, jež byly podrobně popsány v kapitole 1.2.5. První fáze probíhá velmi rychle, a to bez přítomnosti katalyzátoru. Ftalanhydrid reaguje s jednou molekulou isobutanolu za vzniku malého množství monoesteru. Tato reakce je exotermní, vzniká při ní určité množství tepla. Druhá fáze slučování monoesteru s isobutanolem probíhá velmi pomalu a je urychlována zahříváním na maximální teplotu 150 °C a přítomností katalyzátoru, kterým je kyselina sírová. Tato reakce je endotermní, je tedy nutné jí teplo dodávat. Plášť reaktoru je permanentně zahříván po dobu reakce na konstantní teplotu 150 °C. Délka celé reakce je přibližně 8 hodin.

Obr. 18. – Postup procesu esterifikace ftalanhydridu isobutanolem



### 3.1.1 Zjednodušující předpoklady

Ke zjednodušení matematického modelu můžeme uvažovat, že reakce probíhá za konstantního tlaku. Reakce probíhá za atmosférického tlaku, ten samozřejmě konstantní není, ale jeho změna je malá a zanedbatelná. Hustota obou složek, a tedy i průměrná hustota reakční směsi, bude považována také za konstantní, i když její hodnota se mění se vzrůstající teplotou, pro náš model je tato změna zanedbatelná. Dále budeme považovat za konstantní měrnou tepelnou kapacitu jednotlivých složek i průměrnou měrnou tepelnou kapacitu reakční směsi, objemy a teplotu vyhřívání reaktoru. Dále uvažujeme ideální míchání reakční směsi, budeme tedy vytvářet model se soustředěnými parametry, nezávislý na prostorových souřadnicích.

### 3.1.2 Bilance složek

Při bilancování jednotlivých složek a produktů reakce budu vycházet z rovnice (1.1) čili vstup + zdroj = výstup + akumulace. V případě reakce probíhající ve vsádkovém chemickém reaktoru se vstup a výstup rovná nule. Do reaktoru nic kontinuálně nevstupuje, a tedy ani nevystupuje ven. Bilance složek pro vsádkový reaktor tedy bude:

$$\text{ZDROJ} = \text{AKUMULACE} \quad (2.1)$$

Zdrojem se v tomto případě rozumí vznik, příp. zánik složky chemickou reakcí. Akumulací se rozumí změna bilancované složky, tedy změna její koncentrace v čase.

#### 3.1.2.1 Bilance koncentrace ftalanhydridu

Při bilancování koncentrace ftalanhydridu vyjdeme z 1. fáze chemické reakce, která říká, že ftalanhydrid + isobutanol = monoester (+ zbytek isobutanolu). Rychlost reakce udává rychlostní konstanta  $k_1$ .

$$-Vk_1c_{ft}c_{is} = V\frac{dc_{ft}}{dt} \quad (2.2)$$

„Zdrojem“ je na levé straně rovnice koncentrace ftalanhydridu  $c_{ft}$  násobená koncentrací isobutanolu  $c_{is}$ , rychlostní konstantou  $k_1$ , celkovým objemem reakční směsi  $V$  a záporným znaménkem. Záporné znaménko je zde proto, že se ftalanhydrid i isobutanol spotřebovávají, tedy ubývá jejich koncentrace v reakční směsi. Akumulace na pravé straně rovnice je změna koncentrace ftalanhydridu v čase násobená celkovým objemem reakční směsi. Po úpravě vztahu (2.2) dostaneme diferenciální rovnici:

$$\frac{dc_{ft}}{dt} = -k_1 c_{ft} c_{is} \quad c_{ft}(0) = c_{ft0} \quad (2.3)$$

Kde  $c_{ft}(0) = c_{ft0}$  je počáteční podmínka pro řešení diferenciální rovnice. Tedy v čase nula se bude koncentrace ftalanhydridu rovnat počáteční koncentraci ftalanhydridu v reakční směsi.

### 3.1.2.2 *Bilance koncentrace isobutanolu*

Isobutanol figuruje v obou fázích chemické reakce. Při bilancování jeho koncentrace uvažujeme: ftalanhydrid + isobutanol = monoester (+ zbytek isobutanolu) a také: monoester + isobutanol = DIBP (+ voda). Rychlost jednotlivých reakcí zde udávají rychlostní konstanty  $k_1$  a  $k_2$ .

$$-Vk_1 c_{ft} c_{is} - Vk_2 c_{is} c_{mono} = V \frac{dc_{is}}{dt} \quad (2.4)$$

Na levé straně máme úbytek (zánik) isobutanolu v první fázi, a také jeho úbytek ve 2. fázi reakce (koncentrace ftalanhydridu  $c_{ft}$  násobená koncentrací isobutanolu  $c_{is}$ , rychlostní konstantou  $k_1$  a celkovým objemem reakční směsi  $V$  - koncentrace isobutanolu  $c_{is}$  násobená koncentrací monoesteru  $c_{mono}$ , rychlostní konstantou  $k_2$  a celkovým objemem reakční směsi  $V$ ). Záporná znaménka jsou zde opět proto, že se isobutanol spotřebovává, tedy ubývá jeho koncentrace v reakční směsi u obou fází chemické reakce. Akumulace na pravé straně rovnice je změna koncentrace isobutanolu v čase násobená celkovým objemem reakční směsi. Po úpravě vztahu (2.4) dostaneme diferenciální rovnici:

$$\frac{dc_{is}}{dt} = -k_1 c_{ft} c_{is} - k_2 c_{is} c_{mono} \quad c_{is}(0) = c_{is0} \quad (2.5)$$

Kde  $c_{is}(0) = c_{is0}$  je počáteční podmínka pro řešení diferenciální rovnice. Tedy v čase nula se bude koncentrace isobutanolu rovnat počáteční koncentraci isobutanolu v reakční směsi.

### 3.1.2.3 *Bilance koncentrace monoesteru*

Monoester v 1. fázi chemické reakce vzniká částečným slučováním ftalanhydridu a isobutanolu. Ve druhé fázi se naopak spotřebovává slučováním s isobutanolem za vzniku DIBP a vody. Proto při bilancování této složky opět vyjdeme z obou fází chemické reakce. Rychlost reakce zde opět určují rychlostní konstanty  $k_1$  a  $k_2$  a výsledná bilance tedy bude:

$$Vk_1 c_{ft} c_{is} - Vk_2 c_{is} c_{mono} = V \frac{dc_{mono}}{dt} \quad (2.6)$$

Na pravé straně bilanční rovnice je akumulace monoesteru - tedy změna koncentrace v průběhu času. Po úpravě vztahu (2.6) dostaneme diferenciální rovnici:

$$\frac{dc_{mono}}{dt} = k_1 c_{ft} c_{is} - k_2 c_{is} c_{mono} \quad c_{mono}(0) = 0 \quad (2.7)$$

$c_{mono}(0) = 0$  je počáteční podmínka pro řešení diferenciální rovnice. Tedy v čase nula se bude koncentrace monoesteru rovnat počáteční koncentraci monoesteru v reakční směsi. Počáteční koncentrace monoesteru v reakční směsi je však nulová, protože monoester vzniká až při první fázi chemické reakce.

### 3.1.2.4 *Bilance koncentrace finálního produktu DIBP*

Diisobutylftalát a určité množství vody vzniká ve druhé fázi chemické reakce esterifikace, při slučování monoesteru s isobutanolem. Rychlost reakce zde určuje rychlostní konstanta  $k_2$ .

$$V k_2 c_{is} c_{mono} = V \frac{dc_{dibp}}{dt} \quad (2.8)$$

Vznik diisobutylftalátu na levé straně bilanční rovnice je dán koncentrací isobutanolu a monoesteru, celkovým objemem reakční směsi a rychlostní konstantou  $k_2$ . Na pravé straně bilanční rovnice se akumuluje (vzniká) finální diisobutylftalát v čase násoben celkovým objemem reakční směsi. Po úpravě vztahu (2.8) dostaneme diferenciální rovnici:

$$\frac{dc_{dibp}}{dt} = k_2 c_{is} c_{mono} \quad c_{dibp}(0) = 0 \quad (2.9)$$

$c_{dibp}(0) = 0$  je počáteční podmínka pro řešení diferenciální rovnice. Tedy v čase nula se bude koncentrace diisobutylftalátu rovnat počáteční koncentraci diisobutylftalátu v reakční směsi. Počáteční koncentrace diisobutylftalátu v reakční směsi je však nulová, protože DIBP vzniká až při druhé fázi chemické reakce esterifikace.

### 3.1.2.5 *Výpočet rychlostních konstant*

Rychlostní konstanta  $k$  je konstanta, vyskytující se ve vztahu mezi rychlostí reakce a okamžitými koncentracemi reagujících látek (v rychlostním zákonu).

Položíme-li všechny koncentrace v kinetické rovnici rovny jedné, pak tato rovnice přejde na tvar:  $r = k$  ( $r$  je rychlost reakce). Z toho vidíme, že rychlostní konstanta  $k$

kinetické rovnice nám číselně udává, jak rychle by reakce probíhala při jednotkových koncentracích všech výchozích látek v reakci.

Hodnota rychlostní konstanty je závislá na tom, jaké látky reagují, a na podmínkách pokusu. Největší vliv na změnu rychlostní konstanty má teplota - se vzrůstající teplotou se hodnota  $k$  zvětšuje. Dalšími faktory, které mají vliv na rychlost reakce, jsou: tlak, rozpouštědlo a přítomnost některých látek, jež se reakcí nezmění. Takové látky nazýváme katalyzátory a o procesu urychlení reakce mluvíme jako o katalýze. V našem případě se jako katalyzátor používá kyselina sírová, a to ve druhé fázi chemické reakce. První fáze je bez katalyzátoru.

Hodnoty rychlostních konstant u obou fází chemické reakce vypočítáme pomocí Arrheniova vztahu:

$$k_j = k_{j0} * e^{\frac{-E_j}{R*T}} \quad j = 1,2 \quad (2.10)$$

kde  $k_{j0}$  je pre-exponenciální faktor (nebo také frekvenční faktor),  $E_j$  aktivační energie,  $R$  univerzální plynová konstanta (přibližně 8,314 [J/(mol\*K)]) a  $T$  je teplota reakční směsi.

