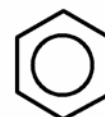


**FAKULTETA ZA KEMIJO IN
KEMIJSKO TEHNOLOGIJO**



SEVERINA OREŠKI

REAKCIJSKA TEHNIKA

Navodila za računalniške vaje

Maribor, 2006

Copyright 2006.

Severina Oreški, Reakcijska tehnika – navodila za računalniške vaje

Naslov: Reakcijska tehnika – navodila za računalniške vaje
Avtor: doc. dr. Severina Oreški
Vrsta publikacije: navodila za vaje
Strokovni recenzent: prof. dr. Peter Glavič
Izdala: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru
Način izdaje: elektronsko učno gradivo

Gradiva iz publikacije, brez dovoljenja avtorja, ni dovoljeno kopirati, reproducirati, objavljati ali prevajati v druge jezike.

CIP - Kataložni zapis o publikaciji
Univerzitetna knjižnica Maribor

66.0(075.8)(076)

OREŠKI, Severina

Reakcijska tehnika [Elektronski vir] : navodila
za računalniške vaje / Severina Oreški. - Maribor
: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo,
2006

ISBN 86-435-0784-9

COBISS.SI-ID 57116417

Predgovor

Navodila za računalniške vaje iz Reakcijske tehnike so namenjena študentom 4. letnikov univerzitetnega programa Kemijska tehnologija in univerzitetnega programa Biokemijska tehnologija. Vsebujejo napotke za čimbolj učinkovito izvedbo računalniških vaj in študente vodijo skozi pravilno pripravo poročil o opravljenih računalniških vajah pri predmetu Reakcijska tehnika.

Navodila za vaje so pripomoček za reševanje problemov s področja kemijske reakcijske kinetike in modeliranja reaktorjev z računalniškim programiranjem. Na osnovi učbenika *Modeliranje procesnih operacij* študente seznanjajo z numeričnimi metodami in programsko opremo, ki je na voljo za reševanje algebrskih in diferencialnih enačb. Uporabo programske opreme predstavljajo na dveh primerih s področja reakcijske tehnike. Vsebujejo tudi pregled programske opreme za simuliranje procesnih operacij in modeliranje reaktorjev. Za rešena primera iz reakcijske tehnike prikazujejo pripravo blokovnih diagramov in računalniških diagramov poteka ter izdelana računalniška programa z dobljenimi rezultati. Navodila za vaje študente tudi seznanjajo z napotki za pripravo poročila o opravljenem delu in dobljenih rezultatih pri računalniških vajah ter z načinom ocenjevanja opravljenega dela pri vajah.

Maribor, junij 2006

Severina Oreški

UPORABLJENI SIMBOLI

Oznaka	Veličina	Enota
c	koncentracija	mol/L
c_A	koncentracija komponente A	mol/L
$c_{C_6H_4O_2}$	koncentracija benzokinona	mol/L
$c_{C_5H_6}$	koncentracija ciklopentadiena	mol/L
r	proizvodnost	mol/(L s)
r_A	proizvodnost komponente A	mol/(L s)
k	konstanta reakcijske hitrosti za reakcijo 1. reda	s ⁻¹
k	konstanta reakcijske hitrosti za reakcijo 2. reda	L/(mol s)
\dot{v}_0	prostorninski vtok	L/s
X	stopnja presnove	1
$X_{C_6H_4O_2}$	stopnja presnove benzokinona	1
T	temperatura	K
τ	polnilni čas	s
V	prostornina reaktorja	L
V_c	prostornina cevnega reaktorja	L
V_m	prostornina mešalnega reaktorja	L
V_s	skupna prostornina kaskade reaktorjev	L
dV_c	sprememba prostornine cevnega reaktorja	L
dX	sprememba stopnje presnove	1

VSEBINA

1	UVOD	1
2	OSNOVE MODELIRANJA	2
2.1	Reševanje problemov iz reakcijske tehnike z numeričnimi metodami za reševanje algebrskih enačb	2
2.2	Reševanje problemov iz reakcijske tehnike z numeričnimi metodami za snemanje funkcij in reševanje diferencialnih enačb	5
3	SIMULACIJA PROCESNIH OPERACIJ	8
4	MODELIRANJE REAKTORJEV	9
5	DIAGRAMI POTEKA	11
5.1	Blokovni diagrami	11
5.2	Računalniški diagrami poteka	12
6	PROGRAMIRANJE	15
6.1	Računalniški program in dobljeni rezultati za kaskado treh mešalnih reaktorjev	15
6.2	Računalniški program in dobljeni rezultati za kaskado dveh cevni in enega mešalnega reaktorja	17
7	PRIPRAVA POROČILA	20
8	OCENJEVANJE RAČUNALNIŠKIH VAJ	21
9	DODATEK	24
9.1	Abecedni seznam numeričnih metod	24
9.2	Abecedni seznam programske opreme za reševanje algebrskih in diferencialnih enačb	25
9.3	Abecedni seznam programske opreme za simulacijo procesnih operacij	26
9.4	Abecedni seznam programske opreme za modeliranje reaktorjev	27
10	LITERATURA	28

1 UVOD

Pri računalniških vajah iz Reakcijske tehnike se rešujejo problemi s področja reakcijske tehnike, ki zahtevajo računalniško programiranje. Programski jezik je FORTRAN. Osnova za vaje je učbenik *Modeliranje procesnih operacij*¹. Iz učbenika se črpa teorija in programska oprema za:

- numerično reševanje algebrskih enačb,
- snemanje enodimenzijskih in dvodimenzijskih funkcij,
- numerično reševanje diferencialnih enačb,
- simulacijo procesnih operacij in
- modeliranje reaktorjev.

Delo pri računalniških vajah iz Reakcijske tehnike poteka v petih stopnjah. Te so:

- testiranje programske opreme za numerično reševanje algebrskih in diferencialnih enačb (poglavje *Numerično reševanje algebrskih enačb* in poglavje *Numerično reševanje diferencialnih enačb* učbenika *Modeliranje procesnih operacij*¹),
- reševanje problemov iz reakcijske tehnike s testirano programsko opremo,
- pisni pregled znanja iz poznavanja paketa DYFLO (peto poglavje *Simulacija procesnih operacij* učbenika *Modeliranje procesnih operacij*¹),
- priprava programske opreme za simulacijo procesnih operacij in
- testiranje in simuliranje reaktorjev (poglavje *Modeliranje reaktorjev* učbenika *Modeliranje procesnih operacij*¹).

Opravljeno delo in dobljeni rezultati morajo biti predstavljeni v pisnem poročilu o vajah. Poročilo se pripravi z urejevalnikom teksta Word. Sheme, blokovne diagrame, računalniške diagrame poteka in grafični prikaz rezultatov je treba narisati z računalniškimi orodji (npr. SmartDraw, Excel, CorelDraw ipd.)

2 OSNOVE MODELIRANJA

Začetna poglavja učbenika *Modeliranja procesnih operacij*¹ (prvo do četrto poglavje) vsebujejo numerične metode in opis programske opreme za reševanje algebrskih in diferencialnih enačb ter primere iz osnov modeliranja, ki so rešljivi s to programsko opremo. Samih numeričnih metod ni potrebno podrobno poznati, vendar moramo za uspešno uporabo izdelane programske opreme poznati:

- zaporedje dogodkov,
- osnovna načela posameznega programa in
- omejitve programa.

Z vsebino začetnih poglavij so seznanjeni samo študentje univerzitetne smeri Kemijska tehnologija pri predmetu Dinamika procesov v tretjem letniku študija. Študentje univerzitetne smeri Biokemijska tehnologija se s temi poglavji srečajo prvič šele na računalniških vajah iz Reakcijske tehnike. Ker je programska oprema iz začetnih poglavij učbenika bistvenega pomena za reševanje problemov iz osnov modeliranja, bomo njeno uporabnost razložili na dveh primerih iz reakcijske tehnike.

