

MONIKA GWADERA, KRZYSZTOF KUPIEC\*

## ZASTOSOWANIE METODY MONTE CARLO DO WYZNACZANIA KRZYWYCH KINETYCZNYCH ZŁOŻONYCH REAKCJI CHEMICZNYCH

### APPLICATION OF MONTE CARLO METHOD FOR DETERMINATION OF MULTIPLE REACTIONS KINETIC CURVES

#### Streszczenie

Wyznaczono przebiegi krzywych kinetycznych dla reakcji złożonych przy użyciu metody Monte Carlo. Rozważono zarówno odwracalne, jak i nieodwracalne reakcje równoległe, następcze, następczo-równoległe oraz autokatalityczne. Wykazano całkowitą zgodność wyników symulacji stochastycznych z wynikami otrzymanymi w oparciu o modele deterministyczne.

*Słowa kluczowe: metoda Monte Carlo, złożone reakcje chemiczne, kinetyka chemiczna*

#### Abstract

Kinetic curves for multiple reactions have been determined by the means of the Monte Carlo method. Both reversible and nonreversible parallel, series, series-parallel and autocatalytic reactions have been taken under consideration. The complete consistency between results of stochastic calculations and results obtained with the use of deterministic models has been shown.

*Keywords: Monte Carlo method, multiple chemical reactions, chemical kinetics*

\* Mgr inż. Monika Gwadera, dr hab. inż. Krzysztof Kupiec, prof. PK, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## Oznaczenia

$C$	– stężenie [mol/dm <sup>3</sup> ]
$k$	– stała szybkości reakcji [1/s – jednostka obowiązująca dla reakcji I rzędu]
$q$	– liczba losowa z przedziału [0, 1]
$r$	– szybkość reakcji [mol/(dm <sup>3</sup> s) – jednostka obowiązująca dla reakcji I rzędu]
$t$	– czas [s]
$x$	– ułamek molowy
$\Omega$	– wielkość z zakresu [0, 1] wykorzystywana do losowania reakcji
$\tau$	– czas bezwymiarowy
Indeksy	
0	– wartość początkowa
1, 2, 3, 4	– reakcje chemiczne
$A, B, C, D, E, P$	– reagenty
$i$	– $i$ -ty reagent

## 1. Wstęp

Idea metod Monte Carlo polega na użyciu technik statystycznych do rozwiązywania zadań z analizy [1, 2]. Są one stosowane, jeśli rozwiązania danego zagadnienia nie można znaleźć *explicite* metodami analitycznymi, znalezienie takiego rozwiązania jest skomplikowane lub gdy numeryczne rozwiązywanie równań różniczkowych lub całkowo-różniczkowych jest bardzo czasochłonne [3]. Zastosowanie metod Monte Carlo do modelowania i symulacji złożonych procesów pozwala na oszczędność czasu i mocy obliczeniowej. Ich pomysłodawcą był Stanisław Ulam [4] – matematyk polsko-żydowskiego pochodzenia, który m.in. uczestniczył w amerykańskim programie budowy bomby atomowej, pracując w Los Alamos. Określenie „metoda Monte Carlo” zostało pierwszy raz użyte w 1949 r. [5]. Nazwa ta miała wskazywać na wpływ prawdopodobieństwa i czynników losowych na działanie algorytmu obliczeniowego. Odróżnia to stochastyczne metody obliczeniowe od metod deterministycznych opartych na zależnościach analitycznych. Implementacja komputerowa metod stochastycznych wymaga zastosowania generatorów liczb pseudolosowych [2, 6], przy czym główną rolę pełnią generatory liczb pseudolosowych z przedziału [0, 1] o rozkładzie równomiernym.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie zastosowania techniki Monte Carlo w problemach z zakresu chemii i inżynierii chemicznej. Wykorzystując metodę Monte Carlo, wyznaczono krzywe kinetyczne dla złożonych reakcji chemicznych. Krzywe kinetyczne określają zmianę stężeń reagentów w czasie reakcji [7]. Rozważono reakcje równoległe, następcze, następczo-równoległe oraz autokatalityczne zachodzące w reaktorze okresowym. Przykładem reakcji równoległej jest równoczesne katalityczne utlenianie alkoholi do aldehydów i ich odwadnianie do olefin [8]. Reakcje następcze to np.: halogenowanie węglowodorów z utworzeniem pochodnych jedno-, dwupodstawionych itd., redukcyjne odchlorowanie chlo-

rowc pochodnych etylenu, tworzenie i rozpad izotopów promieniotwórczych, reakcje polimeryzacji [8–10]. Przykład reakcji autokatalitycznej [11] stanowi redukcja nadmanganianu potasu przy użyciu kwasu szczawiowego w środowisku kwaśnym, w której rolę katalizatora pełnią powstające jony manganu (II).