### 3.1.2.6 Tepelná bilance reakční směsi

Tepelnou neboli entalpickou bilanci reakční směsi (reakce) vypočítáme na základě tohoto vztahu:

$$V(-\Delta H_{R1}r_1 - \Delta H_{R2}r_2) = F\alpha(T - T_C) + V\rho c_p \frac{dT}{dt} \quad (2.11)$$

kde první člen nalevo popisuje reakční teplo, další člen přestup tepla reakční směs <-> plášť reaktoru a poslední člen představuje akumulaci tepla v reakční směsi. Po úpravě dostaneme diferenciální rovnici:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho c_p} (-\Delta H_{R1}r_1 - \Delta H_{R2}r_2) + \frac{F\alpha}{V\rho c_p} (T_C - T) \quad T(0) = T_{poc} \quad (2.12)$$

kde  $\rho$  je průměrná hustota reakční směsi,  $c_p$  průměrné měrné teplo reakční směsi,  $\Delta H_{R1}$  reakční entalpie první fáze chemické reakce,  $\Delta H_{R2}$  reakční entalpie druhé fáze chemické reakce,  $r_1$  reakční rychlost první fáze chemické reakce,  $r_2$  reakční rychlost druhé fáze chemické reakce,  $F$  přestupná plocha reakční směs – plášť chemického reaktoru,  $\alpha$  koeficient přestupu tepla z vyhřátého pláště reaktoru do reakční směsi,  $V$  celkový objem

reakční směsi a  $T_C$  teplota vyhřátého pláště chemického reaktoru. Počáteční podmínka diferenciální rovnice udává, že v čase nula se bude teplota reakční směsi rovnat počáteční teplotě reakční směsi  $T_{poc}$ .

Reakční rychlost  $r_{1,2}$  je definována jako množství chemické sloučeniny, které vznikne nebo zanikne (v molech nebo jednotkách hmotnosti) v jednotce objemu za jednotku času. Znalost této veličiny je velmi důležitá v mnoha oblastech chemie, např. v chemickém inženýrství. Faktory, jež ovlivňují reakční rychlost, mohou být například teplota, koncentrace, tlak, světlo, řád reakce, katalyzátor nebo velikost povrchu. Zahřátím reakční směsi dodáme do systému energii, což vede ke zvýšení rychlosti reakce. Vliv teploty na rychlost reakce popisuje Arrheniova rovnice (2.10). S rostoucí koncentrací roste i pravděpodobnost účinné srážky reagujících molekul. Pokud je alespoň jeden reaktant plynný, lze rychlost reakce ovlivnit tlakem. Příčina je stejná jako u koncentrace, zvýšením tlaku se zvýší pravděpodobnost srážky molekul. Světlo může ovlivnit rychlost nebo mechanismus některých reakcí. Řád reakce má nezanedbatelný vliv na rychlost reakce. Stanovuje se experimentálně na základě měření závislosti reakční rychlosti na koncentracích reaktantů. Pro většinu jednoduchých reakcí je celočíselný. Přítomnost katalyzátoru zvyšuje reakční rychlost. Tento efekt je způsoben změnou mechanismu reakce, katalyzátor mění reakční koordinátu reakce. U reakcí, které probíhají na povrchu jako např. heterogenní katalýza, lze zvětšením aktivního povrchu podstatně zvýšit reakční rychlost.

Obecně lze zapsat vztah pro výpočet reakční rychlosti takto:

$$r = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} [A][B] \dots [Z] \quad (2.13)$$

kde vztah  $k_0 e^{\frac{-E}{RT}}$  je rychlostní konstanta  $k$  a  $[A][B] \dots [Z]$  je násobení koncentrací jednotlivých složek chemické reakce. Pro první fázi naší chemické reakce bude rovnice pro výpočet reakční rychlosti  $r_1$  vypadat takto:

$$r_1 = k_1 c_{ft} c_{is} \quad (2.14)$$

Výpočet reakční rychlosti  $r_2$  pro druhou fázi chemické reakce bude:

$$r_2 = k_2 c_{is} c_{mono} \quad (2.15)$$

Výsledný matematický model se soustředěnými parametry bude tedy dán následující soustavou nelineárních diferenciálních rovnic 1. řádu:

$$\frac{dc_{ft}}{dt} = -k_1 c_{ft} c_{is} \quad c_{ft}(0) = c_{ft0}$$

$$\frac{dc_{is}}{dt} = -k_1 c_{ft} c_{is} - k_2 c_{is} c_{mono} \quad c_{is}(0) = c_{is0}$$

$$\frac{dc_{mono}}{dt} = k_1 c_{ft} c_{is} - k_2 c_{is} c_{mono} \quad c_{mono}(0) = 0$$

$$\frac{dc_{dibp}}{dt} = k_2 c_{is} c_{mono} \quad c_{dibp}(0) = 0$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho c_p} (-\Delta H_{R1} r_1 - \Delta H_{R2} r_2) + \frac{F\alpha}{V\rho c_p} (T_C - T) \quad T(0) = T_{poc}$$

