

A N D R Z E J C H A C U K

REAKCJA STAPIANIA ALKALICZNEGO SOLI SODOWEJ KWASU
2-NAFTALENOSULFONOWEGO Z WODOROTLENKIEM SODOWYM

Kinetyka i modelowanie

P R A C A D O K T O R S K A

wykonana w Instytucie
Inżynierii Chemicznej
Politechniki Łódzkiej

Promotorzy:

PROF.DR INŻ. MIECZYŚLAW SERWIŃSKI
DOC.DR HABIL.INŻ. ROMAN ZARZYCKI

Łódź 1982

SPIS TREŚCI

str.

WYKAZ OZNACZEŃ STOSOWANYCH W PRACY.	5
WSTĘP.	8
1. OPERACJA STAPIANIA ALKALICZNEGO SOLI SODOWEJ KWASU 2-NAFTALENOSULFONOWEGO W PRODUKCJI 2-NAFTOLU.	9
2. PRZEGLĄD LITERATURY.	13
2.1. Mechanizm i kinetyka reakcji.	13
2.2. Metody prowadzenia procesu stapiania alkalicznego.	18
2.2.1. Stapianie alkaliczne w autoklawach.	19
2.2.2. Stapianie alkaliczne pod ciśnieniem atmosferycznym w reaktorach o działaniu okresowym.	25
2.2.3. Stapianie alkaliczne w reaktorach o działaniu ciągłym.	27
2.3. Wnioski.	33
3. CEL PRACY.	35
4. BADANIA DOŚWIADCZALNE KINETYKI PROCESU STAPIANIA ALKALICZNEGO SOLI SODOWEJ KWASU 2-NAFTALENOSULFONOWEGO Z WODOROTLENKIEM SODOWYM.	36

4.1.	Instalacja doświadczalna.	36
4.2.	Metodyka badań i wyniki pomiarów.	38
5.	MODEL KINETYCZNY BADANEJ REAKCJI.	42
6.	OPIS MATEMATYCZNY PROCESU STAPIANIA ALKALICZNEGO PROWADZONEGO W REAKTORZE DOŚWIADCZALNYM.	46
7.	ESTYMACJA PARAMETRÓW KINETYCZNYCH.	50
8.	MODEL MATEMATYCZNY REAKTORA PRZEMYSŁOWEGO.	61
9.	BADANIA DOŚWIADCZALNE PROCESU STAPIANIA ALKALICZNEGO PROWADZONEGO W REAKTORZE O DZIAŁANIU CIĄGŁYM.	67
9.1.	Opis instalacji doświadczalnej.	68
9.2.	Metodyka badań i wyniki pomiarów.	70
10.	MODEL MATEMATYCZNY REAKTORA DOŚWIADCZALNEGO.	74
11.	ZESTAWIENIE WYNIKÓW PRACY I WNIOSKI KOŃCOWE.	82
12.	DODATKI -	87
	DODATEK A - ROZWAŻANIA MATEMATYCZNE DOTYCZĄCE ESTYMACJI PARAMETRÓW ZŁOŻONYCH MODELI KINETYCZNYCH.	87
A.1.	Wprowadzenie.	88
A.2.	Sformułowanie problemu.	89
A.3.	Matematyczny opis metody estymacji.	92

A.4.	Wybór metody numerycznego całkowania układów równań różniczkowych w zagadnieniu estymacji.	100
DODATEK B - PRZEPISY ANALITYCZNE DOTYCZĄCE IŁOŚCIOWEGO OZNACZANIA ZWIĄZKÓW W MASIE REAKCYJNEJ.		
B.1.	Oznaczenie zawartości wodorotlenku sodowego.	111
B.2.	Oznaczenie zawartości siarczynu sodowego.	112
B.3.	Oznaczenie zawartości 2-naftolanu sodowego.	113
B.4.	Oznaczenie zawartości soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego.	114
DODATEK C - TABELLE POMIARÓW.		117
DODATEK D - TABULOGRAMY PROGRAMÓW OBLICZENIOWYCH WRAZ Z WYKAZEM WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ.		129
13.	WYKAZ LITERATURY.	161

WYKAZ OZNACZEŃ STOSOWANYCH W PRACY

a, a^*	- ułamek masowy	
C	- stężenie molowe	kmol/m^3
C_W	- stężenie roztworu wzorcowego	g/dm^3
$\dim(\cdot)$	- wymiar macierzy	
E	- energia aktywacji	kJ/kmol
E_K	- ekstynkcja	
$J, J(\cdot)$	- wskaźnik jakości	
k	- stała szybkości reakcji chemicznej	$1/\text{s}, \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$
k_0	- czynnik częstości	$1/\text{s}, \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$
m	- masa próbki reakcyjnej	g
m_0	- masa stopionego wodorotlenku sodowego w chwili początkowej	kg
M	- masa molowa	kg/kmol
n	- rząd reakcji chemicznej	
n_{HCL}	- stężenie normalne roztworu kwasu solnego	wal/dm^3
n_{J1}, n_{J2}	- stężenie normalne roztworu jodu	wal/dm^3
N	- liczba stopni kaskady reaktorów	
N_A	- molowe natężenie dopływu składnika A	kmol/s
r	- szybkość reakcji chemicznej	$\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$
R	- stała gazowa	$\text{kJ}/\text{kmol} \cdot \text{K}$
t	- zmienna niezależna, czas	s
t_K	- czas końcowy	s
T	- temperatura	K
V	- objęściowe natężenie przepływu	m^3/s

V	- objętość przestrzeni reakcyjnej	m^3
V_{HCl}	- objętość roztworu kwasu solnego zużyta na miareczkowanie próbki	cm^3
V_{J1}, V_{J2}	- objętość roztworu jodu zużyta na miareczkowanie próbki	cm^3
V_K	- objętość kolby miarowej	cm^3
V_P	- objętość pipety	cm^3
V_r	- objętość roztworu nanoszonego na chromatogram	cm^3
X	- ubytek stężenia molowego soli sodowej	$kmol/m^3$
ρ	- gęstość " ciekłej " soli sodowej	kg/m^3
ρ_m	- gęstość masy reakcyjnej	kg/m^3
ρ_o	- gęstość ciekłego wodorotlenku sodowego	kg/m^3
τ	- średni czas przebywania w stopniu kaskady	s

Wektory i macierze

A	- macierz współczynników układów równań liniowych, zależności (10 - 6), (A - 24)
C	- wektor stężeń molowych
e	- wektor zakłóceń
f	- wektor prawych stron układu równań różniczkowych
g	- wektor funkcji pomiarowych
I	- macierz jednostkowa
J	- macierz Jacobiego
n	- wektor liczby moli poszczególnych reagentów
N	* wektor molowych natężeń dopływu

O	- macierz zerowa
P	- wektor parametrów
R(C,T)	- wektor szybkości reakcji chemicznych
V	- wektor dany zależnością (A - 7)
W	- macierz wag
X	- wektor stanu
y	- wektor pomiarów
Δ	- przyrost wektora
v	- macierz współczynników stechiometrycznych
$\mathbf{z}$	- wektor stanu dla $t = 0$

Indeksy dolne

A,B,C,D,E,F	- składniki masy reakcyjnej
i	- wskaźnik czasu, po którym pobierano próbki masy reakcyjnej
j	- kolejny numer stopnia kaskady reaktorów
0	- stan początkowy

Indeksy górne

J	- wskaźnik temperatury
k	- numer kolejnej iteracji
T	- transpozycja
'	- stan odpowiadający okresowi wygrzewania masy reakcyjnej
Λ	- odnosi się do wektora spełniającego daną kwaterium
$\sim$	- wielkość zliniaryzowaną względnie przeskalowaną

W S T Ę P

Reakcja stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym stanowi jeden z najważniejszych etapów otrzymywania cennego półproduktu przemysłu chemicznego- 2-naftolu.

2-naftol znajduje szerokie zastosowanie w dermatologii, w przemyśle gumowym oraz perfumeryjnym. Jest on podstawowym półproduktem przemysłu barwników.

Barwniki wyprodukowane w oparciu o 2-naftol dzięki takim właściwościom jak trwałość i czystość barwy są poszukiwanymi przez przemysł wełniany i bawełniany.

W warunkach przemysłowych reakcja stapiania alkalicznego prowadzona jest głównie pod ciśnieniem atmosferycznym w aparatach o działaniu okresowym.

Realizacja tej reakcji w przemyśle wiąże się z pokonaniem szeregu trudności. Trudności te wynikają zarówno z ostrych warunków przebiegu reakcji / wysoka temperatura, łatwość degradacji masy reakcyjnej / jak i z braku pełniejszej znajomości mechanizmu reakcji, a co za tym idzie i jej kinetyki.

Celem niniejszej pracy było badanie reakcji stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym prowadzonej pod ciśnieniem atmosferycznym. Zaproponowano model kinetyczny tej reakcji i w oparciu o przeprowadzone doświadczenia w reaktorze okresowym obliczono wszystkie charakterystyczne parametry tego modelu.

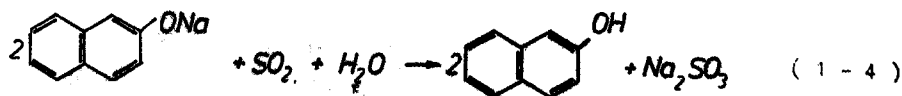
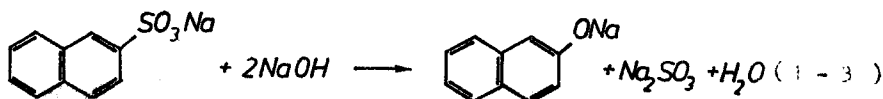
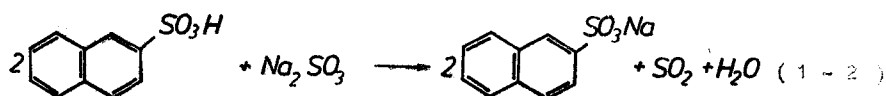
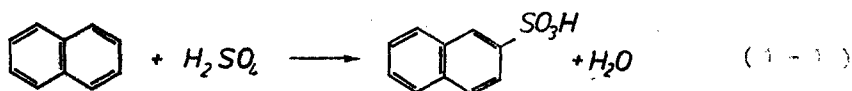
Dalszym celem pracy było zbudowanie i rozwiązanie modelu matematycznego reaktora przemysłowego, w którym prowadzona jest pod ciśnieniem atmosferycznym reakcja stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym.

Ponadto zbadano możliwość prowadzenia reakcji stapiania alkalicznego w doświadczalnym reaktorze o działaniu ciągłym a także sformułowano i rozwiązano model matematyczny tego reaktora.

1. ~~OPERACJA~~ STAPIANIE ALKALICZNEGO SOLI SODOWEJ KWASU 2-NAFTALENO-
SULFONOWEGO W PRODUKCJI 2-NAFTOLU.

Ogólny schemat produkcji 2-naftolu w różnych zakładach podejmujących tę produkcję jest podobny. W pierwszym etapie, naftalen sulfonuje się kwasem siarkowym do kwasu 2-naftalenosulfonowego. Następnie, za pomocą siarczynu sodowego kwas 2-naftalenosulfonowy neutralizuje się do soli sodowej tego związku. Sól sodową stapia się z wodorotlenkiem sodowym, wydzielając surowy olej 2-naftolowy, który destyluje się pod próżnią i po ochłodzeniu otrzymuje w postaci ciała stałego.

Ciąg reakcji chemicznych prowadzących do otrzymania 2-naftolu można zapisać w postaci



Odwiedzie w różnych technologiach [1 - 7] odmienne są zarówno warunki prowadzenia procesu: czas trwania, temperatura, ciśnienie, stężenia reagentów, jak i rodzaje stosowanych aparatów oraz sposoby dostarczania ciepła do tych urządzeń.

Niemniej, przytoczony poniżej opis produkcji 2-naftolu na podstawie dokumentacji ZPB " Boruta " [1], ma znaczenie ogólne.

Pierwszym etapem w procesie otrzymywania 2-naftolu jest sulfonacja naftalenu kwasem siarkowym / reakcja (1 - 1) /. Proces przebiega w sulfonatorach, do których wprowadza się stopiony naftalen. Wkład naftalenu podgrzewa się przeponowo parą wodną do temperatury 403 K, następnie uruchamia w sulfonatorze mieszadło i dozuje, przy zamkniętym dopływie pary wodnej do płaszcza sulfonatora, 94-98 % kwas siarkowy. Zawartość sulfonatora podgrzewa się do temperatury około 433 K, utrzymując ten stan przez okres 3 godzin. Wygrzaną masę sulfonacyjną przetłacza się sprężonym powietrzem do neutralizatora na przygotowany uprzednio roztwór soli glauberskiej. Po oddestylowaniu za pomocą pary wodnej naftalenu, który zbiera się w specjalnej skrzyni, tzw. łapaczu, do zawartości neutralizatora, przy stałym ruchu mieszadła, dozuje się w przeciągu 4 godzin podgrzany do temperatury 371 - 373 K roztwór siarczynu sodowego. Zawartość neutralizatora, podczas dozowania roztworu siarczynu sodowego, powinna być podgrzewana parą wodną, tak aby temperatura jej wynosiła 373 K. W procesie tym wydzielający się dwutlenek siarki / reakcja (1-2) / jest pochłaniany w saturatorze. Neutralizację kwasu 2 - naftalenosulfonowego prowadzi się pod próżnią. Zubożoną zawartość neutralizatora podgrzewa się do temperatury 373-378 K w celu wygotowania resztek dwutlenku siarki, a następnie całość masy zalewa się do krystalizatora, ochładzając ją samoczynnie przez 1 godzinę, po czym włącza się do płaszcza krystalizatora dopływ wody i wkłada do temperatury 298 K.

Ochłodzoną zawieszinę soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego przepompowuje się na nuczę podłączone do próżni. Odciek odsącza się, powstały na nuczach osad przemywa wodą, a następnie osusza do stężenia około 80 % / masowo /.

Osuszoną sól dozuje się porcjami, w przeciągu 8 godzin, do reaktora zawierającego stopiony wodorotlenek sodowy / reakcja (1-3) /, po czym jeszcze przez około 1,5 godziny wygrzewa masę reakcyjną, w temperaturze 583 - 603 K. Wygrzaną masę reakcyjną odprowadza się do zbiornika zawierającego wodę, skąd przetłacza, w stanie rozcieńczonym, do wymywacza siarczynu sodowego. Rozcieńczoną masę reakcyjną znajdującą się w tym aparacie, dodatkowo rozcieńcza się wodą a następnie podgrzewa i gotuje bezprzeponowo parą wodną przez 40 minut. Po zagotowaniu, zawartość zlewa się na nuczę i odsącza. Pozostały na nuczach osad siarczynu sodowego przemywa się gorącą wodą, następnie osusza pod próżnią. Po osuszeniu, osad wybiera się, a nuczę myje gorącą wodą. Odciek zbiera się w zbiorniku magazynowym skąd sprężonym powietrzem przetłacza do saturatora. W aparacie tym, przy stałe uruchomionym mieszadle, roztwór nasycy się dwutlenkiem siarki / reakcja (1-4) / przez okres około 3,5 godziny w temperaturze 338 - 373 K. Proces prowadzony jest pod próżnią. Wytrąconą w ten sposób zawieszinę surowego oleju 2-naftolowego w roztworze siarczynu sodowego podgrzewa się, przy stałym ruchu mieszadła, do temperatury 373 K. W temperaturze tej po zatrzymaniu mieszadła następuje rozwarstwienie surowego oleju 2-naftolowego od roztworu siarczynu sodowego.

Dolną warstwę, roztwór siarczynu sodowego zlewa się do kadzi, a górną, surowy olej naftolowy, do wymywacza olejowego.

Roztwór siarczynu sodowego ochładza się w kadzi do temperatury 298-303 K, następnie kieruje do prasy filtracyjnej skąd przesącz spływa do zbiornika magazynowego. Po przefiltrowaniu, zawartość prasy filtracyjnej przesącza się powietrzem, po czym aparat rozkręca, a wybrany osad filtracyjny wymywa olejowego w celu regeneracji 2-naftolu.

Olej 2-naftolowy z górnej części saturatora oraz osad z prasy filtracyjnej wprowadza się do wymywacza olejowego napełnionego częściowo gorącą wodą. Po wprowadzeniu oleju zawartość wymywacza uzupełnia się wodą i podgrzewa do temperatury 368 K, następnie uruchamia mieszadło i gotuje w temperaturze 371 - 373 K przez 1 godzinę.

Wygotowany roztwór poddawany jest myciu wodą, przez około 30 minut.

Po zatrzymaniu mieszadła, roztwór rozwarstwia się na dwie warstwy. Warstwę dolną - olej 2-naftolowy poddaje się suszeniu, natomiast warstwę górną kieruje do zbiornika magazynowego. Olej 2-naftolowy suszony jest w temperaturze 373 - 413 K w przeciągu 9 godzin a następnie kierowany do aparatu destylacyjnego. Po wprowadzeniu oleju naftolowego do aparatu destylacyjnego, podgrzewa się jego zawartość, przy uruchomionym mieszadle, do temperatury 433 K, następnie włącza pompę próżniową i destyluje przez 11,5 godzin.

Przedgony i pogony destylacyjne zbiera się w jednym z odbieralników, natomiast frakcję środkową - czysty olej 2-naftolowy, którego temperatura krzepnięcia wynosi 390 - 391 K w drugim.

Z tego odbieralnika, rurami ogrzewanymi przeponowo parą wodną, czysty olej 2-naftolowy kierowany jest do tzw. łuskownika, gdzie krzepnie na obracającym się i chłodzonym wodą bębnie. Skrzepnięty 2-naftol, zeszkrobujący jest przez nóż, następnie zsypywany do metalowych puszek lub worków.

Rozważmy proces produkcji 2-naftolu z punktu widzenia operacji stapiania alkalicznego.

Wszystkie operacje poprzedzające stapianie alkaliczne mają na celu uzyskanie jednego z substratów./ soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego / dla tej operacji, natomiast operacje następujące po stapianiu alkalicznym, mają na celu, wydzielenie, oczyszczenie i krystalizację oleju 2-naftolowego.

Ponadto, należy zaznaczyć, że właśnie operacja stapiania alkalicznego decyduje w głównej mierze o wydajności i jakości, otrzymywanego w końcu 2-naftolu.

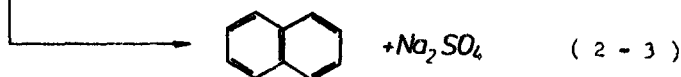
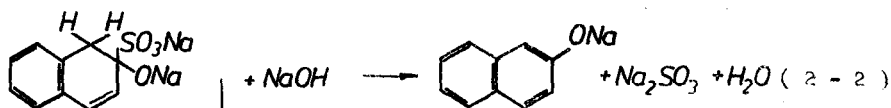
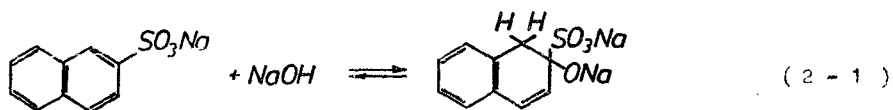
2. PRZEGLĄD LITERATURY.

2.1. Mechanizm i kinetyka reakcji.

Równanie stechiometryczne reakcji pomiędzy solą sodową kwasu 2-naftalenosulfonowego i wodorotlenkiem sodowym w procesie stapiania zwykle wyrażane jest w postaci, danej zależnością (1-3). Jednak przebieg tej reakcji jest o wiele bardziej złożony, niż wynika to z postaci sumarycznej, która rejestruje tylko wynik wymiany grupy SO_3Na na grupę ONa .

Według Woróźcowa [3], reakcja stapiania alkalicznego (1-3) przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie, z cząsteczką soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego reaguje tylko jedna cząsteczka wodorotlenku sodowego, tworząc w sposób odwracalny produkt przyłączenia. Tak powstały produkt przyłączenia reaguje dalej z drugą cząsteczką wodorotlenku sodowego dając 2-naftolan sodowy, siarczyn sodowy oraz wodę. Oprócz reakcji głównej, zdaniem tego autora, w środowisku zachodzi także reakcja równoległa - rozpad produktu przyłączenia na naftalen oraz siarczan sodowy.

Ogólnie więc, schemat reakcji odpowiadający temu mechanizmowi, można zapisać w następującej postaci



Powyższy mechanizm reakcji głównej, Woróżcowa zaproponował w oparciu o fakt, że przez stapianie z alkaliarni soli kwasów sulfonowych szeregu benzenowego i naftalenowego zawsze - chociaż nie z ilościową wydajnością - otrzymuje się jednowodorotlenowe fenole, czy naftole, zawierające grupę OH w tym samym położeniu, jakie zajmowała grupa sulfonowa. Z tego też względu autor uważa, że najbardziej prawdopodobne jest założenie, iż reszta ONa ulega bezpośredniemu przyłączeniu do tego atomu węgla, z którym związana była grupa sulfonowa. I.A. Makozkin [12] / podano za [3] / oraz S. Oae i N. Furukawa [13] potwierdzają podany przez Woróżcowa mechanizm reakcji tym, że podczas traktowania aromatycznych soli kwasów sulfonowych wodorotlenkiem sodowym, wzbogaconym w izotop O^{18} , tlen z alkaliów przechodzi zarówno do naftolanu jak i wody powstającej w reakcji.

F. Willson i K.H. Meyer [14] badając reakcję stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego stwierdzili, że reakcja ta przebiega zarówno w kierunku tworzenia 2-naftolanu sodowego, siarczynu sodowego oraz wody, jak i w kierunku tworzenia naftalenu oraz siarczanu sodowego.

Późniejsze jednak badania przeprowadzone przez N.N. Woróżcowa mł. i S.M. Szejna [15] nie potwierdziły poglądów F. Willsona i K.H. Meyera jak i N.N. Woróżcowa, że przyczyną powstawania naftalenu w masie reakcyjnej jest reakcja (2-3). Autorzy ci zauważyli bowiem, że podczas przebiegu reakcji, w masie reakcyjnej nie występuje siarczan sodowy, a naftalen tworzy się dopiero wówczas, gdy sól sodowa tego kwasu całkowicie przereaguje już z wodorotlenkiem sodowym.

Stąd też za najbardziej prawdopodobne uważają stwierdzenie, że tworzący się w masie reakcyjnej naftalen jest konsekwencją rozkładu 2-naftolanu sodowego. Stapianie alkaliczne rozważanej soli sodowej jest pod względem chemicznym procesem skomplikowanym i oprócz reakcji głównej (2-1) i (2-2) liczni autorzy [3], [6], [15], [18], [20] stwierdzają występowanie szeregu reakcji ubocznych, które w konsekwencji prowadzą do tego, że wydajność najbardziej pożą

danego produktu / 2-naftolanu sodowego /, wynosi tylko 90 - 93 % wydajności teoretycznej.

Według B.E. Berkmana [6], poza wspomnianą już reakcją rozkładu 2-naftolanu sodowego, na wydajność głównego produktu istotny wpływ wywierają reakcje tworzenia się eterów aromatycznych, reakcja dimeryzacji soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego a także reakcja rozkładu tej soli na tiozwiązki. Stwierdzono jednak, że zastosowanie nadmiaru wodorotlenku sodowego / w granicach 2,3 - 3 mola na 1 mol soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego /, w stosunku do ilości wynikającej ze stechiometrii reakcji (1-3), prowadzi w praktyce do bardzo znacznego ograniczenia tych niepożądanych reakcji.

Na zmniejszenie wydajności produktu głównego, oprócz wymienionych reakcji chemicznych, istotny wpływ wywierają reakcje związane z utlenianiem 2-naftolanu sodowego przez tlen z atmosfery [3],[6].

Analizując dane literaturowe dotyczące reakcji stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego, należy stwierdzić brak zgodności poszczególnych autorów, zarówno co do rodzajów tworzących się produktów ubocznych jak i przyczyn ich powstawania.

Kinetyka reakcji soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodnymi roztworami wodorotlenku sodowego zbadana została przez N.N. Worozcowa mł. [16].

W oparciu o uzyskane rezultaty badań przeprowadzonych w autoklawie pod znacznym ciśnieniem oraz przyjęty model reakcji chemicznej / równanie sumaryczne (1-3) /, autor stwierdził, że szybkość tej reakcji najlepiej opisana jest zależnością odpowiadającą reakcji drugiego rzędu o postaci

$$\frac{dX}{dt} = k (C_{Ao} - X) (C_{Bo} - 2 X) \quad (2-4)$$

gdzie

X - ubytek stężenia molowego soli sodowej kwasu
2-naftalenosulfonowego

C_{A0} - stężenie molowe soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego
w chwili początkowej

C_{B0} - stężenie molowe wodorotlenku sodowego w chwili początkowej.

Wniosek taki wyciągnął w oparciu o fakt, iż stałe kinetyczne obliczone ze
scałkowanej postaci równania (2-4) dla różnych czasów przebiegu procesu
jak i różnych początkowych stężeń substratów wykazywały stałą wartość.
Obliczone przez N.N. Woroczowa mł. stałe kinetyczne dla różnych temperatur
prowadzenia procesu zamieszczono w tabeli 2-1.

Tabela 2-1.

Lp	T	k
	K	dm ³ /mol · min
1.	563,4	$4,45 \cdot 10^{-4}$
2.	583,4	$15,00 \cdot 10^{-4}$
3.	603,4	$44,00 \cdot 10^{-4}$

Zależność stałej szybkości reakcji od temperatury, przy założeniu, że
stała ta podlega prawu Arrheniusa cytowany autor przedstawił w postaci

$$k = 5,4 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-162153/RT\right), \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{min} \quad (2-5)$$

Późniejsze badania kinetyki tej reakcji prowadzono przez N.N. Woroczowa mł. i S.M. Szejna [17] doprowadziły do uściślenia rezultatów przedstawionych w pracy [16].

Wymienieni autorzy zastosowali lepszą metodykę badań jak i precyzyjniej określali stężenia poszczególnych reagentów w masie reakcyjnej. Innowacja dotycząca metodyki badań polegała na uniknięciu długiego czasu nagrzewania reagentów do temperatury reakcji, dzięki wprowadzeniu odpowiednio przegrzanej łaźni metalicznej. Zamurzony w tej łaźni autoklaw osiągał wymaganą temperaturę w ciągu 2-3 min. Przy określaniu stężeń poszczególnych reagentów, uwzględniono wzrost objętości roztworu wodorotlenku sodowego wynikający zarówno z jego termicznej rozszerzalności jak i z dodania soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego. W oparciu o uzyskane wyniki z przeprowadzonych eksperymentów N.N. Woroczow mł. i S.M. Szejn ponownie stwierdzili, że szybkość rozważanej reakcji chemicznej najlepiej opisywana jest za pomocą zależności (2-4).

Obliczone stałe kinetyczne, dzięki precyzyjniejszemu określaniu stężeń pokazały się o 1,2 - 1,3 razy większe niż stałe podane wcześniej przez N.N. Woroczowa mł.

W.I. Płakidin i S.M. Szejn [18] wskazują, iż równanie (2-4) dobrze opisuje przebiegającą reakcję stapiania alkalicznego tylko dla niewielkich stopni przemiany soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego. W przypadku wyższych stopni przemiany tej soli, stwierdzono bardzo znaczne różnice / szczególnie jeśli chodzi o 2-naftolan sodowy / między rezultatami uzyskiwanymi doświadczalnie a obliczanymi na podstawie tego równania.

Według cytowanych autorów, przyczyną tych różnic jest nieuwzględnienie w modelu kinetycznym przemiany 2-naftolanu sodowego na inne produkty. Zaprezentowany powyżej model kinetyczny reakcji stapiania soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodnymi roztworami wodorotlenku sodowego

Jedynym do tej pory jedynym dostępnym w literaturze modelem, który w sposób ilościowy opisuje przebiegającą reakcję.

Jesli chodzi o badania kinetyczne reakcji stapiania tej soli z bezwodnym lub prawie bezwodnym wodorotlenkiem sodowym pod ciśnieniem atmosferycznym, to należy stwierdzić, że brak jest jakichkolwiek dostępnych danych literaturowych dotyczących tego zagadnienia.

2.2. Metody prowadzenia procesu stapiania alkalicznego.

Stosowane obecnie przemysłowe metody otrzymywania 2-naftolu opierają się na procesie stapiania alkalicznego prowadzonego w aparatach o działaniu okresowym. Sól sodowa kwasu 2-naftalenosulfonowego stapiania jest bądź z bezwodnym lub prawie bezwodnym wodorotlenkiem sodowym, bądź z wodnymi roztworami tego związku.

W pierwszym przypadku proces prowadzony jest pod ciśnieniem atmosferycznym w reaktorach zbiornikowych, w drugim, pod znacznym ciśnieniem /rzędu 10^7 Pa/, w autoklawach. Prowadzenie procesu stapiania z wodnymi roztworami wodorotlenku sodowego w autoklawach, w porównaniu z procesem stapiania z bezwodnym lub prawie bezwodnym wodorotlenkiem sodowym pod ciśnieniem atmosferycznym, posiada z punktu widzenia technologicznego kilka zalet.

Po pierwsze, ten sposób prowadzenia procesu wymaga stosowania mniejszego nadmiaru wodorotlenku sodowego /około 2,2 mola wodorotlenku na 1 mol soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego /. Po drugie, skutkiem zmniejszenia kontaktu masy reakcyjnej z tlenem znajdującym się w powietrzu, uzyskuje się nieco wyższą wydajność głównego produktu reakcji- 2-naftolanu sodowego.

Po trzecie, w tym przypadku istnieje możliwość intensywniejszego mieszania masy reakcyjnej oraz dokładniejszego regulowania jej temperatury.

Z drugiej jednak strony stapiania soli sodowej z wodnymi roztworami wodorotlenku sodowego wymaga stosowania skomplikowanej i drogiej aparatury.

Ponadto, ten sposób prowadzenia procesu wymaga wyższych nakładów energetycznych, wynikających z konieczności ogrzewania bardzo znacznej ilości wody znajdującej się w masie reakcyjnej.

Te dwa względy natury ekonomicznej zadecydowały o tym, iż w skali przemysłowej omawiany proces stapiania alkalicznego prowadzony jest głównie pod ciśnieniem atmosferycznym w reaktorach zbiornikowych o działaniu okresowym. Brak jest natomiast jakichkolwiek informacji aby w skali przemysłowej proces ten prowadzony był w aparatach o działaniu ciągłym.

2.2.1. Stapianie alkaliczne w autoklawach.

Po raz pierwszy reakcja soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodnymi roztworami wodorotlenku sodowego została przeprowadzona przez F. Willsona i H. Meyera [14]. W roku 1914 otrzymali oni 2-naftolan sodowy w wyniku stapiania soli sodowej z 9 % roztworem wodorotlenku sodowego w temperaturze 573 K.

Proces prowadzono w autoklawach, pod ciśnieniem rzędu 10^7 Pa. Po 30 godzinach prowadzenia procesu wydajność głównego produktu reakcji - 2-naftolanu sodowego, wynosiła 90 % wydajności teoretycznej.