Wyniki otrzymane metodą Monte Carlo porównano z wynikami uzyskanymi w oparciu o modele deterministyczne, tj. otrzymanymi przez rozwiązanie równań różniczkowych powstałych z połączenia odpowiedniego równania kinetycznego:

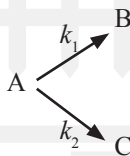
$$r = k(T) \cdot f(C_A, C_B, \dots) \quad (1)$$

z równaniem definiującym szybkość reakcji chemicznej:

$$r_i = \pm \frac{dC_i}{dt} \quad (2)$$

## 2. Reakcje równoległe

Rozważając dwie nieodwracalne jednocząsteczkowe reakcje równoległe I rzędu:



można stwierdzić, że prawdopodobieństwo utworzenia danego produktu:  $B$  lub  $C$  jest tym większe, im większe jest stężenie substratu  $C_A$  oraz im większą wartość ma stała szybkości reakcji tworzenia tego produktu, odpowiednio  $k_1$  i  $k_2$ . W celu uwzględnienia w algorytmie Monte Carlo wpływu wartości stałych szybkości reakcji na przebieg procesu, wprowadzono wielkość  $\Omega$ :

$$\Omega = \frac{k_2}{k_{12}} \quad (3)$$

gdzie:

$$k_{12} = k_1 + k_2 \quad (4)$$

Wartości  $\Omega$  znajdują się w przedziale od 0 do 1.

Algorytm Monte Carlo dla dwóch nieodwracalnych, jednocząsteczkowych reakcji równoległych I rzędu składa się z czterech kroków [12]:

### I. Ustalenie składu początkowego mieszaniny reakcyjnej

Przykładowe liczby molekuł w mieszaninie początkowej:  $A = 40000$ ,  $B = 0$ ,  $C = 0$ .

## II. Losowanie molekuł

W układzie znajdują się molekuly A, B oraz C, przy czym jedynie molekuly A są zdolne do reakcji. Jeśli wylosowano A, reakcja zajdzie. Jeżeli wylosowano B lub C, reakcja nie zajdzie.

## III. Losowanie reakcji

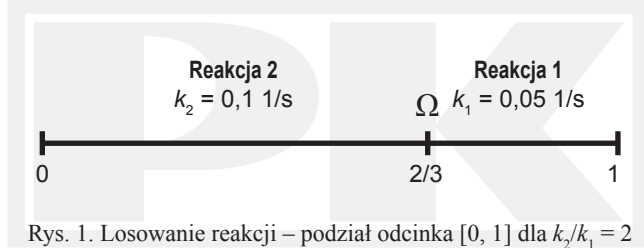
Jeśli w drugim kroku algorytmu wylosowano molekulę A, należy określić, która z dwóch możliwych reakcji będzie zachodzić. W tym celu generowana jest liczba losowa  $q$  z przedziału  $[0, 1]$ . Reakcja tworzenia produktu B (reakcja 1) zajdzie, gdy  $\Omega < q$ , natomiast reakcja tworzenia produktu C (reakcja 2) zajdzie, gdy  $\Omega > q$ . W ten sposób liczba przemian chemicznych zachodzących w kierunku B jest proporcjonalna do liczby molekuł A i do stałej  $k_1$ , a liczba przemian w kierunku C jest proporcjonalna do liczby molekuł A i do stałej  $k_2$ .

Na rys. 1 przedstawiono ideę losowania reakcji dla przykładowych wartości stałych szybkości reakcji:  $k_1 = 0,05$  1/s,  $k_2 = 0,1$  1/s. Wartość  $\Omega$  jest równa  $2/3$  i dzieli odcinek  $[0, 1]$  w stosunku 2:1. Przedział odpowiadający reakcji 1 jest dwa razy krótszy niż dla reakcji 2, a zatem prawdopodobieństwo znalezienia się w tym przedziale, czyli wylosowania liczby  $q$  większej od  $\Omega$ , jest również dwa razy mniejsze. Wynika to ze stosunku stałych szybkości reakcji:  $k_2/k_1 = 2$ .