2.1 Reševanje problemov iz reakcijske tehnike z numeričnimi metodami za reševanje algebrskih enačb

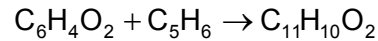
Za numerično reševanje algebrskih enačb so na voljo iterativne numerične metode:

- navadna iteracijska metoda, ki je vgrajena v glavni program DIR_SUBST,
- parcialna substitucija, ki jo predstavlja podprogram CPS,
- Wegsteinova metoda, ki jo predstavlja podprogram CONV,
- Newton-Raphsonova metoda, ki je vgrajena v glavni program NR,
- algoritem za reševanje implicitnih sistemov višjega reda, pri katerem lahko uporabimo poljubno numerično metodo,
- metoda interpolacije za snemanje enodimenzijskih funkcij, ki jo predstavlja podprogram FUN1, in
- metoda interpolacije za snemanje dvodimenzijskih funkcij, ki jo predstavlja podprogram FUN2.

Uporaba programske opreme za reševanje algebrskih enačb bo prikazana na zaporedju treh mešalnih reaktorjev. Problem, ki ga je potrebno rešiti, je del problema, vzetega iz literature², in je sledeč:

Primer 1

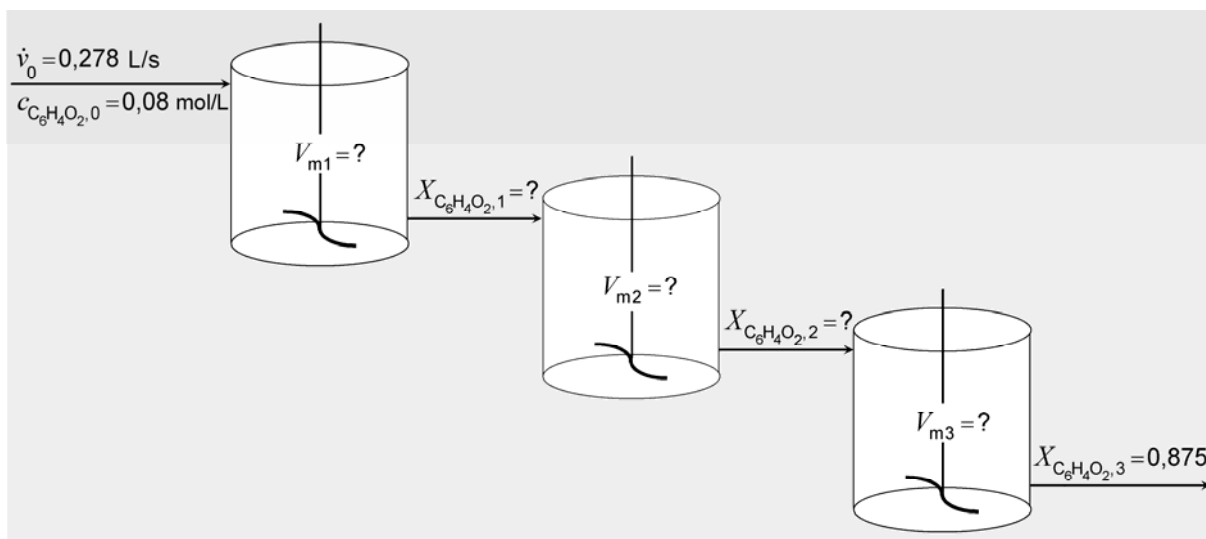
Med benzokinonom ($C_6H_4O_2$) in ciklopentadienom (C_5H_6) poteka reakcija, pri kateri nastaja Diels-Alderjev produkt:



Spremembo prostornine pri reakciji lahko zanemarimo. Vtok vsebuje ekvimnožinske koncentracije reaktantov, zato je proizvodnost:

$$r = k c_{C_6H_4O_2} c_{C_5H_6} = k c_{C_6H_4O_2}^2$$

Določiti je treba velikosti treh identičnih kontinuirnih mešalnih reaktorjev, povezanih v kaskado (**slika 2.1**), ki delujejo izotermno pri 25 °C. Konstanta reakcijske hitrosti k je enaka 9,92 mL/(mol s). Koncentracija reaktantov v napajalni zmesi je enaka 0,08 mol/L. Tekoči prostorninski vtok \dot{v}_0 znaša 0,278 L/s. Zaželjena stopnja presnova je 0,875.



Slika 2.1: Kaskada treh mešalnih reaktorjev.

Matematični model

Za željeno stopnjo presnove znaša izhodna koncentracija benzokinona

$$c_{C_6H_4O_2,1} = (1 - X_{C_6H_4O_2}) c_{C_6H_4O_2,0} = (1 - 0,875) 0,08 = 0,01 \text{ mol/L}$$

Pri tem primeru imamo dve vmesni, nedoločeni koncentraciji reaktanta. Vsaj ena od njiju mora biti določena, če želimo poiskati velikost reaktorjev. Za posamezne reaktorje v kaskadi lahko zapišemo:

$$\tau_1 = \frac{V_{m1}}{\dot{v}_0} = \frac{c_{C_6H_4O_2,0} (X_{C_6H_4O_2,1} - 0)}{k c_{C_6H_4O_2,0}^2 (1 - X_{C_6H_4O_2,1})^2} \quad \text{– za prvi reaktor,} \quad (1)$$

$$\tau_2 = \frac{V_{m2}}{\dot{v}_0} = \frac{c_{C_6H_4O_2,0} (X_{C_6H_4O_2,2} - X_{C_6H_4O_2,1})}{k c_{C_6H_4O_2,0}^2 (1 - X_{C_6H_4O_2,2})^2} \quad \text{– za drugi reaktor,} \quad (2)$$

$$\tau_3 = \frac{V_{m3}}{\dot{v}_0} = \frac{c_{C_6H_4O_2,0} (0,875 - X_{C_6H_4O_2,2})}{k c_{C_6H_4O_2,0}^2 (1 - 0,875)^2} \quad \text{– za tretji reaktor.} \quad (3)$$

Zaradi enakih prostorninskih vtokov, $\dot{v}_0 = \dot{v}_1 = \dot{v}_2 = \dot{v}_3$ in enakih prostornin reaktorjev, $V_{m1} = V_{m2} = V_{m3}$, so polnilni časi reaktorjev v kaskadi enaki, $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3$. Zato lahko enačimo po dve poljubni enačbi. Na primer, z izenačitvijo enačb (1) in (3) in izpostavitvijo $X_{C_6H_4O_2,2}$ dobimo:

$$X_{C_6H_4O_2,2} = X_{C_6H_4O_2,3} - \frac{(1 - X_{C_6H_4O_2,3})^2 X_{C_6H_4O_2,1}}{(1 - X_{C_6H_4O_2,1})^2} \quad (4)$$

Z izenačitvijo enačb (2) in (3) in izpostavitvijo $X_{C_6H_4O_2,1}$ dobimo

$$X_{C_6H_4O_2,1} = X_{C_6H_4O_2,2} - \frac{(X_{C_6H_4O_2,3} - X_{C_6H_4O_2,2})(1 - X_{C_6H_4O_2,2})^2}{(1 - X_{C_6H_4O_2,3})^2} \quad (5)$$

Dobili smo sistem dveh enačb z dvema neznankama $X_{C_6H_4O_2,1}$ in $X_{C_6H_4O_2,2}$ in znano spremenljivko $X_{C_6H_4O_2,3}$. Sistem enačb je rešljiv na dva načina:

- a) Neznanko $X_{C_6H_4O_2,2}$ lahko iz enačbe (5) izločimo z uporabo enačbe (4) in s preureditvijo dobimo eno samo enačbo z implicitno zapisano neznanko $X_{C_6H_4O_2,1}$:

$$X_{C_6H_4O_2,1} = (1 - X_{C_6H_4O_2,1})^2 \frac{\left[X_{C_6H_4O_2,3} - \frac{(1 - X_{C_6H_4O_2,3})^2 X_{C_6H_4O_2,1}}{(1 - X_{C_6H_4O_2,1})^2} - X_{C_6H_4O_2,1} \right]}{\left[1 - X_{C_6H_4O_2,3} + \frac{(1 - X_{C_6H_4O_2,3})^2 X_{C_6H_4O_2,1}}{(1 - X_{C_6H_4O_2,1})^2} \right]^2} \quad (6)$$

- b) Obdržimo izpeljani enačbi (4) in (5). Ta način je tudi izbran za pripravo računalniškega programa, saj sta enačbi (4) in (5) enostavnejši od enačbe (6), zato pričakujemo manjše težave s konvergenco, potrebnih pa je tudi manj matematičnih veščin.