Oczywiście tak długi czas potrzebny do osiągnięcia zadawalającej wydajności głównego produktu reakcji, wykluczał możliwość zastosowania tego sposobu w skali przemysłowej.

Zapoczątkowane przez F. Willsona i H. Meyera badania omawianej reakcji, kontynuował w latach dwudziestych naszego wieku H.E. Fierz - David [19]. Rezultatem jego prac było stwierdzenie, że po 8 godzinach ogrzewania soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z 50 % roztworem wodorotlenku sodowego w temperaturach 523, 563 i 583 K maksymalna wydajność głównego produktu reakcji wynosi odpowiednio 79,1, 89,6 i 82 % wydajności teoretycznej. Podobne wyniki uzyskali również R.N. Shreve i R.F. Lloyd [20].

Sól sodową stapiali oni z 24,7, 33,2 i 44,2 % roztworem wodorotlenku sodowego w zakresie temperatur od 568 do 623 K. Prowadząc proces w temperaturze 568 - 573 K i stosując 24,7 % roztwór wodorotlenku sodowego / nadmiar wodorotlenku, w stosunku do ilości wynikającej ze stechiometrii reakcji wynosił 10 % /, po 9 godzinach autorzy otrzymali 2-naftolan sodowy z wydajnością 90-92 %, a w temperaturze 593 - 598 K maksymalną wydajność głównego produktu reakcji uzyskali po 6 godzinach. Przy podwyższaniu temperatury procesu do 618 - 623 K zaobserwowali dalszy spadek maksymalnej wydajności głównego produktu reakcji do 80 %.

Zdaniem tych autorów wzrost temperatury bardzo znacznie przyspiesza reakcję rozkładu 2-naftolanu sodowego na inne produkty.

Prowadząc proces w temperaturze 568 - 573 K i stosując 33,2 % roztwór wodorotlenku sodowego / nadmiar 50 % /, po 3,6 i 9 godzinach wydajność otrzymanego przez nich 2-naftolanu sodowego wynosiła odpowiednio 72,4, 80,0 i 85 % wydajności teoretycznej, a dla 44,2 % roztworu wodorotlenku sodowego 69,4, 76,6 i 82,4 %.

R.N. Shreve i R.F. Lloyd wskazują, iż wzrost nadmiaru wodorotlenku z 10 % do 200 % prowadzi w zależności od temperatury procesu jak i czasu jego trwania do wzrostu wydajności 2-naftolanu sodowego od 5 do 15 %.

Badaniem reakcji stapiania soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodnymi roztworami wodorotlenku sodowego zajmowali się także cytowani już autorzy N.N. Worozcow mł. i S.M. Szejn [16], [17]. Autorzy ci jako jedyni zaproponowali model kinetyczny tej reakcji, ponadto jako pierwsi wskazali na możliwość prowadzenia procesu stapiania w reaktorach o działaniu ciągłym.

Najbardziej systematyczne badania dotyczące omawianej reakcji zostały przeprowadzone przez W.T. Ptakidina i S.M. Szejna [18]. Sól sodową kwasu 2-naftalenosulfonowego stapiali oni z 20, 30 i 40 % roztworem wodorotlenku sodowego w zakresie temperatur od 573 do 663 K. Proces prowadzili w autoklawach pod ciśnieniem rzędu 10^7 Pa.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń autorzy określili wpływ powyższych parametrów / temperatury, czasu trwania procesu, stężenia wodorotlenku sodowego oraz jego nadmiaru /, na wydajność głównego produktu reakcji 2-naftolanu sodowego.

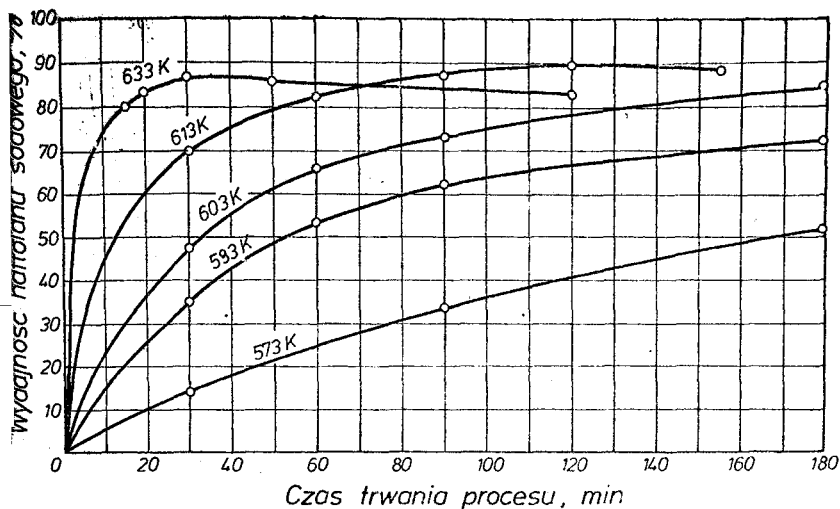
a/. Wpływ temperatury.

W.L. Płakidin i S.M. Szejn stwierdzają, iż zasadniczym parametrem decydującym o wydajności głównego produktu reakcji jest temperatura procesu. W temperaturze 573 K dla otrzymania 2-naftolanu sodowego z wydajnością 80-90 %, konieczne jest prowadzenie procesu przez 10 godzin, natomiast w temperaturze 623 - 643 K dla osiągnięcia tej samej wydajności 2-naftolanu wystarcza zaledwie 30 - 50 minut. Tak znaczne skrócenie czasu prowadzenia procesu zaobserwowali oni dla wszystkich trzech stosowanych stężeń wodorotlenku sodowego / rys. od 2-1 do 2-3 /. Z przedstawionych wykresów wynika także, iż dla temperatury procesu wyższej niż 613 K wydajność 2-naftolanu sodowego początkowo rośnie a następnie, po osiągnięciu pewnego maksimum, zaczyna szybko maleć. Fakt ten autorzy tłumaczą występowaniem reakcji następnej / rozkładu 2-naftolanu sodowego /, której szybkość bardzo znacznie rośnie ze wzrostem temperatury.

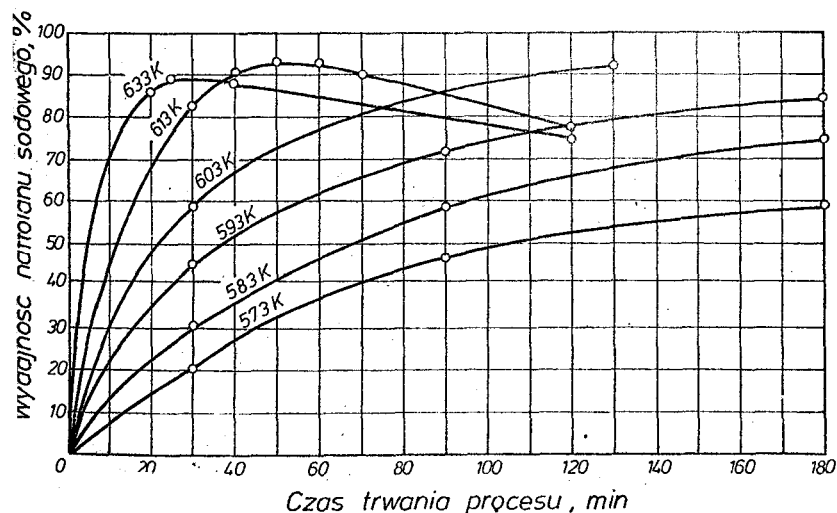
b/. Wpływ stężenia wodorotlenku sodowego.

Zgodnie z modelem kinetycznym tej reakcji / równanie (2-4) / autorzy oczekiwali, iż szybkość tworzenia się 2-naftolanu sodowego będzie wprost proporcjonalna do stężenia wodorotlenku sodowego.

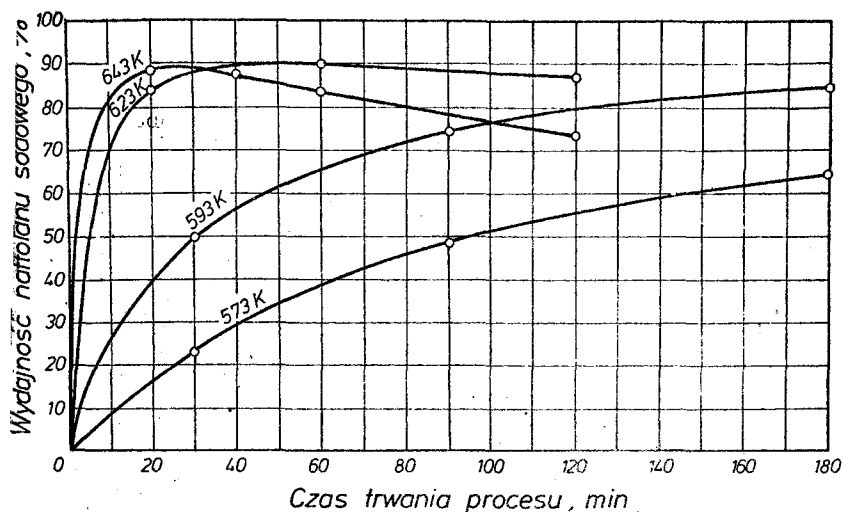
Jednakże tę prawidłowość zaobserwowali jedynie dla niewielkich stopni przemiany soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego. W przypadku wyższych stopni przemiany tej soli stwierdzili bardzo znaczne różnice / szczególnie jeśli chodzi o 2-naftolan sodowy / między rezultatami uzyskanymi doświadczalnie



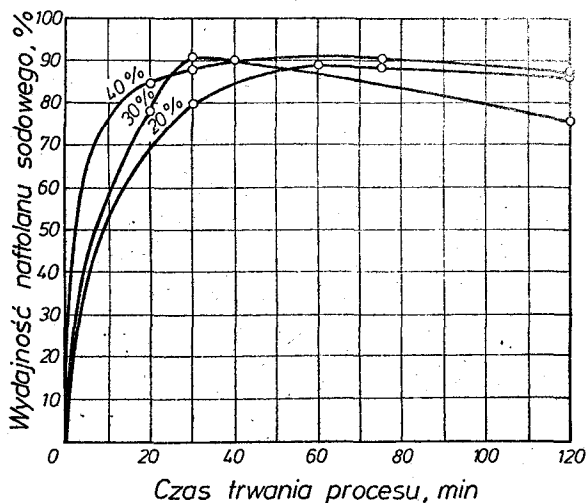
Rys. 2-1. Zależność wydajności naftolanu sodowego od czasu trwania procesu. Stężenie wodorotlenku sodowego -20% (10% nadmiar).



Rys. 2-2. Zależność wydajności naftolanu sodowego od czasu trwania procesu. Stężenie wodorotlenku sodowego -30% (10% nadmiar).



Rys. 2-3. Zależność wydajności naftolanu sodowego od czasu trwania procesu. Stężenie wodorotlenku sodowego -40% (10% nadmiar):



Rys. 2-4. Zależność wydajności naftolanu sodowego od czasu trwania procesu. Temperatura - 623 K (10% nadmiar wodorotlenku).

a obliczonymi na podstawie tego modelu / rys. 2-4 /. Taki stan rzeczy / jak to już powiedziano wcześniej / upatrują oni w przemianie 2-naftolanu sodowego na inne produkty.

c/. Wpływ nadmiaru wodorotlenku sodowego.

W warunkach przemysłowych reakcję stapianie alkalicznego prowadzi się przy znacznym nadmiarze wodorotlenku sodowego / 2,3 - 3 moli wodorotlenku na 1 mol soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego /. W.E. Ptakidini i S.M. Szejn stwierdzają, że jeśli proces prowadzony jest z wodnymi roztworami wodorotlenku pod znacznym ciśnieniem to nadmiar tego związku może być mniejszy i wynosić 2,2 mola na 1 mol rozważanej soli / 10 % /. Wzrost nadmiaru wodorotlenku z 10 % do 75 % zdaniem autorów powoduje tylko kilku procentowy wzrost wydajności 2-naftolanu sodowego.

Podsumowując wyniki badań prowadzonych wspólnie z W.E. Ptakidinem, S. M. Szejn [21] stwierdza, iż możliwość otrzymywania 2-naftolanu sodowego z wydajnością 90 - 92 % w czasie 30 - 50 minut stwarza wszelkie przesłanki aby proces prowadzić w reaktorach o działaniu ciągłym. Ponadto wskazuje, że uzyskane przez niego rezultaty pozwalają prawidłowo określić optymalne warunki prowadzenia procesu.

W literaturze patentowej [9-11] podany jest sposób otrzymywania 2-naftolanu sodowego w wyniku bezpośredniego stapiania masy posulfonacyjnej z wodnymi roztworami wodorotlenku sodowego. W tym przypadku proces prowadzony jest w dwóch autoklawach. Do pierwszego z nich wprowadza się 50 % roztwór wodorotlenku sodowego i po ogrzaniu do temperatury 413 K wolno dozuje przy intensywnym mieszaniu masę posulfonacyjną, którą wcześniej oczyszczono z nieprzereagowanego naftalenu.

Po zakończeniu dozowania, masę reakcyjną ochładza się do temperatury 353 K a następnie przepompowuje do drugiego, wysokieciśnieniowego autoklawu.

W tym aparacie masę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 633 K, przez pewien czas wygrzewa w tej temperaturze i po wygrzaniu odprowadza do zbiornika magazynowego. Całkowity czas prowadzenia procesu wynosi $2 \frac{1}{4}$ godziny a wydajność otrzymanego w tych warunkach 2-naftolanu sodowego stanowi 91,5% wydajności teoretycznej. Mimo, iż dobrą wydajność głównego produktu reakcji otrzymuje się w krótkim czasie, to wydaje się jednak, że takie prowadzenie procesu nie jest ekonomiczne. Wymaga bowiem stosowania dużego nadmiaru wodorotlenku sodowego / ponad 4 mole wodorotlenku na 1 mol kwasu 2-naftalenosulfonowego / a ponadto nie stwarza możliwości wtórnego wykorzystania siarczynu sodowego.

2.2.2. Stapianie alkaliczne pod ciśnieniem atmosferycznym w reaktorach o działaniu okresowym.

Liczba dostępnych publikacji dotyczących procesu stapiania alkalicznego prowadzonego pod ciśnieniem atmosferycznym w reaktorach o działaniu okresowym jest tak do tej pory bardzo niewielka. Jedyne użyteczne informacje o tak prowadzonym procesie można znaleźć w konkretnych opisach technologicznych względnie w literaturze patentowej.

W J.G. Hoechst [8] proces prowadzony jest następująco:

W stalowym reaktorze zbiornikowym umieszcza się 2140 kg 50 % roztworu wodorotlenku sodowego.

Roztwór zateęza się odparowując z niego wodę /poprzez ogrzewanie reaktora gazem / w temperaturze 573 K. W tej temperaturze, w ciągu 6-8 godzin dodaje się do aparatu 2800 kg odwirowanej soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego / sól ta dozowana jest w postaci pasty zawierającej około 10 % wody /. Po zakończeniu etapu dozowania, masę reakcyjną wygrzewa się w temperaturze 593 K przez 2 godziny a następnie odprowadza do zbiornika zawierającego wodę.

W polskich zakładach przemysłowych [1], [2] do procesu stapiania alkalicznego wykorzystuje się wodorotlenek sodowy w postaci ciała stałego.

Stalowy reaktor zbiornikowy, w którym umieszczono 900 - 1000 kg 98 % wodorotlenku i 20 dm³ wody, ogrzewa się bezpośrednio płomieniem do temperatury 553 K. W tej temperaturze przy stałym ruchu mieszadła rozpoczyna się dozowanie soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego. Pierwszą porcję tej soli dodaje się w temperaturze 553 - 573 K a drugą w temperaturze 573 - 583 K. Czas dozowania 2900 - 3300 kg soli sodowej / około 2,3 mola 100 % soli na 1 mol wodorotlenku / wynosi około 8 godzin. Rozważana sól wprowadzana jest do aparatu w postaci pasty zawierającej około 20 % wody.

W końcowym momencie dozowania pobiera się próbkę stopu i oznacza w niej zawartość wodorotlenku sodowego. Z chwilą gdy stężenie tego związku wyniesie 4 - 5 %, przerywa się dodawanie soli sodowej i podnosi temperaturę do 583 - 603 K. W tej temperaturze masę reakcyjną wygrzewa się przez około 1,5 godziny a następnie odprowadza do zbiornika zawierającego wodę. W końcowym momencie wygrzewania pobiera się próbkę i oznacza w niej zawartość wodorotlenku sodowego oraz 2-naftolanu sodowego.

Wydażność otrzymanego w tych warunkach naftolanu stanowi około 85 % wydajności teoretycznej.

Nieco odmienny sposób prowadzenia procesu stapiania alkalicznego podany jest w patencie francuskim [5] / w patencie tym opis procesu przedstawiono dla skali laboratoryjnej /.

Około 1300 g 60 % soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego miesza się z 270 g 98 % wodorotlenku sodowego. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 323 K i w tej temperaturze dozuje w procesie stapiania.

Do reaktora zbiornikowego wprowadza się 20 g 98 % wodorotlenku sodowego oraz 1 cm³ wody i podgrzewa ją do temperatury 523 K. W tej temperaturze do aparatu podaje się pierwszą porcję wcześniej przygotowanej mieszaniny w ilości 20 - 30 g, z kolei resztę w trzech porcjach w ciągu 3 - 4 godzin w temperaturze poniżej 543 K.

Po zakończeniu etapu dozowania, masę reakcyjną dogrzewa się do 543 K, następnie przez jedną godzinę do 563 K i przez 0,5 - 2 godzin doprowadza do temperatury 583 - 588 K. W tej temperaturze masę reakcyjną wygrzewa się przez 2 godziny a następnie odprowadza do zbiornika zawierającego wodę. Wydajność otrzymanego w tych warunkach 2-naftolanu sodowego stanowi 83 % wydajności teoretycznej.

W literaturze [6], [7] przedstawiony sposób prowadzenia procesu stapiania alkalicznego jest bardzo podobny do sposobu stosowanego w polskich zakładach przemysłowych. Na każde 2,3 mola stopionego w reaktorze zbiornikowym wodorotlenku sodowego dodaje się jeden mol soli sodowej kwasu 2-naftaleno-sulfonowego/ sól tę dodaje się w postaci pasty zawierającej 15 - 18 % wody w temperaturze 573 - 583 K. Po zakończeniu tego etapu, masę reakcyjną szybko podgrzewa się do temperatury 598 - 603 K i w tej temperaturze przez pewien czas wygrzewa a następnie odprowadza do zbiornika zawierającego wodę. W wyniku tak prowadzonego procesu masa reakcyjna zawiera około 3 % nieprze-reagowanego wodorotlenku sodowego, około 46 % 2-naftolanu sodowego, 35 % siarczynu sodowego i 1 - 2 % nieprzereagowanej soli sodowej kwasu 2-naftaleno-sulfonowego. Wydajność 2-naftolanu sodowego stanowi około 85 % wydajności teoretycznej.

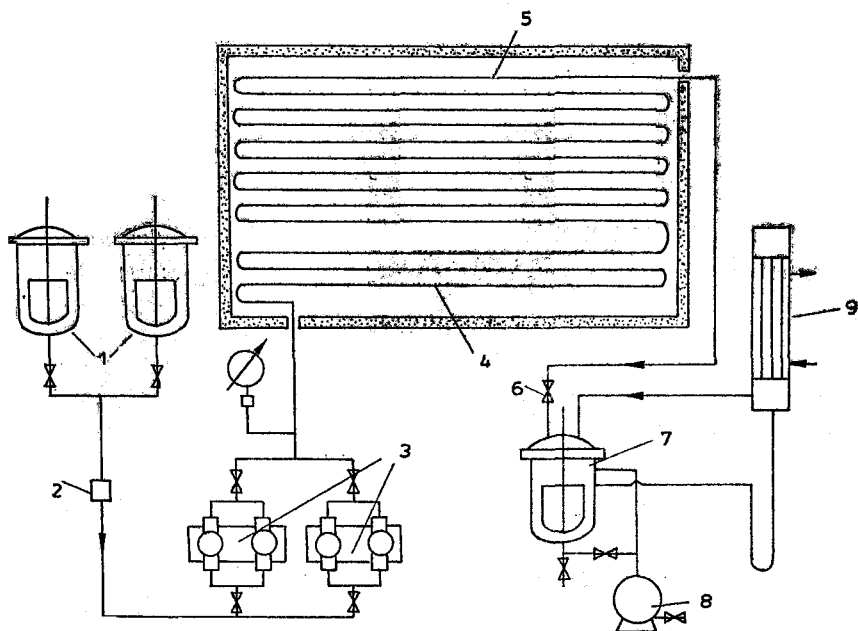
2.2.3. Stapianie alkaliczne w reaktorach o działaniu ciągłym.

Brak jest informacji, aby w skali przemysłowej proces stapiania alkalicznego prowadzony był w sposób ciągły. Niemniej, w literaturze przedstawione są konkretne rozwiązania aparatów, umożliwiające prowadzenie procesu w taki sposób. Analogicznie jak dla procesu stapiania prowadzonego w aparatach o działaniu okresowym, tak i w tym przypadku, sól sodowa kwasu 2-naftaleno-sulfonowego stapiana jest bądź z wodnymi roztworami wodorotlenku sodowego, bądź z wodorotlenkiem bezwodnym.

Na początku lat siedemdziesiątych, badacze radzieccy W.P. Rusow, W.A. Liwanow i S.M. Szejn [22], [23], zajęli się zbadaniem możliwości przeprowadzenia reakcji soli sodowej z wodnymi roztworami wodorotlenku sodowego, w wysokociśnieniowym reaktorze rurowym. Schemat zaproponowanej przez nich aparatury przedstawiono na rys. 2-5.

W mieszalnikach (1) przygotowywano mieszaninę soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodnym roztworem wodorotlenku sodowego / 2,2 mola wodorotlenku na 1 mol soli sodowej/. Mieszaninę tę podawano przez przepływomierz (2) i jedną z dwu pomp wysokiego ciśnienia (3) do podgrzewacza (4), gdzie w ciągu 2 - 4 minut nagrzewała się ona do żądanej temperatury a następnie przepływała do reaktora (5). Po przejściu przez reaktor i zawór rozprężający (6), masa reakcyjna wpływała do mieszalnika (7), gdzie ulegała dodatkowemu rozcieńczaniu wodą. Z tego aparatu rozcieńczoną masę reakcyjną odprowadzano do zbiornika magazynowego (8). Odparowującą przy rozprężaniu wodę skraplano w kondensatorze (9) i zwracano do gaśnika.

W tej aparaturze autorzy przeprowadzili szereg eksperymentów i w oparciu o uzyskane rezultaty określili optymalne warunki prowadzenia procesu / z punktu widzenia wydajności głównego produktu reakcji /. Rozważaną sól sodową stapiali oni z 5, 10 i 20 % roztworem wodorotlenku sodowego. W przypadku stosowania 5 % roztworu wodorotlenku sodowego, maksymalną 93 % wydajność głównego produktu reakcji 2-naftolanu sodowego / osiągnęli dla czasu przebywania równego 42 minuty i temperatury 668 K. Wzrost temperatury procesu jak i czasu, prowadził do zmniejszenia wydajności głównego produktu. Dla czasu 52 minut i temperatury 678 K maksymalna wydajność tego produktu obniżyła się do 73 %. Analogicznych obserwacji dokonali, prowadząc proces z 10 i 20 % roztworem wodorotlenku sodowego. W tym jednak przypadku maksymalna wydajność 2-naftolanu sodowego wynosiła 97 %. Dla 10 % roztworu wodorotlenku taką wydajność otrzymali po 36 minutach w temperaturze 633 K a dla roztworu 20 % w temperaturze 623 K po 37 minutach.



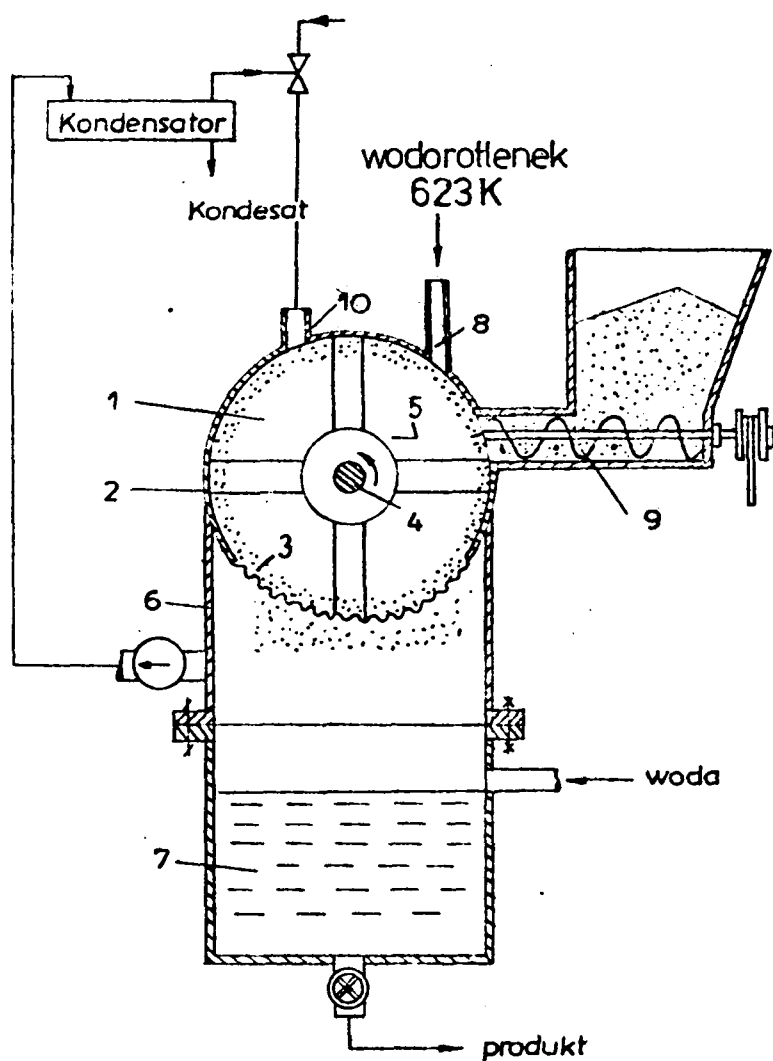
- 1 – mieszalniki, 2 – przepływomierz, 3 – pompy dozujące
 4 – podgrzewacz, 5 – reaktor, 6 – zawór rozprężający
 7 – gaśnik, 8 – zbiornik, 9 – kondensator

Rys. 2-5. Schemat instalacji do prowadzenia procesu stapiania alkalicznego z wodnymi roztworami wodorotlenku sodowego w sposób ciągły

Podsumowując uzyskane rezultaty, autorzy stwierdzają, że stosowanie 5 % roztworu wodorotlenku sodowego - pomimo niektórych zalet, jak duża płynność masy reakcyjnej i mała korozja reaktora - jest niecelowe, ponieważ dla uzyskania tej samej ilości głównego produktu reakcji, jak przy stosowaniu roztworów wodorotlenku o wyższym stężeniu potrzebna jest większa objętość reaktora. Również znacznie wyższe są wówczas potrzeby energetyczne wynikające z konieczności ogrzewania znacznej ilości wody znajdującej się w masie reakcyjnej. Stosowanie natomiast 20 % roztworu wodorotlenku wiąże się z trudnościami wynikającymi z ciągłego dozowania mieszaniny reakcyjnej do reaktora i utrzymaniem stałości ciśnienia w układzie, a także z przyspieszeniem korozji aparatury. Najbardziej ekonomicznym - zdaniem autorów - wydaje się stosowanie 10 % roztworu wodorotlenku, bowiem w tym przypadku masa reakcyjna jest jeszcze dostatecznie płynna, a wydajność 2-naftolemu sodowego jest taka sama jak dla roztworu 20 %.

Zupełnie odmienne rozwiązanie konstrukcyjne aparatury umożliwiającej ciągłe prowadzenie procesu stapiania alkalicznego, przedstawiono w patencie [24] / rys. 2-6 /. W tym jednak przypadku proces prowadzony jest ze stopionym bezwodnym wodorotlenkiem sodowym pod ciśnieniem atmosferycznym.

Zasadniczym elementem tej aparatury jest reaktor (1) w kształcie poziomego cylindra zamkniętego z obu stron ściankami (2), w których łożyskowany jest poziomy wał (4) zaopatrzony w szereg "noży" (5). Noże, obracając się wraz z wałem, tworzą urządzenie do skutecznego i dokładnego mieszania reagentów wprowadzanych do komory reakcyjnej. Usunięcie produktów reakcji następuje przez dolną część cylindra (3) - wymienny element perforowany /sito/. Czas przebywania masy reakcyjnej w reaktorze, regulowany jest poprzez zmianę średnicy i liczby oczek tego sita. Konstrukcja (6) podtrzymująca reaktor połączona jest przy pomocy kołnierza z komorą (7) wypełnioną medium chłodzącym /wodą /.



- 1 – reaktor, 2 – cylindryczna ścianka, 3 – dno reaktora, 4 – wał
 5 – noże, 6 – konstrukcja podtrzymująca reaktor
 7 – komora chłodząca, 8 – przewód do dozowania tęg
 9 – przenośnik ślimakowy, 10 – przewód pary wodnej

Rys. 2-6. Schemat reaktora do prowadzenia procesu stapiania alkalicznego z bezwodnym wodorotlenkiem sodowym w sposób ciągły.

Stopiony wodorotlenek sodowy o temperaturze 623 K dozowany jest do reaktora przewodem (8), a sól sodowa kwasu 2-naftalenosulfonowego w postaci proszku o temperaturze 373 K, specjalnym dozownikiem ślimakowym (9). Aby izolować reagenty od dostępu powietrza, do przestrzeni reakcyjnej wciąga się przewodem (10), parę wodną, która wypiera z aparatu powietrze i zajmuje wolną przestrzeń nad poziomem wody w komorze chłodzącej.

Brak danych o jakości i wydajności otrzymywanego w tych warunkach 2-naftalanu sodowego nie pozwala na pełną ocenę tego patentu. Niemniej, prowadzenie procesu stapiania w takim reaktorze posiada kilka zalet:

- pozwala na szybkie usuwanie z reaktora produktów reakcji,
- zapewnia intensywne mieszanie reagentów, dzięki dużej szybkości obrotowej wału mieszadła 1000 s^{-1}
- wyklucza możliwość lokalnych przegrzań, mogących prowadzić do degradacji masy reakcyjnej,
- wymaga niskich nakładów energetycznych wynikających m. in. z szybkiego usuwania produktów reakcji,
- pozwala na stosowanie ciśnienia atmosferycznego.

Brak wyżej wspomnianych danych nie pozwala także na dokładniejsze porównanie tej metody z metodą ciągłego stapiania alkalicznego prowadzonego w wysokociśnieniowym reaktorze rurowym. Wydaje się jednak, że możliwość prowadzenia procesu pod ciśnieniem atmosferycznym a także uniknięcie konieczności ogrzewania znacznej ilości wody/ jak to miało miejsce w reaktorze rurowym/ powoduje, iż ta metoda jest bardziej ekonomiczna niż poprzednia.