$$k_1 = k_{10} e^{\frac{-E_1}{R\frac{dT}{dt}}}$$

$$k_2 = k_{20} e^{\frac{-E_2}{R\frac{dT}{dt}}}$$

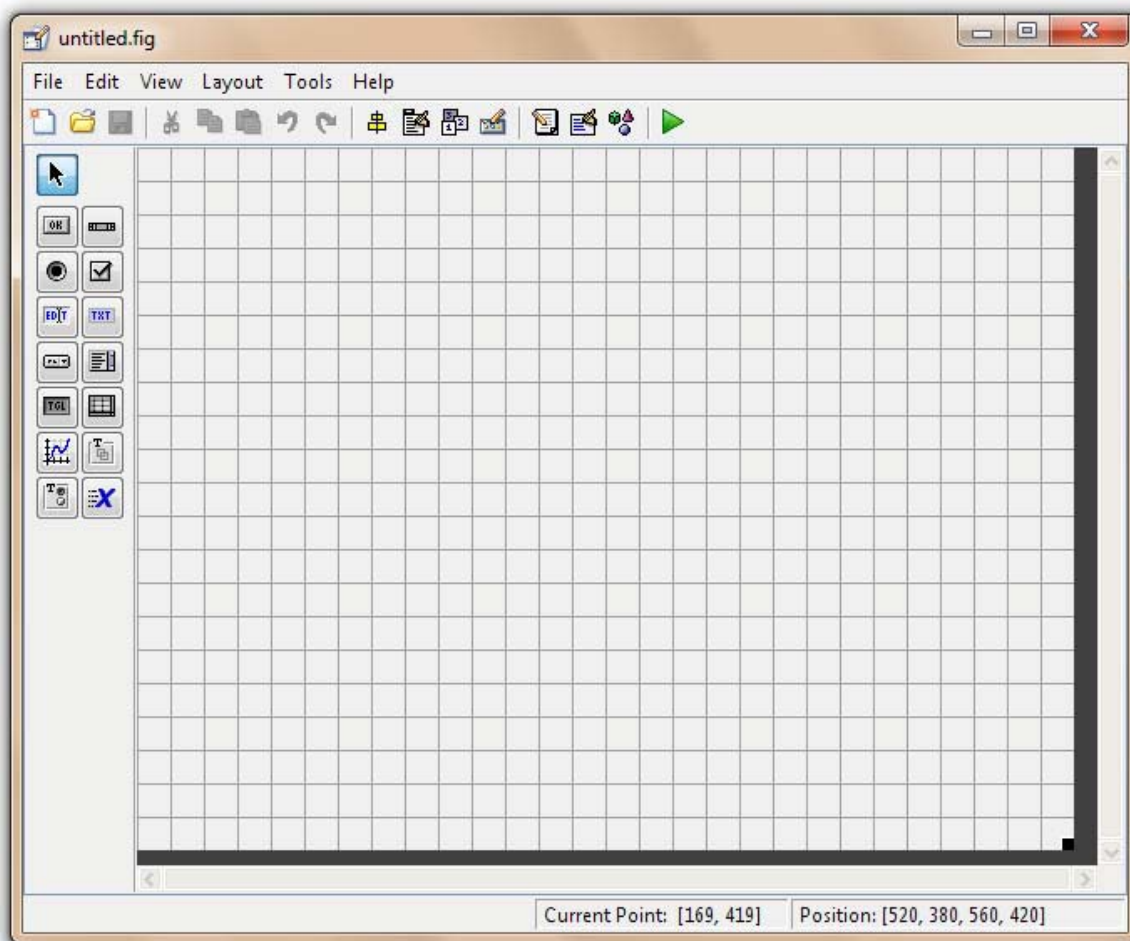
$$r_1 = k_1 c_{ft} c_{is}$$

$$r_2 = k_2 c_{is} c_{mono}$$

### 3.2 Vytváření GUI pro matematický model v programu MATLAB

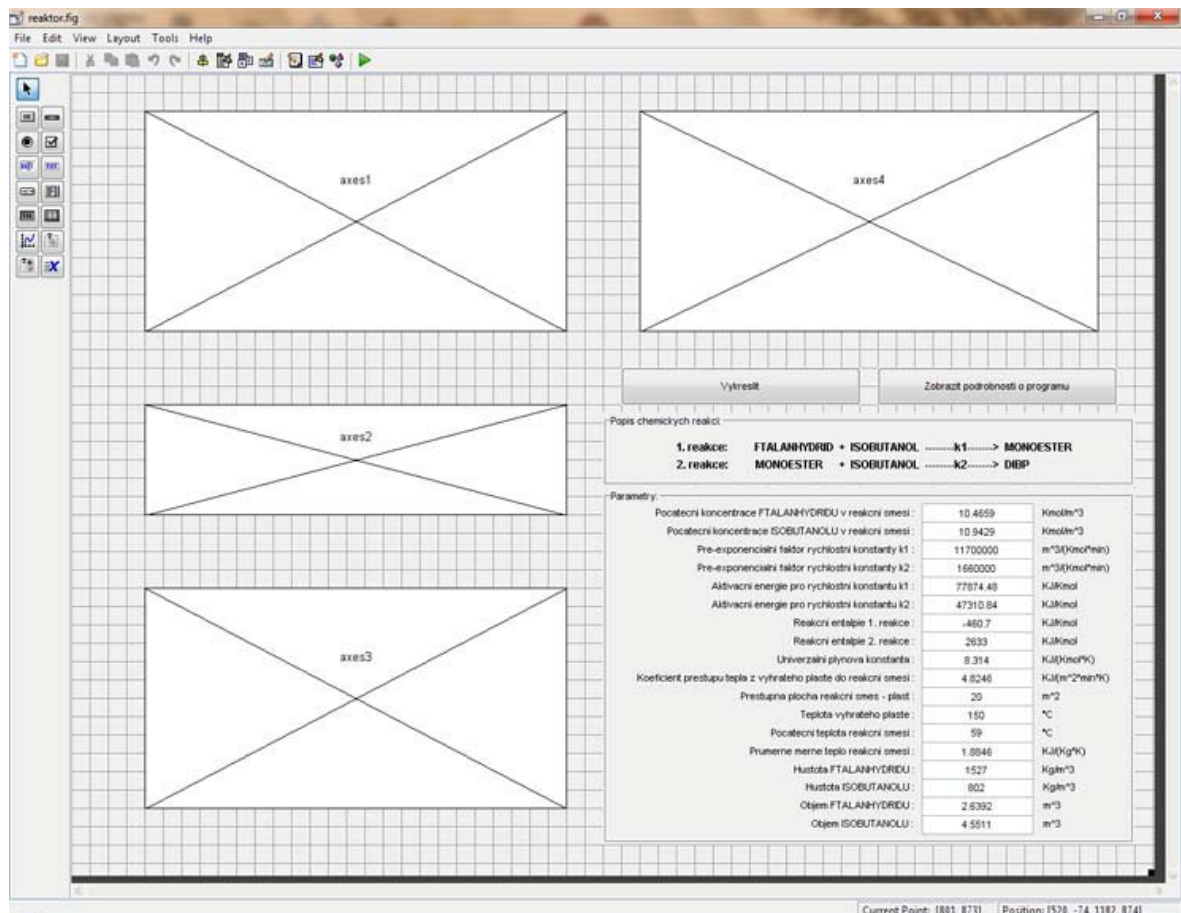
K vytvoření grafického uživatelského prostředí GUI (graphical user interface) jsem použil program MATLAB ve verzi R2008a. Tento program nabízí velmi jednoduché a přehledné grafické prostředí k vytváření GUI s názvem GUIDE.

Obr. 19. – Nástroj GUIDE programu MATLAB k vytváření GUI



Vytvoření grafického prostředí pro tento matematický model chemické reakce esterifikace bylo tedy relativně snadné. V levé části nástroje GUIDE je umístěno několik ikon symbolizující různé grafické objekty. Jsou to: tlačítko (push button), posuvník (slider), přepínač (radio button), zatrhávací pole (check box), pole pro vpisování textu (edit text), pole statického textu (static text), rolovací menu (pop-up menu), okno k vytváření seznamu položek (list box), spínač (toggle button), tabulka (table), graf (axes), ohraničovací rámeček (panel), ohraničovací rámeček pro tlačítka (button group) a prvek ActiveX (ActiveX control). Pomocí těchto objektů jsem vytvořil přehledné GUI.

Obr. 20. – Finální návrh GUI vytvořený nástrojem GUIDE programu MATLAB



Do pole grafu „axes1“ se vykresluje průběh koncentrace ftalanhydridu a isobutanolu v čase, pole grafu „axes2“ zobrazuje průběh koncentrace vznikajícího monoesteru v čase, v poli grafu „axes3“ se vykreslí průběh koncentrace finálního produktu DIBP (diisobutylftalát) v čase a pole grafu „axes4“ zobrazí průběh teploty reakční směsi v čase. Tlačítko „Vykreslit“ uloží zadané proměnné do paměti, a pak pomocí funkce „ode45“ vyřeší diferenciální rovnice vytvořeného matematického modelu a hodnoty tohoto řešení se zobrazí v jednotlivých polích grafů. Tlačítko „Zobrazit podrobnosti o programu“ zobrazí pomocí funkce „msgbox“ podrobnější informace o tomto GUI. Pole „Popis chemických reakcí“ obsahuje textové pole s informacemi o jednotlivých fázích chemické reakce. Pole „Parametry“ obsahuje textová pole s popisem jednotlivých parametrů a jejich jednotky, a také obsahuje pole pro vpisování textu, jež slouží k zadávání číselných hodnot k jednotlivým parametrům chemické reakce. Tyto parametry jsou již předvyplněny hodnotami pro náš konkrétní případ této chemické reakce, ale lze je samozřejmě měnit.

GUI je propojeno s programovým souborem (m-file), ve kterém jsou obsaženy tzv. „Callback“ funkce. Každé pole pro vpisování textu po zadání hodnoty volá „Callback“



### 3.3 Simulace chemické reakce esterifikace a porovnání s realitou

#### 3.3.1 Parametry simulace chemické reakce

Některé parametry pro chod simulace chemické reakce byly získány přímo z reálné výroby DIBP, případně z tabulek parametrů jednotlivých složek chemické reakce. Jsou to tyto:

Tab. 6. – Parametry simulace získány z výroby a tabulek

|                                       |        |  |
|---------------------------------------|--------|--|
| Univerzální plynová konstanta         | 8,314  | KJ.Kmol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> |
| Přestupná plocha reakční směs - plášť | 30     | m <sup>2</sup>                         |
| Teplota vyhřátého pláště              | 150    | °C                                     |
| Počáteční teplota reakční směsi       | 95     | °C                                     |
| Hustota ftalanhydridu                 | 1200   | Kg.m <sup>-3</sup>                     |
| Hustota isobutanolu                   | 802    | Kg.m <sup>-3</sup>                     |
| Objem ftalanhydridu                   | 3,3583 | m <sup>3</sup>                         |
| Objem isobutanolu                     | 4,5511 | m <sup>3</sup>                         |

Další parametry jsem získal výpočtem. Počáteční koncentrace obou složek chemické reakce jsem vypočítal ze vztahu:

$$c_A = \frac{m_A}{M_A V} \quad (2.16)$$

kde  $c_A$  je koncentrace určité složky,  $m_A$  hmotnost určité složky,  $M_A$  molární hmotnost určité složky a  $V$  je objem celé reakční směsi. Koeficient přestupu tepla  $\alpha$  byl vypočten dle vztahu:

$$\alpha = \frac{Q}{Ft(T_c - T)} \quad (2.17)$$

kde  $Q$  je množství dodaného tepla,  $F$  je plocha přestupu tepla,  $t$  je čas přestupu,  $T_c$  je teplota stěny reaktoru a  $T$  je teplota reakční směsi. Průměrné měrné teplo směsi bylo získáno ze vztahu:

$$c_{p \text{ směsi}} = \frac{(c_{p \text{ is}} m_{\text{is}}) + (c_{p \text{ ft}} m_{\text{ft}})}{m_{\text{směsi}}} \quad (2.18)$$

kde  $c_{p \text{ směsi}}$  je výsledné průměrné měrné teplo reakční směsi,  $c_{p \text{ is}}$  měrné teplo isobutanolu,  $c_{p \text{ ft}}$  měrné teplo ftalanhydridu,  $m_{\text{is}}$  hmotnost isobutanolu v reakční směsi,  $m_{\text{ft}}$  hmotnost ftalanhydridu v reakční směsi a  $m_{\text{směsi}}$  je celková hmotnost reakční směsi.

Tab. 7. – Parametry simulace získané výpočtem

|   |        |  |
|---|--------|--|
| Počáteční koncentrace ftalanhydridu                           | 3,4403 | Kmol.m <sup>-3</sup>                                   |
| Počáteční koncentrace isobutanolu                             | 6,2259 | Kmol.m <sup>-3</sup>                                   |
| Koeficient přestupu tepla z vyhřátého pláště do reakční směsi | 3,2384 | KJ.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> |
| Průměrné měrné teplo reakční směsi                            | 2,277  | KJ.Kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>                   |

Ostatní parametry se ve výrobě bohužel nepodařilo sehnat, proto byly převzaty z jiných velmi podobných reakcí, případně odhadnuty.

Tab. 8. – Parametry simulace převzaté případně odhadnuté

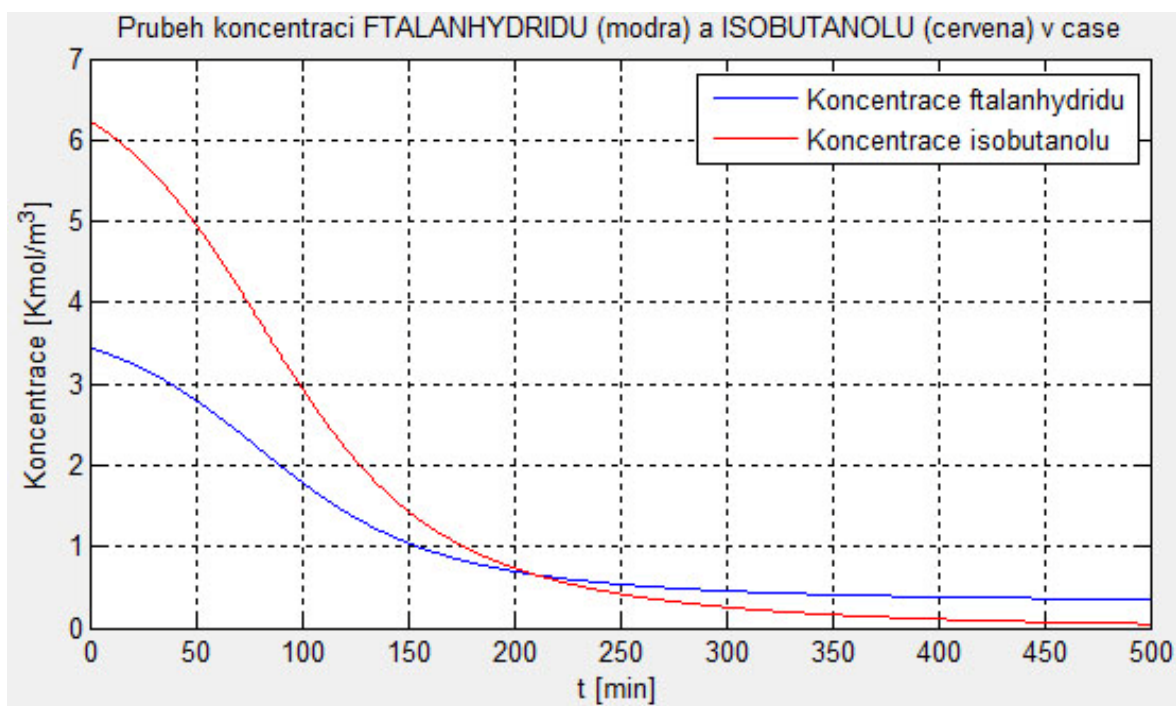
|   |          |   |
|---|----------|---|
| Pre-exponenciální faktor rychlostní konstanty $k_1$ | 41700000 | m <sup>3</sup> .Kmol <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> |
| Pre-exponenciální faktor rychlostní konstanty $k_2$ | 4660000  | m <sup>3</sup> .Kmol <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> |

|  |          |                       |
|--|----------|-----------------------|
| Aktivační energie pro rychlostní konstantu $k_1$ | 77874,48 | KJ.Kmol <sup>-1</sup> |
| Aktivační energie pro rychlostní konstantu $k_2$ | 47310,84 | KJ.Kmol <sup>-1</sup> |
| Reakční entalpie 1. fáze reakce                  | -22789,1 | KJ.Kmol <sup>-1</sup> |
| Reakční entalpie 2. fáze reakce                  | 633      | KJ.Kmol <sup>-1</sup> |