Ko določimo neznanki $X_{C_6H_4O_2,1}$ in $X_{C_6H_4O_2,2}$, lahko uporabimo enačbo (1) ali (2) ali (3) za izračun prostornine reaktorja v kaskadi.

V obeh primerih moramo za reševanje uporabiti numerično metodo za reševanje algebrskih enačb. Ob predpostavki, da $X_{C_6H_4O_2,1}$ leži med 0 in 0,875, izberemo začetno vrednost za $X_{C_6H_4O_2,1}$ iz tega območja. V drugem poglavju *Numerično reševanje algebrskih enačb* učbenika *Modeliranje procesnih operacij*¹ najdemo pripravljeno programsko opremo za več numeričnih metod: za direktno substitucijo, parcialno substitucijo, Wegsteinovo metodo in Newton-Raphsonovo metodo. Za reševanje sistema enačb smo izbrali Wegsteinovo metodo, za vajo pa lahko preizkusite tudi druge razpoložljive metode.

2.2 Reševanje problemov iz reakcijske tehnike z numeričnimi metodami za snemanje funkcij in reševanje diferencialnih enačb

Za reševanje diferencialnih enačb imamo na voljo metode za numerično integracijo enačb:

- enostavno Eulerjevo metodo (integracija 1. reda) in
- Runge-Kuttove metode 1., 2. in 4. reda.

Metode Runge-Kutta so predstavljene s podprogramom INT, kontrolnim podprogramom INTI in podprogramom PRNTRF, ki določa pogostost izpisa in testira konec računanja (če želimo izpisovati več kot deset spremenljivk, uporabimo še podprogram PRNTRS). Metoda 4. reda je za kemijskega tehnologa skoraj univerzalno uporabna, metodi 1. in 2. reda zadoščata samo v nekaterih primerih.

Uporaba programske opreme za snemanje enodimenzijskih poljubnih funkcij in reševanje diferencialnih enačb bo prikazana na zaporedju dveh cevni in enega mešalnega reaktorja. Problem, ki ga je potrebno rešiti, je del problema, vzetega iz literature³, in je sledeč:

Primer 2

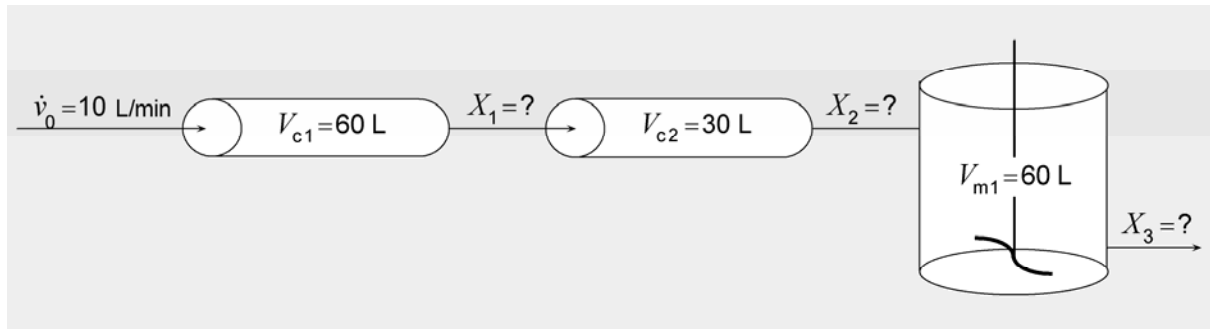
Avtokatalitska reakcija



poteka v kaskadi dveh cevni in enega mešalnega reaktorja (**slika 2.2**). Prostornina prvega cevne reaktorja, $V_{c1} = 60$ L, drugega cevne reaktorja, $V_{c2} = 30$ L in tretjega mešalnega reaktorja, $V_{m1} = 60$ L. Prostorninski vtok \dot{v}_0 znaša 10,0 L/min. Razmerje $c_{A0}/(-r_A)$ kot funkcija stopnje presnove je podana v **preglednici 2.1**. Izračunajte stopnjo presnove vseh treh reaktorjev!

Preglednica 2.1: Razmerje $c_{A0}/(-r_A)$ kot funkcija stopnje presnove.

X	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,85
$\frac{c_{A0}}{(-r_A)} / \text{min}$	10,00	20,00	42,86	50,00	42,86	30,00	17,14	15,71	33,57	55,71



Slika 2.2: Kaskada dveh cevnih in enega mešalnega reaktorja.

Matematični model

Podana imamo prostorninski vtok $\dot{v}_0 = 10 \text{ L/min}$ in razmerje $c_{A0}/(-r_A)$ kot funkcijo stopnje presnove X v min (**preglednica 2.1**). Razmerje $c_{A0}/(-r_A)$ pri trenutni stopnji presnove X lahko določimo z metodo interpolacije. V drugem poglavju *Numerično reševanje algebrskih enačb* učbenika *Modeliranje procesnih operacij*¹ je predstavljena interpolacija enodimenzijskih funkcij s podprogramom FUN1. S klicanjem podprograma FUN1 lahko pri vsaki stopnji presnove X ocenimo ustrezno vrednost spremenljivke $c_{A0}/(-r_A)$ v območju stopenj presnov od 0 do 0,85.

Spremembi prostornin cevnih reaktorjev dV_{c1} in dV_{c2} sta funkciji sprememb stopenj presnov dX_1 in dX_2 , kar opisujeta diferencialni enačbi:

$$dV_{c1} = \dot{v}_0 \frac{c_{A0}}{(-r_{A1})} dX_1 \quad (7)$$

in

$$dV_{c2} = \dot{v}_0 \frac{c_{A0}}{(-r_{A2})} dX_2 \quad (8)$$

Prostornini cevnih reaktorjev bi dobili z integracijo enačb (7) in (8) od vstopne do izstopne stopnje presnove vsakega cevne reaktorja, vendar sta v našem primeru stopnji presnov X_1 in X_2 neznan spremenljivki in prostornini V_{c1} in V_{c2} znani spremenljivki. Problem bomo

rešili tako, da bomo diferencialno enačbo (7) integrirali od $X_1 = 0$ do $X_1 = 0,85$, v vsakem koraku integracije z interpolacijo ocenili $c_{A0}/(-r_{A1})$ in dobljeno prostornino cevnega reaktorja primerjali z znano prostornino V_{c1} . Ko bosta podana in izračunana prostornina zadovoljivo blizu, bomo pri ugotovljeni pravi stopnji presnove X_1 prekinili integracijo in nadaljevali z izračunom X_2 po enakem postopku.

Sedaj integriramo od $X_2 = X_1$ do $X_2 = 0,85$. Pri vsakem integracijskem koraku z interpolacijo ocenimo $c_{A0}/(-r_{A2})$, izračunamo prostornino drugega reaktorja in jo primerjamo s podano prostornino V_{c2} . Ko sta si izračunana in podana prostornina praktično enaki, glede na postavljen konvergenčni kriterij, smo ugotovili pravo vrednost X_2 .

Integracijo prekinemo in nadaljujemo z izračunom stopnje presnove mešalnega reaktorja X_3 . Za mešalni reaktor velja enačba:

$$V_m = \dot{v}_0 \frac{c_{A0}}{(-r_{A3})} (X_3 - X_2) \quad (9)$$

Postopek za izračun stopnje presnove X_3 je podoben izračunu stopenj presnov pri cevni reaktorjih, le da tu namesto integracijske zanke nastavimo programirno zanko. Stopnja presnove narašča od X_2 do 0,85 z malim prirastkom. Pri vsaki spremembi stopnje presnove z interpolacijo ocenimo $c_{A0}/(-r_{A3})$ in izračunamo prostornino mešalnega reaktorja. Računanje prekinemo, ko sta si izračunana in podana prostornina enaki, glede na postavljen konvergenčni kriterij.