2.3. WNIOSKI

Podsumowując część literaturową należy stwierdzić, że liczba publikacji dotyczących mechanizmu i kinetyki reakcji stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym jest jak dotąd niewielka, a poglądy badaczy na niektóre zagadnienia, np. rodzaj tworzących się produktów ubocznych i reakcji w których one powstają, są rozbieżne. Nasuwające się z tej części wnioski można ująć w następujących punktach:

1. Stapianie alkaliczne soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym jest pod względem chemicznym procesem skomplikowanym. Reakcji głównej - wymianie grupy SO_3Na na grupę ONa - towarzyszy szereg reakcji ubocznych, które w konsekwencji prowadzą do tego, że maksymalna wydajność najbardziej pożądanego produktu / 2-naftolanu sodowego / stanowi 90 - 93 % wydajności teoretycznej.
W przypadku prowadzenia procesu pod ciśnieniem atmosferycznym, maksymalna wydajność tego produktu wynosi tylko 85 %.
2. Kinetyka reakcji została zbadana jedynie w przypadku prowadzenia procesu z wodnymi roztworami wodorotlenku sodowego pod znacznym ciśnieniem. Przedstawiony w literaturze model kinetyczny, dobrze opisuje / w sensie ilościowym / przebiegającą reakcję stapiania alkalicznego tylko dla niewielkich stopni przemiany soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego. W dostępnej literaturze brak jest natomiast jakichkolwiek informacji dotyczących badań kinetycznych reakcji stapiania prowadzonej pod ciśnieniem atmosferycznym.

W skali przemysłowej reakcje stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym prowadzona jest głównie pod ciśnieniem atmosferycznym w reaktorach zbiornikowych o działaniu okresowym.

4. W dostępnej literaturze brak jest informacji aby w skali przemysłowej reakcja stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym prowadzona była w reaktorach o działaniu ciągłym.

Istnieją jednak propozycje reaktorów laboratoryjnych umożliwiających prowadzenie tej reakcji w sposób ciągły.

W przypadku stosowania wodnych roztworów wodorotlenku sodowego, do prowadzenia omawianej reakcji w sposób ciągły zaproponowano wysokociśnieniowy reaktor rurowy, natomiast w przypadku stosowania wodorotlenku bezwodnego - poziomy reaktor cylindryczny z perforowanym dnem.

3. CEL PRACY.

W świetle krytycznej analizy przytoczonego materiału literaturowego i rozważań własnych, cel pracy można sformułować w następujących punktach:

1. Przeprowadzenie w reaktorze okresowym badań kinetycznych reakcji stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym.
2. Zaproponowanie modelu kinetycznego tej reakcji.
3. Określenie wszystkich charakterystycznych parametrów modelu kinetycznego.
4. Zbudowanie i rozwiązanie prostego modelu matematycznego reaktora przemysłowego.
5. Zbadanie możliwości prowadzenia omawianej reakcji stapiania alkalicznego w reaktorze o działaniu ciągłym.
6. Zbudowanie i rozwiązanie modelu matematycznego doświadczalnego reaktora o działaniu ciągłym.

Dane literaturowe wskazują, że reakcja stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym jest reakcją złożoną. Z tego też względu, model kinetyczny tej reakcji powinien być modelem złożonym. Określenie parametrów złożonych modeli kinetycznych na podstawie danych otrzymanych z reaktora okresowego, wymaga odpowiedniej metodyki postępowania. W tej pracy postenowiono więc opracować ogólną metodę estymacji parametrów dowolnych złożonych modeli kinetycznych i metodę tę zastosować do określenia parametrów modelu kinetycznego omawianej reakcji stapiania alkalicznego.

4. BADANIA DOŚWIADCZALNE KINETYKI PROCESU STAPIANIA ALKALICZNEGO SOLI SODOWEJ KWASU 2-NAFTALENOSULFONOWEGO Z WODOROTLENKIEM SODOWYM.

Stapianie alkaliczne jest procesem heterofazowym.

W procesie tym można wyróżnić trzy fazy:

- fazę stałą - sól sodową kwasu 2-naftalenosulfonowego,
- fazę ciekłą - stopiony wodorotlenek sodowy,
- fazę parową - odparowującą ze środowiska reakcyjnego wodę.

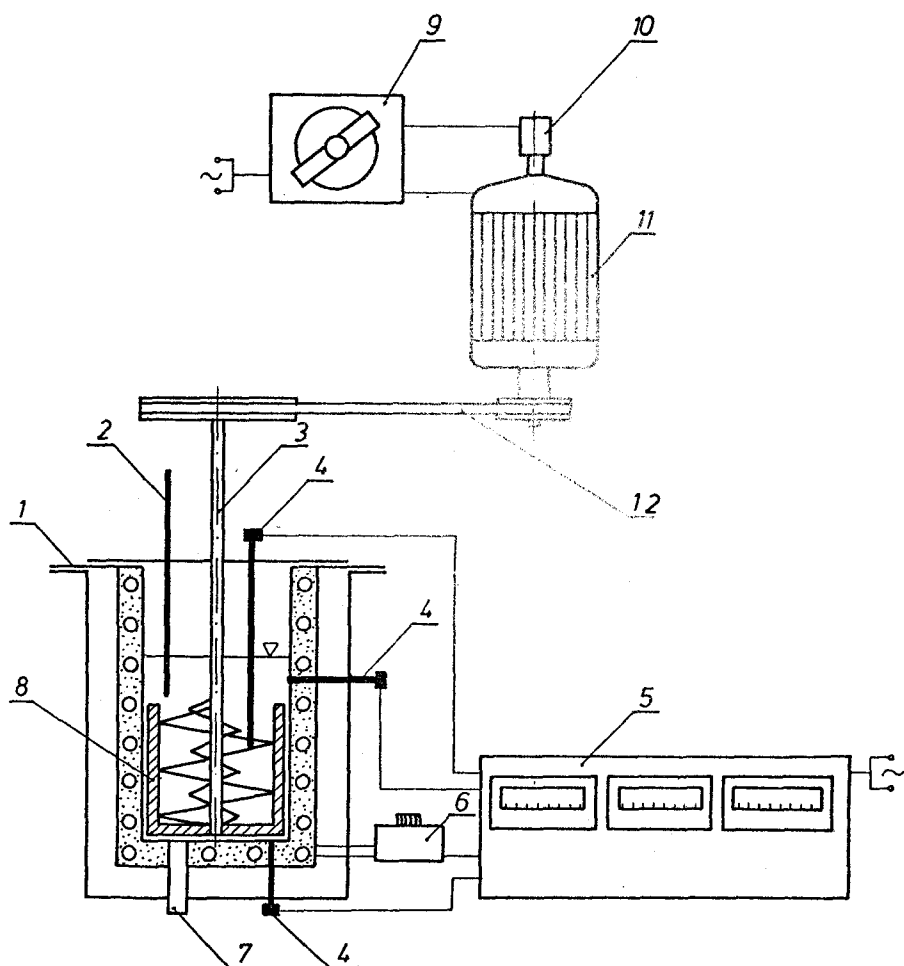
Badania kinetyczne procesu stapiania przeprowadzono w izotermicznym reaktorze okresowym. Do stopionego w tym reaktorze wodorotlenku sodowego wprowadzano w krótkim czasie wysuszoną i rozdrobnioną do postaci pyłu sól sodową. Badania polegały na pobieraniu w określonych odstępach czasu próbek masy reakcyjnej i określaniu w nich stężeń poszczególnych reagentów.

4.1. Instalacja doświadczalna.

Schemat instalacji doświadczalnej przedstawiono na rys. 4-1.

Zasadniczym jej elementem jest stalowy reaktor (1), w kształcie cylindrycznego zbiornika z płaskim dnem, o średnicy wewnętrznej 0.18 m i wysokości 0.2 m.

Reaktor zaopatrzone w mieszadło kotwicowe (8), osadzone na pionowym ułożyskowanym wale (3). Celem zapewnienia znacznej cyrkulacji masy reakcyjnej w aparacie, a tym samym szybkiego usuwania ze środowiska reakcyjnego powstającej pary wodnej, zainstalowano dwie stalowe wstęgi o przeciwnych kierunkach zwojów. Wstęgę zewnętrzną nawinięto na ramionach kotwicy, wstęgę wewnętrzną na wale mieszadła.



Rys. 4-1 Schemat instalacji doświadczalnej.

- 1-Reaktor, 2-Termometr, 3-Wał, 4-Czujniki termoelektryczne,
 5-Regulator temperatury, 6-Autotransformator, 7-Króciec spustowy,
 8-Mieszadło kotwicowe, 9-Regulator obrotów, 10-Prędniczka,
 11-Silnik prądu stałego, 12-Przekładnia pasowa.

Napęd z silnika prądu stałego (11) przenoszony jest na wał ~~mieszadła~~ za pomocą przekładni pasowej (12) . Odpowiedni naciąg paska klinowego oraz jego prawidłowe położenie osiągnięto dzięki zainstalowaniu silnika elektrycznego na konstrukcji nośnej tak, aby istniała możliwość przesuwu tego urządzenia zarówno w kierunku poziomym jak i pionowym.

Układ regulacji obrotów silnika składa się z prądniczki tachometrycznej (10) oraz regulatora (9) . Zmiana prędkości obrotowej wału silnika uzyskiwana jest przez zmianę nastawy na regulatorze. Rzeczywistą prędkość obrotową wału mieszadła mierzono za pomocą obrotomierza.

Reaktor ogrzewany jest za pomocą grzałek elektrycznych wykonanych z drutu kanthalowego i umieszczonych w azbestowej osłonie na zewnętrznych ścianach aparatu. Stabilizację temperatury na żądanym poziomie, uzyskano przez włączenie w obwód grzałek i autotransformatorów (6) , regulatorów temperatury (5) . CzuJNIKI termoelektryczne (4) tych regulatorów, umieszczono zarówno na ściankach zewnętrznych jak i wewnątrz reaktora.

Przed przystąpieniem do właściwych eksperymentów, termoelementy zostały wyskalowane. Rzeczywistą temperaturę masy reakcyjnej mierzono za pomocą termometru rtęciowego (2) , umieszczonego w osłonie stalowej i zamocowanego w pokrywie reaktora. Aparat napełniano substratami przez otwór zasypowy znajdujący się w pokrywie. Otwór ten służył także do pobierania próbek masy reakcyjnej.

Aby po zakończeniu pracy reaktor można było oczyścić z masy reakcyjnej, w dolnej jego części umieszczono króciec spustowy (7) .

4.2. Metodyka badań i wyniki pomiarów.

Wszystkie eksperymenty dotyczące kinetyki procesu ~~stopienia~~ ~~alkalinyzacji~~ stopienia przeprowadzono w oparciu o substraty dostarczone przez ZPB "Boruta" w Zgierzu.

Wodorotlenek sodowy stanowił ciało stałe w postaci płatków, o czystości 98.4 % mas. Sól sodowa kwasu 2-naftalenosulfonowego była półproduktem / wytwarzanym w procesie produkcji 2-naftolu /, zawierającym 80 % czystej soli, 16 % wody oraz 4 % innych zanieczyszczeń / głównie siarczynu sodowego i zanieczyszczeń mechanicznych /.

Przed przystąpieniem do eksperymentów, sól sodową poddawano oczyszczeniu / do czystości 99 % mas./ przez krystalizację z wody. Oczyszczoną sól suszono / zawartość wilgoci nie przekraczała 0.3 % / a następnie rozdrabniano do postaci pyłu.

Każdy eksperyment przeprowadzono w następującej kolejności.

Do reaktora doświadczalnego wsypywano ściśle określoną masę wodorotlenku sodowego. W aparacie tym wodorotlenek stapiano a następnie przegrzewano go do temperatury wyższej o 20 - 40 K niż założona w danym eksperymencie. Po ustaleniu temperatury, przy uruchomionym mieszadle, do reaktora wprowadzano w czasie 180 - 240 s ściśle określoną masę wcześniej przygotowanej soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego. Czas reakcji zaczęto liczyć od połowy czasu dozowania. W trakcie prowadzenia procesu w kolejnych odstępach czasu pobierano próbki masy reakcyjnej. Ponieważ w temperaturze otoczenia pobrane próbki natychmiast krzepną, więc w próbkach tych dalszy przebieg reakcji zostaje przerywany. W próbkach oznaczano stężenia/ wyrażone w postaci ułamków masowych / następujących składników masy reakcyjnej:

- wodorotlenku sodowego,
- siarczynu sodowego,
- 2-naftolanu sodowego,
- soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego.

Stężenia trzech pierwszych składników oznaczano w oparciu o analizę miazeczkową, natomiast stężenie składnika czwartego metodą spektrofotometryczną. Szczegółowy opis analizy próbek masy reakcyjnej przedstawiono w dodatku B. Temperaturę procesu mierzono przy pomocy termometru rtęciowego z dokładnością do 1 K.

Ogółem przeprowadzono 9 prób stapiania alkalicznego, w których zmiennymi parametrami były:

- intensywność mieszania /częstość obrotowa wału mieszadła /,
- temperatura procesu,
- początkowy stosunek molowy soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego do wodorotlenku sodowego.

Graniczne wartości tych parametrów oraz czasów, po których pobierano próbki masy reakcyjnej zestawiono w tabeli 4 - 1.

Tabela 4 - 1

Zakres	Częstość obrotowa wału mieszadła	Temperatura procesu	Początkowy stosunek molowy soli sodowej : NaOH	Czas pobierania próbek
	s^{-1}	K	-	$10^{-3} \cdot t, s$
min	2,5	573	1 : 2,3	0,6
max	5	623	1 : 3	24,3

Obrany zakres zmienności parametrów procesu wynikał z następujących przyczyn:

- dla częstości obrotowej wału mieszadła mniejszej niż $2,5^{-1}$ skutkiem złego usuwania powstającej pary wodnej, w masie reakcyjnej wytwarzają się pęcherze tej pary. Tworzące się pęcherze niszczą jednorodność fazy ciekłej co w konsekwencji prowadzi do znacznego wzrostu objętości masy reakcyjnej i wylewania się jej z aparatu,
- dla częstości obrotowej wału mieszadła większej niż $5 s^{-1}$ zewnętrzna wstęga mieszadła powoduje wyrzucanie masy reakcyjnej z aparatu,
- poniżej temperatury 568 K masa reakcyjna gwałtownie gęstnieje a następnie krzepnie,
- powyżej temperatury 625 K masa reakcyjna ulega termicznemu rozkładowi,
- zastosowanie nadmiaru wodorotlenku sodowego w stosunku do ilości wynikającej ze stechiometrii reakcji sumarycznej miało na celu ograniczenie niepożądanych reakcji ubocznych. Zakres początkowego stosunku molowego substratów reakcji jest taki jak najczęściej stosowany w warunkach przemysłowych.

W badanym zakresie zmienności częstości obrotowej wału mieszadła stwierdzono, że masa reakcyjna jest w aparacie dobrze wymieszana /stężenia reagentów w pobranych z trzech różnych miejsc reaktora próbkach, były w granicach błędu pomiaru jednakowe/ a wydzielająca się para wodna nie tworzy pęcherzy. Ponadto w badanym zakresie nie stwierdzono wpływu intensywności mieszania na szybkość przebiegającego procesu.

Uzyskane rezultaty z przeprowadzonych doświadczeń przedstawiono w dodatku C, tabele od C-1 do C-9.

5. MODEL KINETYCZNY BIEGU REAKCJI.

Zgodnie z mechanizmem zaproponowanym przez N.N. Woroczowa [3] oraz rezultatami badań N.N. Woroczowa mł. i S.M. Szejna [15], przyjęto, że reakcja stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym przebiega dwuetapowo.

W etapie pierwszym, z cząsteczką soli sodowej reaguje tylko jedna cząsteczka wodorotlenku sodowego, tworząc w sposób odwracalny produkt przyłączenia.

Tak powstały produkt przyłączenia reaguje dalej z drugą cząsteczką wodorotlenku sodowego dając 2-naftolan sodowy, siarczyn sodowy oraz wodę, która w warunkach reakcji ulega ze środowiska reakcyjnego w postaci pary.

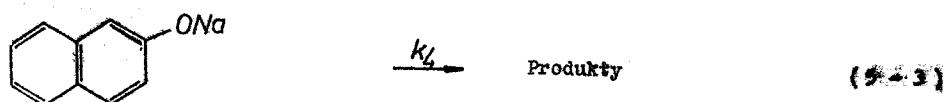
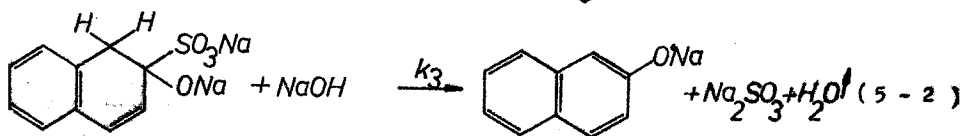
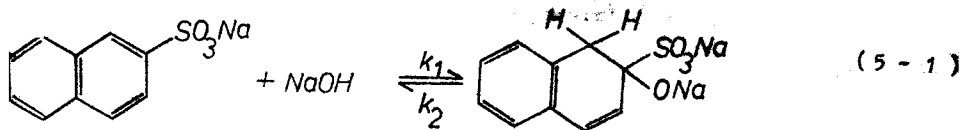
Badania własne oraz informacje literaturowe wskazują, że w miarę upływu czasu reakcji, stężenie głównego produktu / 2-naftolanu sodowego / ulega zmniejszeniu.

Przyjęto więc, iż w środowisku reakcyjnym przebiega reakcja następcza - przemiana 2-naftolanu sodowego na inne produkty.

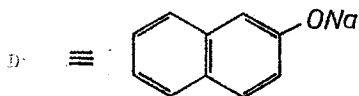
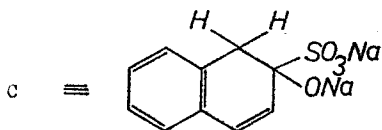
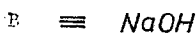
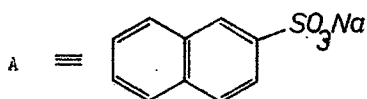
Aby ograniczyć niepożądane reakcje uboczne, / chodzi tu o wspomniane już wcześniej reakcje tworzenia się esterów aromatycznych, dimeryzację soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego a także reakcję rozkładu tej soli na tio-związek/, wszystkie eksperymenty przeprowadzono stosując nadmiar wodorotlenku sodowego.

Stąd też reakcje te nie zostały uwzględnione w modelu kinetycznym.

Proponowany model reakcji stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym można więc zapisać w postaci:



Jeśli wprowadzimy następujące oznaczenia



to zależności (od 5-1 do 5-3) przybiorą postać



Macierz współczynników stechiometrycznych, przy uwzględnieniu produktu podstawienia oraz wszystkich reagentów, które podlegają pomiarom, a pominięciu ubywającej ze środowiska reakcyjnego wody oraz powstających produktów rozkładu 2-naftolanu sodowego można zapisać w formie

$$V = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (5-8)$$

gdzie

$V_{ij} < 0$ - dla substratów reakcji

$V_{ij} = 0$ - gdy i-ty reagent nie występuje w j-tej reakcji

$V_{ij} > 0$ - dla produktów reakcji

$i = 1, 2, 3, 4, 5$ - liczba uwzględnianych reagentów

$j = 1, 2, 3, 4$ - liczba reakcji chemicznych

Reakcje (od 5-4 do 5-6) odpowiadają mechanizmowi zaproponowanemu przez N.N. Worozcowa. Reakcja (5-7) nie odpowiada mechanizmowi i jest wprowadzona niejako sztucznie, celem uwzględnienia obserwowanego w praktyce rozkładu 2-naftolanu sodowego. W niniejszej pracy przyjęto, że reakcje odpowiadające mechanizmowi są reakcjami elementarnymi. Reakcje, które nie odpowiadają mechanizmowi są nieelementarne.

W oparciu o te założenia szybkości poszczególnych reakcji parcjalnych można zapisać jako:

$$r_1 = k_1 C_A C_B \quad (5 - 9)$$

$$r_2 = k_2 C_C \quad (5 - 10)$$

$$r_3 = k_3 C_B C_C \quad (5 - 11)$$

$$r_4 = k_4 C_D^n \quad (5 - 12)$$

gdzie

k_i , $i = 1,2,3,4$ - stałe szybkości poszczególnych reakcji parcjalnych

C_i , $i = A,B,C,D$ - stężenia molowe poszczególnych reagentów

n - rząd reakcji

Jeśli przez $R(C,T)$ oznaczymy wektor, którego współrzędnymi są szybkości poszczególnych reakcji parcjalnych, to

$$R(C,T) = [r_1, r_2, r_3, r_4]^T \quad (5 - 13)$$

Wprowadzenie tego wektora pozwala na zapisanie równań bilansowych dla różnych typów reaktorów w postaci zwartej. Zależności (od 5-7 do 5-12) stanowią model kinetyczny reakcji stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftoleno-sulfonowego z wodorotlenkiem sodowym.

6. OPIS MATEMATYCZNY PROCESU STAPIANIA ALKALICZNEGO PRZEBIEGAJĄCEGO W REAKTORZE DOŚWIADCZALNYM.

Opis matematyczny procesu stapiania sformułowano w oparciu o następujące założenia:

- reakcja przebiega w całej objętości masy reakcyjnej a szybkość procesu można opisać równaniami odpowiadającymi procesowi typowo homofazowemu,
- objętość przestrzeni reakcyjnej jest stała,
- proces mieszania jest na tyle intensywny, że można przyjąć, iż temperatura i stężenia poszczególnych reagentów są jednakowe w całej przestrzeni reakcyjnej,
- tworząca się w reakcji (5 - 2) woda, ulega całkowicie ze środowiska reakcyjnego w postaci pary,
- stałe kinetyczne podlegają prawu Arrheniusa.

Dwa pierwsze założenia wymagają szczegółowego wyjaśnienia.

Stapianie alkaliczne jest procesem heterofazowym. Nie oznacza to jednak, że przebiegająca reakcja chemiczna jest reakcją heterofazową. W celu określenia, czy reakcja jest homo czy też heterofazowa przeprowadzono kilka eksperymentów pomocniczych.

Do reaktora doświadczalnego o średnicy wewnętrznej 0,04 m i wysokości 0,06 m wsypywano rozdrobnioną do postaci pyłu sól sodową kwasu 2-naftalenosulfonowego i przy pomocy prasy sporządzono z niej tabletkę.

Następnie do reaktora przykręcono pokrywę, umieszczono go w łaźni piskowej i ogrzewano do założonej temperatury. W oddzielnym naczyniu stopiano wodorotlenek sodowy. Stopiony wodorotlenek wprowadzano do reaktora przez otwór w pokrywie i uruchamiano mieszadło. Częstota obrotowa wału mieszadła wynosiła 9 s^{-1} .

Stabilizację temperatury na żądanym poziomie uzyskano przez włączenie w obwód grzałki łaźni, regulatora temperatury. Czujnik termoelektryczny tego regulatora zamocowano w pokrywie i zanurzono w stopionym wodorotlenku. Proces prowadzono przez określony czas a następnie reaktor opróżniano z ciekłej masy reakcyjnej, która w temperaturze otoczenia natychmiast krzepła. Ogółem przeprowadzono 6 eksperymentów, w których zmiennymi parametrami były, temperatura / 573 i 613 K / oraz czas prowadzenia procesu / $7,2 \cdot 10^3$, $10,8 \cdot 10^3$ i $14,4 \cdot 10^3 \text{ s}$ /.

Skrzepniętą masę reakcyjną poddawano analizie na zawartość soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego. We wszystkich przypadkach stwierdzono, iż w masie reakcyjnej występuje sól sodowa w postaci nieprzereagowanej. Na tej podstawie przyjęto, że przebiegająca reakcja chemiczna jest reakcją homofazową.

W badaniach podstawowych / opisanych w rozdziale 4 / stosowano rozdrobnioną do postaci pyłu sól sodową kwasu 2-naftalenosulfonowego.

W badanym zakresie częstotliwości obrotowej wału mieszadła nie stwierdzono wpływu intensywności mieszania na szybkość procesu. Z tego też względu zdecydowano się opisać szybkość procesu stapiania równaniami odpowiadającymi szybkości procesu typowo homofazowego.

Gęstość masy reakcyjnej określano doświadczalnie z dokładnością do 3 %. W trakcie procesu z układu odparowuje woda. Całkowita masa tworzącej się wody / obliczana z równania sumarycznego (1 - 2) / stanowi około 5 % masy układu.

Przyjęcie założenia o stałej objętości układu powoduje, że po odparowaniu całkowitej masy wody gęstość powinna zmienić się o 5 %. Ta zmiana jest więc bliska dokładności z jaką gęstość określano.

Dla przyjętego modelu kinetycznego oraz poczynionych założeń upraszczających, bilans masy poszczególnych reagentów można zapisać w następującej postaci wektorowej:

$$\frac{dC}{dt} = \nu R(C, T) \quad , \quad C(0) = C_0 \quad (6 - 1)$$

gdzie

$$C = [C_A, C_B, C_O, C_D, C_E]^T \quad - \text{wektor stężeń poszczególnych reagentów}$$

$$C_0 = [C_{AO}, C_{BO}, C_{DO}, C_{EO}]^T \quad - \text{wektor stężeń poszczególnych reagentów dla } t = 0$$

t - zmienna niezależna, czas

ν - macierz współczynników stechiometrycznych, zależność (5 - 8)

$R(C, T)$ - wektor szybkości reakcji parających, zależność (5 - 13)

ponieważ

$$r(\nu) = 3 \quad (6 - 2)$$

/ tzn. rząd macierzy współczynników stechiometrycznych wynosi 3 /, więc trzy spośród pięciu uwzględnianych reagentów jest liniowo niezależnych. Pozostałe dwa reagenty są zależne.

W niniejszej pracy jako liniowo niezależne przyjęto składniki A, B i D. Rozpisując zależność (6-1) dla poszczególnych składników oraz całkując równania odpowiadające składnikom liniowo zależnym, otrzymamy:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C, \quad C_A(0) = C_{AO} \quad (6-3)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C - k_3 C_B C_C, \quad C_B(0) = C_{BO} \quad (6-4)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3 C_B C_C - k_4 C_D^n, \quad C_D(0) = 0 \quad (6-5)$$

$$C_C = C_B - C_{BO} - 2(C_A - C_{AO}) \quad (6-6)$$

$$C_E = C_A - C_{AO} - C_B + C_{BO} \quad (6-7)$$

Ostateczna postać równań (6-6) i (6-7) bierze się stąd, iż w chwili początkowej, stężenia produktu pośredniego, oraz siarczynu sodowego /czyli wielkości C_{CO} , C_{EO} / są równe zero.

Stałe kinetyczne k_j , $j = 1, 2, 3, 4$ są funkcjami temperatury.

Zgodnie z przyjętym założeniem, zależność tych stałych od temperatury wyraża wzór

$$k_j = k_{oj} \exp(-E_j/RT), \quad j = 1, 2, 3, 4 \quad (6-8)$$

Przedstawione równania stanowią model matematyczny procesu stapiania alkalicznego przebiegającego w reaktorze okresowym. Równania te wraz z przyjętym modelem pomiarowym i uzyskanymi danymi doświadczalnymi zostaną wykorzystane do określenia wszystkich nieznanych parametrów kinetycznych.

7. ESTYMACJA PARAMETRÓW KINETYCZNYCH.

Oznaczając przez $\mathbf{p}$ wektor, którego współrzędnymi są wszystkie nieznane parametry kinetyczne, otrzymamy

$$\mathbf{p} = [k_{01}, k_{02}, k_{03}, k_{04}, E_1, E_2, E_3, E_4, n]^T \quad (7-1)$$

Równania (od 6 - 3 do 6 - 8) oraz przyjęty model pomiarowy postaci

$$a_i^* = M_i C_i / Q_m, \quad i = A, B, D, E \quad (7-2)$$

gdzie

a_i^* - ułamek masowy i - tego reagenta

M_i - masa molowa i - tego reagenta

Q_m - gęstość masy reakcyjnej

stanowią podstawę do określenia takiego wektora $\mathbf{p}$, dla którego profile stężeń, otrzymane na drodze eksperymentalnej oraz analizy numerycznej, będą pozostawać względem siebie w najlepszej zgodności / dla wszystkich temperatur jednocześnie /.

Ilościową miarę zgodności obu rozkładów / wskaźnik jakości / zdefiniowano jako sumę kwadratów odchyleń wartości stężeń eksperymentalnych / wyrażonych w postaci ułamków masowych / od uzyskanych na drodze analizy numerycznej.

$$J(p) = \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{i=1}^{N_1} [(a_{Ai}^j - a_{Ai}^{*j})^2 + (a_{Bi}^j - a_{Bi}^{*j})^2 + (a_{Di}^j - a_{Di}^{*j})^2 + (a_{Ei}^j - a_{Ei}^{*j})^2] \quad (7-3)$$

W przyjętym wskaźniku jakości sumowanie zewnętrzne przebiega po temperaturach, wewnętrzne po momentach czasu, w których dokonano pomiaru. Zagadnienie estymacji współrzędnych wektora p przy tak sformułowanym kryterium zgodności sprowadza się do zadania typowo optymalizacyjnego - poszukiwania minimum odwzorowania (7-3).

W tej pracy zaproponowano ogólną metodę estymacji parametrów złożonych modeli kinetycznych.

Prezentowana metoda stanowi połączenie numerycznego rozwiązywania układu równań różniczkowych z jednoczesną minimalizacją wprowadzonego wskaźnika jakości. Minimum wskaźnika jakości poszukiwane jest metodą Marquardta [36]. Wybór techniki numerycznego rozwiązywania równań różniczkowych zależy od klasy tych równań. Sformułowany opis odnosi się szczególnie do przypadków, gdy estymacji podlegają parametry tzw. sztywnych równań różniczkowych. W celu zachowania przejrzystości pracy, szczegółowe rozważania matematyczne dotyczące proponowanej metody estymacji parametrów, przeniesiono do dodatku A.