### 3.3.2 Výsledky simulace a porovnání s realitou

Na následujících obrázcích jsou grafy výsledků simulovaných průběhů koncentrací ftalanhydridu, isobutanolu, monoesteru a DIBP v čase. Dále průběh teploty reakční směsi v čase, ten je porovnán s grafem průběhu teploty reakční směsi při reálné výrobě.

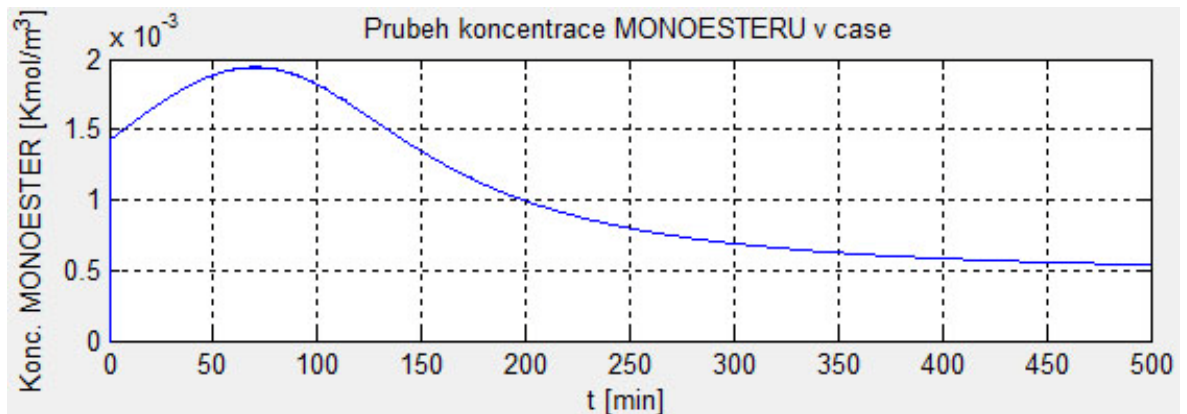
Obr. 22. – Průběh koncentrací ftalanhydridu (modře) a isobutanolu (červeně) v čase



Z tohoto průběhu koncentrací je vidět, že obě základní složky chemické reakce (ftalanhydrid, isobutanol) se spotřebovávají, jejich koncentrace v průběhu času klesají. Isobutanol se spotřebuje téměř všechen, kdežto ftalanhydridu určité množství zůstane. Dle

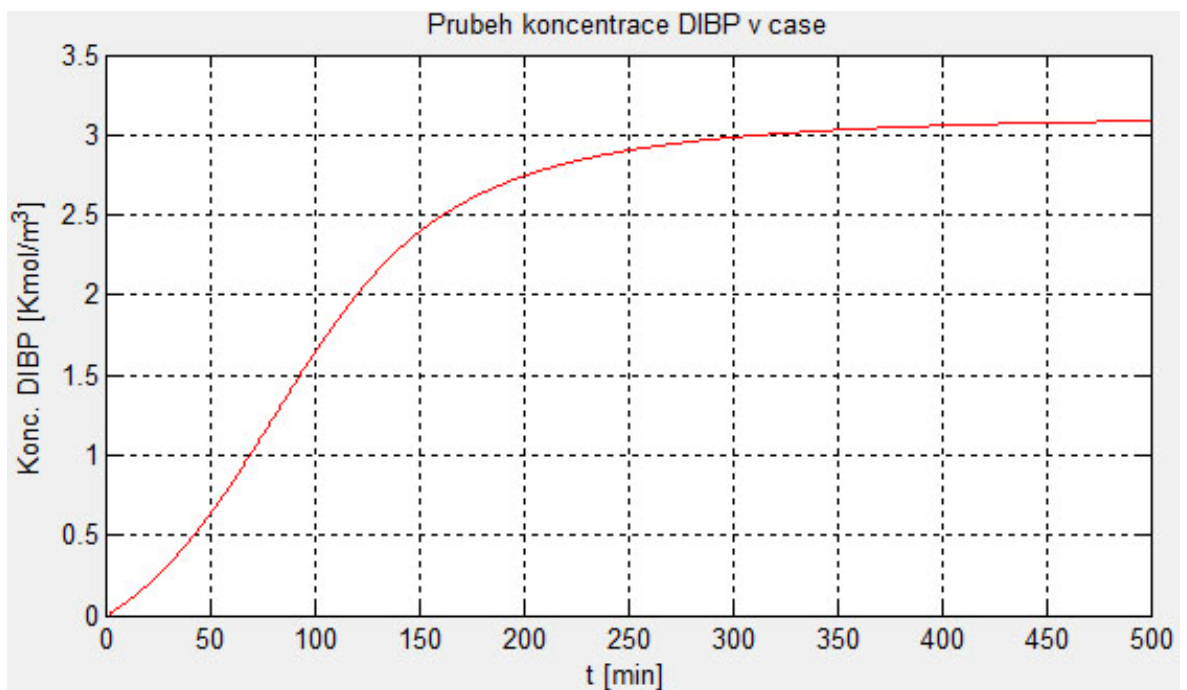
reálné výroby by tomu tak být nemělo, ftalanhydrid by se měl spotřebovat všechen, ale tento rozdíl je patrně způsoben nepřesnými parametry simulace.

Obr. 23. – Průběh koncentrace monoesteru v čase



Monoester dle reálné výroby i dle popisu reakce, vzniká téměř okamžitě otevřením anhydridového kruhu a navázáním 1 molekuly příslušného alkoholu. Vzniká ho jen malé množství. Totéž je patrné i z obrázku grafu průběhu koncentrace monoesteru v čase.

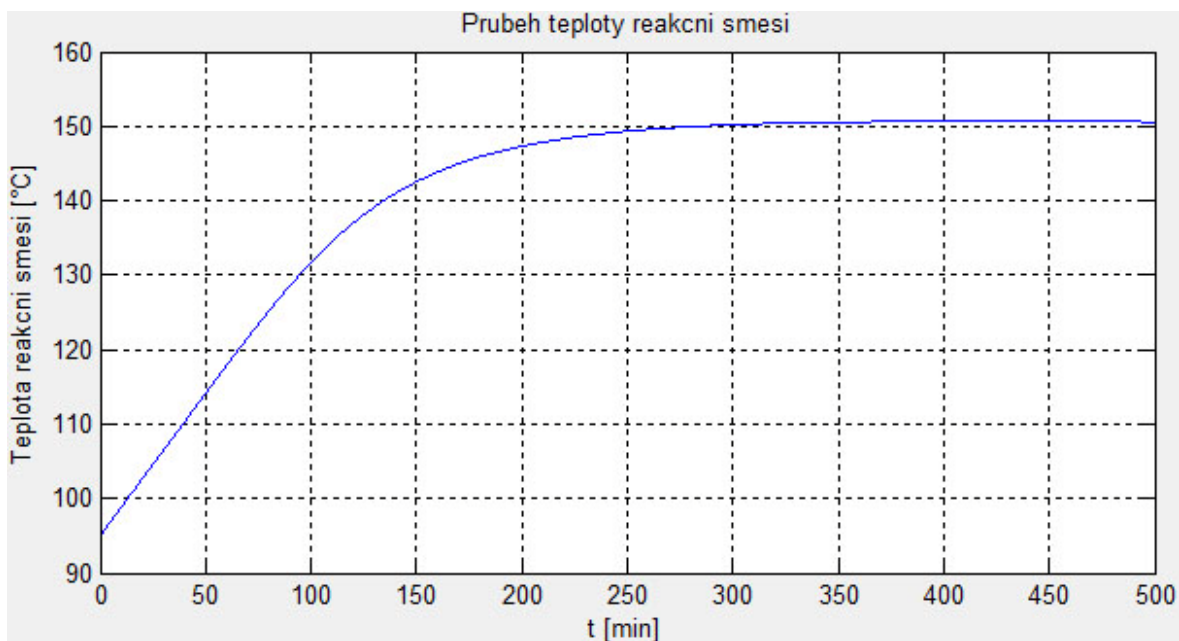
Obr. 24. – Průběh koncentrace finálního produktu DIBP v čase