## IV. Zmiana liczby molekuł

Liczba molekuł w mieszaninie jest zmieniana zgodnie ze schematem reakcji, która zaszła. Jeżeli zaszła reakcja 1, to liczba molekuł A maleje o 1, a liczba molekuł B rośnie o 1. Liczba molekuł C pozostaje bez zmian. W przypadku gdy zaszła reakcja 2, liczba molekuł A maleje o 1, liczba molekuł C – rośnie o 1, a liczba molekuł B pozostaje bez zmian.

Przedstawiona powyżej procedura jest powtarzana wiele razy. Liczba powtórzeń jest proporcjonalna do czasu, a liczba molekuł danego składnika – do jego stężenia.



Rys. 1. Losowanie reakcji – podział odcinka  $[0, 1]$  dla  $k_2/k_1 = 2$

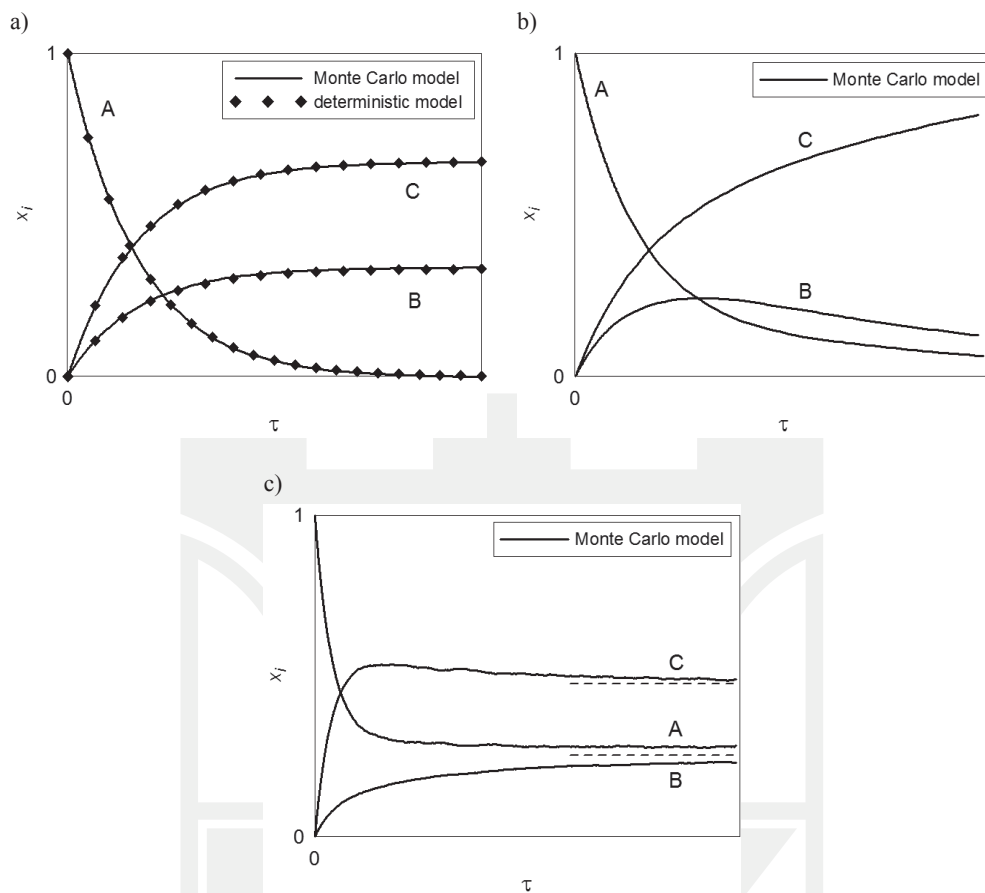
Fig. 1. Drawing of reaction – division of a section  $[0, 1]$  for  $k_2/k_1 = 2$

Model deterministyczny dla układu dwóch nieodwracalnych reakcji równoległych jest oparty na następujących zależnościach [8]:

$$x_A = \exp(-\tau) \quad (5)$$

$$x_B = \frac{k_1}{k_{12}} [1 - \exp(-\tau)] \quad (6)$$

$$x_C = 1 - x_A - x_B \quad (7)$$



Rys. 2. Krzywe kinetyczne dla reakcji równoległych a) dwie reakcje nieodwracalne:  $k_1 = 0,001$  1/s,  $k_2 = 0,002$  1/s, b) odwracalna reakcja tworzenia B i nieodwracalna reakcja tworzenia C:  $k_1 = 0,005$  1/s,  $k_2 = 0,005$  1/s,  $k_3 = 0,002$  1/s, c) dwie odwracalne reakcje:  $k_1 = 0,02$  1/s,  $k_2 = 0,06$  1/s,  $k_3 = 0,05$  1/s,  $k_4 = 0,02$  1/s