Obliczenia numeryczne współrzędnych wektora p , które minimalizują

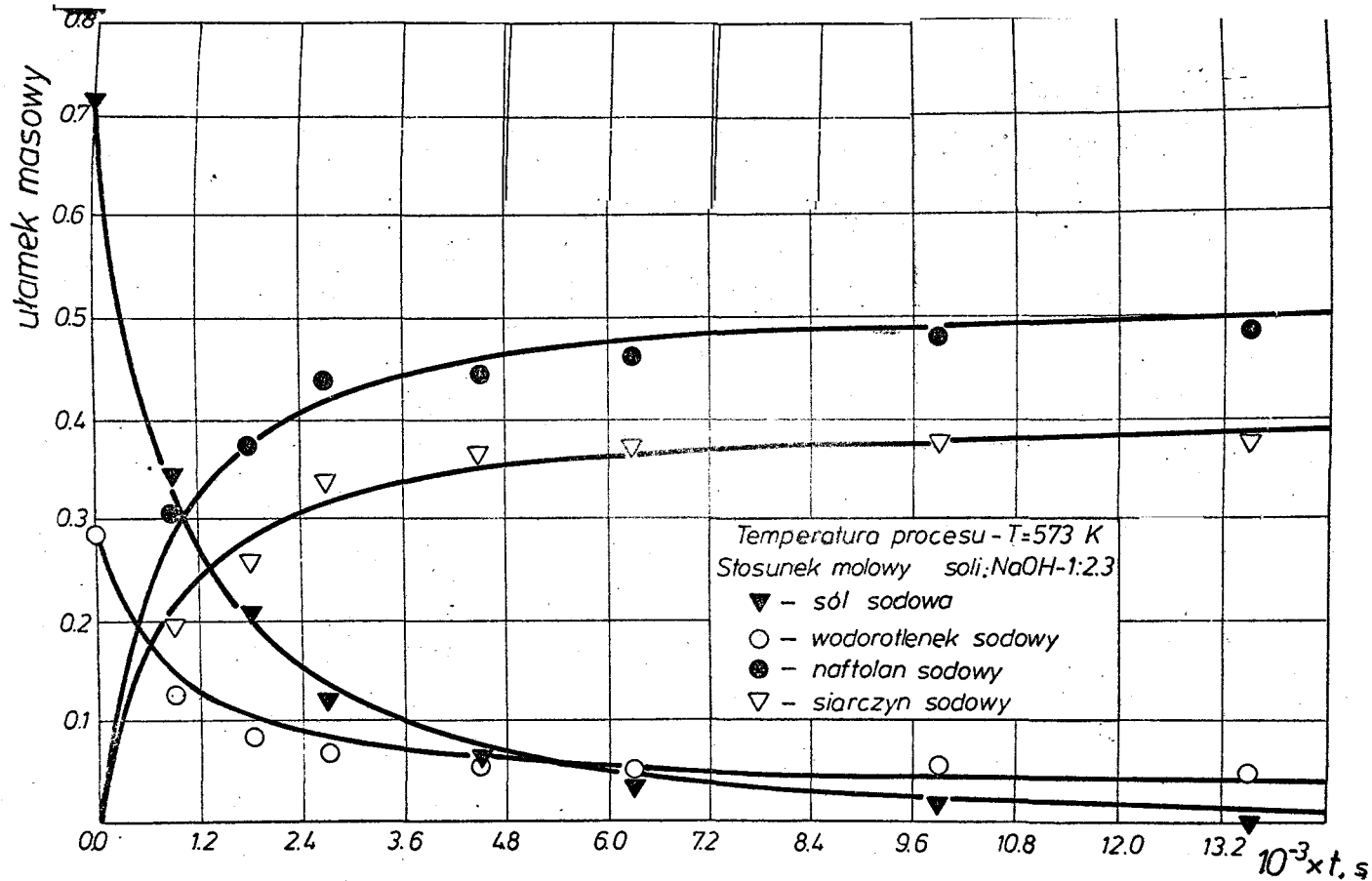
wskaźnik jakości dany wzorem (7 - 3) zrealizowano na maszynie cyfrowej ODRA - 1305 według programu zamieszczonego w dodatku D.

Przeprowadzone w fazie wstępnej eksperymenty numeryczne wykazały, iż określenie tych współrzędnych w sposób efektywny możliwe jest jedynie przy zastosowaniu półjawnych czy niejawnych technik całkowania równań różniczkowych (od 6 - 3 do 6 - 5). W konkretnym przypadku powyższe równania całkowano półjawną metodą Rungego - Kuty trzeciego rzędu [42] , [43] . Do obliczeń numerycznych wykorzystano tylko jeden zestaw pomiarów doświadczalnych - zestaw odpowiadający początkowemu stosunkowi molowemu substratów 1 : 2,3 . Wartości parametrów kinetycznych / współrzędnych wektora $\mathbf{p}$ /, dla których wprowadzony wskaźnik jakości przyjmuje wartość minimalną, zestawiono w tabeli 7-1.

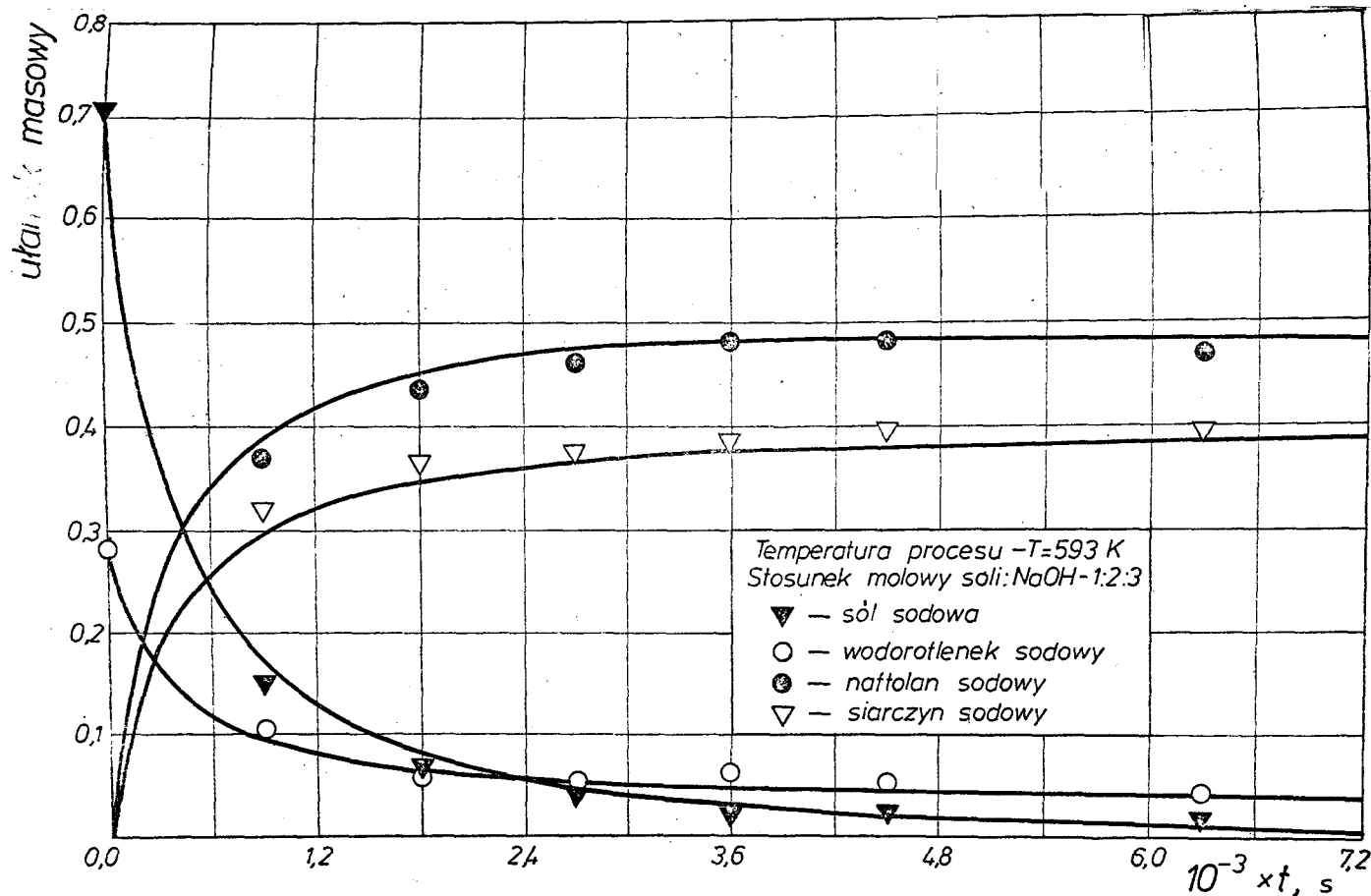
Tabela 7-1.

$10^{-6} \cdot k_{01}$	$10^{-1} \cdot k_{02}$	$10^{-2} \cdot k_{03}$	$10^{-15} \cdot k_{04}$
$\text{m}^3 \text{kmol}^{-1} \text{s}^{-1}$	s^{-1}	$\text{m}^3 \text{kmol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\text{m}^3 \text{kmol}^{-1} \text{s}^{-1}$
8,431	8,297	4,466	4,165

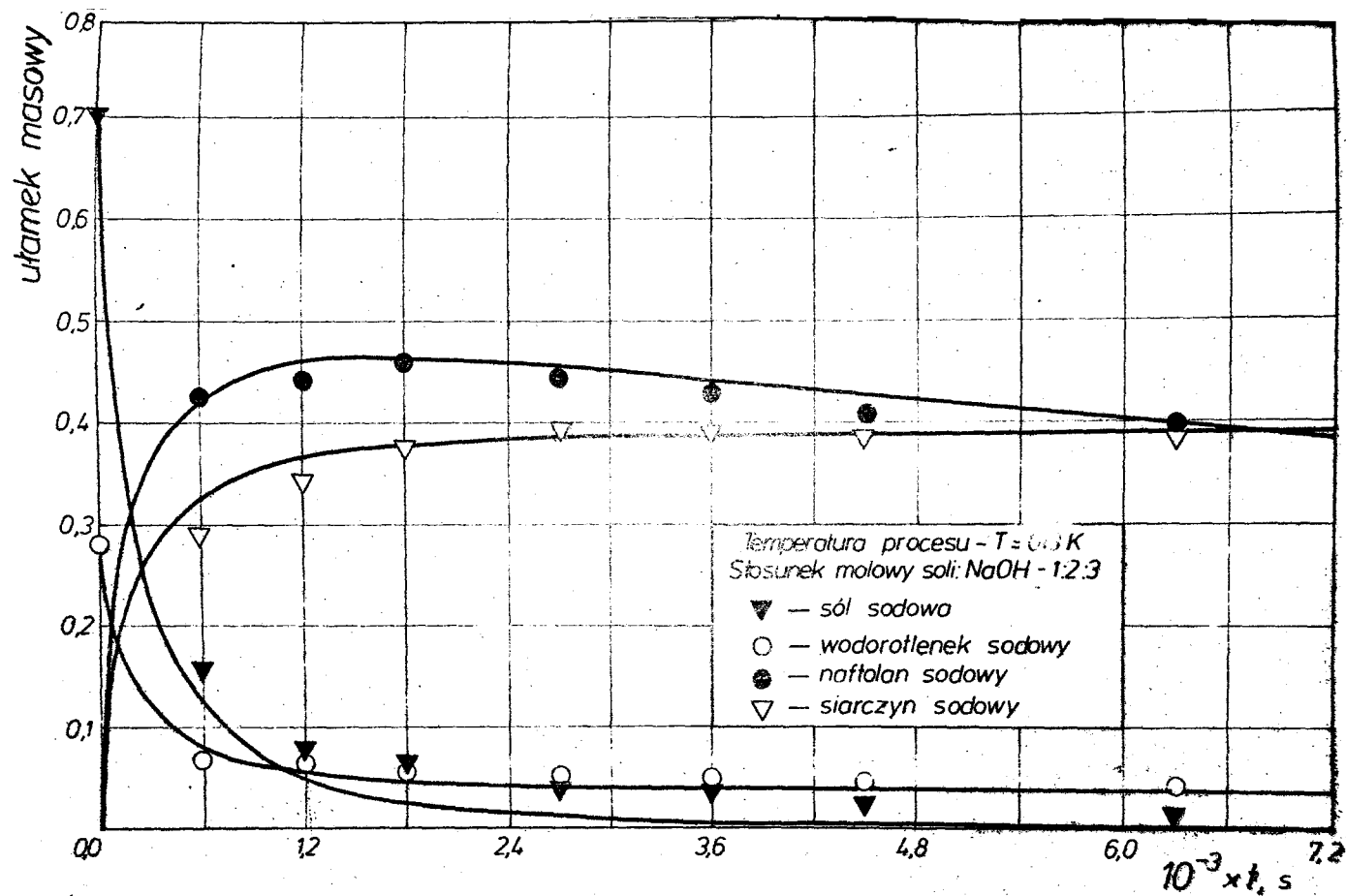
$10^{-5} \cdot E_1$	$10^{-4} \cdot E_2$	$10^{-4} \cdot E_3$	$10^{-5} \cdot E_4$	n
$\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$				-
1,200	4,598	4,013	2,424	2,0



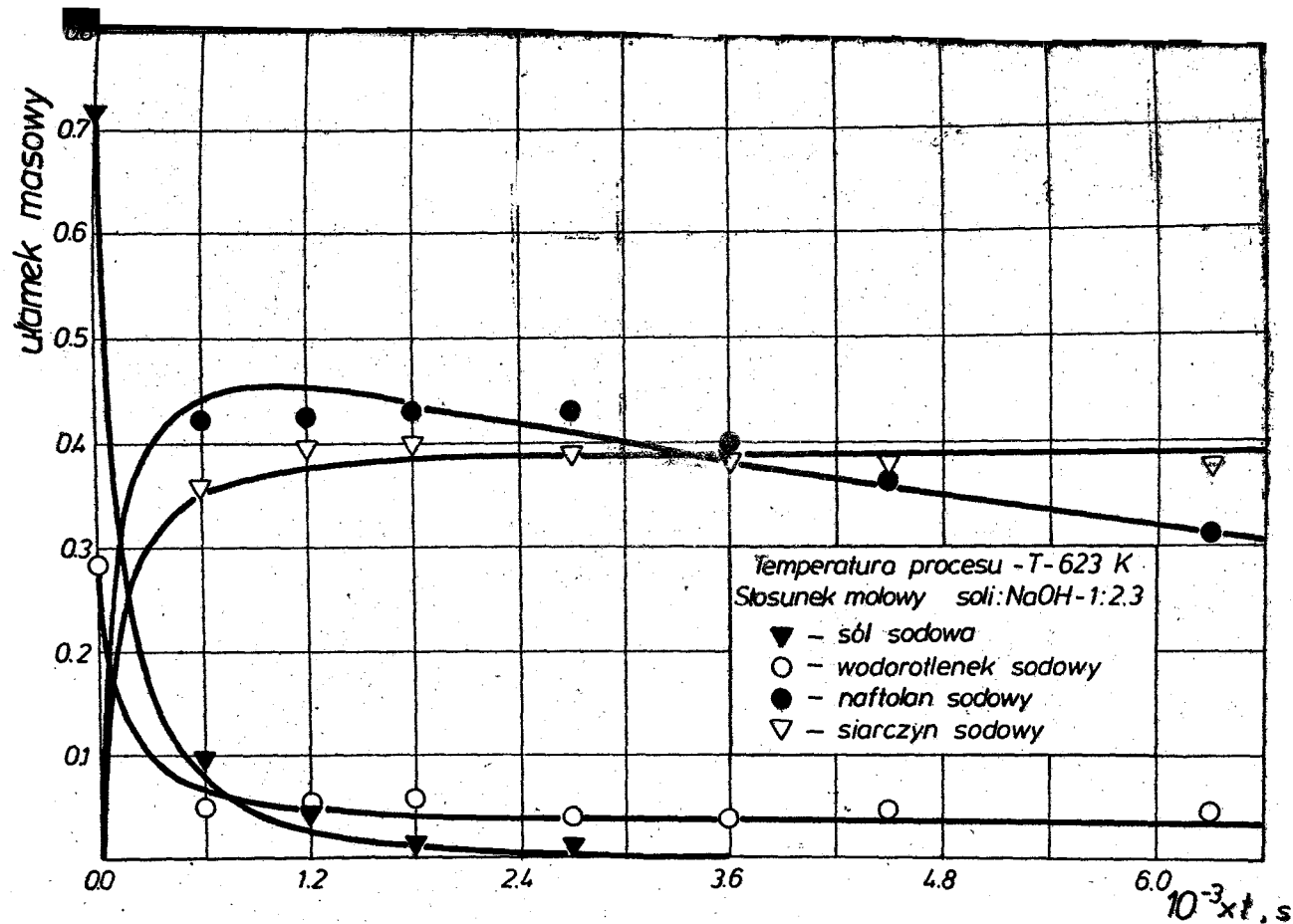
Rys.7-1. Rozkład stężeń poszczególnych reagentów w czasie. Reaktor okresowy.



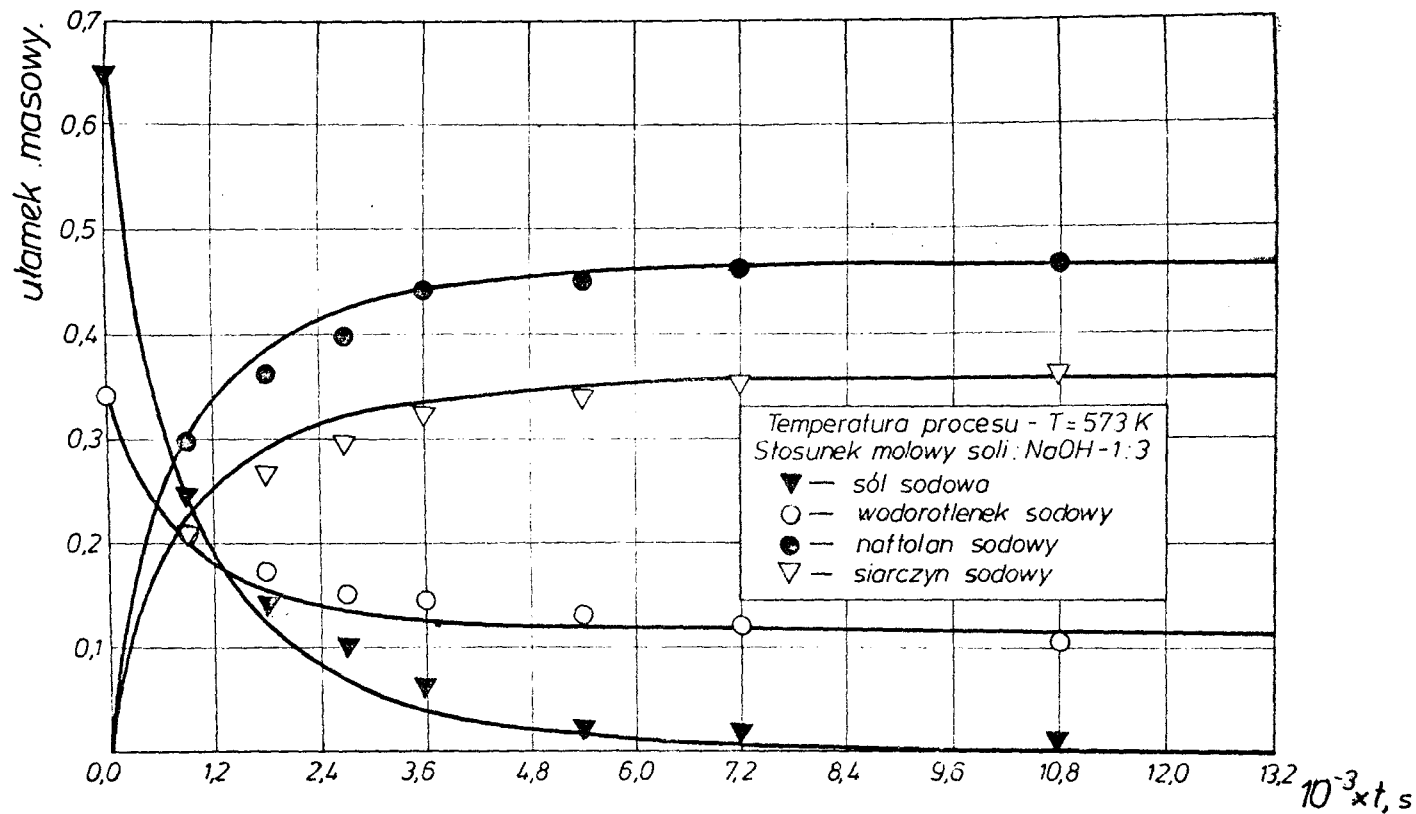
Rys. 7-2. Rozkład stężeń poszczególnych reagentów w czasie. Reaktor okresowy.



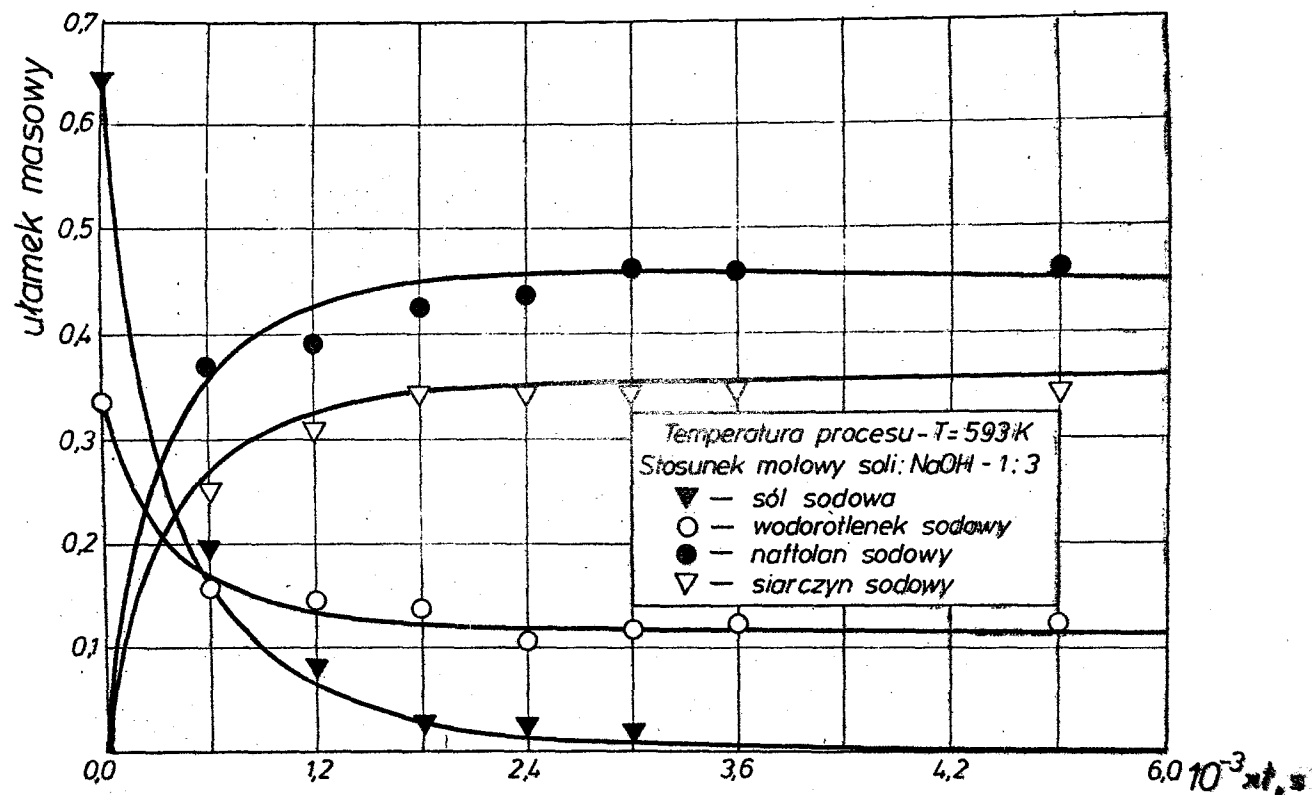
Rys. 7-3. Rozkład stężeń poszczególnych reagentów w czasie. Reaktor okresowy



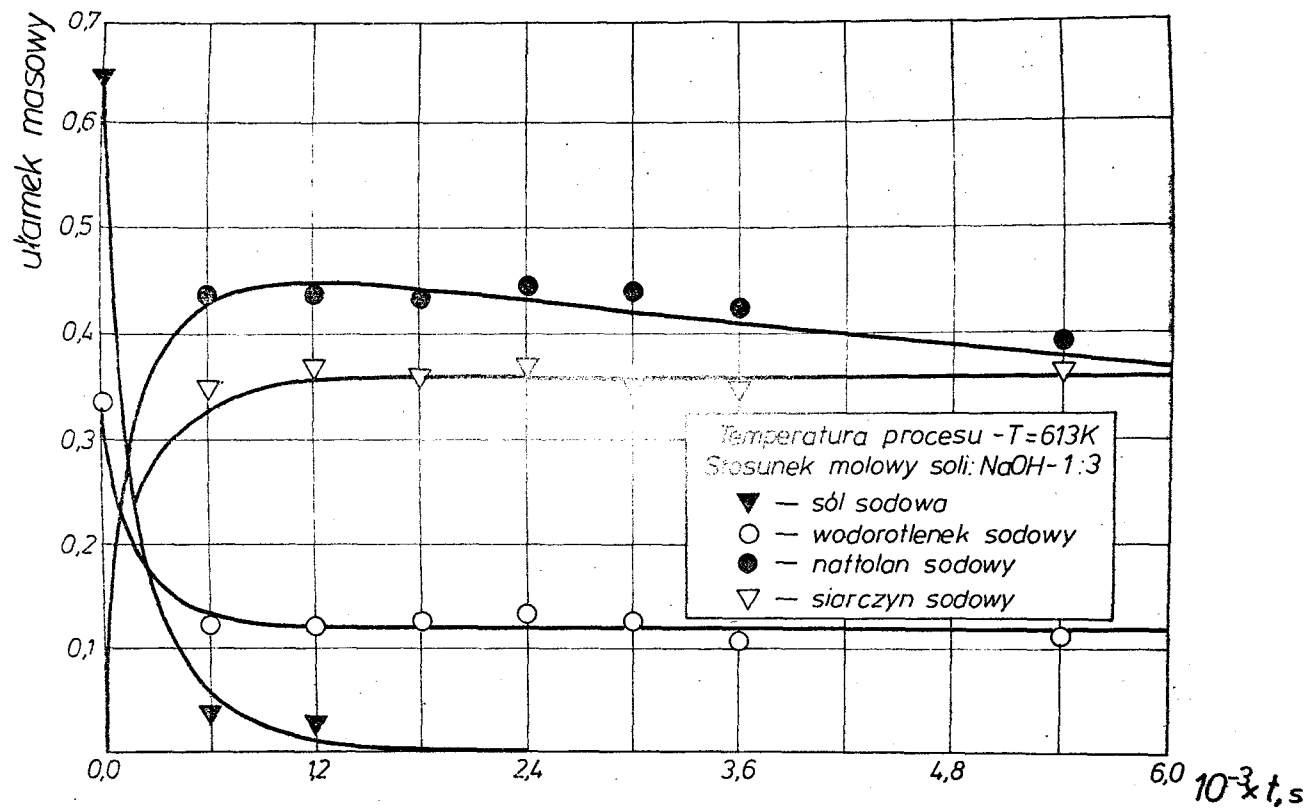
Rys.7-4. Rozkład stężeń poszczególnych reagentów w czasie. Reaktor okresowy



Rys. 7-5. Rozkład stężeń poszczególnych reagentów w czasie. Reaktor okresowy



Rys. 7-6. Rozkład stężeń poszczególnych reagentów w czasie. Reaktor okresowy.



Rys. 7-7. Rozkład stężeń poszczególnych reagentów w czasie. Reaktor okresowy.

Rezultaty obliczeń numerycznych przedstawiono także na wykresach od 7 - 1 do 7 - 4. Na wykresach tych liniami ciągłymi oznaczono przebiegi stężeń uzyskane na drodze numerycznej, natomiast punktami - przebiegi doświadczalne.

Równania (od 6 - 3 do 6 - 8) dla parametrów kinetycznych podanych w tabeli 7-1. rozwiązano dodatkowo dla warunków początkowych odpowiadających stosunkowi molowemu substratów 1 : 3 .

Porównanie przebiegów numerycznych z przebiegami doświadczalnymi przedstawiono na wykresach od 7 - 5 do 7 - 7 .

Uzyskane rezultaty obliczeń numerycznych wykazują dobrą zgodność z rezultatami otrzymanymi doświadczalnie.

Z tego też względu przyjęto, iż stałe kinetyczne zostały określone poprawnie, a w badanym zakresie zmienności poszczególnych parametrów, zaproponowany model matematyczny dobrze opisuje przebiegający w reaktorze okresowym proces stapiania alkalicznego.

8. MODEL MATEMATYCZNY REAKTORA PRZEMYSŁOWEGO.

Znajomość parametrów kinetycznych została wykorzystana do zbudowania i rozwiązywania modelu matematycznego reaktora przemysłowego.

Pracę takiego reaktora można podzielić zasadniczo na dwa okresy.

W pierwszym, tzw. okresie dozowania / gdy do stopionego wodorotlenku sodowego dodawana jest sukcesywnie przez określony czas sól sodowa kwasu 2-naftalenosulfonowego /, aparat pracuje w sposób półprzepływowy.

W drugim, tzw. okresie wygrzewania masy reakcyjnej - w sposób okresowy.

Oczywiście, w różnych technologiach, różne są temperatury prowadzenia procesu jak i różne czasy trwania poszczególnych okresów pracy reaktora.

Ponadto, istotne różnice występują w parametrach dozowanej soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego / głównie chodzi tutaj o zawartość wilgoci /, a także w sposobie dozowania jej do aparatu. Z tego też względu, w tej pracy jako obiekt porównawczy wybrano reaktor pracujący w Zakładach Przemysłu Barwniarskiego " Boruta " w Zgierzu [1] .

Opis matematyczny tego reaktora sporządzono w oparciu

o następujące założenia:

- obowiązują wszystkie założenia z wyjątkiem drugiego, jakie poczyniono w rozdziale 6,
- w okresie dozowania, sól sodowa dostarczana jest w sposób ciągły,
- temperatura procesu, zarówno w pierwszym jak i w drugim okresie pracy jest stała,

- strumień dostarczanego ciepła jest na tyle duży, że temperatura procesu w drugim okresie pracy reaktora / wyższa o 20K niż w pierwszym / ustala się w sposób natychmiastowy,
- objętość przestrzeni reakcyjnej w drugim okresie pracy jest stała.

Niektóre z przyjętych założeń wymagają dokładniejszego wyjaśnienia. Drugie, trzecie i czwarte z tych założeń nie odpowiada w sposób ścisły postulatowi technologicznemu ze względu na ogólnikowość tych ostatnich. Wyrazem tego jest chociażby formalny brak danych dotyczących mas poszczególnych porcji soli sodowej czy też czasów wprowadzania tych porcji do reaktora. Z uwagi na to, wszelkiego rodzaju sposób określania wyżej wspomnianych założeń musi być w pewnym sensie sztuczny. Przy formułowaniu tych założeń starano się więc aby były one stosunkowo proste a jednocześnie możliwe do przyjęcia.

W warunkach przemysłowych reaktor ogrzewany jest bezpośrednio palnikami płomieniowymi. Do reaktora wprowadzana jest porcjami wilgotna sól sodowa kwasu 2-naftalenosulfonowego. Zawarta w tej soli wilgoć pochłania część dostarczonego ciepła i dzięki temu umożliwia prowadzenie procesu w sposób zbliżony do izotermicznego.