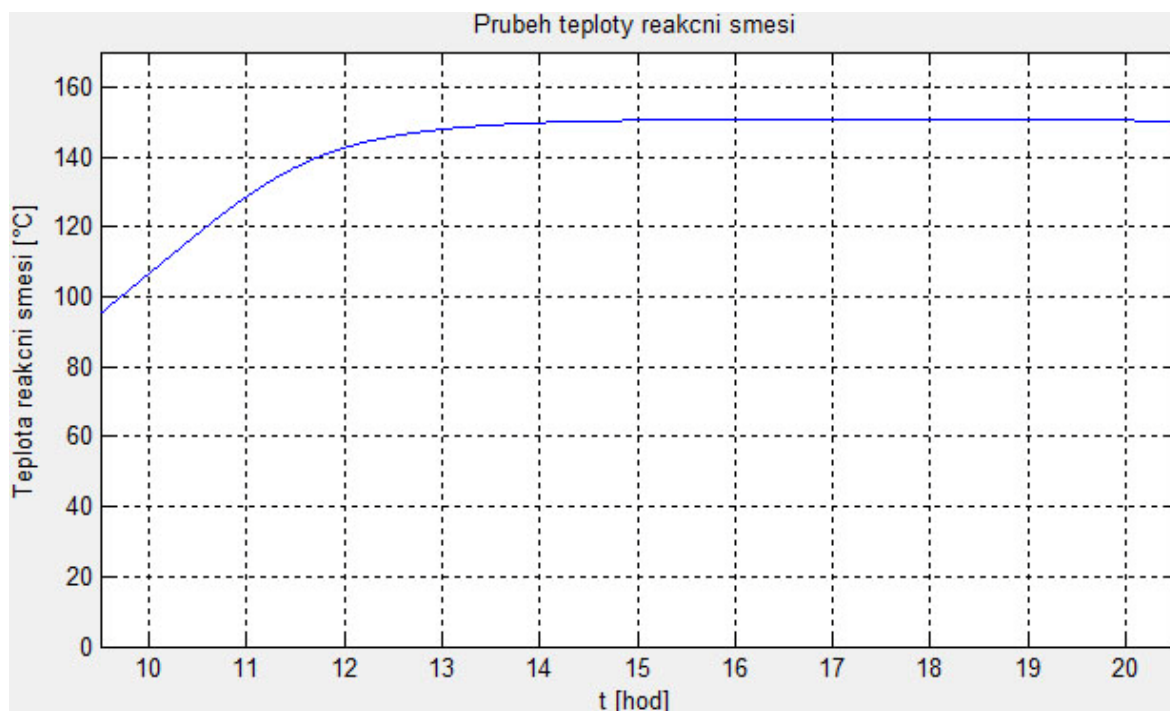
Na grafu průběhu koncentrace DIBP v čase je vidět jeho postupný vznik v čase. Jeho koncentrace narůstá, plné koncentrace dosahuje po zhruba 450 – 500 minutách stejně jako je tomu i při reálné výrobě.

Přesné grafy koncentrací jsem bohužel z reálné výroby nesehnal, proto není možné toto přesně porovnat s reálnou chemickou reakcí. Podařilo se sehnat pouze graf průběhu teploty reakční směsi v čase. Z reálného grafu průběhu teploty reakční směsi je patrné, že celkový čas reakce je zhruba stejný jako u simulace. Teplota však dosahuje maximální hodnoty 150 °C dříve, což může být způsobeno nepřesnými parametry simulace. Malý pokles teploty u reálného grafu v čase 13:30 hodin je způsobeno pouze nedokonalou regulací vytápění parou ve výrobě. Úplný pokles teploty reakční směsi na reálném grafu v čase 19:00 hodin značí konec reakce a přechod k další fázi celkového procesu výroby, který již není v matematickém modelu zakomponován. Zde jsou grafy pro srovnání:

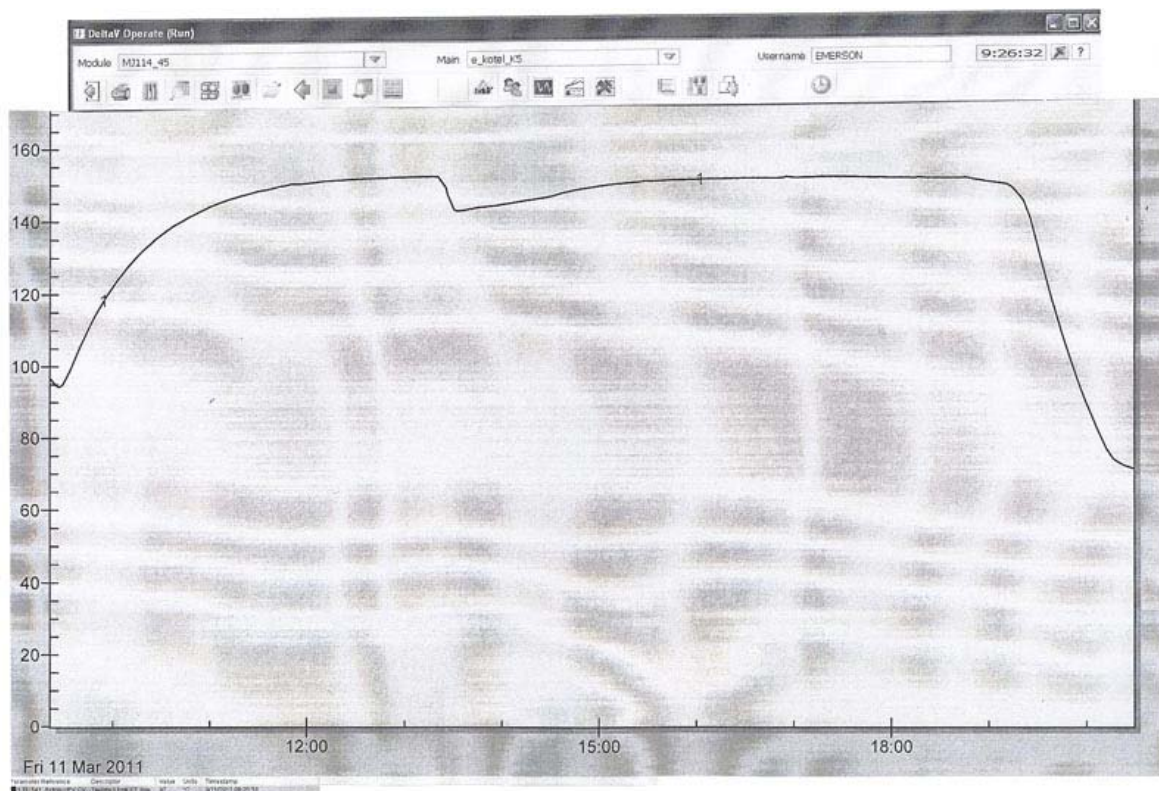
Obr. 25. – Průběh teploty reakční směsi v čase při simulované reakci



Obr. 26. – Totéž jako obrázek 25 jen s upraveným měřítkem k lepšímu porovnání s reálným grafem



Obr. 27. – Průběh teploty reakční směsi v čase při reálné reakci

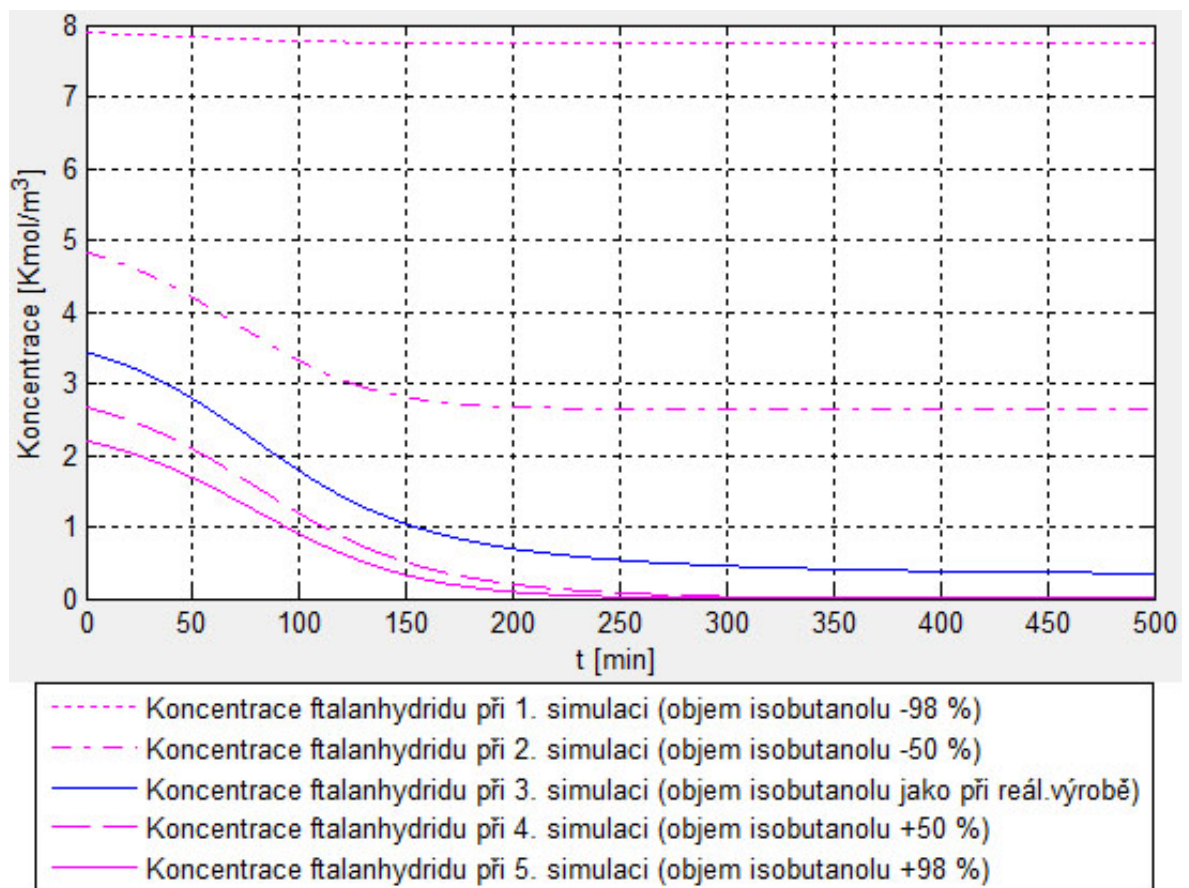




|    |       |          |        |          |          |          |          |
|----|-------|----------|--------|----------|----------|----------|----------|
| 1. | -98 % | 0,091022 | 3,3583 | 0,285522 | 7,888818 | 1,408135 | 1,853279 |
| 2. | -50 % | 2,27555  | 3,3583 | 4,370271 | 4,829925 | 2,304571 | 2,125497 |
| 3. | -0 %  | 4,5511   | 3,3583 | 6,2259   | 3,4403   | 3,2384   | 2,277    |
| 4. | +50 % | 6,82665  | 3,3583 | 7,252304 | 2,671694 | 4,172145 | 2,370304 |
| 5. | +98 % | 9,011178 | 3,3583 | 7,882381 | 2,199856 | 5,06858  | 2,431422 |