Za integracijo moramo uporabiti numerično metodo za reševanje diferencialnih enačb. V tretjem poglavju *Numerično reševanje diferencialnih enačb* učbenika *Modeliranje procesnih operacij*¹ najdemo pripravljeno programsko opremo za navadno Eulerjevo metodo (iteracijska metoda 1. reda) ter Runge-Kuttove metode 1., 2. in 4. reda (izboljšave Eulerjeve metode). Za reševanje diferencialnih enačb smo med temi možnostmi izbrali Runge-Kuttovo metodo 4. reda, ostale metode pa lahko preizkusite za vajo.

3 SIMULACIJA PROCESNIH OPERACIJ

Za simulacijo procesnih operacij je na voljo programska oprema, ki sestavlja paket DYFLO. Ta je podrobno razložen v istoimenskem poglavju *Modeliranje procesnih operacij*¹, zato naj tu navedemo samo splošno strukturo paketa in naštejemo podprograme, ki jih paket omogoča.

Splošno strukturo paketa DYFLO predstavljata spremenljivki STRM in DATA:

- Spremenljivka STRM(IS, IP) podaja lastnosti (IP) tokov oziroma vozlišč (IS) in ima dimenzijo (300, 24).
- Spremenljivka DATA(IC, ID) podaja osnovne lastnosti (ID) kemijskih komponent (IC) in ima dimenzijo (20, 10).

Paket DYFLO vsebuje programsko opremo z naslednjimi podprogrami:

- ENTHL za računanje entalpije tekoče zmesi,
- ENTHV za računanje entalpije parnega toka,
- TEMP za določanje temperature pri dani entalpiji in sestavi,
- EQUIL za izračun ravnotežne sestave pare pri znanem tlaku oziroma temperaturi,
- za oceno koeficientov aktivnosti (ACTYW po Wilsonovi metodi, ACTYM po Margulesovi metodi in ACTY, ki upošteva idealno plinsko zmes),
- DEWPT za računanje rosišča,
- HTEXCH za izračun splošnih faznih transformacij (razen vrenja),
- FLASH za simulacijo parcialnega in totalnega kondenzatorja, kotla z razpenjanjem ter simulacijo adiabatnega razpenjanja,
- CVBOIL za simulacijo kotlov in uparjalnikov brez zastanka,
- PCON za parcialno in totalno kondenzacijo,
- HLDP za simulacijo zastanka,
- VVBOIL za simulacijo kotla z zastankom ter
- PRL in RPRL za izpis rezultatov.

Navedeni podprogrami niso samostojno uporabni. Uporabljali jih bomo skupaj s podprogrami za reševanje algebrskih in diferencialnih enačb pri modeliranju reaktorjev.

4 MODELIRANJE REAKTORJEV

Modeliranje reaktorjev je obravnavano v več stopnjah:

1. Modeli reaktorjev so sistemi navadnih nelinearnih diferencialnih in algebrskih enačb, v katerih je neodvisna spremenljivka čas. Primeri iz učbenika *Modeliranja procesnih operacij*¹ so:
 - a. reakcija v mešalnem reaktorju za tekočo fazo (strani 79-82 v učbeniku),
 - b. reakcija v šaržnem reaktorju (stran 82 v učbeniku),
 - c. heterogena kinetika v šaržnem reaktorju – program HETKIN (strani 85-92 v učbeniku),
 - d. semikontinuirna kopolimerizacija v raztopini – program KOPOLI (strani 92-98 v učbeniku),
 - e. porazdelitev bivalnih časov v mešalnem reaktorju – program RETTIME (strani 98-102 v učbeniku).
2. Modeli reaktorjev so večstopenjski sistemi, dobljeni z razširitvijo 1. faze. Primer iz *Modeliranja procesnih operacij*¹ je:
 - a. reakcija z ekstrakcijo v kaskadnem reaktorju – program KASKA (strani 103-108 v učbeniku).
3. Modeli reaktorjev so sistemi navadnih nelinearnih diferencialnih enačb, v katerih je neodvisna spremenljivka razdalja ali geometrijska dolžina (predvideno je stacionarno obratovanje, da je izločen čas kot neodvisna spremenljivka). Primer iz *Modeliranja procesnih operacij*¹ je:
 - a. reakcija katalitskega razpadanja etilena v cevnem reaktorju (strani 108-118 v učbeniku)
 - i. simulirana s spremenljivim korakom – program VARSTEP,
 - ii. simulirana s serijskim integriranjem – program SITR.
4. Modeli reaktorjev so sistemi parcialnih diferencialnih enačb, v katerih sta neodvisni spremenljivki prostorska spremenljivka in čas). Primera iz *Modeliranja procesnih operacij*¹ sta:
 - a. heterogena kinetika v cevnem reaktorju – program DYNSIM (strani 119-123 v učbeniku),

b. reakcija polimerizacije v šaržnem reaktorju (strani 123-128 v učbeniku).

Za določen tip reaktorja se pri računalniških vajah:

- sestavi računalniški program, tako da se k določenemu programu poiščejo ustrezni podprogrami za modeliranje reaktorjev in simulacijo procesnih operacij ter podprogrami za numerično reševanje algebrskih in diferencialnih enačb,
- testira sestavljeni program in po možnosti dobljene rezultate primerja z rezultati ali njihovimi grafičnimi prikazi, podanimi v *Modeliranju procesnih operacij*¹,
- analizira dobljene rezultate in
- spreminja vhodne podatke (izvaja simulacije) s ciljem izboljšati testne rezultate.

5 DIAGRAMI POTEKA

Za vsak reševani problem je treba izdelati diagrame poteka. To so:

- blokovni diagrami enačb in
- računalniški diagrami poteka.

Diagrami poteka morajo biti narisani z enim od računalniških orodij, katere študent obvlada. V navodilih za vaje je uporabljen računalniški program SmartDraw. Z njim se študentje seznanijo v drugem letniku študija pri računalniških vajah iz predmeta Procesne bilance. Zato si lahko po potrebi znanje osvežijo z navodili za računalniške vaje iz Procesnih bilanc⁴.

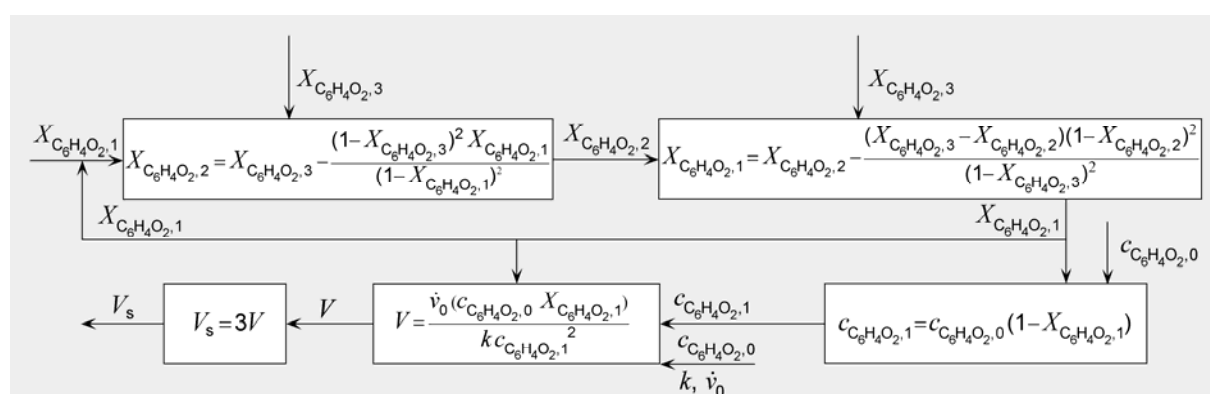
5.1 Blokovni diagrami

Enačbe iz problema napišemo v blokovni obliki, tako da dobimo potek informacij:



Potek informacij v obliki blokovnega diagrama enačb so matematični (analitski) ekvivalent analiziranega fizikalnega sistema. Kompleksno povezan sistem takih blokov imenujemo model.