W oparciu o przyjęte założenia, bilans masy poszczególnych reagentów można przedstawić za pomocą następujących równań:

- dla okresu dozowania:

$$\frac{dn}{dt} = V v R(C, T) + N, \quad n(0) = n_0 \quad (8-1)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{M_A N_A}{\rho}, \quad V(0) = V_0 \quad (8-2)$$

$$C = 1/V \cdot n \quad (8-3)$$

$$V_0 = m_0 / \rho \quad (8-4)$$

gdzie

$n = [n_A, n_B, n_C, n_D, n_E]^T$ - wektor liczby moli poszczególnych reagentów w masie reakcyjnej

$n_0 = [0, n_{BO}, 0, 0, 0]^T$ - wektor liczby moli poszczególnych reagentów w masie reakcyjnej w chwili początkowej

$N = [N_A, 0, 0, 0, 0]^T$ - wektor molowych natężeń dopływu poszczególnych reagentów

V - objętość masy reakcyjnej

m_0 - masa stopionego wodorotlenku sodu w chwili początkowej

ρ - gęstość "ciekłej" soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego

ρ_0 - gęstość ciekłego wodorotlenku sodu

wektor $R(C, T)$ oraz macierz V dane są zależnościami (5 - 13) ,
(5 - 8) . Gęstość " ciekłej " soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego, przy założeniu addytywności objętości określa wzór

$$\rho = \frac{\alpha_A \rho_o \rho_m}{\rho_o - (1 - \alpha_A) \rho_m} \quad (8 - 5)$$

- dla okresu wygrzewania masy reakcyjnej.

$$\frac{dC'}{dt} = V R(C', T) \quad C'(0) = C(t_k) \quad (8 - 6)$$

gdzie

t_k - czas zakończenia okresu dozowania

Korzystając z informacji danej zależnością (6 - 2) , równanie wektorowe (8 - 6) można zapisać w postaci

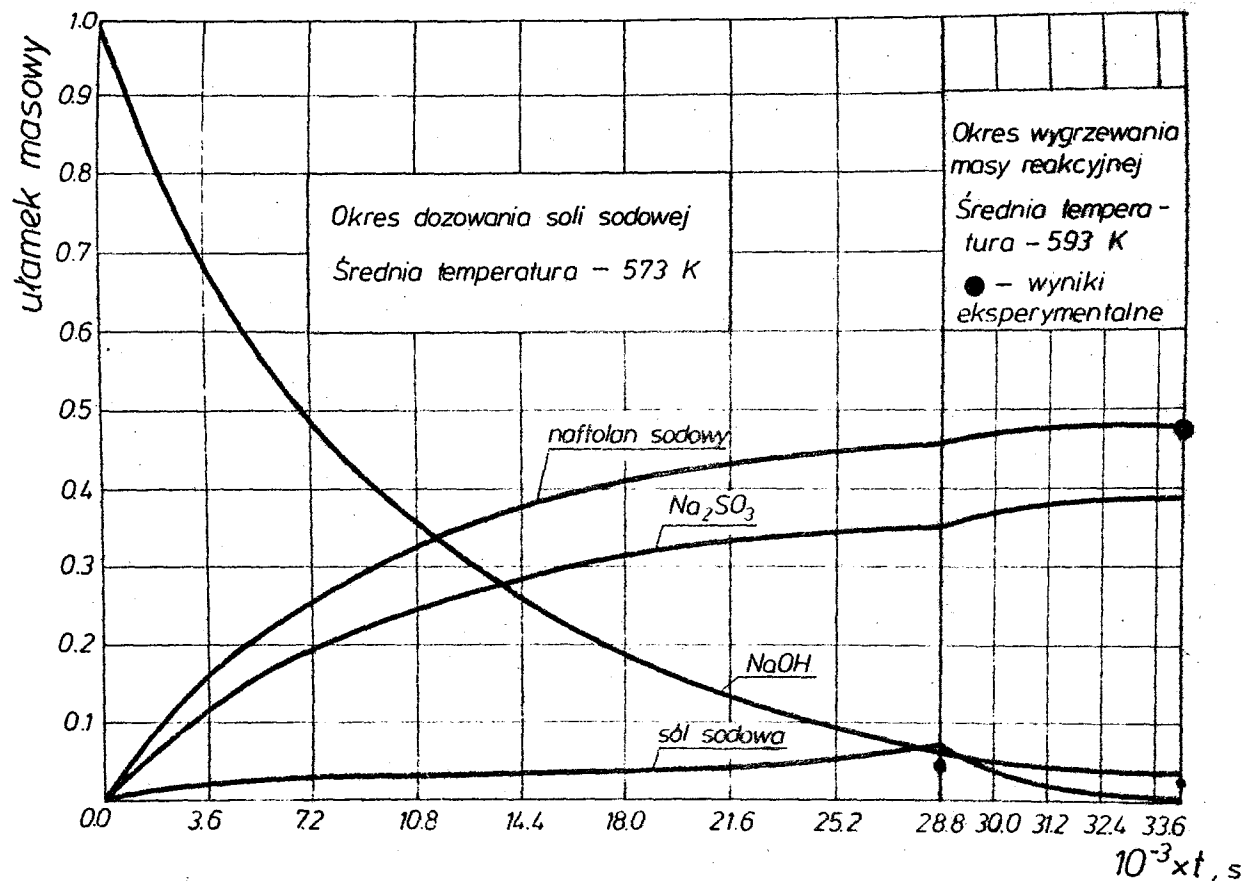
$$\frac{dC'_A}{dt} = - k'_1 C'_A C'_B + k'_2 C'_C, \quad C'_A(0) = C_A(t_k) \quad (8 - 7)$$

$$\frac{dC'_B}{dt} = - k'_1 C'_A C'_B + k'_2 C'_C - k'_3 C'_B C'_C, \quad C'_B(0) = C_B(t_k) \quad (8 - 8)$$

$$\frac{dC'_D}{dt} = k'_3 C'_B C'_C - k'_4 C'_D, \quad C'_D(0) = C_D(t_k) \quad (8 - 9)$$

$$C'_C = C_C(t_k) + C'_B - C_B(t_k) - 2 [C'_A - C_A(t_k)] \quad (8 - 10)$$

$$C'_E = C_E(t_k) + C'_A - C_A(t_k) - C'_B + C_B(t_k) \quad (8 - 11)$$



Rys.8-1. Rozkład stężeń poszczególnych reagentów w czasie. Reaktor przemysłowy.

Oczywiście, informacja dana zależnością (6 - 2) odnosi się także do układu (8 - 1). Jednak w tym przypadku scałkowanie analityczne równań odpowiadających składnikom liniowo zależnym nie jest celowe.

Zauważmy bowiem, że układ równań (8 - 1) jest układem autonomicznym, ponadto, dla stałych kinetycznych podanych w rozdziale 7 jest układem sztywnym. Do całkowania takich układów wykorzystano półjawą metodę Rungego-Kutty trzeciego rzędu, metodę opracowaną dla układów autonomicznych. Scałkowanie analityczne równań odpowiadających składnikom liniowo zależnym prowadziłoby do otrzymania układu równań nieautonomicznych i dla przyjętej metody całkowania, konieczne byłoby sprowadzenie układu nieautonomicznego do postaci autonomicznej, a więc postaci wyjściowej.

Równania (od 8 - 1 do 8 - 4) i (od 8 - 7 do 8 - 11) dla parametrów kinetycznych podanych w rozdziale 7 stanowią model matematyczny reaktora przemysłowego, w którym prowadzona jest reakcja stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym. Rozwiązanie numeryczne tych równań przeprowadzono na maszynie cyfrowej ODRA 1204 według programu zamieszczonego w dodatku D.

Stężenia molowe poszczególnych reagentów otrzymywane z rozwiązania numerycznego przeliczono na ułamki masowe z zależności (7 - 2).

Wyniki obliczeń, dla warunków odpowiadających pracy porównywanego reaktora przemysłowego przedstawiono na wykresie 8 - 1 .

Na wykresie tym zamieszczono także wyniki otrzymywane w warunkach przemysłowych, podczas kontroli prawidłowości przebiegu procesu.

Uzyskane rezultaty obliczeń numerycznych wykazują w punktach charakterystycznych dobrą zgodność z rezultatami doświadczalnymi. Z tego też względu wydaje się, iż zaproponowany model matematyczny może zostać wykorzystany do wstępnego projektowania reaktorów przemysłowych, w których prowadzona jest pod ciśnieniem atmosferycznym omawiana reakcja stapiania alkalicznego.

9. BADANIA DOŚWIADCZALNE PROCESU STAPIANIA ALKALICZNEGO PROWADZONEGO W REAKTORZE O DZIAŁANIU CIĄGŁYM.

W skali przemysłowej proces stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym prowadzony jest w sposób okresowy.

Ze względu na wielkotonażową produkcję 2-naftolu celowe byłoby prowadzenie tego procesu w sposób ciągły.

Ciągłe prowadzenie procesów posiada szereg zalet natury technologicznej jak i ekonomicznej. Z jednej strony eliminuje straty czasu na wykonanie czynności pomocniczych / napełnianie aparatów, doprowadzenie układu do stanu, w którym zachodzi właściwy proces, opróżnianie aparatów, ich chłodzenie i oczyszczanie/, a z drugiej - straty ciepła na okresowe ogrzewanie tych aparatów. Ponadto stwarza możliwość daleko sięgającej mechanizacji/ co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia personelu obsługi/ oraz automatyzacji.

Mając na uwadze wspomniane zalety, w pracy postanowiono zbadać możliwość prowadzenia procesu stapiania alkalicznego w sposób ciągły, w zaproponowanym reaktorze sekcyjnym.

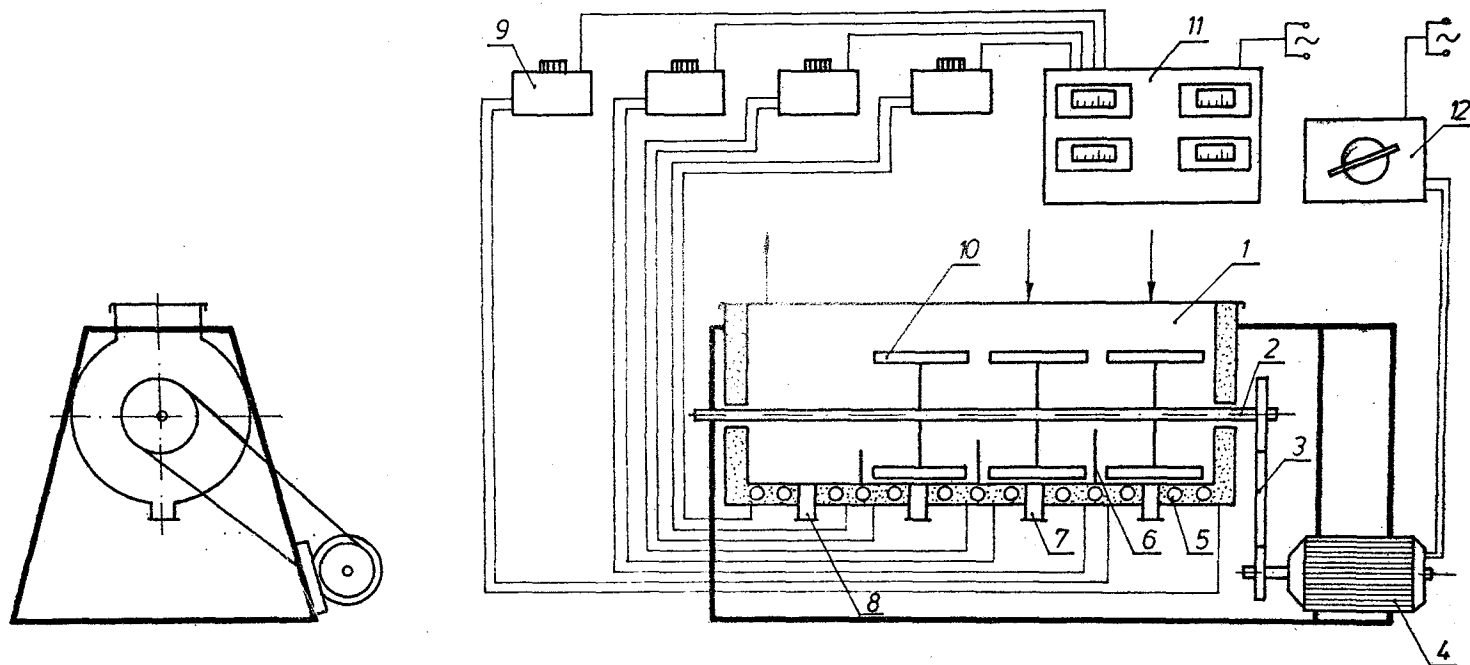
Przy wyborze typu reaktora kierowano się następującymi względami:

- zapewnieniem prostoty i zwartości konstrukcji,
- zapewnieniem dobrego wymieszania masy reakcyjnej,
- możliwością dozowania substratów w postaci ciała stałego,
- osiągnięciem możliwie wysokiej wydajności głównego produktu reakcji - 2-naftolanu sodowego.

Opis instalacji doświadczalnej.

Schemat instalacji doświadczalnej przedstawiono na rys. 9-1.

Podstawnym jej elementem jest stalowy reaktor (1) w kształcie poziomego cylindra, podzielony przegrodami (6) na cztery sekcje. Całkowita długość aparatu wynosi 0,4 m, średnica części cylindrycznej 0,12 m. Objętość poszczególnych sekcji czynnych reaktora jest jednakowa i wynosi $0,73 \text{ dm}^3$. Sekcja pierwsza, do której wprowadzano przez otwór zasypowy wodorotlenek sodu, stanowi reaktor stopowy dla tego związku, dwie następne tworzą kaskadę dwóch reaktorów, w których przebiega reakcja stapiania alkalicznego. Sól sodową kwasu 2-naftaleosulfonowego wprowadzano przez otwór zasypowy do pierwszego z tych reaktorów. Reakcyjna wypływa z aparatu przez sekcję czwartą i króciec wylotowy (8) do zbiornika magazynowego. Powstająca w reakcji para wodna usuwana jest z reaktora przez otwór znajdujący się w pokrywie. Cały reaktor stanowi więc kaskadę, w której przepływ masy reakcyjnej odbywa się na zasadzie przelewu nad przegrodami. Wysokości poszczególnych przegród zmniejszają się w kierunku przepływu masy reakcyjnej. Przez reaktor przebiega ułożyskowany poziomy wał (2), na którym osadzone dziewięć mieszadeł łopatkowych (10), po trzy w każdej sekcji czynnej. Napęd silnika prądu stałego (4) przenoszony jest na wał (2), za pomocą przekładni pasowej (3). Odpowiedni naciąg paska klinowego oraz jego prawidłowe położenie osiągnięto dzięki zainstalowaniu silnika elektrycznego na konstrukcji nośnej tak, aby istniała możliwość przesuwu tego urządzenia zarówno w kierunku poziomym jak i pionowym. Układ regulacji obrotów silnika składa się z prądniczki tachometrycznej oraz regulatora (12). Zmiana prędkości obrotowej wału silnika uzyskiwana jest przez zmianę nastawy na regulatorze. Rzeczywistą prędkość obrotową wału mierzono za pomocą obrotomierza. Reaktor grzewany jest za pomocą grzałek elektrycznych (5), wykonanych z drutu żarzalowego i umieszczonych w azbestowej osłonie na zewnętrznych ściankach aparatu.



Rys.9-1.Schemat instalacji doświadczalnej.

- 1-Reaktor, 2-Wał, 3-Przekładnia pasowa, 4-Silnik prądu stałego,
 5-Spirala grzejna, 6-Przegroda, 7-Króciec, 8-Króciec wylotowy,
 9-Autotransformator, 10-Mieszadło, 11-Regulator temperatury,
 12-Regulator obrotów.

Stabilizację temperatury na żądanym poziomie uzyskano przez włączenie w obwód przełączników i autotransformatorów (9) , regulatorów temperatury (11) . Czujniki termoelektryczne tych regulatorów umieszczono zarówno na ściankach zewnętrznych jak i wewnątrz reaktora. Przed przystąpieniem do właściwych eksperymentów, termoelementy zostały wyskalowane. Aby po zakończeniu pracy reaktor można było oczyścić z masy reakcyjnej, w dolnej części każdej sekcji umieszczono króćce spustowe (7) .

9.2. Metodyka badań i wyniki pomiarów.

Wszystkie eksperymenty przeprowadzono w oparciu o substraty dostarczone przez ZPB " Boruta " w Zgierzu.

W tym jednak przypadku, soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego nie poddawano dodatkowemu oczyszczaniu a jedynie suszono ją i rozdrabniano do postaci pyłu.

Cykl prowadzenia eksperymentu można podzielić na cztery etapy:

- przygotowanie instalacji do pracy,
- rozruch instalacji,
- prowadzenie procesu związane z wykonaniem pomiaru ,
- zatrzymanie instalacji.

W ramach przygotowania instalacji do pracy wykonywano szereg czynności niezbędnych do bezpiecznego i sprawnego przeprowadzenia próby pomiarowej.

Czynności te polegały na sprawdzeniu funkcjonowania wszystkich zespołów mechanicznych i elektrycznych instalacji oraz na przygotowaniu odpowiednich ilości substratów.

do wykonaniu czynności wstępnych przystępowano do rozruchu instalacji doświadczalnej.

Do trzech pierwszych sekcji reaktora wsypywano ściśle określoną masę wodorotlenku sodowego. W reaktorze wodorotlenek stapiano a następnie przegrzewano go do temperatury wyższej o 20 - 40 K niż założona.

Po ustaleniu temperatury, przy uruchomionym mieszadle, do sekcji drugiej i trzeciej dodawano ściśle określoną masę wcześniej przygotowanej soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego. Rozruch instalacji uważano za zakończony z chwilą wprowadzenia całej masy soli sodowej.

Po zakończeniu tego etapu, ustawiano na regulatorach żadaną wartość temperatury i przystępowano do ciągłego dozowania substratów do reaktora.

Wodorotlenek sodowy w postaci płatków ciała stałego wprowadzano do pierwszej sekcji reaktora a sól sodową kwasu 2-naftalenosulfonowego w postaci pyłu, do sekcji drugiej.

Początkowo, substraty wprowadzano przez otwory zasypowe przy pomocy dwóch dozowników ślimakowych. Badania wstępne wskazały jednak na konieczność prowadzenia procesu w sposób nieco różny od pierwotnych założeń. Stwierdzono bowiem, iż wydzielająca się w reakcji para wodna jest wchłaniana zarówno przez wodorotlenek sodowy, powodując jego rozpuszczenie, jak i przez sól sodową, powodując jej zbrylanie. Wchłanianie pary wodnej przez obydwa substraty powodowało bardzo nierównomierne ich dozowanie do reaktora. Z tego też względu zrezygnowano z dozowników ślimakowych na rzecz dozowania ręcznego z określoną częstotliwością / ściśle określone masy substratów dodawano do aparatu co 300 s /.

Próbki masy reakcyjnej pobierano po upływie 3600 s od momentu w którym odnotowano, że parametry procesu można traktować jako ustalone w czasie.

Czas ustalania się warunków procesu wynosił (od 10,8 do 14,4) $\cdot 10^3$ s od chwili zakończenia rozruchu.

Tabela 9-1.

Zakres	Natężenie dopływu masy do reaktora	Temperatura procesu
	kg/ s	K
min	$1,17 \cdot 10^{-4}$	573
max	$10,0 \cdot 10^{-4}$	613

Parametrami, które nie podlegały zmianom były: intensywność mieszania / częstość obrotową wału mieszadła ustalono w fazie wstępnej na poziomie 4 s^{-1} / oraz początkowy stosunek molowy substratów - 1 : 2,3.

Uzyskane rezultaty badań doświadczalnych przedstawiono w dodatku C, tabele od C - 10 do C - 12.

10. MODEL MATEMATYCZNY REAKTORA DOŚWIADCZALNEGO

W celu pełniejszej, ilościowej oceny pracy doświadczalnego reaktora wielosekcyjnego, postanowiono zbudować i rozwiązać prosty model matematyczny tego reaktora.

Opis matematyczny sformułowano, przybliżając reaktor wielosekcyjny za pomocą kaskady reaktorów zbiornikowych z idealnym wymieszaniem.

Ponadto poczyniono następujące założenia upraszczające:

- obowiązują wszystkie założenia jakie sformułowano w rozdziale 6,
- średni czas przebywania masy reakcyjnej w poszczególnych stopniach kaskady jest jednakowy.

W oparciu o poczynione założenia, bilans masy dla j -ego stopnia kaskady można zapisać w następującej postaci wektorowej

$$C^j - C^{j-1} - \tau v R(C, T) = 0 \quad j=1, 2, \dots, N \quad (10 - 1)$$

gdzie

$$\tau = V/v \quad (10 - 2)$$

τ - średni czas przebywania masy reakcyjnej
w pojedynczym reaktorze

V - objętość poszczególnych stopni kaskady

v - objętościowe natężenie przepływu masy reakcyjnej

N - liczba stopni w kaskadzie, w konkretnym przypadku $N=2$

v, R - macierz współczynników stechiometrii i wektor szybkości reakcji, dane zależnościami (5 - 8), (5 - 13)

Układ równań (10 - 1) jest układem nieliniowym i wyznaczanie z niego poszczególnych wektorów C^j , $j = 1, 2, \dots, N$ nie jest możliwe na drodze analitycznej. Wektory te, można jednak wyznaczyć numerycznie, stosując postępowanie iteracyjne.

W tej pracy, do rozwiązania powyższego układu równań algebraicznych, zastosowano iteracyjną metodę Newtona - Raphsona [26] .

Załóżmy, że w wyniku wcześniej wykonanych iteracji, otrzymaliśmy k -te przybliżenie poszukiwanych wektorów $\hat{C}^j$, $j = 1, 2, \dots, N$ które spełniają układ (10 - 1). Nowe, $k+1$ przybliżenie wektorów $\hat{C}^j$, $j = 1, 2, \dots, N$ uzyskuje się w wyniku następującego toku postępowania.

Oznaczmy przez f^j lewe strony układu (10 - 1).

Mamy zatem

$$f^j = C^j - C^{j-1} - \tau \nu R(C^j, T) = 0 \quad j=1, 2, \dots, N \quad (10 - 3)$$

Rozwijając funkcje f^j względem wektorów C^j , $j = 1, 2, \dots, N$ w szereg Taylora i uwzględniając tylko człon pierwszego rzędu, otrzymamy

$$f^{jk} = f^{jk} - \Delta C^{j-1k} + \left[I - \tau \nu \left(\frac{\partial R(C^j, T)}{\partial C^{jT}} \right)^k \right] \Delta C^j = 0 \quad j=1, 2, \dots, N \quad (10 - 4)$$

gdzie

$$f^{jk} = C^{jk} - C^{j-1k} - \tau \nu R(C^j, T) \quad j=1, 2, \dots, N \quad (10 - 5)$$

I - macierz jednostkowa, $\dim(I) = 5 \cdot 5$

Jeśli wprowadzimy następujące oznaczenie

$$A^{jk} = I - \tau v \left(\frac{\partial R(C^j, T)}{\partial C^{jT}} \right)^k \quad j=1, 2, \dots, N \quad (10-6)$$

to po uporządkowaniu, układ (10-4) można zapisać w postaci

$$A^{jk} \Delta C^j - \Delta C^{j-1} = -f^{jk} \quad j=1, 2, \dots, N \quad (10-7)$$

Zauważmy, że powyższa zależność jest zależnością rekurencyjną, która wiąże wektor ΔC^j tylko z wektorem ΔC^{j-1} , $j=1, 2, \dots, N$.

Ponieważ dodatkowo

$$\Delta C^0 = 0 \quad (10-8)$$

wiec wszystkie wektory ΔC^j , $j=1, 2, \dots, N$ określone są przez tę rekurencję w sposób jednoznaczny.

Zatem

$$\Delta C^1 = -(A^{1k})^{-1} f^{1k} \quad (10-9)$$

$$\Delta C^j = (A^{jk})^{-1} (\Delta C^{j-1} - f^{jk}) \quad j=2, 3, \dots, N \quad (10-10)$$

Kolejne przybliżenie $k+1$, czyli wektory C^{jk+1} , $j=1,2,\dots,N$
dane są wzorem

$$C^{jk+1} = C^{jk} + \alpha \Delta C^j \quad j=1,2,\dots,N \quad (10 - 11)$$

gdzie

$\alpha \in (0,1]$ - współczynnik korekcyjny.

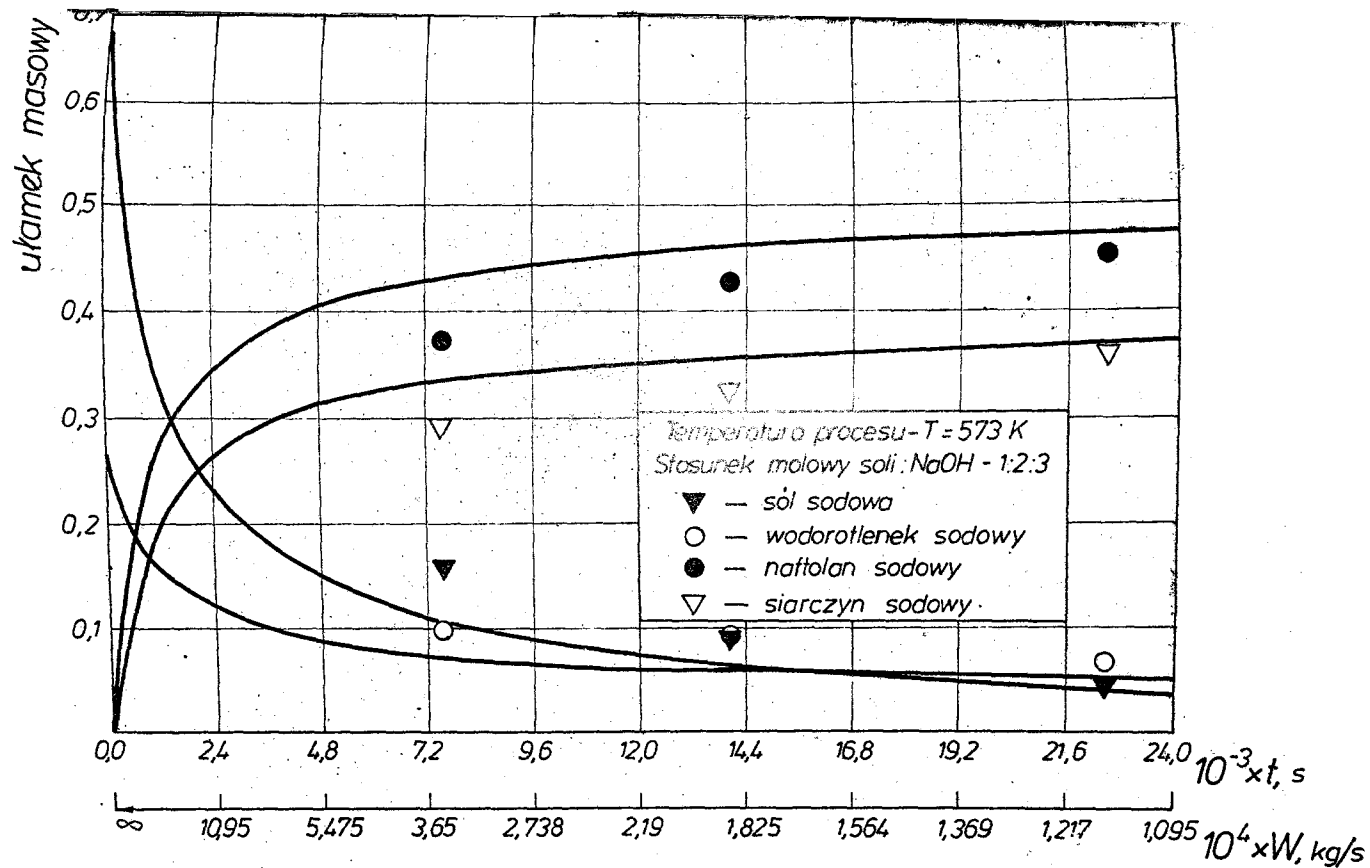
Ogólnie rzecz biorąc wektory C^{jk+1} , $j=1,2,\dots,N$ nie są rozwiązaniem układu równań (10 - 1), ponieważ równania (10 - 9) i (10 - 10) służące do wyznaczenia wektorów ΔC^j , $j=1,2,\dots,N$ są równaniami przybliżonymi. Dlatego też, konieczne jest wielokrotne powtarzanie powyższego cyklu iteracyjnego. Zakończenie procesu iteracyjnego następuje wówczas, gdy odległości między odpowiednimi współrzędnymi wektorów C^{jk} i C^{jk+1} , $j=1,2,\dots,N$ w dwóch kolejnych iteracjach będą mniejsze od zadanej dostatecznie małej wielkości.