Fig. 2. Kinetic curves for parallel reactions a) two irreversible parallel reactions:  $k_1 = 0,001$  1/s,  $k_2 = 0,002$  1/s, b) reversible formation of B and irreversible formation of C:  $k_1 = 0,005$  1/s,  $k_2 = 0,005$  1/s,  $k_3 = 0,002$  1/s, c) two reversible parallel reactions:  $k_1 = 0,02$  1/s,  $k_2 = 0,06$  1/s,  $k_3 = 0,05$  1/s,  $k_4 = 0,02$  1/s

przy czym  $x_{A0} = 1$ ,  $x_{B0} = 0$ ,  $x_{C0} = 0$ . Wielkość  $k_{12}$  jest dana zależnością (4). Czas bezwymiarowy  $\tau$  zdefiniowano następująco:

$$\tau = k_{12} t \quad (8)$$

Można rozważyć również układ dwóch reakcji równoległych, z których jedna lub obie są odwracalne:



W przypadku algorytmu Monte Carlo dla schematu reakcyjnego, w którym reakcja tworzenia produktu B jest odwracalna, a reakcja tworzenia produktu C nieodwracalna, należy uwzględnić, że zarówno molekuly A, jak i B są zdolne do reakcji. Jeśli obie z reakcji równoległych są odwracalne, to każda z molekul A, B, C jest zdolna do reakcji. Ponadto w obu rozważanych przypadkach losowanie reakcji wymaga wprowadzenia kilku odmiennie (niż w postaci wzoru (3)) zdefiniowanych wielkości  $\Omega$ .

Wyniki symulacji dla reakcji równoległych przedstawiono na rys. 2. Na rys. 2a zaprezentowano krzywe kinetyczne dla dwóch jednocząsteczkowych, nieodwracalnych reakcji równoległych I rzędu. Na osi pionowej występują ułamki molowe poszczególnych składników  $x_i$  ( $i = A, B, C$ ), a na osi poziomej bezwymiarowy czas reakcji  $\tau$ . Punkty odpowiadają krzywom wyznaczonym metodą analityczną (wzory (5)–(8) modelu deterministycznego), natomiast linie ciągłe – krzywom znalezionym metodą Monte Carlo. Z rysunku wynika, że istnieje dobra zgodność przebiegów wyznaczonych deterministycznie i stochastycznie. Na rys. 2b przedstawiono krzywe kinetyczne dla układu dwóch reakcji równoległych, przy czym reakcja tworzenia produktu B jest odwracalna, a reakcja tworzenia produktu C – nieodwracalna. Rys. 2c dotyczy dwóch odwracalnych reakcji równoległych. Podobne krzywe stanowiące ilustrację rozwiązania analitycznego przedstawiono w [13].

### 3. Reakcje następcze

Schemat dwóch jednocząsteczkowych reakcji następczych I rzędu ma postać:



Na algorytm Monte Carlo dla rozważanego układu reakcji składają się następujące kroki:

#### I. Ustalenie składu początkowego mieszaniny reakcyjnej

Przykładowo:  $A = 20000$ ,  $B = 0$ ,  $C = 0$ .

#### II. Losowanie molekul

Jeśli spośród molekul A, B, C występujących w układzie wylosowano A lub B, to reakcja może zajść. W przypadku wylosowania molekuly C, reakcja nie zajdzie, ponieważ tylko molekuly A i B są zdolne do reakcji.

#### III. Losowanie reakcji

Jeśli w punkcie II została wylosowana molekula A lub B, przeprowadzane jest losowanie, mające na celu stwierdzenie czy i jaka reakcja zajdzie. W tym celu losowana jest liczba  $q$  z przedziału  $[0, 1]$  i wykorzystywana wielkość  $\Omega$  zdefiniowana wzorem (3). Jeśli wylosowano molekule A oraz  $\Omega < q$ , zajdzie reakcja tworzenia produktu B (reakcja 1). Jeśli wylosowano molekule B oraz  $\Omega > q$ , zajdzie przemiana chemiczna produktu po-

średniego B w kierunku tworzenia produktu C (reakcja 2). W innych przypadkach reakcja w układzie nie zajdzie.

#### IV. Zmiana liczby molekul

Jeżeli zaszła reakcja 1, to liczba molekul A maleje o 1, liczba molekul B rośnie o 1, a liczba molekul C pozostaje bez zmian. Jeśli zaszła reakcja 2, to liczba molekul B maleje o 1, liczba molekul C – rośnie o 1, natomiast liczba molekul A pozostaje bez zmian.