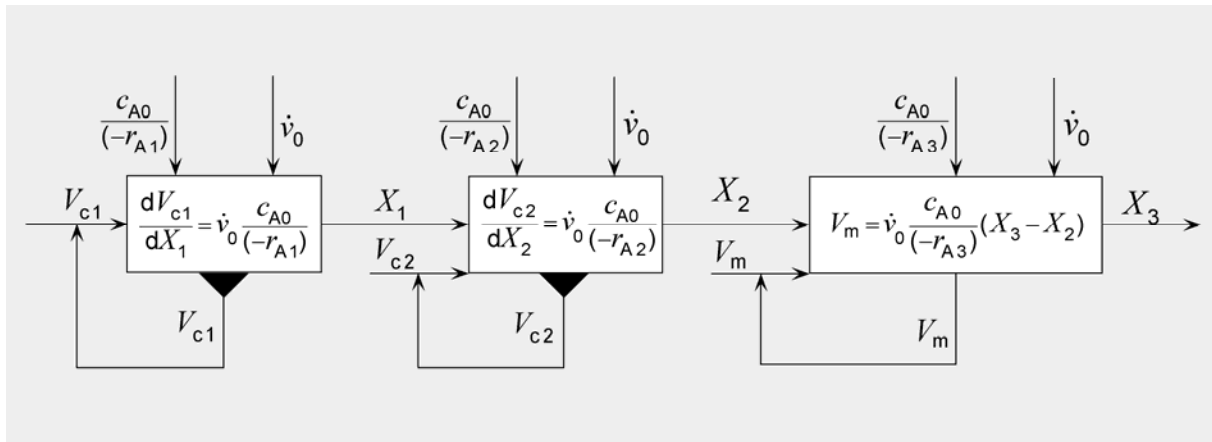
Slika 5-1 prikazuje blokovni diagram poteka za računanje prostornin treh mešalnih reaktorjev v kaskadi (**primer 1** na strani 3).



Slika 5.1: Blokovni diagram za računanje prostornin treh mešalnih reaktorjev v kaskadi (**primer 1**).

Blokovni diagram za računanje stopenj presnov kaskade dveh cevnih in enega mešalnega reaktorja (**primer 2** na strani 5) je predstavljen na **Sliki 5-2**. Črni trikotnik

označuje integracijski blok. Tako lahko takoj ločimo enačbe, ki jih je treba reševati algebrsko od enačb, ki jih je treba integrirati.



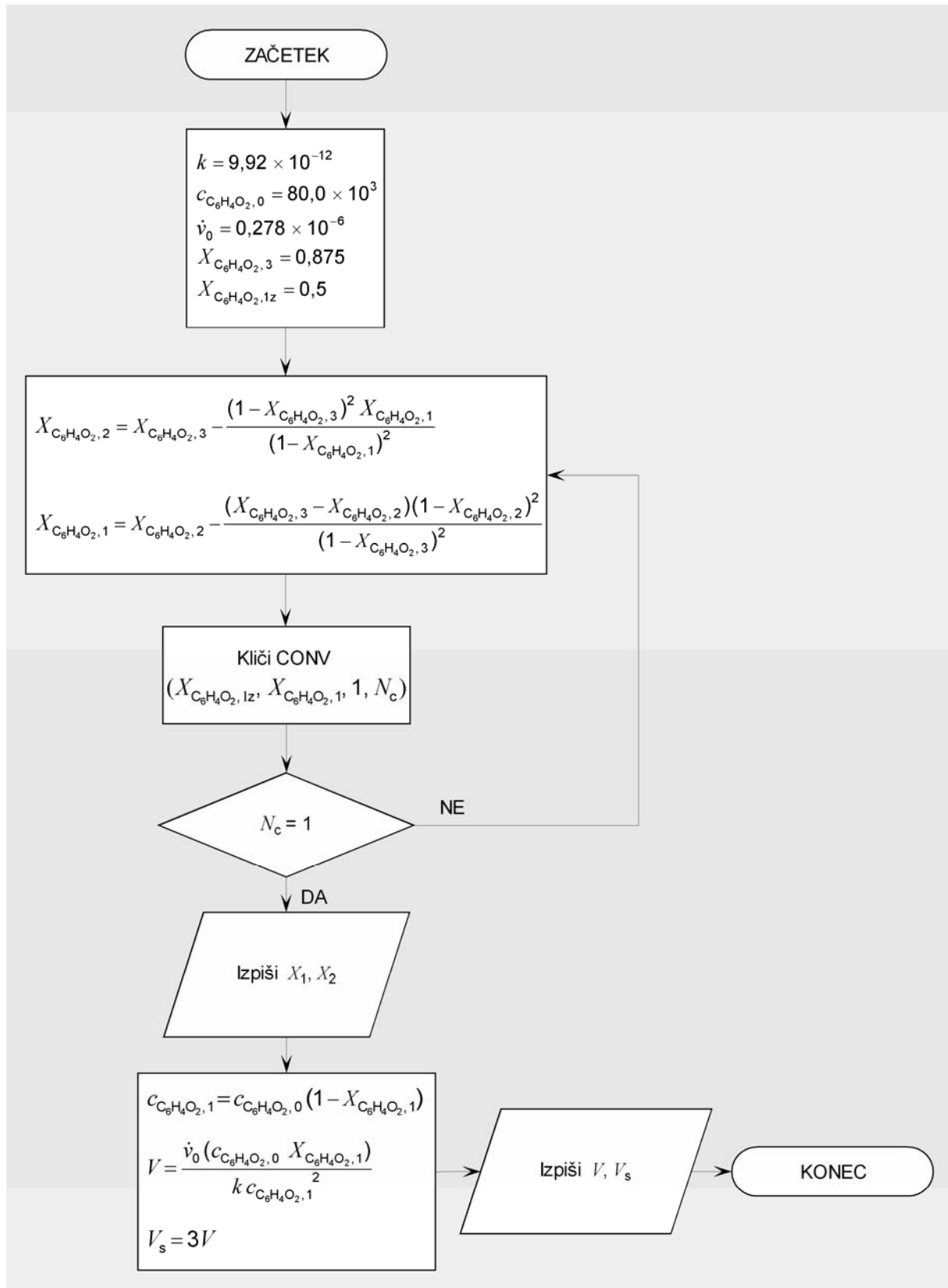
Slika 5.2: Blokveni diagram za računanje stopenj presnov kaskade dveh cevnih in enega mešalnega reaktorja (**primer 2**).