Iteracyjne rozwiązanie układu równań (10 - 1) przeprowadzono na maszynie cyfrowej ODRA 1204 według programu zamieszczonego w dodatku D. Objętościowe natężenie przepływu masy reakcyjnej obliczono ze wzoru

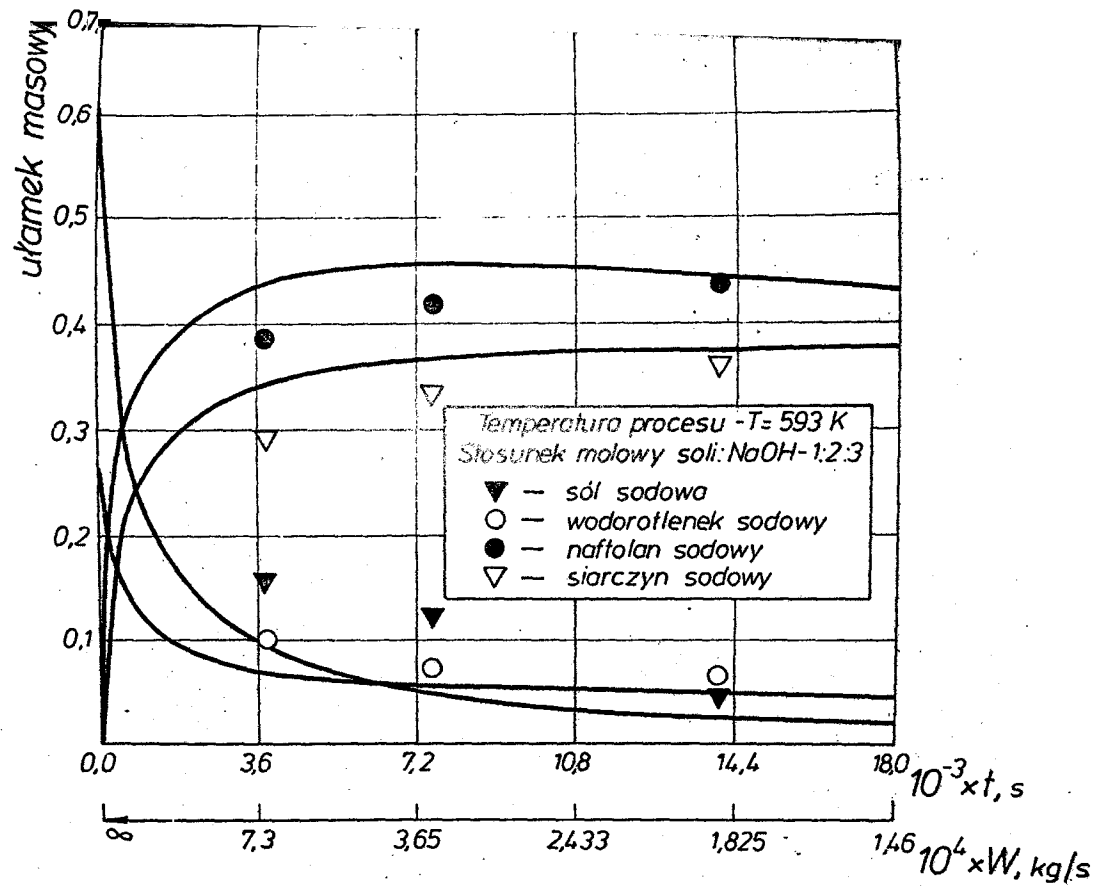
$$v = W / \rho_m \quad (10 - 12)$$

gdzie

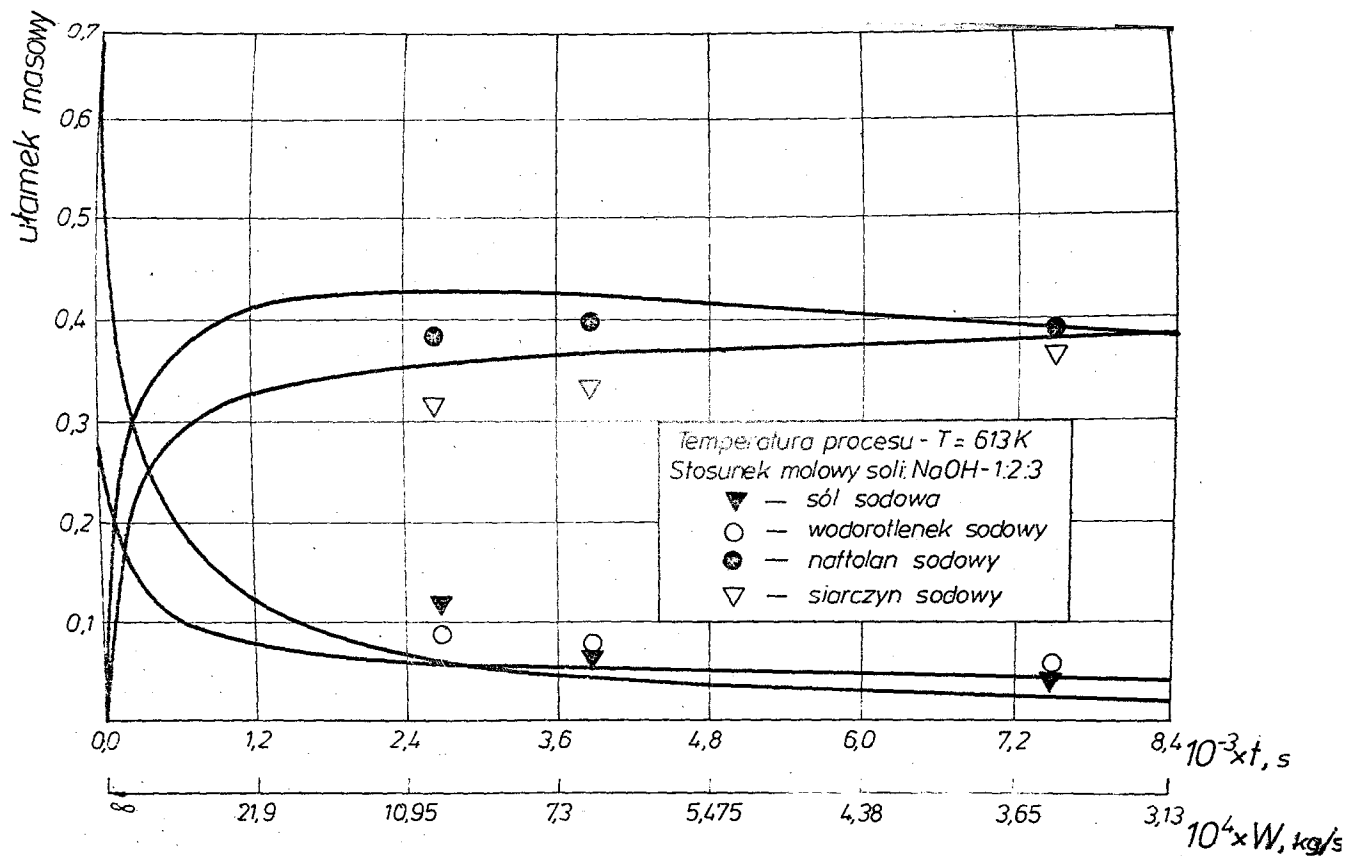
W - masowe natężenie dopływu substratów do reaktora



Rys. 10-1. Rozkład stężeń poszczególnych reagentów w drugim stopniu kaskady reaktorów.



Rys. 10-2. Rozkład stężeń poszczególnych reagentów w drugim stopniu kaskady reaktorów



Rys. 10-3. Rozkład stężeń poszczególnych reagentów w drugim stopniu kaskady reaktorów.

Stężenia molowe poszczególnych reagentów otrzymywane z rozwiązania układu (10 - 1) przeliczano na ułamki masowe z zależności (7 - 2). Wyniki obliczeń, dla różnych natężeń dopływu masy do reaktora / różnych czasów przebywania masy reakcyjnej w aparacie /, przedstawiono na wykresach od 10-1 do 10-3.

Na wykresach tych liniami ciągłymi oznaczono przebiegi numeryczne, natomiast punktami - rezultaty doświadczalne.

Uzyskane wyniki teoretyczne są dla substratów reakcji zaniżone a dla produktów zawyżone, w stosunku do wyników doświadczalnych.

Dla głównego produktu reakcji - 2-naftolanu sodowego maksymalna różnica między tymi wynikami wynosi 17 %. W miarę wzrostu czasu przebywania masy reakcyjnej w reaktorze, stwierdzone różnice maleją i to dla wszystkich reagentów.

Jedną z przyczyn odchylenia wyników doświadczalnych od teoretycznych jest przerzucanie przez łopatkę miesządkę soli sodowej z sekcji drugiej reaktora do sekcji trzeciej. W konsekwencji prowadzi to do tego, iż czasy przebywania masy reakcyjnej w poszczególnych sekcjach nie są jednakowe. Ponadto odchylenia mogą wynikać z nieidealnego wymieszania masy reakcyjnej a także stąd, iż sól sodową wprowadzano do reaktora ręcznie z określoną częstotliwością. Mimo stwierdzanych różnic wydaje się jednak, że zaproponowany model może zostać wykorzystany do szacunkowych obliczeń projektowych reaktora sekcyjnego, w którym prowadzony jest proces stapiania alkalicznego w sposób ciągły.

11. ZESTAWIENIE WYNIKÓW PRACY I WNIOSKI KOŃCOWE.

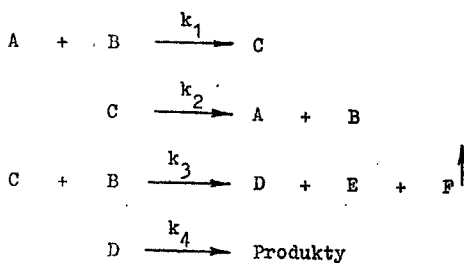
1. W oparciu o badania przeprowadzone w izotermicznym reaktorze okresowym w zakresie zmienności parametrów:

- częstości obrotowej wału mieszadła - od 2,5 do 5 s^{-1}
- temperatury procesu - od 573 do 623 K ,
- początkowego stosunku molowego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego do wodorotlenku sodowego - od 1:2,3 do 1:3 ,
- czasu procesu - od 600 do 24300 s ,

stwierdzono, iż główny wpływ na szybkość przebiegającej reakcji stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym ma temperatura. Wzrost temperatury z jednej strony znacznie przyspiesza powstawanie głównego produktu reakcji - 2-naftolanu sodowego a z drugiej, w jeszcze znaczniejszym stopniu - powoduje rozkład tego związku na inne produkty.

Dla początkowego stosunku molowego substratów - 1:2,3 maksymalną, 91 % wydajność 2-naftolanu sodowego / co odpowiada ułankowi masowemu 0,491 / osiągnięto prowadząc proces w temperaturze 573 K po czasie 18300 s. Wzrost nadmiaru wodorotlenku sodowego z 2,3 mola do 3 moli na 1 mol soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego powoduje tylko 2 % wzrost wydajności 2-naftolanu sodowego.

2. Zaproponowano model kinetyczny reakcji stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym o postaci



gdzie

$$r_1 = k_1 C_A C_B$$

$$r_2 = k_2 C_C$$

$$r_3 = k_3 C_B C_C$$

$$r_4 = k_4 C_D^n$$

Proponowany model kinetyczny uwzględnia stwierdzany doświadczalnie rozkład 2-naftolanu sodowego na inne produkty.

3. Na podstawie badań przeprowadzonych w reaktorze okresowym oraz zaproponowanej metodyki postępowania określono wszystkie charakterystyczne parametry modelu kinetycznego:

$$k_1 = 8.431 \cdot 10^6 \exp \left(- 1.2 \cdot 10^5 / RT \right)$$

$$k_2 = 8.297 \cdot 10^1 \exp \left(- 4.598 \cdot 10^4 / RT \right)$$

$$k_3 = 4.466 \cdot 10^2 \exp \left(- 4.013 \cdot 10^4 / RT \right)$$

$$k_4 = 4.165 \cdot 10^{15} \exp \left(- 2.424 \cdot 10^5 / RT \right)$$

$$n = 2,0$$

Stwierdzono, iż w badanym zakresie zmienności poszczególnych parametrów procesu, rozwiązania równań bilansowych wyprowadzonych na bazie tego modelu, wykazują dobrą zgodność z wynikami otrzymanymi doświadczalnie.

4. Zaproponowano prosty model matematyczny reaktora przemysłowego.

Stwierdzono, iż w punktach charakterystycznych stężenia reagentów uzyskane z rozwiązania tego modelu wykazują dobrą zgodność ze stężeniami doświadczalnymi, uzyskiwanymi w warunkach przemysłowych.

5. Badania przeprowadzone w zaproponowanym reaktorze wielosekcyjnym wskazują na możliwość prowadzenia procesu stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym w sposób ciągły.

W badanym zakresie zmienności parametrów:

- temperatury - od 573 do 613 K,

- masowego natężenia dopływu substratów -

od $1,17 \cdot 10^{-4}$ do $10,0 \cdot 10^{-4}$ kg/s

maksymalną, 87 % wydajność 2-naftolanu sodowego otrzymano w temperaturze 573 K dla masowego natężenia dopływu substratów do aparatu, równego $1,17 \cdot 10^{-4}$ kg/s.

6. Zaproponowano i rozwiązano prosty model matematyczny doświadczalnego reaktora wielosekcyjnego.

Stwierdzono, iż dla głównego produktu reakcji - 2-naftolanu sodowego, rezultaty uzyskiwane z rozwiązania tego modelu są zawyżone od kilku do kilkunastu procent w stosunku do rezultatów doświadczalnych.

Maksymalna różnica między wynikami teoretycznymi a doświadczalnymi dla tego produktu, wynosi tylko 17 %. W miarę wzrostu czasu przebywania masy reakcyjnej w reaktorze, stwierdzane różnice maleją i to dla wszystkich reagentów.

Proponowany model może więc zostać wykorzystany do szacunkowych obliczeń projektowych reaktora wielosekcyjnego, w którym prowadzony jest proces stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego. z wodorotlenkiem sodowym w sposób ciągły.

7. Z przeprowadzonych badań w reaktorze okresowym wynika, że zmiana technologii prowadzenia procesu stapiania alkalicznego w porównaniu z dotychczas stosowaną w przemyśle, powinna przyczynić się do uzyskania wzrostu wydajności 2-naftolanu sodowego z 85 % do 91 % przy jednoczesnym skróceniu czasu o ponad 40 %.

Zmiana technologii powinna polegać na:

- stosowaniu wysuszonej i rozdrobnionej do postaci pyłu soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego.

- dostarczeniu w krótkim czasie całej masy tej soli do stopionego wodorotlenku sodowego,
- prowadzeniu procesu w temperaturze 573 K przez okres 18300 s.

8. Opracowano ogólną metodę estymacji parametrów dowolnych złożonych modeli kinetycznych. Metoda ta jest efektywna z punktu widzenia numerycznego. W zależności od "punktu startu", liczba iteracji, po których poszukiwany wektor parametrów minimalizuje wprowadzony wskaźnik jakości waha się w granicach od kilku do kilkunastu.

12. DODATKI.

DODATEK A

ROZWAŻANIA MATEMATYCZNE DOTYCZĄCE ESTYMACJI
PARAMETRÓW ZŁOŻONYCH MODELI KINETYCZNYCH.

1. 1. WPROWADZENIE..

Dla danych eksperymentalnych uzyskanych z reaktora okresowego, zagadnienie estymacji parametrów złożonych modeli kinetycznych sprowadza się w większości przypadków do określenia tych parametrów bezpośrednio z równań różniczkowych.

Analiza danych literaturowych [27 - 29] prowadzi do wniosku, że różne proponowane metody estymacji parametrów równań różniczkowych wykazują dwie cechy wspólne. Po pierwsze są metodami iteracyjnymi, po drugie, parametry określone są pośrednio, drogą minimalizacji wprowadzonego wskaźnika jakości. Najczęściej wskaźnik ten definiowany jest jako suma kwadratów ważonych odchyłeń wartości pomiarowych i obliczonych w wyniku numerycznego całkowania równań różniczkowych.

Zasadnicza różnica między nimi polega na stosowaniu różnych technik całkowania układów równań różniczkowych oraz wykorzystaniu różnych sposobów poszukiwania ekstremum nieliniowego wskaźnika jakości.

W ogólności więc proponowane metody estymacji stanowią połączenie numerycznego całkowania układu równań różniczkowych z jednoczesną minimalizacją wskaźnika jakości. Minimum tego wskaźnika poszukiwane jest albo bezpośrednio, metodami bezgradientowymi [30] , albo pośrednio, drogą linearyzacji na każdym etapie iteracji bądź układu równań różniczkowych [31] , [32] , bądź modelu funkcji pomiarowych [33 - 35] .

Zastosowanie jednak bezpośrednio którejkolwiek z podanych w literaturze metod estymacji do obliczenia stałych kinetycznych / ze względu na to, że stałe te są funkcjami temperatury /, wymaga określonego sposobu postępowania. Należy mianowicie prowadzić estymację tych stałych osobno dla każdej mierzonej temperatury prowadzenia procesu, a następnie dysponując otrzymanymi tą drogą wartościami, obliczyć, stosując jedną z metod aproksymacyjnych

7 ap. metodę najmniejszych kwadratów /, wartości energii aktywacji i czynników przedwykładniczych.

Ze względu na to, że dokładność pomiarów nie zawsze musi być duża, a wpływ poszczególnych składników równań kinetycznych nie największy, więc stałe kinetyczne pochodzące od tych składników mogą drogą tak prowadzonej estymacji przyjmować wartości dosyć przypadkowe i nie wykazywać takiego monotonicznego wzrostu z temperaturą, jaki wynika z równania Arrheniusa. Stąd też, rozsądniej jest prowadzić estymację nie stałych kinetycznych osobno wziętych dla każdej mierzonej temperatury przebiegu procesu ale stałych natury ogólniejszej - energii aktywacji oraz czynników przedwykładniczych. Taki sposób postępowania, mimo iż prowadzi do konieczności określenia dwukrotnie większej liczby parametrów, to oprócz wyeliminowania wspomnianej wady posiada dodatkową zaletę - pozwala całościowo analizować wyniki doświadczalne.

W tej pracy przedstawiono formalny opis takiego sposobu postępowania. Prezentowana metoda stanowi uogólnienie rozwiązania problemu estymacji parametrów i wartości początkowych nieliniowych układów równań różniczkowych zwyczajnych pierwszego rzędu, przedstawionego przez Nihtilę [33], [34] .

A. 2. SFORMUŁOWANIE PROBLEMU.

Przypuśćmy, że stan przebiegającego procesu można wyrazić za pomocą następującego układu równań różniczkowych zwyczajnych pierwszego rzędu:

$$\frac{dx^j}{dt} = f^j(x^j(t), p, t) , \quad x^j(0) = x_0^j \quad (A - 1)$$

$$j = 1, 2, \dots, N_2$$

gdzie

$x = [x_1, \dots, x_n]^T$ - n wymiarowy wektor stanu.

$\xi = [\xi_1, \dots, \xi_n]^T$ - n wymiarowy wektor stanu dla $t = 0$.

$f = [f_1, \dots, f_n]^T$ - n wymiarowy wektor funkcji stanu.

$p = [p_1, \dots, p_{n_p}]^T$ - n_p wymiarowy wektor parametrów.

t - zmienna niezależna / czas /

j - numer mierzonej wartości drugiej zmiennej niezależnej / np. temperatury /.

Jeśli określanymi parametrami są energie aktywacji i czynniki przedwykładnicze, a równania (A - 1) opisują stan procesu przebiegającego w reaktorze okresowym, to indeks j określa numer odpowiadający danej mierzonej temperaturze. Wprowadzenie tego wskaźnika wynika z faktu, iż wektor stanu / dla omawianego przypadku, wektor stężeń poszczególnych reagentów / jest dodatkowo, także funkcją temperatury.

Założmy dalej, że nieliniowy model pomiarów ma postać

$$y^j = g^j(x^j(t), p, t) + e^j(t) \quad (A - 2)$$

gdzie

$y = [y_1, \dots, y_m]^T$ - m wymiarowy wektor pomiarów.

$g = [g_1, \dots, g_m]^T$ - m wymiarowy wektor funkcji pomiarowych.

$e = [e_1, \dots, e_m]^T$ - m wymiarowy wektor zakłóceń.

Ważnym ujęciem modelu pomiarowego bierze się stąd, że bardzo często mierzymy nie wielkości stanowiące współrzędne wektora stanu, ale pewne inne wielkości bezpośrednio jednak związane ze stanem tego układu.

Przyjmijmy wreszcie, że zestaw pomiarów wykonanych dla niekoniecznie równomiernie rozłożonych czasów i np. temperatur, dany jest jako

$$\{y^j(t_i^j)\}, \quad i = 1, 2, \dots, N_1, \quad j = 1, 2, \dots, N_2$$

Wskaźnik jakości, zdefiniujemy jako sumę kwadratów ważonych odchyleń między odpowiedzią modelu i nieciągłymi pomiarami:

$$J = \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{i=1}^{N_1} \|y^j(t_i^j) - g^j(x^j(t_i^j), p, t_i^j)\|_{W_i}^2 \quad (A-3)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \|y(t) - g(x(t), p, t)\|_W^2 &= \\ [y(t) - g(x(t), p, t)]^T W [y(t) - g(x(t), p, t)] \end{aligned} \quad (A-4)$$

W - dodatnio określona macierz wag, $\dim(W) = m \cdot m$

Disponując równaniami (A - 1) i (A - 2) oraz zestawem pomiarów, problem można sformułować następująco:

należy określić takie wartości początkowego wektora stanu i wektora parametrów / tzn. wektory $\hat{\mathbf{z}}^j_i \mathbf{p}$ /, aby wskaźnik jakości dany równaniem (A - 3) osiągnął minimum.

Jeśli wektory $\hat{\mathbf{z}}^j$, $j = 1, 2, \dots, N_2$ są znane / a taki przypadek występuje bardzo często w kinetyce chemicznej /, to rozważany problem sprowadza się tylko do określenia wektora parametrów.

A. 3. MATEMATYCZNY OPIS METODY ESTYMACJI.

Rozwiązanie układu równań różniczkowych (A - 1) zależy tylko od stanu początkowego i od wektora parametrów.

Można je więc wyrazić w postaci

$$\mathbf{x}^j(t) = \mathbf{F}^j (\hat{\mathbf{z}}^j, \mathbf{p}, t) \quad j=1, 2, \dots, N_2 \quad (A - 5)$$

Jeśli równanie (A - 5) dla $j = 1, 2, \dots, N_2$ zostanie podstawione do (A - 3), to wówczas wskaźnik jakości staje się jedynie funkcją stanów początkowych oraz wektora parametrów.

Tak więc

$$J = J (\hat{\mathbf{z}}^1, \hat{\mathbf{z}}^2, \dots, \hat{\mathbf{z}}^{N_2}, \mathbf{p}) \quad (A - 6)$$

Ponadto, gdy przez V oznaczymy wektor utworzony z wektorów g^j , $j = 1, 2, \dots, N_2$ oraz p , o postaci

$$V = \begin{bmatrix} g^1 \\ g^2 \\ \vdots \\ g^{N_2} \\ \hline p \end{bmatrix} \quad (A - 7)$$

to

$$J = J(V) \quad (A - 8)$$

Rozważana iteracyjna metoda znalezienia minimum nieliniowego wskaźnika jakości należy do grupy tzw. metod kierunków poprawy [36] .

Kierunek poprawy wyznaczany jest w oparciu o minimalizację zmodyfikowanego wskaźnika jakości, uzyskanego w wyniku podstawienia zlinearyzowanej funkcji pomiarowej do równania (A - 3) .

Założmy, że w wyniku wcześniej wykonanych iteracji otrzymaliśmy k - te przybliżenie / wektor V^k / poszukiwanego wektora $\hat{V}$, w którym funkcja (A - 3) osiąga minimum.

Nowe, $k + 1$ przybliżenie wektora $\hat{V}$ uzyskuje się na podstawie następującego toku postępowania.

Dla każdego mierzonego czasu t_i^j , $i = 1, 2, \dots, N_1$ $j = 1, 2, \dots, N_2$ wektorową funkcję pomiarową g rozwińmy w otoczeniu wektora V^k w szereg Taylora, zatrzymując się tylko na członach pierwszego rzędu / zlinearyzujemy tę funkcję /.

lany więc

$$\tilde{g}^j(x^j(t_j^j), p^k, t_j^j) = g_i^{jk} + H_i^{jk} \Delta v \quad i=1,2,\dots,N_1, j=1,2,\dots,N_2 \quad (A-9)$$

gdzie

$$g_i^{jk} = g^j(x^j(t_j^j), p^k, t_j^j) \quad (A-10)$$

$$H_i^{jk} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \dots 0 & \frac{\partial g^{jk}}{\partial x^{jT}} \mathcal{L}^{jk} & 0 \dots 0 & \left| \frac{\partial g^{jk}}{\partial x^{jT}} M^{jk} + \frac{\partial g^{jk}}{\partial p^T} \right| \\ 1 & 2 & j-1 & j & j+1 & N_2 \end{bmatrix} \quad (A-11)$$

$$\dim(H) = m \cdot (n \cdot N_2 + n_p)$$

0 - macierz zerowa, $\dim(0) = m \cdot n$

Uwaga. Stosowane oznaczenia pochodnych cząstkowych są zgodne z konwencją zaproponowaną przez F. Csaki [37].

Macierze $\mathcal{L}^{jk}$ i M^{jk} dane są wzorami

$$\mathcal{L}^{jk} = \frac{\partial F^{jk}}{\partial y^{jT}} \quad \dim(\mathcal{L}^{jk}) = n \cdot n \quad (A-12)$$

$$M^{jk} = \frac{\partial F^{jk}}{\partial p^T} \quad \dim (M^{jk}) = n \cdot n_p \quad (A - 13)$$

Ponieważ w rzeczywistości nie dysponujemy jawną postacią funkcji F^j więc jawne określenie macierzy Λ^j i M^j nie jest możliwe.

Macierze te można jednak określić w sposób niejawny, jako rozwiązania pewnych różniczkowych równań macierzowych.

W tym celu, zróżniczkujemy układ równań różniczkowych (A - 1) najpierw względem wektora ξ^j , $j = 1, 2, \dots, N_2$ a następnie względem wektora p .

Otrzymujemy

$$\frac{\partial}{\partial \xi^{jT}} \frac{dx^j}{dt} = \frac{\partial f^j}{\partial x^{jT}} \frac{\partial x^j}{\partial \xi^{jT}} \quad j = 1, 2, \dots, N_2 \quad (A - 14)$$

$$\frac{\partial}{\partial p^T} \frac{dx^j}{dt} = \frac{\partial f^j}{\partial x^{jT}} \frac{\partial x^j}{\partial p^T} + \frac{\partial f^j}{\partial p^T} \quad j = 1, 2, \dots, N_2 \quad (A - 15)$$

Korzystając z twierdzenia Schwarz'a o zamianie pochodnych oraz uwzględniając równanie (A - 5) mamy

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial F^j}{\partial \xi^{jT}} = \frac{\partial f^j}{\partial x^{jT}} \frac{\partial F^j}{\partial \xi^{jT}} \quad j = 1, 2, \dots, N_2 \quad (A - 16)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial F^j}{\partial \mathbf{p}^T} = \frac{\partial f^j}{\partial \mathbf{x}^{jT}} \frac{\partial F^j}{\partial \mathbf{p}^T} + \frac{\partial f^j}{\partial \mathbf{p}^T} \quad j = 1, 2, \dots, N_2 \quad (\text{A} - 17)$$

Warunki początkowe dla tych równań otrzymamy różniczkując równanie (A - 5) względem wektorów $\mathbf{x}^j$, $j = 1, 2, \dots, N_2$ oraz względem wektora $\mathbf{p}$ dla czasu $t = 0$.

Tak więc

$$\left(\frac{\partial F^j}{\partial \mathbf{x}^{jT}} \right)_{t=0} = \mathbf{I} \quad , \quad \left(\frac{\partial F^j}{\partial \mathbf{p}^T} \right)_{t=0} = \mathbf{0} \quad j = 1, 2, \dots, N_2 \quad (\text{A} - 18)$$

gdzie

$\mathbf{I}$ - macierz jednostkowa, $\dim(\mathbf{I}) = n \cdot n$
 $\mathbf{0}$ - macierz zerowa, $\dim(\mathbf{0}) = n \cdot n_p$

Podstawiając wzory (A - 12) i (A - 13) do zależności (A - 16) i (A - 17) uzyskamy w ostateczności

$$\frac{d\Lambda^j}{dt} = \frac{\partial f^{jk}}{\partial \mathbf{x}^{jT}} \Lambda^k \quad , \quad \Lambda^j(0) = \mathbf{I} \quad j = 1, 2, \dots, N_2 \quad (\text{A} - 19)$$

$$\frac{dM^j}{dt} = \frac{\partial f^{jk}}{\partial \mathbf{x}^{jT}} M^k + \frac{\partial f^j}{\partial \mathbf{p}^T} \quad , \quad M^j(0) = \mathbf{0} \quad j = 1, 2, \dots, N_2 \quad (\text{A} - 20)$$

Zmodyfikowany wskaźnik jakości otrzymany w wyniku podstawienia zlinearyzowanej funkcji pomiarowej g / danej równaniem (A - 10) / do zależności (A - 3) ma postać:

$$J(v, \Delta v) = \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{i=1}^{N_1} \|y_i^j - g_i^{jk} - H_i^{jk} \Delta v\|_{w_i^j}^2 \quad (A - 21)$$

gdzie

$$y_i^j = y^j(t_i^j) \quad (A - 22)$$

Minimalizacja tego zmodyfikowanego wskaźnika jakości w odniesieniu do wektora Δv prowadzi do następującego układu liniowych równań algebraicznych

$$A^k \Delta v = b^k$$

Macierz A^k oraz wektor b^k dane są wzorami (A - 23)

$$A^k = \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{i=1}^{N_1} (H_i^{jk})^T w_i^j H_i^{jk}, \quad \dim(A^k) = (n \cdot N_2 + n_p) \times (n \cdot N_2 + n_p) \quad (A - 24)$$

$$b^k = \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{i=1}^{N_1} (H_i^{jk})^T w_i^j (y_i^j - g_i^{jk}) \quad (A - 25)$$

bagie

H^T - macierz transponowana macierzy H

Dokładniej rzecz biorąc równanie (A - 23) otrzymujemy na podstawie warunku koniecznego istnienia ekstremum / zerowania się gradientu funkcji danej wzorem (A - 21) /.

Wprowadzenie propozycji Marquardta do równania (A - 23)

daje [33], [34], [36]

$$(A^k + \lambda_m^k I) \Delta v = b^k \quad (A - 26)$$

λ^k jest tak dobraną wielkością skalarną / tzw. stałą Marquardta /, że spełniona jest nierówność

$$J(v^k + \Delta v(\lambda_m^k)) < J(v^k) \quad (A - 27)$$

W praktyce / ze względu na to, że elementy macierzy A^k mogą niekiedy znacznie różnić się rzędami wielkości /, równanie (A - 23) przekształca się, mnożąc go obustronnie przez diagonalną macierz D^k .

Elementy diagonalne tej macierzy określone są wzorem

$$D_{ij}^k = \frac{1}{\sqrt{A_{ij}^k}}, \quad i = 1, 2, \dots, n \cdot N_2 + n_p \quad (A - 28)$$

A_{ij}^k , $i = 1, 2, \dots, n \cdot N_2 + n_p$, są elementami głównej przekątnej macierzy A^k danej wzorem (A - 24)

Wyniku tej operacji otrzymujemy

$$(\tilde{A}^k + \lambda_m^k I) \Delta \tilde{v} = \tilde{b}^k \quad (A - 29)$$

gdzie

$$\tilde{A}^k = D^k A^k D^k \quad (A - 30)$$

$$\tilde{b}^k = D^k b^k \quad (A - 31)$$

Rzeczywisty / nieprzeskalowany / wektor Δv wyraża się jako

$$\Delta v = D^k \Delta \tilde{v} \quad (A - 32)$$

W ostateczności, jeśli λ^k zostało określone tak, że spełniona jest nierówność (A - 27), to $k + 1$ przybliżenie wektora $\hat{v}$ ma postać

$$v^{k+1} = v^k + \Delta v \quad (A - 33)$$

Zakończenie procesu iteracyjnego następuje wówczas, gdy odległości między odpowiednimi współrzędnymi wektorów v^k i v^{k+1} w dwóch kolejnych iteracjach będą mniejsze od zadanej dostatecznie małej wielkości.

4.4. WYBÓR METODY NUMERYCZNEGO CAŁKOWANIA UKŁADÓW RÓWNAŃ RÓŻNICZKOWYCH W ZAGADNIENIU ESTYMACJI

Efektywność numeryczna opisanej metody estymacji, jest w głównej mierze uwarunkowana wyborem odpowiedniej techniki numerycznego całkowania układów równań różniczkowych. Z kolei, wybór techniki numerycznego całkowania zależy od tego, czy dany układ równań różniczkowych jest tzw. układem sztywnym, czy też nie jest.