Wyniki otrzymane metodą Monte Carlo zostaną porównane z wynikami otrzymanymi w oparciu o następujące zależności składające się na model deterministyczny [8]:

$$x_A = \exp\left[-\frac{k_1}{k_{12}} \tau\right] \quad (9)$$

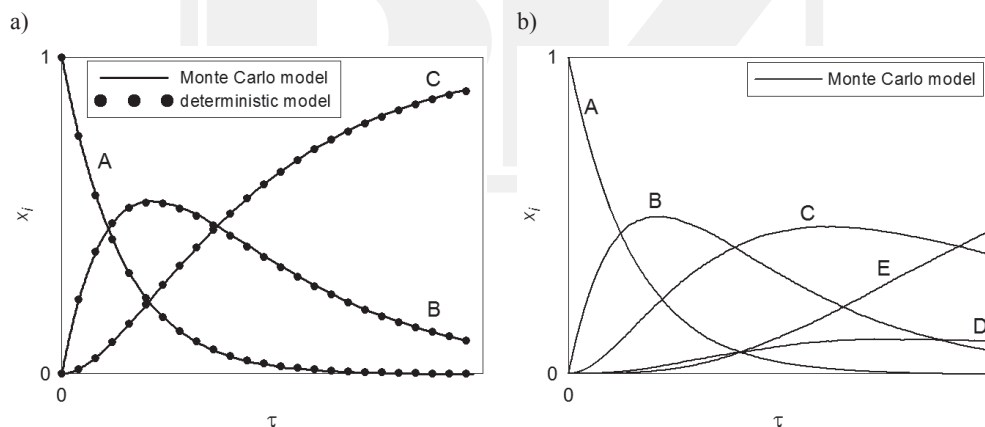
$$x_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[ \exp\left(-\frac{k_1}{k_{12}} \tau\right) - \exp\left(-\frac{k_2}{k_{12}} \tau\right) \right] \quad (10)$$

Wzory (9) i (10) obowiązują dla  $x_{A0} = 1, x_{B0} = 0, x_{C0} = 0$ . Bezwymiarowy czas  $\tau$  zdefiniowano wzorem (8). Wielkość  $k_{12}$  jest dana zależnością (4). Ułamek molowy  $x_C$  obliczano z wzoru (7) jako dopełnienie do jedności.

W przypadku kilku następujących reakcji jednocząsteczkowych I rzędu:



algorytm Monte Carlo jest analogiczny do układu dwóch reakcji następczych, przy czym wymaga zastosowania odpowiednich modyfikacji.



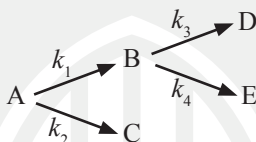
Rys. 3. Krzywe kinetyczne dla reakcji następczych a) dwie reakcje następcze:  $k_1 = 0,005$  1/s,  $k_2 = 0,002$  1/s ( $k_1/k_2 = 2,5$ ), b) cztery reakcje następcze:  $k_1 = 0,020$  1/s,  $k_2 = 0,010$  1/s,  $k_3 = 0,005$  1/s,  $k_4 = 0,020$  1/s

Fig. 3. Kinetic curves for series reactions a) two reactions in series:  $k_1 = 0,005$  1/s,  $k_2 = 0,002$  1/s ( $k_1/k_2 = 2,5$ ), b) four reactions in series:  $k_1 = 0,020$  1/s,  $k_2 = 0,010$  1/s,  $k_3 = 0,005$  1/s,  $k_4 = 0,020$  1/s

Wyniki symulacji zmian stężenia w czasie reakcji następczych przedstawiono na rys. 3. Rys. 3a dotyczy układu dwóch reakcji następczych, przy czym  $k_1/k_2 = 2,5$ . Szybkość ogólna reakcji jest kontrolowana przez reakcję 2, która stanowi wolniejszy z dwóch etapów reakcji złożonej. Analiza rys. 2a pozwala stwierdzić, że przebiegi krzywych kinetycznych wyznaczone metodą Monte Carlo wykazują dobrą zgodność z przebiegami wyznaczonymi przy wykorzystaniu zależności analitycznych. Na rys. 3b przedstawiono wyniki symulacji opartych na algorytmie Monte Carlo dla łańcucha czterech reakcji następczych. Analogiczne krzywe kinetyczne odpowiadające modelowi deterministycznemu zaprezentowano w [14].