5.2 Računalniški diagrami poteka

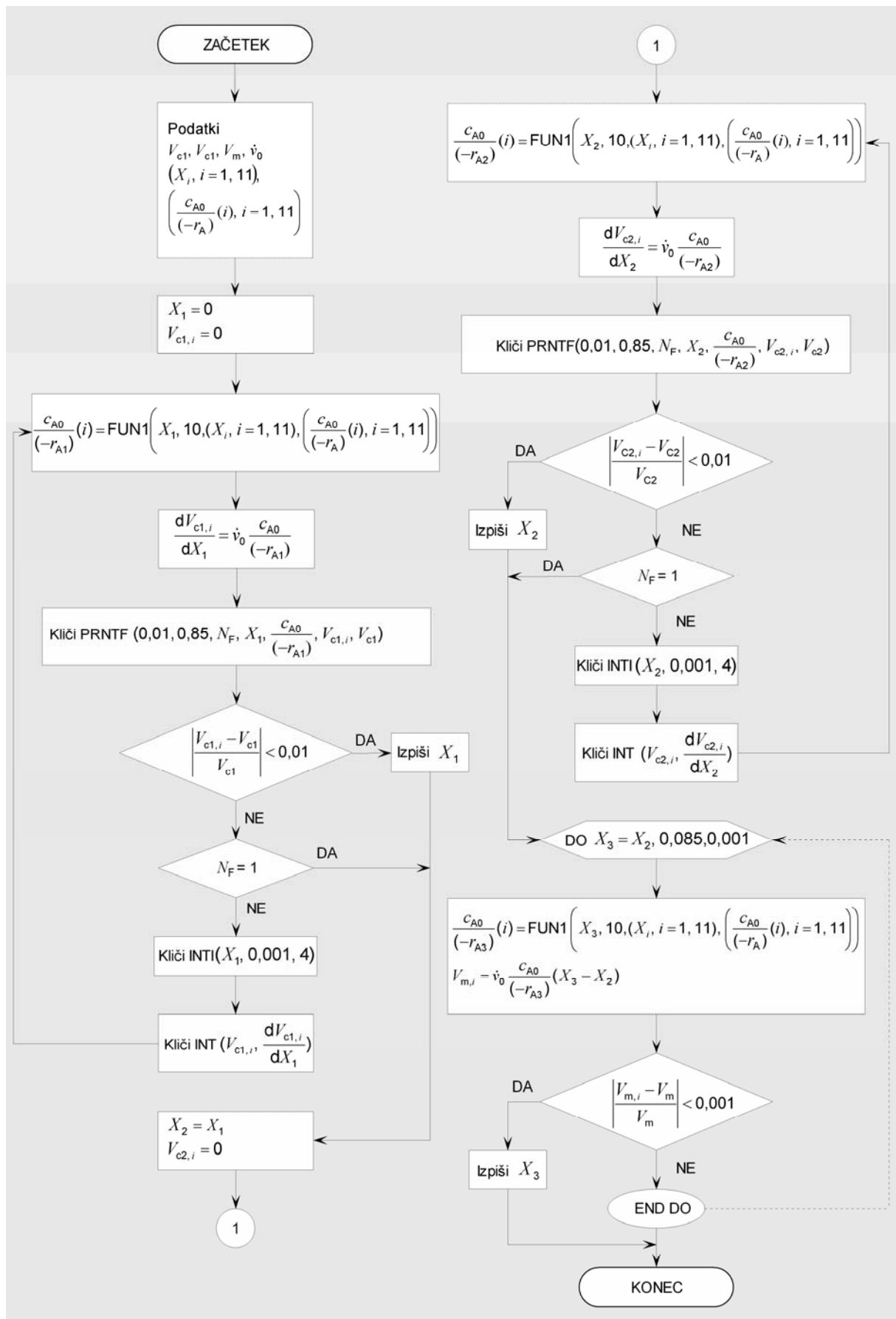
Standardni računalniški diagrami poteka nas vodijo skozi pripravo računalniških programov. Za risanje diagramov poteka uporabljamo dovoljene grafične znake oziroma simbole⁴. Grafični simboli so lahko prosojni ali obarvani. Z obarvanjem simbolov dosežemo večjo preglednost diagramov poteka. Tekst v grafičnih simbolih je lahko slovenski ali angleški. Ustrezne enačbe je treba pisati v matematični obliki in ne v FORTRANski.

Slika 5-3 prikazuje računalniški diagram poteka za pripravo glavnega programa za računanje prostornin kaskade treh enako velikih mešalnih reaktorjev (**primer 1** na strani 3). Računalniški program bo klical podprogram CONV, ki uporablja Wegsteinovo metodo.

Slika 5-4 prikazuje računalniški diagram poteka za pripravo glavnega programa za računanje stopenj presnov kaskade dveh cevnih in enega mešalnega reaktorja (**primer 2** na strani 5). Računalniški program bo klical podprogram FUN1 za oceno hitrosti reakcije pri neki stopnji presnove in podprograme INT, INTI in PRNTF, ki predstavljajo orodje za integracijo enačb po Runge-Kuttovih metodah. V diagramu poteka je predvidena Runge-Kuttova metoda 4. reda.



Slika 5.3: Diagram poteka za izračun prostornin treh enako velikih mešalnih reaktorjev v kaskadi.



Slika 5.4: Diagram poteka za izračun presnov dveh cevnih in enega mešalnega reaktorja v kaskadi.

6 PROGRAMIRANJE

6.1 Računalniški program in dobljeni rezultati za kaskado treh mešalnih reaktorjev

Glavni program za računanje prostornin treh enako velikih mešalnih reaktorjev (**primer 1** na strani 3), ki kliče podprogram CONV¹:

```

C      *****
C      * Prostornina treh identicnih mešalnih reaktorjev v kaskadi *
C      *****
      real k
      OPEN(6,STATUS='NEW',FILE='PRIMER1G.REZ')
      write(6,100)
100    format(1x,52('*'),/,1x,'* Stopnje presnov kaskade treh mešalnih',
&' reaktorjev *',/,1x,52('*'),/)
C
C      Podatki
C      -----
      k=9.92E-3      ! konstanta reakcijske hitrosti, L/(mol s)
      cB0=0.08       ! začetna koncentracija C6H4O2 (B), mol/L
      v0=0.278      ! tekoci prostorninski vtok, L/s
      xB3=0.875     ! končna stopnja presnove C6H4O2 kaskade reaktorjev
      write(6,200) k, cB0, v0, xB3
      xB1z=0.5      ! ocena stopnje presnove C6H4O2 prvega reaktorja
C
C      Iskanje stopenj presnov xB2 in xB3 z Wegsteinovo metodo
C      -----
      write(6,300)
5      xB2=xB3-(((xB1z*((1-xB3)**2))/((1-xB1z)**2)))
      xB1=xB2-((xB3-xB2)*((1-xB2)**2)/((1-xB3)**2))
      write(6,400) xB1,xB2
      call conv(xB1z,xB1,1,NC)
      go to (6,5),NC
6      continue
      write(6,500) xB1, xB2
C
C      Izračun prostornine mešalnega reaktorja
C      -----
      cB=cB0*(1-xB1)
      V=v0*(cB0*xB1)/(k*(cB**2))
      write(6,600) V
C
C      Skupna prostornina reaktorjev v kaskadi
C      -----
      Vs=3*V
      write(6,700) Vs
      stop
200    format(1x,'Znani podatki',/,1x,13('-'),/, ' k   =',F8.5,
&' L/(mol s)',/, ' cB0 =',F5.2, ' mol/L',/, ' v0  =',F6.3,
&' L/s',/, ' xB3 =',f6.3,/)
300    format(1x,'Iskanje stopenj presnov xB2 in xB3 z Wegsteinovo ',
&'metodo',/,1x,55('-'),/,2X, ' xB1',6X,'xB2')
400    format(1x,f6.3,3x,f6.3)
500    format(' Stopnja presnove C6H4O2 v prvem mešalnem reaktorju ',
&'xB1 je ',f5.3, '.',/, ' Stopnja presnove C6H4O2 v drugem ',
&'mešalnem reaktorju xB2 je',1x,f5.3, '.')
600    format(/,1x,'Izračun prostornine reaktorjev',/,1x,30('-'),/,
&' Prostornina posameznega mešalnega reaktorja v kaskadi Vm je ',

```

```

    &f6.1, ' L. ')
700   format(1x, 'Prostornina vseh treh mesalnih reaktorjev v kaskadi ',
    &'Vs znasa ', f6.1, ' L. ')
    end

```

Dobljeni rezultati:

```

*****
* Stopnje presnov kaskade treh mesalnih reaktorjev *
*****

Znani podatki
-----
k   = 0.00992 L/(mol s)
cB0 = 0.08 mol/L
v0  = 0.278 L/s
xB3 = 0.875

Iskanje stopenj presnov xB2 in xB3 z Wegsteinovo metodo
-----
  xB1      xB2
  0.795    0.844
 -2.760    0.580
  0.780    0.839
  0.765    0.835
  0.505    0.783
  0.665    0.811
  0.636    0.805
  0.628    0.804
  0.629    0.804
Stopnja presnove C6H4O2 v prvem mesalnem reaktorju xB1 je 0.629.
Stopnja presnove C6H4O2 v drugem mesalnem reaktorju xB2 je 0.804.

Izracun prostornine reaktorjev
-----
Prostornina posameznega mesalnega reaktorja v kaskadi Vm je 1595.7 L.
Prostornina vseh treh mesalnih reaktorjev v kaskadi Vs znasa 4787.2 L.