Definicja

Układ równań różniczkowych postaci

$$\frac{dx}{dt} = f(x(t), t), x(a) = x_0, \quad t \in [a, b] \quad (A - 34)$$

gdzie

$$X = [x_1, x_2, \dots, x_n]^T$$

$$f = [f_1, f_2, \dots, f_n]^T$$

$$x_0 = [x_1(a), x_2(a), \dots, x_n(a)]^T$$

t - zmienna niezależna

$[a, b]$ - przedział całkowania

jest układem sztywnym w pewnym podprzedziale $I \subset [a, b]$, gdy dla każdego $t \in I$

$$(1) \quad \operatorname{Re}(\lambda_i) < 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$(2) \quad S(t) = \max_{i=1, \dots, n} \operatorname{Re}(-\lambda_i) / \min_{i=1, \dots, n} \operatorname{Re}(-\lambda_i) \gg 1$$

gdzie

$\operatorname{Re}(\cdot)$ - część rzeczywista

$\lambda_i, i = 1, 2, \dots, n$ - wartość własna macierzy Jacobiego układu (A - 34)

$S(t)$ - tzw. lokalny współczynnik sztywności

Pewne sugestie / ze względu na drugi warunek tej definicji /, co do tego, kiedy dany układ równań różniczkowych można uznać za "jeszcze sztywny", podane są w pracy [38].

W zagadnieniach estymacji parametrów układów równań różniczkowych nie jest wiadome z góry, czy dany układ równań jest układem sztywnym czy też nie, ponieważ wartości własne macierzy Jacobiego tego układu są funkcjami poszukiwanych parametrów. Z tego też względu wybór odpowiedniej techniki całkowania układu równań różniczkowych powinien być dokonany bądź w oparciu o przeprowadzony eksperyment numeryczny, bądź w oparciu o podane w definicji kryteria sztywności*, sprawdzane na każdym etapie iteracji procesu estymacji.

Jeśli układy równań różniczkowych nie są układami sztywnymi, to do ich całkowania stosuje się standardowe metody jawne, np. metodę Rungego-Kutty czwartego rzędu [39], Zonne velda [40], czy Mersona [41]. Sztywne układy równań różniczkowych wymagają stosowania specjalnych

now. półjawnych czy niejawnych metod całkowania. Te specjalne metody obejmują, półjawne i niejawne techniki Rungego-Kutty [42] , [43] , metodę Geera [44] , [45] , metody trapezoidalne oraz wykładnicze [46] . Na szczególną uwagę, ze względu na stabilność numeryczną, dużą dokładność oraz łatwość zaprogramowania, zasługuje półjawna metoda Rungego-Kutty trzeciego rzędu [42] , [43] .

Mimo, że została ona opracowana / zresztą jak i pozostałe półjawne, czy niejawne metody Rungego-Kutty / dla układów autonomicznych, to znaczy dla układów postaci

$$\frac{dx}{dt} = f(x(t)), \quad x(a) = x_0, \quad t \in [a, b] \quad (A - 35)$$

to jednak ogólność jej zastosowań nie jest przez ten fakt zmniejszona. Biorze się to stąd, że do układu (A - 34) zawsze można dołączyć dodatkowe równanie różniczkowe i dzięki temu otrzymać wymaganą postać (A - 35) .

W rozważanej metodzie całkowania, rozwiązanie X^{n+1} układu równań (A - 35) w punkcie $t^{n+1} = t^n + h$, $n = 0, 1, 2, \dots$, obliczane jest w oparciu o następujące równania

$$k_1 = h(I - haJ)^{-1} f(x^n) \quad (A - 36)$$

$$k_2 = h(I - haJ)^{-1} f(x^n + b_1 k_1) \quad (A - 37)$$

$$k_3 = (I - haJ)^{-1} (b_2 k_1 + b_3 k_2)$$

(A - 38)

$$x^{n+1} = x^n + R_1 k_1 + R_2 k_2 + k_3, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (A - 39)$$

gdzie

$$a^3 - 3a^2 + \frac{3}{2}a - \frac{1}{6} = 0, \quad a = 0.4358 \dots \quad (A - 40)$$

$$b_1 = 0.75$$

$$b_2 = -\frac{1}{6a} (8a^2 - 2a + 1) \quad (A - 41)$$

$$b_3 = \frac{2}{9a} (6a^2 - 6a + 1) \quad (A - 42)$$

$$R_1 = \frac{11}{27} - b_2 \quad (A - 43)$$

$$R_2 = \frac{16}{27} - b_3 \quad (A - 44)$$

I - macierz jednostkowa, $\dim(I) = n \cdot n$

J - macierz Jacobiego

h - długość kroku całkowania

$t_{n+1}, t_n \in [a, b]$

lementy macierzy J dane są wzorem

$$J_{ij} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right) x^n \quad (A - 45)$$

zwróćmy uwagę na fakt, że opisana technika wymaga na każdym kroku całkowania, określenia macierzy odwrotnej względem macierzy $(I - h\alpha J)$.

W przedstawionej metodzie estymacji, na pewnym etapie każdej iteracji, konieczne jest jednoczesne rozwiązanie układu równań różniczkowych (A - 1)

i dwóch układów różniczkowych równań macierzowych (A - 19), (A - 20).

Jeśli przez λ_i , $i = 1, 2, \dots, n$ oznaczymy kolumny macierzy Λ

a przez m_j , $j = 1, 2, \dots, n_p$ kolumny macierzy M , to układ tych

połączonych równań różniczkowych, dla ustalonej wartości j będzie

miał postać

$$\frac{dx}{dt} = f$$

$$x(0) = x_0$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x^T} \lambda_1$$

$$\lambda_1(0) = e_1$$

⋮

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x^T} \lambda_i$$

$$\lambda_i(0) = e_i$$

⋮

$$\frac{d\lambda_n}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x^T} \lambda_n$$

$$\lambda_n(0) = e_n$$

(A - 46)

⋮

$$\frac{dm_1}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x^T} m_1 + \frac{\partial f}{\partial p_1}$$

$$m_1(0) = 0$$

⋮

$$\frac{dm_j}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x^T} m_j + \frac{\partial f}{\partial p_j}$$

$$m_j(0) = 0$$

⋮

$$\frac{dm_{np}}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x^T} m_{np} + \frac{\partial f}{\partial p_{np}}$$

$$m_{np}(0) = 0$$

gdzie

$f = f(x, p, t)$, przy określonej wartości wektora p

$\frac{\partial f}{\partial x^T}$ - macierz Jacobiego układu (A - 1)

$e_i = [0, \dots, 0 \dots 1 \dots 0]^T$, $i = 1, 2, \dots, n$

Macierz Jacobiego układu (A - 46) można zapisać jako

$$J = \begin{bmatrix} f_x & 0 \dots 0 \dots 0 & 0 \dots 0 \dots 0 \\ f_{xx\lambda_1} & f_x \dots 0 \dots 0 & 0 \dots 0 \dots 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ f_{xx\lambda_i} & 0 \dots f_x \dots 0 & 0 \dots 0 \dots 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ f_{xx\lambda_n} & 0 \dots 0 \dots f_x & 0 \dots 0 \dots 0 \\ f_{xxm_1} & 0 \dots 0 \dots 0 & f_x \dots 0 \dots 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ f_{xxm_j} & 0 \dots 0 \dots 0 & 0 \dots f_x \dots 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ f_{xxm_{np}} & 0 \dots 0 \dots 0 & 0 \dots 0 \dots f_x \end{bmatrix} \quad (A - 47)$$

gdzie

$$\dim(J) = n(1 + n + n_p) \cdot n(1 + n + n_p)$$

$$0 - \text{macierz zerowa, } \dim(0) = n \cdot n$$

$$f_x = \frac{\partial f}{\partial x^T} \quad (A - 48)$$

$$f_{xx\lambda_1} = \frac{\partial}{\partial x^T} \left(\frac{\partial f}{\partial x^T} \lambda_1 \right) \quad (A - 49)$$

⋮

$$f_{xx\lambda_i} = \frac{\partial}{\partial x^T} \left(\frac{\partial f}{\partial x^T} \lambda_i \right) \quad (A - 50)$$

⋮

$$f_{xx\lambda_n} = \frac{\partial}{\partial x^T} \left(\frac{\partial f}{\partial x^T} \lambda_n \right) \quad (A - 51)$$

$$f_{xxm_1} = \frac{\partial}{\partial x^T} \left(\frac{\partial f}{\partial x^T} m_1 \right) + \frac{\partial}{\partial x^T} \frac{\partial f}{\partial p_1} \quad (A - 52)$$

⋮

$$f_{xxm_j} = \frac{\partial}{\partial x^T} \left(\frac{\partial f}{\partial x^T} m_j \right) + \frac{\partial}{\partial x^T} \frac{\partial f}{\partial p_j} \quad (A - 53)$$

⋮

$$f_{xxm_{np}} = \frac{\partial}{\partial x^T} \left(\frac{\partial f}{\partial x^T} m_{np} \right) + \frac{\partial}{\partial x^T} \frac{\partial f}{\partial p_{np}} \quad (A - 54)$$

Macierz $(I - haJ)$ układu (A - 46) ma identyczną strukturę jak macierz J , z tym, że na jej głównej przekątnej zamiast elementów f_x , występują elementy $(I - haf_x)$ a pozostałe elementy pierwszej kolumny są elementami macierzy J pomnożonymi przez wielkość $- ha$.

Ponieważ macierz ta zawiera bardzo znaczną liczbę regularnie rozłożonych elementów zerowych, więc z punktu widzenia efektywności numerycznej, zarówno techniki całkowania układów sztywnych jak i przedstawionej metody estymacji, stosowanie standardowych algorytmów określania jej macierzy odwrotnej [48], [49], jest niedopuszczalne.

Stosowanie bowiem tych algorytmów, wiązałoby się z koniecznością niepotrzebnego wykonywania bardzo dużej liczby operacji na elementach zerowych.

Łatwo jest jednak wykazać / w oparciu o definicję macierzy odwrotnej oraz zasadę indukcji matematycznej /, że w tym przypadku macierz odwrotna $(I - haJ)^{-1}$ względem macierzy $(I - haJ)$, ma taką samą strukturę jak ta ostatnia, elementy jej głównej przekątnej mają postać $(I - haf_x)^{-1}$ a pozostałe elementy pierwszej kolumny można obliczyć w oparciu o wzory

$$B_{i1} = (I - haf_x)^{-1} f_{xx\lambda_i} (I - haf_x)^{-1} \quad i=2, \dots, n \quad (A - 55)$$

$$B_{n+1,1} = (I - haf_x)^{-1} f_{xxm_i} (I - haf_x)^{-1} \quad i=1, \dots, n_p \quad (A - 56)$$

gdzie

B_{ij} , $i = 2, 3, \dots, n + n_p$ - macierze, elementy pierwszej kolumny macierzy $(I - hAJ)^{-1}$

W ogólności więc, efektywność numeryczna opisanej wcześniej metody estymacji zależy z jednej strony od wyboru techniki całkowania układów równań różniczkowych a z drugiej / tylko dla przypadku gdy estymacji podlegają warunki początkowe i parametry sztywnych układów równań różniczkowych/, od sposobu określania macierzy $(I - hAJ)^{-1}$, na każdym kroku całkowania układu (A - 46)

DODATEK B.

PRZEPISY ANALITYCZNE DOTYCZĄCE ILOŚCIOWEGO
OZNACZANIA ZWIĄZKÓW W MASIE REAKCYJNEJ

Celem analizy próbek masy reakcyjnej było określenie stężeń/wyrażonych w postaci ułamków masowych/ następujących składników masy reakcyjnej:

- wodorotlenku sodowego
- siarczynu sodowego
- 2-naftolanu sodowego
- soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego.

B.1. OZNACZENIE ZAWARTOŚCI WODOROTLENKU SODOWEGO.

B.1.1. Przygotowanie roztworu masy reakcyjnej do analizy.

Odważkę badanej próbki, w ilości 5 g umieszcza się w zlewce i rozpuszcza na gorąco w 40 cm³ wody destylowanej.

B.1.2. Miareczkowanie roztworu.

Po ostygnięciu, roztwór miareczkuje się 1 n roztworem kwasu solnego, do zaniku czerwonego zabarwienia papierka fenoloftaleinowego.

B.1.3. Obliczenie zawartości wodorotlenku sodowego.

Ułamek masowy wodorotlenku sodowego w próbce masy reakcyjnej oblicza się ze wzoru

$$a_B = \frac{0,04 \cdot n_{HCl} \cdot V_{HCl}}{m} \quad (B - 1)$$

gdzie

n_{HCl} - stężenie normalne roztworu kwasu solnego wal/dm^3

V_{HCl} - objętość roztworu kwasu solnego zużytego na miareczkowanie, cm^3

m - masa próbki, g

B.2. OZNACZENIE ZAWARTOŚCI SIARCZYNU SODOWEGO.

B.2.1. Przygotowanie roztworu do miareczkowania.

Zmiareczkowaną kwasem solnym zawartość zlewki przenosi się ilościowo do kolby miarowej o objętości 500 cm^3 i uzupełnia wodą destylowaną do kreski. Z kolby pobiera się pipetą 25 cm^3 roztworu i przenosi ilościowo do zlewki o objętości 800 cm^3 , a następnie dodaje 300 cm^3 wody destylowanej. Otrzymany w ten sposób roztwór zakwasza się kwasem solnym / do uzyskania czerwonego zabarwienia papierka kongo / i dodaje jako wskaźnika, kilka kropel świeżo przygotowanej skrobi.

B.2.2. Miareczkowanie roztworu.

Roztwór miareczkuje się ściśle $0,1 \text{ n}$ roztworem jodu aż do uzyskania jasno niebieskiego zabarwienia. Wykonuje się 3 miareczkowania, a do obliczeń przyjmuje średnią arytmetyczną z uzyskanych wyników.

B.2.3. Obliczenie zawartości siarczynu sodowego.

Ułamek masowy siarczynu sodowego w próbce masy reakcyjnej oblicza się ze wzoru

$$a_E = \frac{0,063 \cdot n_{J1} \cdot V_{J1} \cdot V_K}{m \cdot V_P} \quad (B - 2)$$

gdzie

n_{J1} - stężenie normalne roztworu jodu wal/dm³

V_{J1} - objętość roztworu jodu zużytego na miareczkowanie, cm³

V_K - objętość kolby, cm³

V_P - objętość pipety, cm³

B.3. OZNACZENIE ZAWARTOŚCI 2-NAFTOLANU SODOWEGO.

B.3.1. Przygotowanie roztworu do miareczkowania.

Zmiareczkowany roztwór na zawartość siarczyny sodowego zobojętnia się kwaśnym węglanem sodowym, z 10 gramowym nadmiarem.

B.3.2. Miareczkowanie roztworu.

Roztwór miareczkuje się ściśle 0.1 n roztworem jodu, aż do uzyskania niebieskiego zabarwienia nie znikającego w ciągu 5 minut. Wykonuje się 3 miareczkowania, a do obliczeń przyjmuje średnią arytmetyczną z uzyskanych wyników.

B.3.3. Obliczanie zawartości 2-naftolanu sodowego.

Ułamek masowy 2-naftolanu sodowego w próbce masy reakcyjnej oblicza się ze wzoru

$$a_D = \frac{0,083 \cdot n_{J2} \cdot V_{J2} \cdot V_K}{m \cdot V_P} \quad (B - 3)$$

gdzie

n_{J2} - stężenie normalne roztworu jodu mol/dm^3

V_{J2} - objętość roztworu jodu zużytego na miareczkowanie, cm^3

B.4. OZNACZENIE ZAWARTOŚCI SOLI SODOWEJ KWASU 2-NAFTALENOSULFONOWEGO.

Zawartość soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego oznacza się metodą spektrofotometryczną. Metoda oparta jest na chromatograficznym rozdziale składników zawartych w masie reakcyjnej i spektrofotometrycznym oznaczaniu wydzielonej soli sodowej.

B.4.1. Przygotowanie roztworu do analizy.

Odwagę badanej próbki w ilości 5 g rozpuszcza się w 250 cm^3 wody destylowanej. Na bibułę chromatograficzną Wheatman nr 3, o długości 25 cm i szerokości 9 cm nanosi się w postaci pasma $0,4 \text{ cm}^3$ przygotowanego roztworu i po wysuszeniu umieszcza ją w komorze chromatograficznej. Chromatogram rozwija się metodą wstępującą w rozpuszczalniku powstałym przez zmieszanie wody destylowanej i stężonego kwasu solnego w stosunku objętościowym 1 : 3. Czas rozwijania chromatogramu wynosi 7 godzin. Po tym czasie chromatogram wyjmuje się z komory chromatograficznej i suszy w temperaturze pokojowej. W oparciu o średnią wartość współczynnika R_f określonego dla roztworów wzorcowych/ dla roztworów tych współczynnik R_f waha się w granicach 0,69 - 0,71/, wycina się tę część bibuły, na której obecna jest tylko sól sodowa kwasu 2-naftalenosulfonowego. Bibułę tę tną się na drobne kawałki, umieszcza w zlewce, zalewa około 20 cm^3 ciepłej wody destylowanej i pozostawia na okres 24 godzin. Po tym czasie, roztwór przenosi się do kolby miarowej o objętości 50 cm^3 .

Bibułę dodatkowo przemywa się kilkakrotnie małymi porcjami gorącej wody destylowanej, a przemywki wlewa do kolby miarowej. Po ochłodzeniu, roztwór dopełnia się wodą destylowaną do kreski i dokładnie miesza.

B.4.2. Pomiar ekstynkcji roztworu.

Ekstynkcję roztworu mierzono za pomocą spektrofotometru typu VSU2P, przy długości fali 269 nm. Wykonuje się pomiary dla 3 próbek roztworu, a do obliczeń przyjmuje średnią arytmetyczną z uzyskanych wyników.

B.4.3. Obliczanie zawartości soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego.

Zawartość tej soli w próbce masy reakcyjnej określa się na podstawie wcześniej wykonanej linii wzorcowej

$$C_W = f(E_K) \quad (B - 4)$$

gdzie

C_W - stężenie roztworu wzorcowego nanoszonego na chromatogram, g/d m³

E_K - ekstynkcja

Linia wzorcowa jest prostą, której równanie określone w oparciu o metodę najmniejszych kwadratów ma postać:

$$C_W = 0.05153 \cdot E_K \quad (B - 5)$$

Stąd ułamek masowy soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego w próbce masy reakcyjnej dany jest wzorem

$$a_A = \frac{0,644 \cdot E_K}{m \cdot V_R} \quad (B - 6)$$

Wzicie

V_R - objętość roztworu nanoszonego na chromatogram, cm^3

DODATEK C

TABELE POMIARÓW

REAKTOR OKRESOWY

Wpływ intensywności mieszania na szybkość procesu.

Temperatura procesu

- 573 $\pm$ 2 K

Początkowy stosunek molowy soli sodowej:NaOH - 1:2,3

Tabela C-1.

Lp	$10^{-3} \times t, s$	Częstość obrotowa wału mieszadła, s^{-1}											
		2,5				4,0				5,0			
		a_A	a_B	a_D	a_E	a_A	a_B	a_D	a_E	a_A	a_B	a_D	a_E
1	1,8	0,201	0,080	0,376	0,251	0,205	0,084	0,373	0,252	0,210	0,085	0,369	0,248
2	4,5	0,066	0,054	0,450	0,362	0,061	0,051	0,449	0,365	0,063	0,056	0,446	0,363
3	9,9	0,012	0,051	0,479	0,374	0,014	0,055	0,483	0,374	0,019	0,052	0,481	0,379

REAKTOR OKRESOWY

Wpływ intensywności mieszania na szybkość procesu.

Temperatura procesu - 623 ± 2 K

Początkowy stosunek molowy soli sodowej:NaOH - 1:2,3

Tabela C-2

Lp	$10^{-3} \times t, s$	Częstość obrotowa wału mieszadła, s^{-1}											
		2,5				4,0				5,0			
		a_A	a_B	a_D	a_E	a_A	a_B	a_D	a_E	a_A	a_B	a_D	a_E
1	0,6	0,088	0,048	0,416	0,339	0,092	0,050	0,421	0,354	0,092	0,050	0,419	0,350
2	1,8	0,018	0,054	0,434	0,398	0,015	0,058	0,433	0,405	0,012	0,053	0,439	0,403
3	4,5	-	0,050	0,362	0,375	-	0,048	0,365	0,373	-	0,045	0,365	0,378

REAKTOR OKRESOWY

Częstość obrotowa wału mieszadła - $4,0 \text{ s}^{-1}$
 Temperatura układu - $573 \pm 2 \text{ K}$
 Stosunek molowy soli sodowej:NaOH - 1:2,3
 Średnia gęstość masy reakcyjnej - 1806 kg/m^3

Tabela C-3.

Lp	$10^{-3} \times t$	a_A	a_B	a_D	a_E
	s	Ułamek masowy			
1	0,0	0,706	0,282	0,000	0,000
2	0,9	0,346	0,127	0,306	0,197
3	1,8	0,205	0,084	0,373	0,252
4	2,7	0,118	0,067	0,431	0,334
5	4,5	0,061	0,058	0,449	0,365
6	6,3	0,034	0,055	0,464	0,372
7	9,9	0,014	0,055	0,483	0,374
8	13,5	-	0,050	0,487	0,378
9	18,3	-	0,048	0,491	0,385
10	21,9	-	0,052	0,483	0,376
11	24,3	-	0,049	0,472	0,380

REAKTOR OKRESOWY

Częstość obrotowa wału mieszadła
Temperatura układu
Stosunek molowy soli sodowej: NaOH
Średnia gęstość masy reakcyjnej

- 4,0 s⁻¹
- 593 ± 2 K
- 1:2,3
- 1802 kg/m³

Tabela C-4.

Lp	10 ⁻³ x t	a _A	a _B	a _D	a _E
	s	Ułamek masowy			
1	0,0	0,706	0,282	0,000	0,000
2	0,9	0,151	0,105	0,369	0,321
3	1,8	0,068	0,061	0,437	0,364
4	2,7	0,041	0,052	0,462	0,373
5	3,6	0,021	0,065	0,481	0,382
6	4,5	0,024	0,056	0,480	0,398
7	6,3	0,017	0,048	0,471	0,390
8	9,9	-	0,052	0,462	0,384
9	13,5	-	0,048	0,440	0,378
10	18,3	-	0,050	0,451	0,378
11	21,9	-	0,045	0,410	0,381

REAKTOR OKRESOWY

Częstość obrotowa wału mieszadła	- 4,0 s ⁻¹
Temperatura układu	- 613 ± 2 K
Stosunek molowy soli sodowej:NaOH	- 1:2,3
Średnia gęstość masy reakcyjnej	- 1800 kg/m ³

Tabela C-5

Lp	10 ⁻³ x t	a _A	a _B	a _D	a _E
	s	Ułamek masowy			
1	0,00	0,706	0,282	0,000	0,000
2	0,6	0,158	0,071	0,425	0,284
3	1,2	0,075	0,063	0,445	0,340
4	1,8	0,061	0,058	0,460	0,372
5	2,7	0,038	0,050	0,444	0,393
6	3,6	0,031	0,048	0,432	0,390
7	4,5	0,020	0,047	0,410	0,384
8	6,3	0,012	0,045	0,395	0,379
9	9,9	-	0,050	0,324	0,375
10	13,5	-	0,047	0,030	0,380
11	18,3	-	0,046	0,285	0,385

REAKTOR CIĄGŁY

Część obrotowa wału mieszadła	- $4,0 \text{ s}^{-1}$
Temperatura układu	- $623 \pm 2 \text{ K}$
Stosunek molowy soli sodowej: NaOH	- 1:2,3
Średnia gęstość masy reakcyjnej	- 1794 kg/m^3

Tabela C-6.

Lp	$10^{-3} \times t$	τ_A	τ_B	τ_D	τ_E
	s	Ułamek masowy			
1	0,0	0,706	0,282	0,000	0,000
2	0,6	0,092	0,050	0,421	0,354
3	1,2	0,040	0,052	0,425	0,400
4	1,8	0,015	0,054	0,433	0,405
5	2,7	0,015	0,045	0,433	0,390
6	3,6	-	0,046	0,410	0,382
7	4,5	-	0,048	0,365	0,373
8	6,3	-	0,050	0,312	0,375
9	9,9	-	0,048	0,260	0,385
10	13,5	-	0,043	0,225	0,380

REAKTOR OKRESOWY

Częstość obrotowa wału mieszadła

- $4,0 \text{ s}^{-1}$

Temperatura układu

- $573 \pm 2 \text{ K}$

Stosunek molowy soli sodowej : NaOH

- 1 : 3

Średnia gęstość masy reakcyjnej

- 1800 kg/m^3

Tabela C-7.

Lp	$10^{-3} \times t$	a_A	a_B	a_D	a_E
	s	Ułamek masowy			
1	0,0	0,649	0,339	0,000	0,000
2	0,9	0,245	0,212	0,301	0,214
3	1,8	0,148	0,174	0,363	0,269
4	2,7	0,105	0,152	0,400	0,295
5	3,6	0,063	0,149	0,446	0,326
6	5,4	0,024	0,131	0,452	0,341
7	7,2	0,020	0,122	0,464	0,353
8	10,8	0,012	0,112	0,465	0,364
9	14,4	-	0,121	0,461	0,352

REAKTOR OKRESOWY

Częstość obrotowa wału mieszadła	- 4,0 s ⁻¹
Temperatura układu	- 593 ± 2 K
Stosunek molowy soli sodowej:NaOH	- 1 : 3
Średnia gęstość masy reakcyjnej	- 1799 kg/m ³

Tabela C-8.

Lp	10 ⁻³ x t	^a A	^a B	^a D	^a E
	s	Ułamek masowy			
1	0,0	0,649	0,339	0,000	0,000
2	0,6	0,196	0,159	0,370	0,252
3	1,2	0,083	0,148	0,393	0,310
4	1,8	0,026	0,138	0,425	0,344
5	2,4	0,025	0,107	0,438	0,341
6	3,0	0,016	0,116	0,462	0,342
7	3,6	-	0,124	0,462	0,345
8	5,4	-	0,124	0,460	0,345
9	7,2	-	0,105	0,426	0,341

REAKTOR OKRESOWY

Częstość obrotowa wału mieszadła

- $4,0 \text{ s}^{-1}$

Temperatura układu

- $613 \pm 2 \text{ K}$

Stosunek molowy soli sodowej: NaOH

- 1 : 3

Średnia gęstość masy reakcyjnej

- 1796 kg/m^3

Tabela 3-a.

Lp	$10^{-3} \times t$	a_A	a_B	a_D	a_{Σ}
	α	Ułamek masowy			
1	0,0	0,649	0,339	0,000	0,000
2	0,6	0,036	0,128	0,434	0,348
3	1,2	0,025	0,123	0,439	0,366
4	1,8	-	0,126	0,432	0,358
5	2,4	-	0,131	0,445	0,367
6	3,0	-	0,124	0,440	0,350
7	3,6	-	0,108	0,424	0,345
8	5,4	-	0,125	0,391	0,362
9	7,2	-	0,110	0,356	0,363

REAKTOR WIELOSEKCYJNY.

Prędkość obrotowa wału mieszadła

- $4,0 \text{ s}^{-1}$

Masykowy stosunek moli soli sodowej : NaOH

- 1 : 2,3

Temperatura układu

- $573 \pm 2 \text{ K}$

Tabela C-10.

	Masowe natężenie dopływu substratów do reaktora	Ułamki masowe poszczególnych reagentów			
		a_A	a_B	a_D	a_E
	kg/s	-	-	-	-
1	$3,50 \times 10^{-4}$	0,159	0,101	0,374	0,293
2	$1,87 \times 10^{-4}$	0,098	0,092	0,428	0,325
3	$1,17 \times 10^{-4}$	0,046	0,072	0,456	0,362

REAKTOR WIELOSEKCYJNY.

Prędkość obrotowa wału mieszadła

- $4,0 \text{ s}^{-1}$

Masykowy stosunek moli soli sodowej: NaOH

- 1 : 2,3

Temperatura układu

- $593 \pm 2 \text{ K}$

Tabela C-11.

	Masowe natężenie dopływu substratów do reaktora	Ułamki masowe poszczególnych reagentów			
		a_A	a_B	a_D	a_E
	kg/s	-	-	-	-
	$7,00 \times 10^{-4}$	0,155	0,098	0,386	0,291
	$3,50 \times 10^{-4}$	0,123	0,075	0,416	0,345
	$1,87 \times 10^{-4}$	0,042	0,065	0,445	0,364

REAKTOR ELEKTROLIZYJNY.

Prędkość obrotowa wału mieszadła

- $4,0 \text{ s}^{-1}$

Masyowy stosunek molarowy soli sodowej: NaOH

- 1 : 2,3

Temperatura układu

- $613 \pm 2 \text{ K}$

Tabela C-12.

lp	Masyowe natężenie dopływu substratów do reaktora	Ułamki masyowe poszczególnych reagentów			
		a_A	a_B	a_D	a_E
-	kg/s	-	-	-	-
1	$10,0 \times 10^{-4}$	0,122	0,089	0,384	0,315
2	$7,0 \times 10^{-4}$	0,062	0,078	0,405	0,332
3	$3,5 \times 10^{-4}$	0,033	0,059	0,391	0,367

DODATEK D.