#### 4. Reakcje szeregowo-równoległe

Przedmiotem rozważań będą reakcje zachodzące zgodnie ze schematem Denbigha [9, 14, 15]:



W algorytmie Monte Carlo do losowania reakcji wykorzystano wielkości:

$$\Omega = \frac{k_{34}}{k}, \quad \Omega_1 = \frac{k_2}{k_{12}}, \quad \Omega_2 = \frac{k_4}{k_{34}} \quad (11)$$

gdzie:

$$k_{34} = k_3 + k_4 \quad (12)$$

$$k = k_{12} + k_{34} \quad (13)$$

Stała  $k_{12}$  jest dana wzorem (4).

W celu określenia, która z możliwych czterech reakcji zajdzie, losowane są kolejno dwie liczby z przedziału  $[0, 1]$ :  $q_1, q_2$ . Przemiana w kierunku utworzenia produktu pośredniego B zajdzie, jeśli spośród molekuł A, B, C, D, E wylosowano A, a liczby  $q_1$  i  $q_2$  spełniają warunki:  $\Omega < q_1, \Omega_1 < q_2$ . Jeżeli wylosowano A oraz  $\Omega < q_1$  i  $\Omega_1 > q_2$ , przebiegnie reakcja tworzenia produktu C. Jeśli została wylosowana molekula B oraz  $\Omega > q_1$  i  $\Omega_2 < q_2$ , nastąpi przemiana w kierunku utworzenia produktu D. Reakcja w kierunku utworzenia produktu E zajdzie w przypadku wylosowania B oraz  $\Omega > q_1$  i  $\Omega_2 > q_2$ .

Rozwiązanie analityczne dla rozważanego układu reakcji ma postać [9, 14]:

$$x_A = x_{A0} \exp\left(-\frac{k_{12}}{k} \tau\right) \quad (14)$$



$$x_B = x_{A0} \frac{k_1}{k_{34} - k_{12}} \left[ \exp\left(-\frac{k_{12}}{k} \tau\right) - \exp\left(-\frac{k_{34}}{k} \tau\right) \right] + x_{B0} \exp\left(-\frac{k_{34}}{k} \tau\right) \quad (15)$$

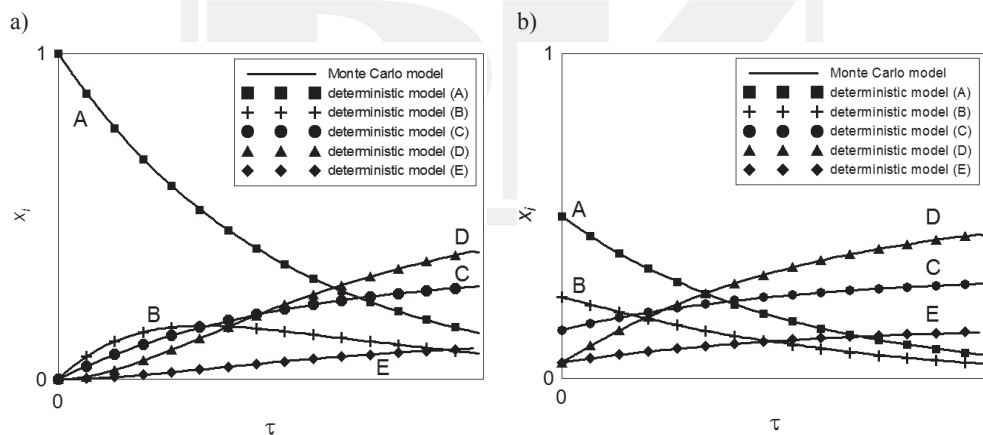
$$x_C = x_{A0} \frac{k_2}{k_{12}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_{12}}{k} \tau\right) \right] + x_{C0} \quad (16)$$

$$x_D = x_{A0} \frac{k_1 k_3}{k_{34} - k_{12}} \left[ \frac{\exp\left(-\frac{k_{34}}{k} \tau\right)}{k_{34}} - \frac{\exp\left(-\frac{k_{12}}{k} \tau\right)}{k_{12}} \right] + \quad (17)$$

$$+ x_{A0} \frac{k_1 k_3}{k_{12} k_{34}} + x_{B0} \frac{k_3}{k_{34}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_{34}}{k} \tau\right) \right] + x_{D0}$$

$$x_E = x_{A0} \frac{k_1 k_4}{k_{34} - k_{12}} \left[ \frac{\exp\left(-\frac{k_{34}}{k} \tau\right)}{k_{34}} - \frac{\exp\left(-\frac{k_{12}}{k} \tau\right)}{k_{12}} \right] + \quad (18)$$

$$+ x_{A0} \frac{k_1 k_4}{k_{12} k_{34}} + x_{B0} \frac{k_4}{k_{34}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_{34}}{k} \tau\right) \right] + x_{E0}$$