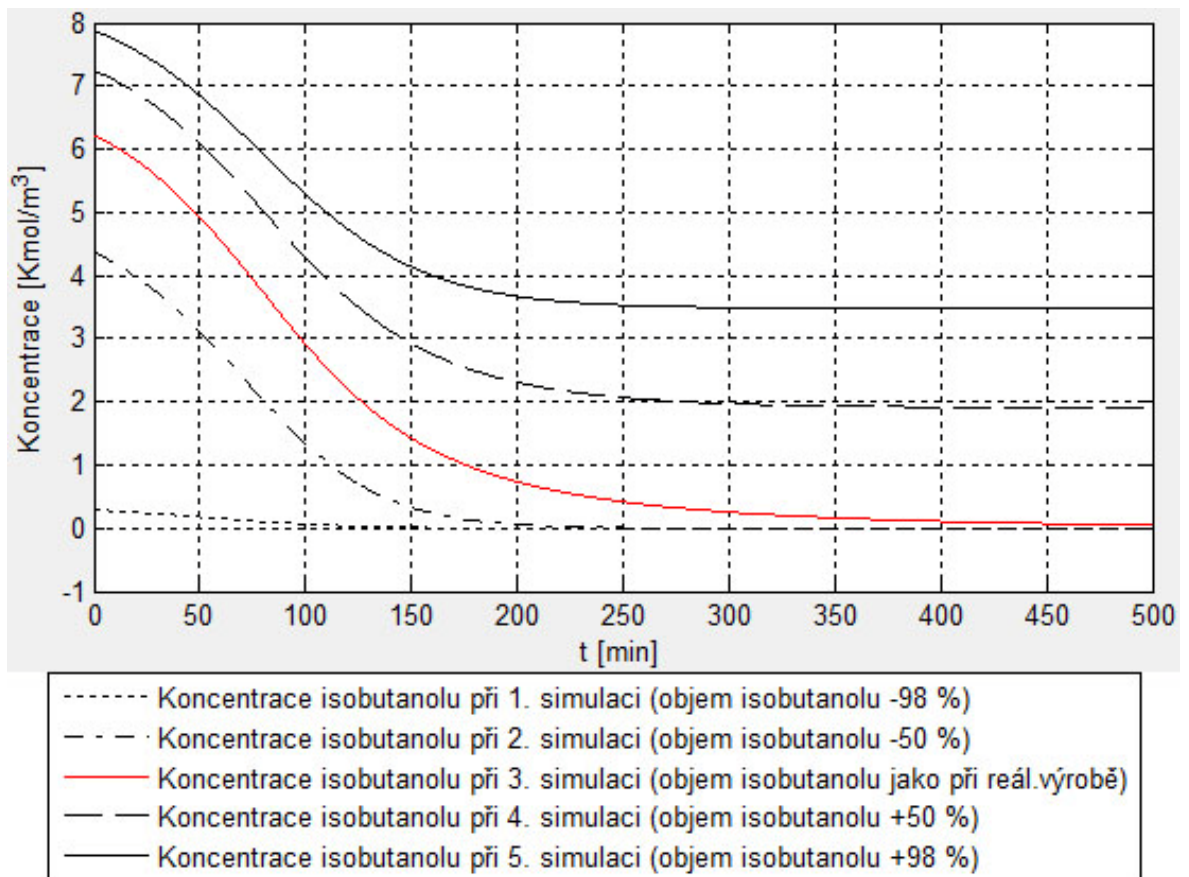
Výsledky těchto simulací zobrazují následující obrázky.

Obr. 29. – Průběhy koncentrací ftalanhydridu v čase s různými objemy isobutanolu.



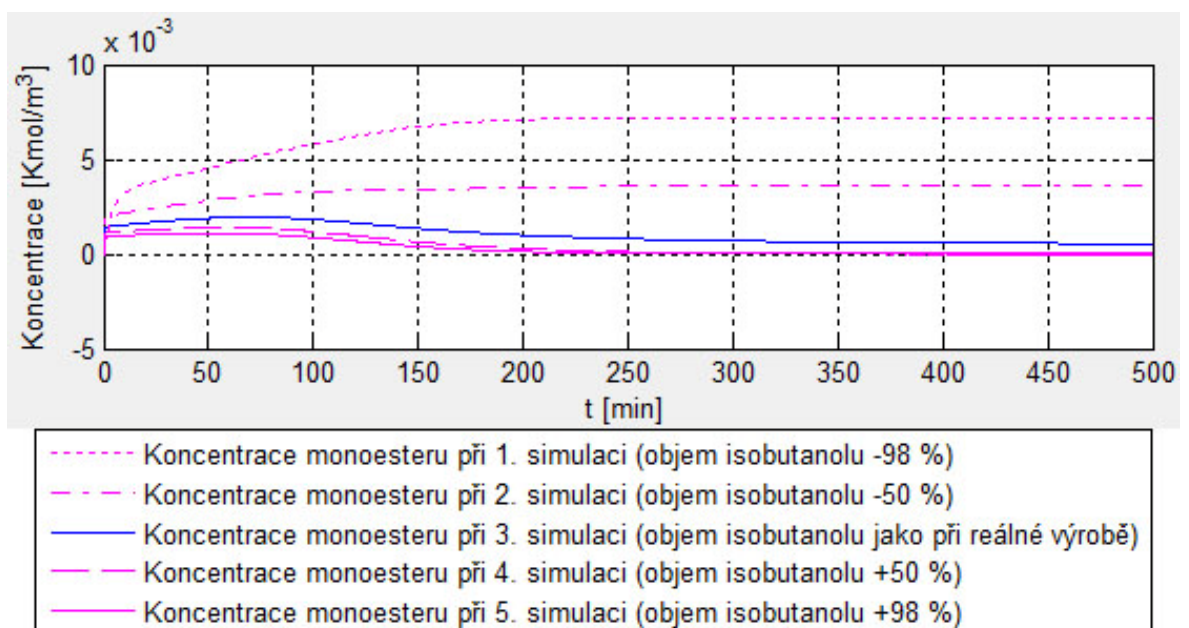
Je patrné, že se změnou objemu isobutanolu v reakční směsi se mění i počáteční koncentrace ftalanhydridu. Dá se říci, že čím větší je objem isobutanolu v reakční směsi, tím více se ftalanhydrid spotřebovává, ovšem jak je patrné z obrázku 31 DIBP vzniká méně.

Obr. 30. - Průběhy koncentrací isobutanolu v čase s různými objemy isobutanolu.



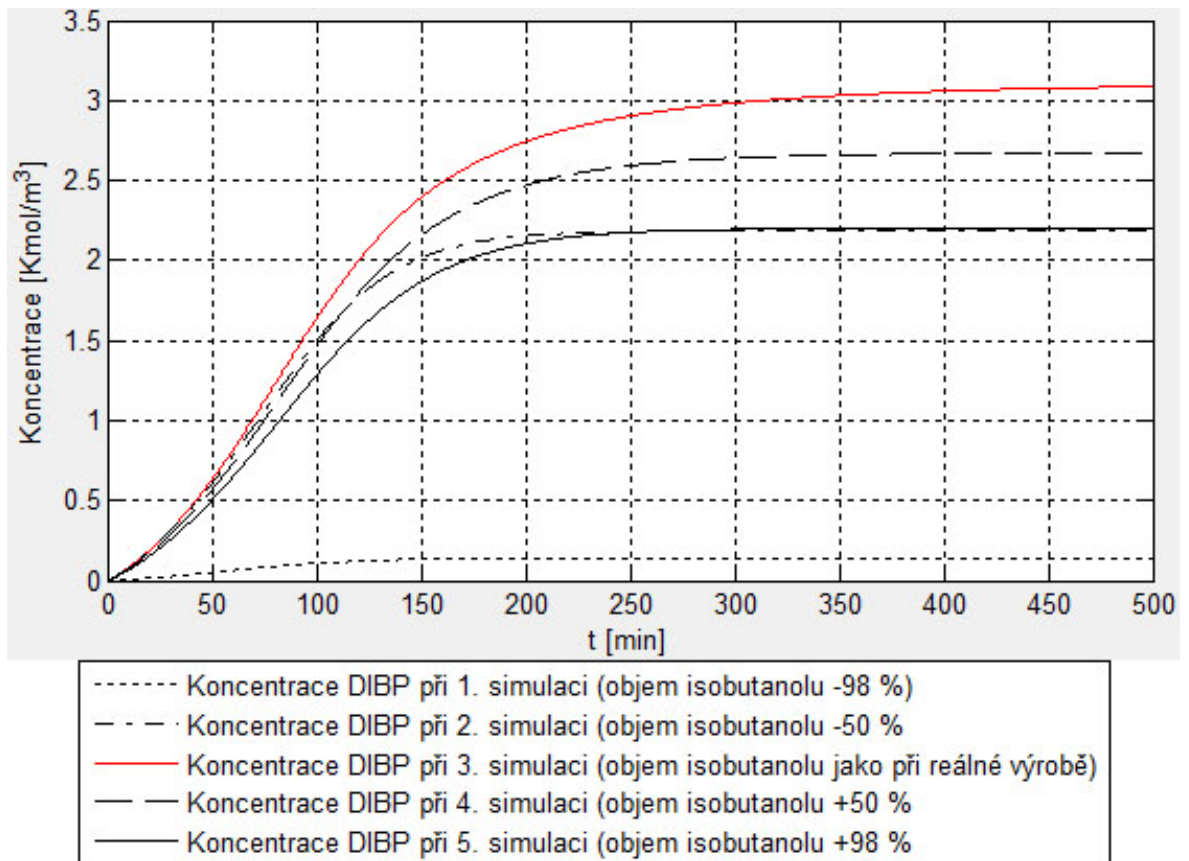
S měnícím se objemem isobutanolu v reakční směsi se mění i jeho počáteční koncentrace. Čím je ho tam více, tím více ho zůstává nezreagováno.