```

Iz dobljenih rezultatov je razvidno, da znaša prostornina enega reaktorja v kaskadi 1595,7 L in prostornina vseh treh reaktorjev v kaskadi 4787,2 L. Namesto treh zaporednih mešalnih reaktorjev bi lahko imeli samo en mešalni reaktor z enako stopnjo presnove. Njegova prostornina bi znašala:

$$V_m = \frac{\dot{v}_0 (c_{C_6H_4O_2,0} - c_{C_6H_4O_2,1})}{k c_{C_6H_4O_2,1}^2} = \frac{0,278 \text{ L/s } (0,08 - 0,01) \text{ mol/L}}{0,00992 \text{ L/(mol s)} (0,01)^2 (\text{mol/L})^2} = 19616,9 \text{ L}$$

Opazimo lahko, da je prostornina vseh treh reaktorjev v kaskadi približno četrtnina potrebne prostornine, če bi za enak namen uporabili en sam mešalni reaktor. S kaskado smo reaktorsko prostornino znatno zmanjšali.

6.2 Računalniški program in dobljeni rezultati za kaskado dveh cevni in enega mešalnega reaktorja

Glavni program za računanje stopenj presnov v kaskadi dveh cevni in enega mešalnega reaktorja (**primer 2** na strani 5), ki kliče podprograme FUN1, INT, INTI in PRNTF¹:

```

C      *****
C      * Stopnja presnove kaskad dveh cevni in enega mešalnega reaktorja *
C      *****
dimension pCA0_rA(10),pX(10)
COMMON/CINT/T,DT,JS,JN,DXA(500),XA(500),IO,JS4
open (6,status='new',file='primer2G.rez')
write(6,100)
100  format(2x,69('*'),/,2x,'* Stopnja presnove kaskade dveh cevni ',
&'in enega mešalnega reaktorja *',/,2x,69('*'),/)
      data Vc1/60./          ! L
      data Vc2/30./          ! L
      data Vm /60./          ! L
      data v0/10./           ! L/min
      data (pCA0_rA(N),N=1,10)/10.00,20.00,42.86,50.00,42.86,30.00,
&          17.14,15.71,33.57,55.71/
      data (pX(N),N=1,10)/0.,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8,0.85/
C
C      a)X1 - stopnja presnove prvega cevne reaktorja v zaporedju, Vc1
C      -----
      write(6,200)
200  format(/,2x,'a)Vc1 - prvi reaktor v zaporedju',//,6x,'X1',4x,
&'cA0/(-rA1)/min',3x,'Vc1n/L',7x,'Vc1/L')
      X1=0.0      !1
      Vc1n=0.
3      CA0_rA1 = fun1(X1,10,pX,pCA0_rA)
      dVc1ndX1 = v0*cA0_rA1
      call prntf(0.01,0.85,NF,X1,cA0_rA1,Vc1n,Vc1)
      if(abs((Vc1n-Vc1)/Vc1) .lt. 0.01) then
          write(6,300) X1
300  format(/,4x,'Stopnja presnove cevne reaktorja Vc1 je ',
&'X1 = ',f4.2,'.',/)
          go to 2
      endif
      go to (1,2), NF
1      call inti(X1,0.001,4)
      call int(Vc1n,dVc1ndX1)
      go to 3
C
C      b)X2 - stopnja presnove drugega cevne reaktorja v zaporedju, Vc2
C      -----
2      X2 = X1
      do i =1, 500
          xa(i) = 0.
          dxa(i) = 0.
      end do
      Vc2n=0.
      write(6,400)
400  format(/,2x,'b)Vc2 - drugi reaktor v zaporedju',//,6x,'X2',4x,
&'cA0/(-rA2)/min',3x,'Vc2n/L',7x,'Vc2/L')
6      CA0_rA2 = fun1(X2,10,pX,pCA0_rA)
      dVc2ndX2 = v0*cA0_rA2
      call prntf(0.01,0.85,NF,X2,cA0_rA2,Vc2n,Vc2)
      if(abs((Vc2n-Vc2)/Vc2) .lt. 0.01) then
          write(6,500) X2
500  format(/,4x,'Stopnja presnove cevne reaktorja Vc2 je ',

```

```

& 'X2 = ',f4.2,'.',/)
  go to 5
endif
go to (4,5), NF
4 call inti(X2,0.001,4)
  call int(Vc2n,dVc2ndX2)
  go to 6
C
C c)X3 - stopnja presnove tretjega mesalnega reaktorja v zaporedju, Vm
C -----
5 do X3 = X2,0.85,0.001
  CA0_rA3 = fun1(X3,10,pX,pCA0_rA)
  Vmn =v0*Ca0_rA3*(X3-X2)
  if(abs((Vmn-Vm)/Vm) .lt. 0.001) then
    write(6,600) X3
600 format(/,2x,'c)Vm - tretji reaktor v zaporedju',//,4x,
& 'Stopnja presnove mesalnega reaktorja Vm je X3 = ',f4.2,'.',/)
    go to 7
  end if
  end do
7 write(6,700) X3
700 format(/,' Stopnja presnove zaporedja reaktorjev Vc1, Vc2 in ',
&'Vm je',f5.2,'.')
  stop
end

```

Dobljeni rezultati:

```

*****
* Stopnja presnove kaskade dveh cevnih in enega mesalnega reaktorja *
*****

```

a)Vc1 - prvi reaktor v zaporedju

X1	cA0/(-rA1)/min	Vc1n/L	Vc1/L
0.00	10.00	0.00	60.00
0.01	11.00	1.05	60.00
0.02	12.00	2.20	60.00
0.03	13.00	3.45	60.00
0.04	14.00	4.80	60.00
0.05	15.00	6.25	60.00
0.06	16.00	7.80	60.00
0.07	17.00	9.45	60.00
0.08	18.00	11.20	60.00
0.09	19.00	13.05	60.00
0.10	20.00	15.00	60.00
0.11	22.29	17.11	60.00
0.12	24.57	19.46	60.00
0.13	26.86	22.03	60.00
0.14	29.14	24.83	60.00
0.15	31.43	27.86	60.00
0.16	33.72	31.11	60.00
0.17	36.00	34.60	60.00
0.18	38.29	38.32	60.00
0.19	40.57	42.26	60.00
0.20	42.86	46.43	60.00
0.21	43.57	50.75	60.00
0.22	44.29	55.14	60.00

Stopnja presnove cevne reaktorja Vc1 je X1 = 0.23.

b) Vc2 - drugi reaktor v zaporedju

X2	$c_{A0}/(-r_{A2})/\text{min}$	Vc2n/L	Vc2/L
0.23	45.00	0.08	30.00
0.24	45.72	4.61	30.00
0.25	46.43	9.22	30.00
0.26	47.14	13.90	30.00
0.27	47.86	18.65	30.00
0.28	48.57	23.47	30.00
0.29	49.29	28.36	30.00

Stopnja presnove cevnega reaktorja Vc2 je $X_2 = 0.29$.

c) Vm - tretji reaktor v zaporedju

Stopnja presnove mesalnega reaktorja Vm je $X_3 = 0.47$.

Stopnja presnove zaporedja reaktorjev Vc1, Vc2 in Vm je 0.47.

Iz dobljenih rezultatov je razvidno, da je stopnja presnove prvega reaktorja v zaporedju $X_1 = 0,23$, drugega reaktorja v zaporedju $X_2 = 0,29$ in tretjega reaktorja v zaporedju $X_3 = 0,47$. Stopnja presnove reaktorjev v kaskadi je torej 0,47.

7 PRIPRAVA POROČILA

Poročilo mora vsebovati rezultate celotnih računalniških vaj iz Reakcijske tehnike. Za vsako nalogo je treba podati.

1. SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV, v katerem navedete simbole, pomene simbolov in enote v mednarodnem sistemu merskih enot in znakov^{5,6}. Pravilen zapis merskih enot in znakov je treba upoštevati skozi celotno poročilo.
2. OPIS PROBLEMA, v katerem predstavite reševani problem.
3. MATEMATIČNI MODEL, ki mora vsebovati:
 - a) fizikalno-matematične zveze in izpeljave, potrebne za izračun, in
 - b) uporabljeno numerično metodo.
4. BLOKOVNI DIAGRAM enačb¹.
5. RAČUNALNIŠKI DIAGRAM POTEKA, narisano po uveljavljenih pravilih za risanje diagramov poteka⁴.
6. IZRAČUN, ki mora vsebovati:
 - morebitne predhodne izračune, če jih ni bilo mogoče vključiti v računalniški program,
 - programsko opremo: izpis datoteke s programom, podatkovne datoteke in datoteke z rezultati, ki jih lahko vstavite na ustrezno mesto v poročilu ali pa priložite kot prilogo pri vsaki nalogi posebej;
 - morebitne končne izračune, če jih ni bilo mogoče vključiti v računalniški program.
7. REZULTATE, kjer je zaželeno:
 - a) podati končne rezultate, po katerih naloga sprašuje (ne iteracij) in
 - b) grafično prikazati dobljene rezultate, kadar je možno.
8. DISKUSIJO dobljenih rezultatov s stališča reakcijske tehnike.
9. UPORABLJENE VIRE po vzoru *Navodil za izdelavo diplomskega dela*⁷. Na primer:
(št.) I. Priimek, *Naslov*, Založba, Mesto izdaje, Leto izdaje, uporabljene strani.

8 OCENJEVANJE RAČUNALNIŠKIH VAJ

Pri oceni računalniških vaj iz Reakcijske tehnike se upoštevajo:

- samostojnost pri delu,
- poznavanje računalniškega paketa DYFLO in
- oddano poročilo o računalniških vajah.

Poročilo o računalniških vajah se prizna, če so dobljene naloge pravilno rešene in če zberete vsaj 60 % možnih točk. Podrobnosti o ocenjevanju poročila so razvidne iz **slike 8.1**. Negativno ocenjena poročila morate popraviti in jih ponovno oddati v pregled. Pozitivno ocenjeno poročilo se lahko enkrat popravlja z namenom izboljšati oceno. Pri oddaji poročila se je treba držati dogovorjenih rokov. Prekoračeni roki vplivajo na znižanje ocene računalniških vaj.

Ocena računalniških vaj iz Reakcijske tehnike se skupaj z oceno laboratorijskih vaj iz Reakcijske tehnike in (delnimi) pisnimi izpiti po enačbi

$$\begin{array}{c} \text{Ocena vaj iz Reakcijske tehnike} \\ = \\ \frac{(\text{Računalniške vaje} + \text{Laboratorijske vaje}) + 1. (\text{delni}) \text{ pisni izpit} + 2. (\text{delni}) \text{ pisni izpit}}{3} \end{array}$$

oblikuje v končno oceno vaj iz Reakcijske tehnike.

PRIIMEK Ime	VZOREC	Točke	Δ Točke
Priprava programske opreme 1: (1 točka)			
Naloga 1:			
1. UPORABLJENI SIMBOLI: (0,5 točke)			
2. OPIS PROBLEMA: (0,5 točke)			
3. MATEMATIČNI MODEL: a) fizikalno-matematične zveze (1 točka): b) numerična metoda (1 točka):			
4. MODEL REAKTORJA (blokovni diagram): (1 točka)			
5. DIAGRAM POTEKA: (1 točka)			
6. IZRAČUN (predhodni izračun, fort. program): (2 točki)			
7. REZULTATI: (1 točka)			
8. DISKUSIJA: (0,5 točke)			
9. LITERATURA: (0,5 točke)			
Zbrane točke (od 10 možnih)			
Poročilo iz RT			
Poznavanje paketa DYFLO			
Ocena računalniških vaj iz Reakcijske tehnike			

Obrnite!

Slika 8.1a: Ocenjevalni list za poročilo o računalniških vajah iz Reakcijske tehnike.

PRIIMEK Ime:	VZOREC		Točke	A Točke
Priprava programske opreme 2: (0,5 točke)				
Naloga 2:				
1. UPORABLJENI SIMBOLI:				
(0,5 točke)				
2. OPIS PROBLEMA:				
(0,5 točke)				
3. MATEMATIČNI MODEL:				
a) fizikalno-matematične zveze (1 točka):				
b) numerična metoda (1 točka):				
4. MODEL REAKTORJA (blokovni diagram):				
(1 točka)				
5. DIAGRAM POTEKA:				
(1 točka)				
6. PROGRAMSKA OPREMA:				
(2 točki)				
7. REZULTATI:				
(1 točka)				
8. DISKUSIJA:				
(1 točka)				
9. LITERATURA:				
(0,5 točke)				
Zbrane točke (od 10 možnih)				
OPOMBE:				

Slika 8.1b: Nadaljevanje.

9 DODATEK

V dodatku so skupaj z ustreznimi stranmi iz učbenika *Modeliranje procesnih operacij*¹ navedeni abecedni sezname:

- numeričnih metod,
- programske opreme za numerično reševanje algebrskih in diferencialnih enačb,
- programske opreme za simulacijo procesnih operacij in
- programske opreme za modeliranje reaktorjev.

9.1 Abecedni seznam numeričnih metod

Numerična metoda	Stran v učbeniku ¹
Enostavna Eulerjeva metoda	21
Implicitni sistemi višjega reda	15
Navadna iteracijska metoda	8
Newton-Raphsonova konvergenca	13
Parcialna substitucija	10
Runge-Kuttova metoda 4. reda	28
Runge-Kuttovi metodi 1. in 2. reda	25
Snemanje dvodimenzijskih funkcij	18
Snemanje enodimenzijskih funkcij	16
Wegsteinova metoda	11

9.2 Abecedni seznam programske opreme za reševanje algebrskih in diferencialnih enačb

Programska oprema	Stran v učbeniku¹
CONV	12
CPS	11
DIR_SUBST	9
ENOSTAVNI_EULER	24
FUN1	16
FUN2	19
GLAVNI_PROGRAM	34
INT	26, 29
INTI	28, 30
NR	14
PAR_SUBST	11
PRNTF	32
PRNTRS	33
SNEMANJE1	17
WEGSTEIN	12

9.3 Abecedni seznam programske opreme za simulacijo procesnih operacij

Programska oprema	Stran v učbeniku¹
ACTY	62
ACTYM	62
ACTYW	60
CVBOIL	69
DEWPT	64
ENTHL	57
ENTHV	58
EQUIL	63
FLASH	68
HLDP	72
HTEXCH	65
PCON	70
PRL	76
RPRL	77
TEMP	58
VVBOIL	74

9.4 Abecedni seznam programske opreme za modeliranje reaktorjev

Programska oprema	Stran v učbeniku¹
DYNSIM	122
HETKIN	89
KASKA	108
KOPOLI	96
RETTIME	102
SITR	118
VARSTEP	114

10 LITERATURA

1. P. Glavič, *Modeliranje procesnih operacij*, 2., popravljena izdaja, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor, 1999.
2. C. G. Hill, *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, John Wiley & Sons, New York, 1977.
3. H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1986.
4. S. Oreški, *Procesne bilance – računalniške vaje 1. del, Diagrami poteka, programiranje, priprava poročil*, 2. popravljena in dopolnjena izdaja, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor, 2005.
5. P. Glavič, *Mednarodni sistem merskih enot in znakov*, 2. popravljena in dopolnjena izdaja, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor, 1997.
6. P. Glavič, *Veličine in enote SI (Système International)*, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor, 2001.
7. P. Glavič, *Navodila za izdelavo diplomskega dela*, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor, 2006.

ISBN 86-435-0784-9



9 788643 507841