Rys. 4. Krzywe kinetyczne dla schematu reakcyjnego Denbigha:  $k_1 = 0,01$  1/s,  $k_2 = 0,005$  1/s,  $k_3 = 0,025$  1/s,  $k_4 = 0,006$  1/s a)  $x_{A0} = 1$ ,  $x_{B0} = 0$ ,  $x_{C0} = 0$ ,  $x_{D0} = 0$ ,  $x_{E0} = 0$ , b)  $x_{A0} = 0,5$ ,  $x_{B0} = 0,25$ ,  $x_{C0} = 0,15$ ,  $x_{D0} = 0,05$ ,  $x_{E0} = 0,05$

Fig. 4. Kinetic curves for the Denbigh reaction scheme:  $k_1 = 0,01$  1/s,  $k_2 = 0,005$  1/s,  $k_3 = 0,025$  1/s,  $k_4 = 0,006$  1/s a)  $x_{A0} = 1$ ,  $x_{B0} = 0$ ,  $x_{C0} = 0$ ,  $x_{D0} = 0$ ,  $x_{E0} = 0$ , b)  $x_{A0} = 0,5$ ,  $x_{B0} = 0,25$ ,  $x_{C0} = 0,15$ ,  $x_{D0} = 0,05$ ,  $x_{E0} = 0,05$

Czas bezwymiarowy zdefiniowano następująco:

$$\tau = kt \quad (19)$$

Na rys. 4 przedstawiono wyniki symulacji dla reakcji zachodzących zgodnie ze schematem Denbigha. Rys. 4a dotyczy przypadku, gdy w reaktorze w chwili początkowej znajdują się jedynie molekuly substratu A, natomiast rys. 4b odnosi się do układu, w którym mieszanina początkowa zawierała zarówno substrat A, jak i produkty B, C, D, E. Na obu rysunkach przebiegi krzywych kinetycznych wyznaczone metodą Monte Carlo i metodą analityczną wykazują dobrą zgodność.

## 5. Reakcje autokatalityczne

W przypadku reakcji autokatalitycznych produkt reakcji jest jednocześnie jej katalizatorem:



Algorytm Monte Carlo dla reakcji autokatalitycznej ma postać:

### I. Ustalenie składu początkowego mieszaniny reakcyjnej

Skład początkowy jest określany poprzez podanie ułamka molowego katalizatora  $x_{p0}$  oraz sumarycznej liczby molekuł w układzie  $S = A + P$ .

### II. Losowanie dwóch molekuł

Jeśli wylosowano molekułę A i molekułę P, reakcja zajdzie. Jeśli wylosowano dwie molekuly A lub dwie molekuly P, reakcja nie zajdzie.

### III. Zmiana liczby molekuł

Jeżeli w układzie zaszła reakcja, liczba molekuł A maleje o 1, a liczba molekuł P rośnie o 1.

Analityczne zależności kinetyczne dla reakcji autokatalitycznej mają postać [8]:

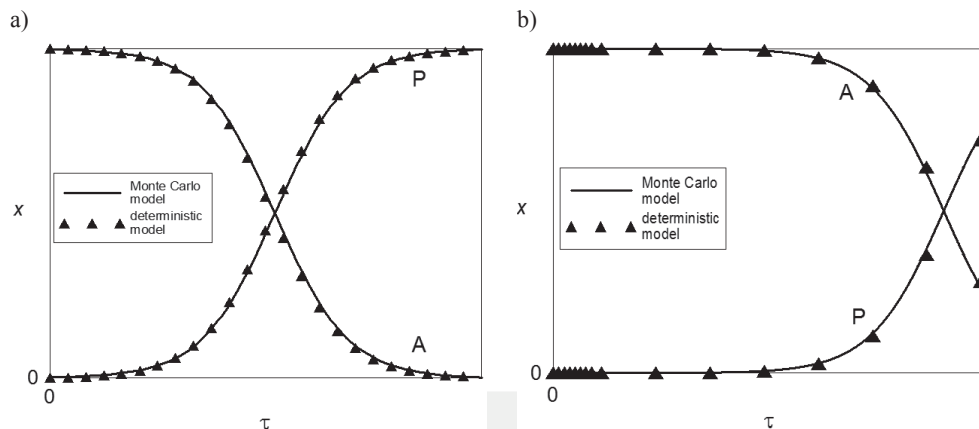
$$x_A = \frac{1 + \frac{1}{b}}{\exp[(b+1)\tau] + \frac{1}{b}} \quad (20)$$

$$x_P = 1 - x_A \quad (21)$$

gdzie:

$$b = \frac{x_{p0}}{1 - x_{p0}} \quad (22)$$

Bezwymiarowy czas  $\tau$  zdefiniowano wzorem (19), przy czym  $k$  to stała szybkości reakcji autokatalitycznej.