Obr. 31. – Průběhy koncentrací monoesteru v čase s různými objemy isobutanolu



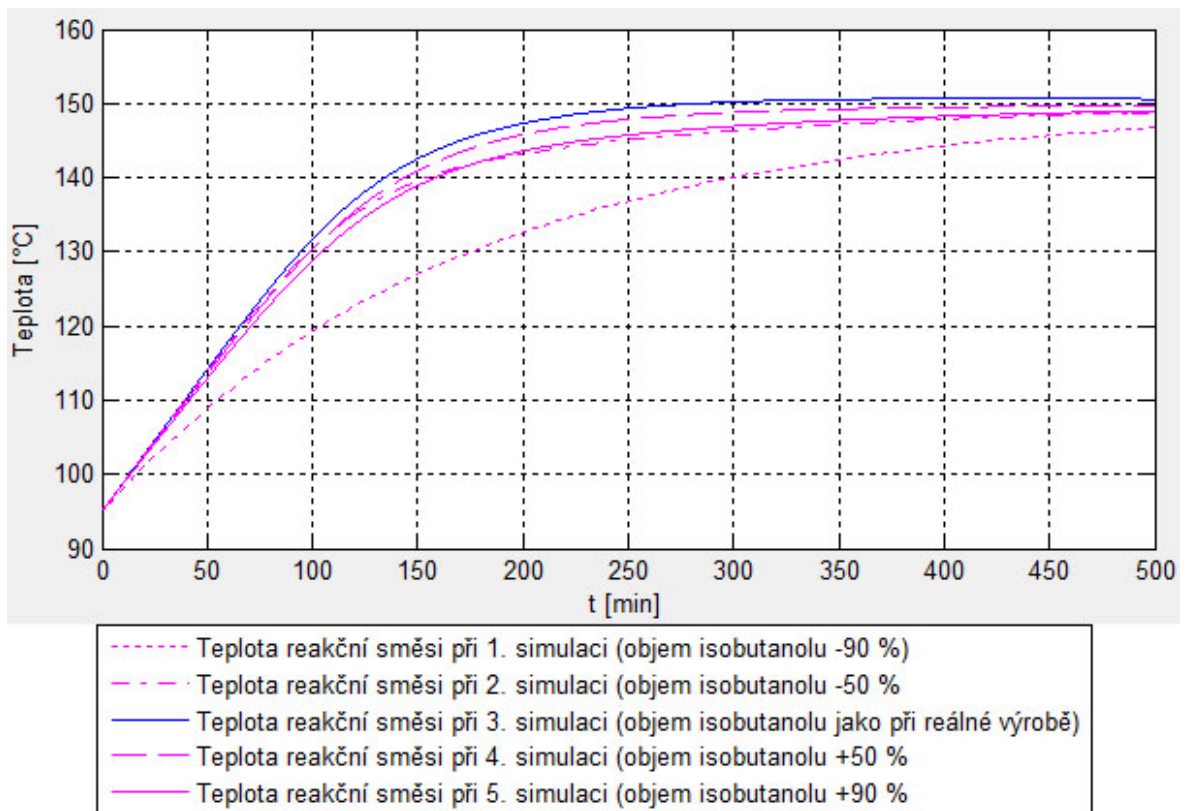
Zde je patrné, že čím méně isobutanolu v reakční směsi je, tím pomaleji monoester vzniká a vzniká ho i o něco více.

Obr. 32. – Průběhy koncentrací DIBP v čase s různými objemy isobutanolu



Z tohoto průběhu koncentrace výsledného DIBP vyplývá, že poměr objemů ftalanhydridu a isobutanolu v reakční směsi je nastaven velmi dobře, jelikož při tomto poměru vzniká i nejvíce DIBP.

Obr. 33. – Průběhy teploty reakční směsi v čase s různými objemy isobutanolu



Ohřívání reakční směsi probíhá opět nejlépe při poměru objemů ftalanhydridu a isobutanolu, který je použit při reálné výrobě.

## ZÁVĚR

V této práci jste se mohli seznámit s principem výroby diisobutylftalátu (DIBP). Je také možné se dozvědět, jakým způsobem probíhá chemická reakce výroby, jaké látky se při výrobě používají a jaké jsou jejich vlastnosti, že se celý proces nazývá esterifikace a k čemu vlastně hotový DIBP slouží. Postup k vytvoření matematického modelu je uveden v teoretické části této diplomové práce, a tak je možné na jeho základě onen matematický model vytvořit. Právě to bylo hlavní náplní této práce.

Protože vytvořit matematický model a následnou simulaci celého procesu výroby DIBP by bylo příliš složité, zvolil jsem pouze tu nejdůležitější část, kde ve vsádkovém chemickém reaktoru probíhá esterifikace ftalanhydridu isobutanolem (alkoholem). Tato chemická reakce esterifikace probíhá ve dvou fázích. V první fázi vzniká monoester, jenž v katalyzované druhé fázi reaguje dále s isobutanolem za vzniku DIBP. Na základě toho bylo sestaveno pět diferenciálních rovnic, které tvoří komplexní matematický model popisující tuto esterifikaci. Hodnoty jednotlivých parametrů potřebných k řešení tohoto modelu jsem z části získal přímo z výroby, část jich bylo nutno vypočítat a část bylo nutno bohužel odvodit z jiných, ale velmi podobných reakcí. Celý matematický model byl implementován do přehledného GUI vytvořeného v programu MATLAB. Následná simulace procesu esterifikace zobrazuje pět grafických průběhů; průběh koncentrací ftalanhydridu, isobutanolu, monoesteru, DIBP v čase a průběh teploty reakční směsi v čase. Jelikož se mi nepodařilo sehnat z výroby reálné grafické průběhy koncentrací jednotlivých složek, nemohl jsem tyto porovnat. Měl jsem možnost porovnat pouze průběh teploty reakční směsi v čase. Při porovnávání vyplynulo, že při simulaci se teplota dostane k maximální hranici 150 °C za delší časový úsek než při reálné chemické reakci. To mohou například způsobovat některé nepřesné hodnoty parametrů matematického modelu a uvedené zjednodušení. Ovšem co se týče celkového času, za který reakce proběhne, je tento přibližně stejný jak při simulaci, tak i při reálné chemické reakci.

Dále doladěný matematický model implementovaný do přehledného GUI by se dal v budoucnu použít například pro optimalizaci této chemické reakce a tím například docílit i zkvalitnění výroby DIBP.

## CONCLUSION

In this thesis it is possible to get to know the principles of the diisobutyl phthalate (DIBP) production. It is also possible to learn about esterification - the process of the chemical reaction, properties of used substances and what is DIBP used for. How to create a mathematical model for the reaction is presented in the theoretical part of this thesis. That is the main goal this thesis.

Because an overall mathematical model and the simulation of production process would be very complex, I focused only on the most important part – the esterification where the phthalic anhydride reacts with the isobutanol (alcohol) in the batch chemical reactor. This chemical reaction proceeds in two main phases. In the first the monoester is generated. In the second catalysed phase the monoester reacts with isobutanol generating DIBP. For this reaction five nonlinear ordinary differential equations were proposed which form a complex mathematical model of the esterification. Some parameters of the model were taken directly from the real production, some of them had to be calculated and the rest had to be derived from a different but very similar reactions accessible in the literature. The whole mathematical model was implemented into a transparent GUI developed in the MATLAB environment. The simulation of the esterification is represented in five graphic courses: concentrations of phthalic anhydride, isobutanol, monoester, DIBP in the course of time and the last one is represented by the temperature of the reaction mixture in time. Unfortunately, it was impossible to get real graphs of concentrations of individual elements from the real production – therefore they could not be compared with the proposed mathematical model. It was only possible to compare the courses of temperature of the reaction mixture in time. The comparison showed that the simulation of the temperature reaches the 150 ° C, the maximum limit, for a longer period than in a real chemical reaction. That may be caused by some inaccurate parameters of the proposed mathematical model and by the adopted simplifications. On the other hand the total time of the real reaction and of the simulation is approximately equal.

The proposed and more tuned mathematical model implemented into the transparent GUI could be further used to optimise the production of the DIBP.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] ZAPLATÍLEK, Karel; DOŇAR, Bohuslav. *MATLAB - tvorba uživatelských aplikací*. Praha : BEN - Technická literatura, 2004. 216 s. ISBN 80-7300-133-0.
- [2] HORÁČEK, Petr. *Systémy a modely*. Praha : ČVUT, 1999. 232 s. ISBN 80-01-01923-3.
- [3] PERŮTKA, Karel. *MATLAB - Základy pro studenty automatizace a informačních technologií*. 1. vyd. Zlín : UTB ve Zlíně, 2005. 303 s. ISBN 80-7318-355-2.
- [4] *Výroba esterů na kotlích*. Technologický reglement výrobní firmy, 2008.
- [5] WELLSTEAD, Peter. *Introduction to Physical Modelling*. London : Academic Press Ltd, 1979. 244 s. ISBN 0-12-744380-0.
- [6] LUYBEN, W.L. *Process modelling, simulation and control for chemical engineers*. New York : McGraw-Hill, 1990. 725 s. ISBN 0070391599.
- [7] INGHAM, J., et al. *Chemical Engineering Dynamics: Modelling with PC Simulation*. Weinheim : Wiley-VCH, 2000. 700 s. ISBN 3527297766.
- [8] Estery. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-04]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Estery>>.
- [9] *CoJeCo - Vaše encyklopedie* [online]. 2011 [cit. 2011-04-04]. Estery, skupina chemických sloučenin. Dostupné z WWW: <[http://www.cojeco.cz/index.php?s\\_term=&s\\_lang=2&detail=1&id\\_desc=24880](http://www.cojeco.cz/index.php?s_term=&s_lang=2&detail=1&id_desc=24880)>.
- [10] Esterifikace. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-04]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Esterifikace>>.
- [11] Výukový manuál chemie [online]. 2006 [cit. 2011-04-04]. Mastné kyseliny a jejich estery. Dostupné z WWW: <[ples.gyrec.cz/Masne%20kyseliny%20a%20Estery.ppt](http://ples.gyrec.cz/Masne%20kyseliny%20a%20Estery.ppt)>.
- [12] Ftaláty. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-04]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Ftaláty>>.
- [13] VYMĚTAL, Jan, et al. *VÝROBA FTALANHYDRIDU A ESTERŮ : Studijní příručka IV.*. Valašské meziříčí : DEZA a.s., 2002. 230 s.
- [14] *SCHP - Svaz chemického průmyslu České republiky* [online]. 2005 [cit. 2011-04-04]. Dostupné z WWW: <[www.schp.cz](http://www.schp.cz)>.
- [15] Diisobutyl ftalát. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-05-19]. Dostupné z WWW: <[http://cs.wikipedia.org/wiki/Diisobutyl\\_ftalát](http://cs.wikipedia.org/wiki/Diisobutyl_ftalát)>.

- [16] Ftalanhydrid. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida): Wikipedia Foundation, [cit. 2011-05-19]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Ftalanhydrid>>.
- [17] Isobutanol. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-05-19]. Dostupné z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Isobutanol>>.
- [18] Kyselina sírová. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-05-19]. Dostupné z WWW: <[http://cs.wikipedia.org/wiki/Kyselina\\_sirova](http://cs.wikipedia.org/wiki/Kyselina_sirova)>.
- [19] Hydroxid sodný. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-05-19]. Dostupné z WWW: <[http://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroxid\\_sodny](http://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroxid_sodny)>.
- [20] KŘIVÝ, Ivan; KINDLER, Evžen. *Simulace a modelování* [online]. Ostravská univerzita : [s.n.], 2001 [cit. 2011-05-08]. Dostupné z WWW: <<http://prf.osu.cz/kip/dokumenty/Msm.pdf>>.
- [21] WICHTERLE, Kamil. *Chemická technologie* [online]. Ostrava : Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2010 [cit. 2011-04-14]. Dostupné z WWW: <[http://homen.vsb.cz/~vec05/PI/ChT/opory/ChemTech\\_skripta.pdf](http://homen.vsb.cz/~vec05/PI/ChT/opory/ChemTech_skripta.pdf)>.
- [22] *Procesy v chemických reaktorech* [online]. Praha : Vysoká škola chemicko - technologická v Praze, 2010 [cit. 2011-04-14]. Dostupné z WWW: <<http://www.vscht.cz/uchi/ped/chi/chi.ii.text.k28.reaktory.pdf>>.
- [23] *Reaktory v organické technologii* [online]. Pardubice : Universita Pardubice, 2010 [cit. 2011-04-14]. Dostupné z WWW: <<http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum/termreak02.pdf>>.
- [24] *Ústav počítačové a řídicí techniky : Vysoká škola chemicko - technologická v Praze* [online]. 2009 [cit. 2011-04-20]. Vytváření matematických modelů. Dostupné z WWW: <<http://uprt.vscht.cz/kminekm/mrt/F2/F2k21-mod.htm>>.

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

|                |   |   |
|----------------|---|---|
| $[A]-[Z]$      | [-]   | Koncentrace jednotlivých složek chemické reakce |
| $c$            | $[\text{Kmol.m}^3]$                                   | Koncentrace                                     |
| $c_{dibp}$     | $[\text{Kmol.m}^3]$                                   | Koncentrace diisobutylftalátu (DIBP)            |
| $c_{ft}$       | $[\text{Kmol.m}^3]$                                   | Koncentrace ftalanhydridu                       |
| $c_{is}$       | $[\text{Kmol.m}^3]$                                   | Koncentrace isobutanolu                         |
| $c_{mono}$     | $[\text{Kmol.m}^3]$                                   | Koncentrace monoesteru                          |
| $c_p$          | $[\text{KJ.Kg}^{-1}.\text{K}]$                        | Měrné teplo                                     |
| $c_{p,ft}$     | $[\text{KJ.Kg}^{-1}.\text{K}]$                        | Měrné teplo ftalanhydridu                       |
| $c_{p, is}$    | $[\text{KJ.Kg}^{-1}.\text{K}]$                        | Měrné teplo isobutanolu                         |
| $c_{p, směsi}$ | $[\text{KJ.Kg}^{-1}.\text{K}]$                        | Průměrné měrné teplo reakční směsi              |
| $E$            | $[\text{KJ.Kmol}^{-1}]$                               | Aktivační energie                               |
| $F$            | $[\text{m}^2]$  | Plocha  |
| $k_{1,2}$      | $[\text{Kmol.Kg}^{-1}.\text{min}^{-1}]$               | Rychlostní konstanty                            |
| $k_{10,20}$    | $[\text{m}^3.\text{Kmol}^{-1}.\text{min}^{-1}]$       | Pre-exponenciální faktor rychlostní konstanty   |
| $M_A$          | $[\text{Kg.Kmol}^{-1}]$                               | Molární hmotnost určité složky                  |
| $m_A$          | $[\text{Kg}]$   | Hmotnost určité složky                          |
| $m_{ft}$       | $[\text{Kg}]$   | Hmotnost ftalanhydridu                          |
| $m_{is}$       | $[\text{Kg}]$   | Hmotnost isobutanolu                            |
| $m_{směsi}$    | $[\text{Kg}]$   | Celková hmotnost reakční směsi                  |
| $Q$            | $[\text{KJ}]$   | Teplo   |
| $R$            | $[\text{KJ.Kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}]$                 | Univerzální plynová konstanta                   |
| $r_{1,2}$      | $[\text{Kmol.Kg}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{m}^{-3}]$ | Rychlostní konstanty                            |
| $T$            | $[\text{K}]$  | Teplota   |
| $T_c$          | $[\text{K}]$  | Teplota vyhřátého pláště                        |

---

|                   |   |                                 |
|-------------------|---|---------------------------------|
| $T_{poc}$         | [K]   | Počáteční teplota reakční směsi |
| $t$               | [min]   | Čas                             |
| $V$               | [m <sup>3</sup> ]   | Objem                           |
| $\alpha$          | [KJ.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ] | Koeficient přestupu tepla       |
| $\Delta H_{R1,2}$ | [KJ.Kmol <sup>-1</sup> ]                                  | Entalpie                        |
| $\rho$            | [Kg.m <sup>-3</sup> ]                                     | Hustota                         |

## SEZNAM OBRÁZKŮ

|   |    |
|---|----|
| Obr. 1. – Strukturní vzorec DIBP [15].....  | 16 |
| Obr. 2. – Diisobutylftalát .....  | 16 |
| Obr. 3. – Strukturní vzorec Isobutanolu [17].....   | 18 |
| Obr. 4. – Molekula Isobutanolu [17] .....   | 18 |
| Obr. 5. – Isobutanol .....  | 18 |
| Obr. 6. – Strukturní vzorec Ftalanhydridu [16] .....  | 20 |
| Obr. 7. – Molekula Ftalanhydridu [16].....  | 20 |
| Obr. 8. – Ftalanhydrid.....   | 20 |
| Obr. 9. – Molekula kyseliny sírové.....   | 22 |
| Obr. 10. – Kyselina sírová .....  | 22 |
| Obr. 11. – Krystalová mřížka hydroxidu sodného [19] .....   | 23 |
| Obr. 12. – Hydroxid sodný [19].....   | 23 |
| Obr. 13. – Bilanční schéma výroby DIBP [4].....   | 27 |
| Obr. 14. – Fáze vytváření deterministického modelu [24] .....   | 31 |
| Obr. 15. – Počítačový model vsádkového chemického reaktoru.....   | 37 |
| Obr. 16. – Reálný vsádkový chemický reaktor.....  | 38 |
| Obr. 17. – Schéma vsádkového reaktoru .....   | 39 |
| Obr. 18. – Postup procesu esterifikace ftalanhydridu isobutanolem .....   | 43 |
| Obr. 19. – Nástroj GUIDE programu MATLAB k vytváření GUI .....  | 50 |
| Obr. 20. – Finální návrh GUI vytvořený nástrojem GUIDE programu MATLAB.....   | 51 |
| Obr. 21. – Náhled do programového m-souboru (m-file).....   | 52 |
| Obr. 22. – Průběh koncentrací ftalanhydridu (modře) a isobutanolu (červeně) v čase .....  | 55 |
| Obr. 23. – Průběh koncentrace monoesteru v čase .....   | 56 |
| Obr. 24. – Průběh koncentrace finálního produktu DIBP v čase.....   | 56 |
| Obr. 25. – Průběh teploty reakční směsi v čase při simulované reakci .....  | 57 |
| Obr. 26. – Totéž jako obrázek 25 jen s upraveným měřítkem k lepšímu porovnání<br>s reálným grafem .....   | 58 |
| Obr. 27. – Průběh teploty reakční směsi v čase při reálné reakci .....  | 58 |
| Obr. 28. – Sloučení obrázků 26 a 27, modrá čára je teplota reakční směsi při simulaci<br>a černá čára je teplota reakční směsi při reálné výrobě..... | 59 |
| Obr. 29. – Průběhy koncentrací ftalanhydridu v čase s různými objemy isobutanolu. ....  | 60 |
| Obr. 30. - Průběhy koncentrací isobutanolu v čase s různými objemy isobutanolu.....   | 61 |

|   |    |
|---|----|
| Obr. 31. – Průběhy koncentrací monoesteru v čase s různými objemy isobutanolu ..... | 61 |
| Obr. 32. – Průběhy koncentrací DIBP v čase s různými objemy isobutanolu.....        | 62 |
| Obr. 33. – Průběhy teploty reakční směsi v čase s různými objemy isobutanolu .....  | 63 |

**SEZNAM TABULEK**

|  |    |
|--|----|
| Tab. 1. – Fyzikální a chemické vlastnosti DIBP [4] .....             | 17 |
| Tab. 2. – Fyzikální a chemické vlastnosti Isobutanolu [4] .....      | 19 |
| Tab. 3. - Fyzikální a chemické vlastnosti Ftalanhydridu [4] .....    | 21 |
| Tab. 4. - Závislost měrné hmotnosti tekutého FA na teplotě [4] ..... | 21 |
| Tab. 5. – Fyzikální vlastnosti kyseliny sírové [4] .....             | 22 |
| Tab. 6. – Parametry simulace získány z výroby a tabulek.....         | 53 |
| Tab. 7. – Parametry simulace získané výpočtem.....                   | 54 |
| Tab. 8. – Parametry simulace převzaté případně odhadnuté .....       | 54 |
| Tab. 9. – Popis parametrů jednotlivých simulací.....                 | 59 |

## SEZNAM PŘÍLOH

**P1** – CD-ROM se záznamem této práce ve formátu Adobe Acrobat (pdf) a ve formátu Microsoft Word 2007 (docx). Dále jsou ve složce „Reaktor“ zdrojové soubory simulace pro program MATLAB verze R2008a: m-soubor simulace (reaktor.m), soubor funkce na výpočet soustavy diferenciálních rovnic (reaktor\_reseni.m), soubor uživatelského prostředí simulace (reaktor.fig).