Rys. 5. Krzywe kinetyczne dla reakcji autokatalitycznej a)  $x_{p_0} = 0,002$ , b)  $x_{p_0} = 0,00002$

Fig. 5. Kinetic curves for autocatalytic reaction a)  $x_{p_0} = 0,002$ , b)  $x_{p_0} = 0,00002$

Na rys. 5 przedstawiono krzywe kinetyczne dla reakcji autokatalitycznych dla dwóch różnych wartości stężenia produktu P w mieszaninie początkowej. Z porównania rysunków 5a i 5b wynika, że wraz ze wzrostem początkowego stężenia katalizatora, rośnie szybkość reakcji. Krzywe wykazują charakterystyczne punkty przebiecia. Zgodność przebiegów deterministycznych i stochastycznych jest dobra.

## 6. Wnioski

1. Dla złożonych reakcji chemicznych równoległych, następczych, autokatalitycznych i szeregowo-równoległych stwierdzono, że przebiegi krzywych kinetycznych wyznaczone metodą Monte Carlo są zgodne z przebiegami wyznaczonymi metodą analityczną, tj. przez rozwiązanie równań różniczkowych;
2. Możliwość wykorzystania algorytmu stochastycznego ma znaczenie szczególnie w przypadku skomplikowanych schematów reakcyjnych;
3. Zastosowanie metody Monte Carlo do wyznaczania krzywych kinetycznych skomplikowanych schematów reakcyjnych, dla których model deterministyczny jest trudny do uzyskania, pozwala na szybkie rozwiązanie problemu z dobrą dokładnością.

*Pracę zrealizowano w ramach projektu „Politechnika XXI wieku – Program rozwojowy Politechniki Krakowskiej – najwyższej jakości dydaktyka dla przyszłych polskich inżynierów” współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego; umowa nr UDA-POKL.04.01.01-00-029/10-00.*

## Literatura

- [1] Zieliński R., *Metody Monte Carlo*, WNT, Warszawa 1970.
- [2] Kalos M.H., Whitlock P.A., *Monte Carlo methods*, Wiley-VCH, Weinheim 2008.
- [3] Ulam S., *Obliczenia metodą Monte Carlo w zagadnieniach fizyki matematycznej*, rozdział z książki: Beckenbach E.F, *Nowoczesna matematyka dla inżynierów*, cz. II, praca zbiorowa, PWN, Warszawa 1968.
- [4] Ulam S., *Przygody matematyka*, Prószyński i Spółka, Warszawa 1996.
- [5] Metropolis N., Ulam S., *The Monte Carlo method*, Journal of the American Statistical Association, 1949, Vol. 44 (247), 335-341.
- [6] Wiczorkowski R., Zieliński R., *Komputerowe generatory liczb losowych*, WNT, Warszawa 1997.
- [7] Tabiś B., *Zasady inżynierii reaktorów chemicznych*, WNT, Warszawa 2000.
- [8] Szarawara J., Skrzypek J., Gawdzik A., *Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych*, WNT, Warszawa 1991.
- [9] Levenspiel O., *Chemical reaction engineering*, John Wiley & Sons, Hoboken 1999.
- [10] Eykholt G.R., *Analytical solution for networks of irreversible first-order reactions*, Water Research, 1999, Vol. 33 (3), 814-826.
- [11] *Autocatalysis: Reaction of Permanganate with Oxalic Acid*, American Chemical Society, ([www.jce.divched.org/JCESoft/CCA/CCA3/MAIN/AUTOCAT/PAGE1.HTM](http://www.jce.divched.org/JCESoft/CCA/CCA3/MAIN/AUTOCAT/PAGE1.HTM), online: 14.02.2012).
- [12] Pakowski Z., Głębowski M., *Symulacja procesów inżynierii chemicznej*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2001.
- [13] Ciborowski J., *Inżynieria procesowa*, WNT, Warszawa 1973.
- [14] Burghardt J., Bartelmus G., *Inżynieria reaktorów chemicznych*, T. I, PWN, Warszawa 2001.
- [15] Denbigh K.G., *Optimum temperature sequences in reactors*, Chemical Engineering Science, 1958, Vol. 8, 125.