TABULOGRAFY PROGRAMÓW OBLICZENIOWYCH
WRAZ Z WYKAZEM WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

PROGRAM (MARQUARDT)

TRACE '0

READFROM (TR/FM)

```

begin
  comment 'Estymacja warunkow poczatkowych i parametrow sztywnych
           ukladow rownan roznicezkowych;
  integer 'i,j,k,lit,lim,nws,ny,nm,nx,npx,nxu,np,npu,nuu,nuu1,nus,nzu;
  real 'cM,t,tk,T1,jk,dok,pu,tst,K1,K2,K3,K4,EXP1,EXP2,EXP3,EXP4,
        x4,x5,x10,x20,rom;
  Boolean 'Be;
  lim:=read; nws:=read; ny:=read; nm:=read; nx:=read; nxu:=read;
  np:=read; npu:=read; cM:=read; dok:=read; pu:=read; tst:=read;
  rom:=read;
  nus:=nxu*nws;
  nuu:=nus*np;
  nuu1:=nuu+1;
  npu:=nxu*np;
  nus:=nx*(1+np);
  Be:=nxu>0;
  begin
    real 'array 'v[1:nuu],p[1:np],eps1,x,f[1:nx],fxx[1:nx,1:nx,1:nx],
          fxp[1:nx,1:nx,1:npu],eps2[1:nzu],g[1:ny],T[1:nws],
          tm[1:nws,1:nm],w[1:ny,1:ny],fx[1:nx,1:nx],Mc[1:4],
          fp[1:nx,1:npu],gx[1:ny,1:nx],gp[1:ny,1:npu],
          xs[1:nm,1:nx+2],OGR[1:2,1:nuu],a[1:nuu,1:nuu],
          x00[1:nws,1:nx],ym,ys[1:nws,1:nm,1:ny],rom1[1:nws];

    procedure 'XGEN(n,t,x,p,T1,f,fx,fp,fxx,fxp);
    value 'n,t,x,p,T1;
    integer 'n;
    real 't,T1;
    real 'array 'x,p,f,fx,fp,fxx,fxp;
    begin
      real 's,s1,s2,s3,x12,x25,x26,p9;
      Boolean 'Be1,Be2;
      'switch 'St:=E1,E2,E3,E4;
      p9:=p[9];
      Be1:=p9=1.0;
      Be2:=x[3]le '1.0&-30;
      x5:=x[2]-x20+2.0*(x10-x[1]);
      x12:=x[1]*x[2];
      x25r=x[2]*x5;
      x26:=x[2]+x5;
      s1:=T1*K1;
      s2:=T2*K2;
      'go to 'St[n];
      E1:
      fxx[3,3,3]:= 'if 'Be1 'then' 0.0 'else' 'if' p9=2.0 'then' -2.0*K4
                  'else' 'if' Be2 'then' -1.0&+50 'else'
                  -p9*(p9-1.0)*K4*x[3]t(p9-2.0);
      s:=fxp[1,1,1]:=-EXP1*x[2]; fxp[1,2,1]:=s;
      s:=fxp[2,1,1]:=-EXP1*x[1]; fxp[2,2,1]:=s;
      s:=fxp[1,1,2]:=s1*x[2]; fxp[1,2,2]:=s;
      s:=fxp[2,1,2]:=s1*x[1]; fxp[2,2,2]:=s;
      s:=fxp[1,2,5]:=2.0*EXP3*x[2]; fxp[1,3,5]:=-s;
      s:=fxp[2,2,5]:=-EXP3*x26; fxp[2,3,5]:=-s;

```

```

s:=fxp[1,2,6]:=-2.0*s2*x[2];   fxp[1,3,6]:=-s;
s:=fxp[2,2,6]:=s2*x25;         fxp[2,3,6]:=-s;
fxp[3,3,7]:= 'if' Be1 'then' -EXP4 'else' 'if' Be2 'then' 0.0
'else' -p9*EXP4*x[3]:(p9-1.0);
fxp[3,3,8]:= 'if' Be1 'then' -T1*K4 'else' 'if' Be2 'then' 0.0
'else' +p9*T1*K4*x[3]:(p9-1.0);
fxp[3,3,9]:= 'if' Be1 'and' Be2 'then' 1.03+50 'else'
'if' 'not' Be2 'and' Be1 'then' -K4*(ln(x[3])+1.0)
'else' 'if' 'not' Be1 'and' Be2 'then' 0.0 'else'
-K4*(1.0+p9*ln(x[3]))*x[3]:(p9-1.0);

```

```

E2:
s:=fp[1,1]:=-EXP1*x12;          fp[2,1]:=s;
s:=fp[1,2]:=s1*x12;             fp[2,2]:=s;
s:=fp[1,3]:=EXP2*x5;            fp[2,3]:=s;
s:=fp[1,4]:=-T1*K2*x5;          fp[2,4]:=s;
s:=fp[2,5]:=-EXP3*x25;          fp[3,5]:=-s;
s:=fp[2,6]:=s2*x25;             fp[3,6]:=-s;
fp[3,7]:= 'if' Be2 'then' 0.0 'else' -EXP4*x[3]tp9;
fp[3,8]:= 'if' Be2 'then' 0.0 'else' -T1*K4*x[3]tp9;
fp[3,9]:= 'if' Be2 'then' 0.0 'else' -K4*ln(x[3])*x[3]tp9;

```

```

E3:
s:=fx[1,1]:=-K1*x[2]-2.0*K2;
s3:=2.0*K3*x[2];
fx[2,1]:=s+s3;
fx[3,1]:=-s3;
s:=fx[1,2]:=-K1*x[1]+K2;
s3:=K3*x26;
fx[2,2]:=s-s3;
fx[3,2]:=s3;
fx[3,3]:= 'if' Be1 'then' -K4 'else' 'if' Be2 'then' 0.0 'else'
-p9*K4*x[3]:(p9-1.0);

```

```

E4:
s:=f[1]:=-K1*x12+K2*x5;
s1:=K3*x25;
f[2]:=s-s1;
f[3]:=s1-( 'if' Be2 'then' 0.0 'else' -K4*x[3]tp9);
end 'YGEN;

```

```

procedure 'YGEN(t, re, x, p, T1, g, gx, EP);
value 't, x, p, T1;
real 't, T1;
Boolean 're;
real 'array' x, p, g, gx, EP;
begin
  'integer' i;
  real 'array' a[1:4];
  for 'i:=1,2,3,4 'do' a[i]:=Mc[i]/rom;
  for 'i:=1,2,3 'do' g[i]:=a[i]*x[i];
  g[4]:=a[4]*(x[1]-x10+x20-x[2]);
  if 're 'then
    'begin
      for 'i:=1,2,3 'do' gx[i,i]:=a[i];
      gx[4,1]:=a[4];
      gx[4,2]:=-a[4]
    'end
  end 'YGEN;

```

```

procedure 'UZUPELNIENIE(re);
Boolean 're;
begin
  real 's, s1;
  EXP1:=exp(-p[2]*T1);

```

```

EXP2:=exp(-p[4]*T1);
EXP3:=exp(-p[6]*T1);
EXP4:=exp(-p[8]*T1);
K1:=p[1]*EXP1;
K2:=p[3]*EXP2;
K3:=p[5]*EXP3;
K4:=p[7]*EXP4;
'if' re 'then'
'begin'
s:=2.0*K3;
fxx[1,1,2]:=-K1;
fxx[2,1,1]:=-K1;
s1:=fxx[1,2,2]:=-K1+s;
fxx[2,3,1]:=fxx[2,2,2]:=-s;
fxx[2,2,1]:=s1;
fxx[1,3,2]:=-s;
fxx[2,3,2]:=s;
s:=fxp[1,1,3]:=-2.0*EXP2;
fxp[1,2,3]:=s;
s:=fxp[2,1,4]:=-T1*K2;
fxp[2,2,4]:=s;
fxp[2,1,9]:=fxp[2,2,3]:=EXP2;
fxp[1,1,4]:=fxp[1,2,4]:=2.0*T1*K2
'end'
'end' UZUPELNIENIE;

'procedure' STAN(re,t,x,f,fx);
'value' t,x;
'real' t;
'Boolean' re;
'real' array x,f,fx;
'if' re 'then' XGEN(3,t,x,p,T1,f,fx,fp,fxa,fxp)
'else' XGEN(4,t,x,p,T1,f,fx,fp,fxa,fxp);

'procedure' SINK3(n,x,xk,y,f,eps);
'value' n,xk,eps;
'integer' n;
'real' x,xk;
'real' array y,eps;
'procedure' f;
'begin'
'integer' i;
'Boolean' re;
'real' x1,x2,x3,hc,hp,q,ek;
'real' array z,z1,z2,z3,e1:n];

'procedure' SINK31C(x,xh,y,yh,h);
'value' x,y,h;
'real' x,xk,h;
'real' array y,yh;
'begin'
'integer' i,j;
'real' s,h1,h2;
'real' array k1,k2,l,g1:n],b1:n,1:n];
h1:=1.0/h;
h2:=2.294263*h1;
f('true',x,y,g,fx);
'for' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'for' j:=1 'step' 1 'until' n 'do'
b[i,j]:='if' i=j 'then' h2-fx[i,j] 'else' -fx[i,j];
INV(n,b);

```

```

for 'i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
begin
s:=0.0;
for 'j:=1 'step' 1 'until' n 'do' s:=s+b[i,j]*g[j];
k1[i]:=2.294283*s
end;
for 'i:=1 'step' 1 'until' n 'do' l[i]:=y[i]+0.75*k1[i];
r('false',x,l,g,fx);
for 'j:=1 'step' 1 'until' n 'do'
begin
s:=0.0;
for 'j:=1 'step' 1 'until' n 'do' s:=s+b[i,j]*g[j];
k2[i]:=2.294283*s
end;
for 'i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
l[i]:=-1.445861*k1[i]-0.555992*k2[i];
for 'i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
begin
s:=0.0;
for 'j:=1 'step' 1 'until' n 'do' s:=s+b[i,j]*l[j];
g[i]:=h1*s
end;
xh:=x+h;
for 'i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
yh[i]:=y[i]+1.037609*k1[i]+0.834931*k2[i]+g[i]
end SIRK31C;

re:= 'true';
for 'i:=1 'step' 1 'until' n 'do' z[i]:=y[i];
hc:=xk-x;
RUNGE:
q:=xk-x;
if (hc-q)*hc 'ge' 0.0 'then'
begin
hc:=q;
re:= 'false';
end;
SIRK31C(x,x1,z,z1,hc);
hp:=0.5*hc;
KUTTA:
SIRK31C(x,x2,z,z2,hp);
SIRK31C(x2,x3,z2,z3,hp);
q:=0.0;
for 'i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
begin
ek:=e[i]:=z3[i]-z1[i];
ek:=abs(ek/eps[i]);
if 'ek>1.0 'then'
begin
hp:=0.5*hp;
for 'i:=1 'step' 1 'until' n 'do' z1[i]:=z2[i];
re:= 'true';
go to 'KUTTA
end;
if 'ek>q 'then' q:=ek
end;
x:=x3;
for 'i:=1 'step' 1 'until' n 'do' z[i]:=z3[i]+0.1428571*e[i];
if 're 'then'
begin

```



```

sr:=0.7071068*g1*(-0.25);
for'p'='1' 'step' 1 'until' 'n' 'do' 'y[i]:=s[i]
and' SINK3;
end;

procedure COMPLEX(re,t,z,F,Fz);
value t,z;
real t;
boolean re;
real array z,F,Fz;
begin
integer i,j,k0,k,l,m;
real s;
if re then
begin
XGEN(1,t,z,F,T1,F,fx,fp,fx,fx);
for' i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
for' j:=1 'step' 1 'until' nx 'do' Fz[i,j]:=fx[i,j];
for' k:=1 'step' 1 'until' nxu 'do'
begin
k0:=k+1;
l:=nx*k;
for' i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
for' j:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
begin
s:=0.0;
for' m:=1 'step' 1 'until' nx 'do' s:=s+fx[j,i,m]*z[m+1];
Fz[k0,i,j]:=s
end
end;
for' k:=1 'step' 1 'until' npu 'do'
begin
k0:=nxu+k;
l:=nx*k0;
k0:=k0+1;
for' i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
for' j:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
begin
s:=0.0;
for' m:=1 'step' 1 'until' nx 'do' s:=s+fx[j,i,m]*z[m+1];
Fz[k0,i,j]:=s+fxp[j,i,k]
end
end;
end;
else XGEN(2,t,z,F,T1,F,fx,fp,fx,fx);
for' k:=1 'step' 1 'until' nxu 'do'
begin
l:=nx*k;
for' i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
begin
s:=0.0;
for' j:=1 'step' 1 'until' nx 'do' s:=s+fx[i,j]*z[j+1];
F[i+1,j]:=s
end
end;
for' k:=1 'step' 1 'until' npu 'do'
begin
l:=nx*(nxu+k);
for' i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'

```

```

begin
  s:=0.0;
  for j:=1 'step' 1 'until' nx 'do' s:=s+fx[i,j]*z[j+1];
  f[i+1]:=s+fp[i,k]
end
end
end COMPLEX;

```

```

procedure SIRK3B(n,x,xk,y,f,eps);
value n,xk,eps;

```

```

integer n;
real x,xk;
real 'array' y,eps;
procedure f;
begin
  integer i;
  Boolean re;
  real x1,x2,x3,hc,hp,q,ek;
  real 'array' z0,z1,z2,z3,c[1:n];

```

```

procedure SIRK3B1C(x,xh,y,yh,h);
value x,y,h;
real x,xh,h;
real 'array' y,yh;
begin
  integer i,j,k0,k,n;
  real s,h1,h2;
  real 'array' a,b,c[1:nx,1:nx],k1,k2,l,g[1:n],
    gz[1:npx+1,1:nx,1:nx];

```

```

h1:=1.0/h;
h2:=2.294283*h1;
f('true',x,y,g,gz);
for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
  for j:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
    s[i,j]:= 'if' i=j 'then' h2-gz[1,i,j] 'else' -gz[1,i,j];
INV(nx,a);
for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
  begin
    s:=0.0;
    for j:=1 'step' 1 'until' nx 'do' s:=s+a[i,j]*g[j];
    k1[i]:=2.294283*s
  end;
for k:=1 'step' 1 'until' npk 'do'
  begin
    k0:=k+1;
    m:=nx*k;
    for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
      for j:=1 'step' 1 'until' nx 'do' b[i,j]:=gz[k0,i,j];
    MULTMPM(nx,nx,nx,a,b,c);
    MULTMPM(nx,nx,nx,c,a,b);
    for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
      for j:=1 'step' 1 'until' nx 'do' gz[k0,i,j]:=b[i,j];
    for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
      begin
        s:=0.0;
        for j:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
          s:=s+gz[k0,i,j]*g[j]+a[i,j]*g[j+m];
        k1[i+m]:=2.294283*s
      end;
    end;

```

```

for 'i:=1 'step' 1 'until' n 'do' 1[i]:=3[i]+0.75*k1[i];
r('false',x1,g,gz);
for 'i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
  'begin'
  s:=0.0;
  for 'j:=1 'step' 1 'until' nx 'do' s:=s+a[i,j]*g[j];
  k2[i]:=2.294283*s
  'end';
  for 'k:=1 'step' 1 'until' npk 'do'
    'begin'
    k0:=k+1;
    m:=nx*k;
    for 'i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
      'begin'
      s:=0.0;
      for 'j:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
        s:=s+gz[k0,i,j]*g[j]+a[i,j]*g[j+m];
        k2[i+m]:=2.294283*s
      'end'
    'end';
    for 'i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
      1[i]:=-1.445861*k1[i]-0.555992*k2[i];
    for 'i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
      'begin'
      s:=0.0;
      for 'j:=1 'step' 1 'until' nx 'do' s:=s+a[i,j]*1[j];
      g[i]:=h1*s
    'end';
    for 'k:=1 'step' 1 'until' npk 'do'
      'begin'
      k0:=k+1;
      m:=nx*k;
      for 'i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
        'begin'
        s:=0.0;
        for 'j:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
          s:=s+gz[k0,i,j]*1[j]+a[i,j]*1[j+m];
          g[i+m]:=h1*s
        'end'
      'end';
      xh:=x+h;
      for 'i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
        yh[i]:=y[i]+1.037609*k1[i]+0.834931*k2[i]+g[i]
      'end' SIRK3B1C;

re:= 'true'
for 'i:=1 'step' 1 'until' n 'do' z0[i]:=y[i];
hc:=xk-x;
RUNGE;
q:=xk-x;
if' (hc-q)*hc 'ge' 0.0 'then'
  'begin'
  hc:=q;
  re:= 'false'
  'end'
SIRK3B1C(x,x1,z0,z1,hc);
hp:=0.5*hc;
KUTTA;
SIRK3B1C(x,x2,z0,z2,hp);
SIRK3B1C(x2,x3,z2,z3,hp);

```

```

q:=0.0;
for i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
begin
ek:=e[i]:=z3[i]-z1[i];
ek:=abs(ek/eps[i]);
if ek>1.0 'then'
begin
hp:=0.5*hp;
for i:=1 'step' 1 'until' n 'do' z1[i]:=z2[i];
re:=true;
go to KUITA
end;
if ek>q 'then' q:=ek
end;
x:=x3;
for i:=1 'step' 1 'until' n 'do' z0[i]:=z3[i]+0.1428571*e[i];
if re 'then'
begin
ek:=0.7071068*q*(-0.25);
hc:=hp*(if ek<3.0 'then' ek 'else' 3.0);
go to RUNGE
end;
for i:=1 'step' 1 'until' n 'do' y[i]:=z0[i]
end SIRK3B;

```

```

real 'procedure' J(v);
value v;
real 'array' v;
begin
integer i,j,k,l,m;
real s,s1;
for i:=1 'step' 1 'until' npu 'do' p[i]:=v[nus+i];
s:=0.0;
for k:=1 'step' 1 'until' nws 'do'
begin
l:=nxu*(k-1);
for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
x[i]:=if i le nxu 'then' v[i+1] 'else' x0[k,i];
t:=0.0;
T1:=1.0/T[k]; rom:=rom[k];
x10:=x[1];
x20:=x[2];
UZUPELNIENIE('true');
for j:=1 'step' 1 'until' nm 'do'
begin
tk:=tm[k,j];
if tk=0.0 'then' 'go to' AA;
SIRK3(nx,t,tk,x,STAN,eps1);
AA:
YGEN(tk,'false',x,p,T1,s,ex,sp);
for i:=1 'step' 1 'until' iv 'do'
begin
s1:=ym[k,j,i]-g[i];
s:=s+s1*s1*w[i,i];
end;
end;
end;
end;
end J;

```

```

procedure ' MULTMPM(m,l,n,a,b,c);
value ' m,l,n,a,b;
integer ' m,l,n;
real 'array' a,b,c;
begin
integer ' i,j,k;
real ' s;
for ' i:=1 'step' 1 'until' m 'do'
for ' j:=1 'step' 1 'until' n 'do'
begin
s:=0.0;
for ' k:=1 'step' 1 'until' l 'do' s:=s+a[i,k]*b[k,j];
c[i,j]:=s
end
end ' MULTMPM;

```

```

procedure ' MULTMPW(m,n,a,b,c);
value ' m,n,a,b;
integer ' m,n;
real 'array' a,b,c;
begin
integer ' i,j;
real ' s;
for ' i:=1 'step' 1 'until' m 'do'
begin
s:=0.0;
for ' j:=1 'step' 1 'until' n 'do' s:=s+a[i,j]*b[j];
c[i]:=s
end
end ' MULTMPW;

```

```

procedure ' JG(n,a,x);
value ' n,a;
integer ' n;
real 'array' a,x;
begin
integer ' i,j,h,H,N;
real ' s,ss,t;
N:=n+1;
ss:=0.0;
for ' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
for ' j:=1 'step' 1 'until' N 'do'
begin
t:=abs(a[i,j]);
if ' t>ss 'then' ss:=t
end;
for ' h:=1 'step' 1 'until' n 'do'
begin
s:=0.0;
for ' i:=h 'step' 1 'until' n 'do'
begin
t:=abs(a[i,h]);
if ' t>s 'then'
begin
s:=t;
j:=i
end
end
if ' s/ss=1.0&-11 'then'
begin
writetext( '(' ('(2c2s') Macierz%ukladu%jest%osobliwa' ));

```

```

'go to' KONING
'end';
'if' h#j 'then'
'begin'
  'for' i:=h 'step' 1 'until' N 'do'
    'begin'
      s:=a[h,i];
      a[h,i]:=a[j,i];
      a[j,i]:=s
    'end'
  'end';
  s:=1.0/a[h,h];
  H:=h+1;
  'for' j:=H 'step' 1 'until' N 'do'
    'begin'
      t:=a[h,j]:=a[h,j]*s;
      'for' i:=H 'step' 1 'until' n 'do' a[i,j]:=,[i,j]-a[i,h]*t
    'end'
  'end';
  'for' h:=n 'step' -1 'until' 1 'do'
    'begin'
      s:=a[h,N];
      'for' j:=h+1 'step' 1 'until' n 'do' s:=s-a[h,j]*x[j];
      x[h]:=s
    'end'
  'end' WG;

```

```

'procedure' MARQUARDT(cM,v);
'real' cM;
'real' array v;
'begin'
  'integer' i,j,k,l,m,n;
  'real' ni,s,s1,jk1,cM1;
  'real' array b,b1,b2[1:nuu],yg[1:ny],z[1:nzu],M[1:nx,1:npu],
    L[1:nx,1:nxu+('if' Be 'then' 0 'else' 1)],
    h[1:ny,1:nuu],ht,htw[1:nuu,1:ny],a1[1:nuu,1:nuu1],
    gxM[1:ny,1:npu],
    gxL[1:ny,1:nxu+('if' Be 'then' 0 'else' 1)];
  lit:=0;
  ni:=5.0;
  jk:=J(v);
  MARQ:
  lit:=lit+1;
  writetext('(' '2c2s' ') 'lit%=' ');
  print(lit,3,0);
  writetext('(' '6s' ') '*J%=' ');
  print(jk,0,4);
  newline(2);
  'for' l:=1 'step' 4 'until' nuu 'do'
    'begin'
      'for' i:=1 'step' 1 'until' l+3 'do'
        'if' i 'le' nuu 'then'
          'begin'
            writetext('(' '4s' ') 'v[ ' ');
            print(i,2,0);
            writetext('(' 'j%=' ');
            print(v[i],0,4)
          'end';
        newline(1)
      'end'
    'end'
  'end'

```

```

end;
newline(2);
for i:=1 'step' 1 'until' nuu 'do'
begin
  b[i]:=0.0;
  for j:=1 'step' 1 'until' nuu 'do' a[i,j]:=0.0;
end;
for k:=1 'step' 1 'until' nws 'do'
begin
  for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
  begin
    for j:=1 'step' 1 'until' nxu 'do'
      L[i,j]:= 'if' i=j 'then' 1.0 'else' 0.0;
    for j:=1 'step' 1 'until' npu 'do' M[i,j]:=0.0;
    z[i]:=x0[k,i]
  end;
  for j:=1 'step' 1 'until' nxu 'do'
  begin
    l:=nx*j;
    for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do' z[i+l]:=L[i,j]
  end;
  for j:=1 'step' 1 'until' npu 'do'
  begin
    l:=nx*(nxu+j);
    for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do' z[i+l]:=M[i,j]
  end;
  t:=0.0;
  T1:=1.0/T[k]; rom:=rom1[k];
  x10:=z[1];
  x20:=z[2];
  UZUPELNIENIE('true');
  for m:=1 'step' 1 'until' nm 'do'
  begin
    tk:=tm[k,m];
    'if' tk=0.0 'then' 'go to' BB;
    SIRK3B(nzu,t,tk,z,COMPLEX,eps2);
    for j:=1 'step' 1 'until' nxu 'do'
    begin
      l:=nx*j;
      for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do' L[i,j]:=z[i+l]
    end;
    for j:=1 'step' 1 'until' npu 'do'
    begin
      l:=nx*(nxu+j);
      for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do' M[i,j]:=z[i+l]
    end;
  end;
  BB:
  for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do' x[i]:=z[i];
  YGEN(tk,'true',x,p,T1,g,gx,gp);
  'if' Be 'then' MULTMPM(ny,nx,nxu,gx,L,gxL);
  MULTMPM(ny,nx,npu,gx,M,gxM);
  for i:=1 'step' 1 'until' ny 'do'
  begin
    'if' Be 'then' for j:=1 'step' 1 'until' nws 'do'
    begin
      l:=nxu*(j-1);
      for n:=1 'step' 1 'until' nxu 'do'
        h[i,n+l]:= 'if' j=k 'then' gxL[i,n] 'else' 0.0
      end;
      for j:=1 'step' 1 'until' npu 'do' h[i,nus+j]:=gxM[i,j]+gp[i,j]
    end;
  end;
end;

```

```

yg[i]:=ym[k,m,i]-g[i]
end;
'for' i:=1 'step' 1 'until' ny 'do'
'for' j:=1 'step' 1 'until' nuu 'do' ht[j,i]:=h[i,j];
MULTMFM(nuu,ny,ny,ht,w,htw);
MULTMFM(nuu,ny,nuu,htw,h,a1);
MULTMFM(nuu,ny,htw,yg,b1);
'for' i:=1 'step' 1 'until' nuu 'do'
'begin'
b[i]:=b[i]+b1[i];
'for' j:=1 'step' 1 'until' nuu 'do' a[i,j]:=a[i,j]+a1[i,j]
'end'
'end'
'end';
'for' i:=1 'step' 1 'until' nuu 'do' b1[i]:=1.0/sqrt(a[i,i]);
'for' i:=1 'step' 1 'until' nuu 'do'
'begin'
s:=b1[i];
s[i,i]:=1.0;
'for' j:=i+1 'step' 1 'until' nuu 'do'
'begin'
s1:=s*b1[j];
a[i,j]:=a[i,j]*s1;
a[j,i]:=a[j,i]*s1
'end';
b[i]:=b[i]*s
'end';
'for' i:=1 'step' 1 'until' nuu 'do'
'begin'
'for' j:=1 'step' 1 'until' nuu 'do' a1[i,j]:=a[i,j];
a1[i,nuu1]:=b[i]
'end';
cM1:=cM/ni;
CONSTANS:
'for' i:=1 'step' 1 'until' nuu 'do' a1[i,i]:=a[i,i]+cM1;
JG(nuu,a1,b);
'for' i:=1 'step' 1 'until' nuu 'do' b2[i]:=b[i];
'for' i:=1 'step' 1 'until' nuu 'do'
'begin'
s:=b2[i]:=b1[i]*b2[i];
jk1:=OGR[1,i];
s1:=OGR[2,i];
s:=s+v[i];
b[i]:= 'if' s<jk1 'then' jk1 'else' 'if' s>s1 'then' s1 'else' s
'end';
jk1:=v[9];
v[9]:= 'if' jk1 < 1.005 'then' 1.0 'else' 'if' jk1 > 1.995 'then'
2.0 'else' jk1;
jk1:=J(b);
writetext( '( '2c2s ' cM1%= ' );
print(cM1,0,4);
writetext( '( %***J%= ' );
print(jk1,0,4);
newline(2);
'if' jk1>jk 'then'
'begin'
cM1:=cM1*ni;
'go to' CONSTANS
'end';
cM:=cM1;
'for' i:=1 'step' 1 'until' nuu 'do' v[i]:=b[i];

```



```

if 'Be' then 'for' j:=1 'step' 1 'until' nws 'do'
begin
  l:=nxu*(j-1);
  'for' i:=1 'step' 1 'until' nxu 'do' x00[j,i]:=v[i+1]
end;
'for' i:=1 'step' 1 'until' npu 'do' p[i]:=v[nus+i];
k:=jk1;
if lit<lim then 'for' i:=1 'step' 1 'until' nuu 'do'
if abs(b2[i]/v[i])>dok then 'go to' MARQ;
'for' i:=1 'step' 1 'until' nuu 'do' b1[i]:=1.0/b1[i];
'for' i:=1 'step' 1 'until' nuu 'do'
begin
  s:=b1[i];
  s[i,i]:=s*s;
  'for' j:=i+1 'step' 1 'until' nuu 'do'
  begin
    s1:=s*b1[j];
    a[i,j]:=a[i,j]*s1;
    a[j,i]:=a[j,i]*s1
  end
end
end 'MARQUARDT;

procedure 'DRUK'(n);
value 'm;
integer 'm;
begin
  integer 'i,j,n,n1,n2,n3;
  writetext('('('3c2s') 'Przebiegi%zmiennych%stanu')');
  n1:=(nx+2)/'6;
  n2:=6;
  i:=0;
  STATE:
  i:=i+1;
  if 'i' le 'n1' then
  RE:
  begin
    writetext('('('2c4s') 'tm')');
    n3:=6*(i-1);
    'for' j:=1 'step' 1 'until' n2 'do'
    begin
      writetext('('('8s') 'x')');
      print(j+n3,2.0)
    end;
    newline(1);
    'for' n:=1 'step' 1 'until' nm 'do'
    begin
      newline(1);
      print(tm[m,n],5,2);
      'for' j:=1 'step' 1 'until' n2 'do' print(xs[n,j+n3],0,5)
    end;
    if n2<6 then 'go to' ES;
    'go to' STATE
  end;
  n2:=nx+2-6*n1;
  if n2>0 then 'go to' RE;
  ES:
  writetext('('('3c2s') 'Przebiegi%zmiennych%pomiarowych')');
  n1:=ny/'3;
  n2:=j;

```

```

i:=0;
MEAS:
i:=i+1;
if i le n1 then
RES:
begin
writetext('('('2c4s') 'tm')');
n3:=3*(i-1);
for j:=1 step 1 until n2 do
begin
writetext('('('7s') 'ym')');
print(j+n3,2,0);
writetext('('('7s') 'yc')');
print(j+n3,2,0)
end;
newline(1);
for n:=1 step 1 until nm do
begin
newline(1);
print(tm[m,n],5,2);
for j:=1 step 1 until n2 do
begin
print(ym[m,n,j+n3],0,5);
print(ys[m,n,j+n3],0,5)
end;
end;
if n2<3 then 'go to' EM;
'go to' MEAS
end;
n2:=ny-3*n1;
if n2>0 then 'go to' RES;
EM:
end DRUK;

procedure INV(n,a);
value n;
integer n;
real array s;
begin
integer i,j,h,H,N;
real s,ss,t;
real array a1[1:n,1:n+n];
for i:=1 step 1 until n do
for j:=1 step 1 until n do
begin
a1[i,j]:=a[i,j];
a1[i,j+n]:='if' i=j 'then' 1.0 'else' 0.0
end;
N:=n+n;
s:=0.0;
for i:=1 step 1 until n do
for j:=1 step 1 until N do
begin
t:=abs(a1[i,j]);
if t>ss then ss:=t
end;
for h:=1 step 1 until n do
begin
s:=0.0;
for i:=h step 1 until n do
begin
t:=abs(a1[i,h]);

```

```

if 't>s' then
begin
s:=t;
j:=i
end
end;
if 's/ss<1.0&-11' then
begin
writetext(' ( Macierz%odwrotna%nie%istnieje ) ');
go to 'KONIEC'
end;
if 'h#j' then
begin
for 'i:=h' step 1 until 'N' do
begin
s:=a[h,i];
a[h,i]:=a[j,i];
a[j,i]:=s
end
end;
s:=1.0/a1[h,h];
H:=h+1;
for 'j:=H' step 1 until 'N' do
begin
t:=a1[h,j]:=a1[h,j]*s;
for 'i:=H' step 1 until 'n' do 'a1[i,j]:=a1[i,j]-a1[i,h]*t'
end
end;
for 'i:=1' step 1 until 'n' do
begin
N:=n+1;
for 'h:=n' step -1 until 1 do
begin
s:=a1[h,N];
for 'j:=h+1' step 1 until 'n' do 's:=s-a1[h,j]*a1[j,i];'
a[h,i]:=s
end
end
end
end; INV;

procedure 'STATYSTYKA;
begin
integer 'i,j,k,l;
real 's,s1,t;
real 'array' b[1:nuu];
s:=nws*nm*ny-nuu;
t:=jk/s;
INV(nuu,a);
for 'i:=1' step 1 until 'nuu' do 'b[i]:=sqrt(a[i,i]*t);'
writetext(' ( (' '3c2s' ) 'Ocena%statystyczna%estymacji' ( '3c2s' ) ,
Ilosc%stopni%swobody%estymacji' ( '7s' ) 'f%=' ) ');
print(s,3,0);
writetext(' ( (' 'c2s' ) 'Poziom%ufnosci%estymacji' ( '13s' ) 'a%=' ) ');
print(pu,1,3);
writetext(' ( (' 'c2s' ) 'Test%t%Studenta' ( '22s' ) 't%=' ) ');
print(tst,2,3);
writetext(' ( (' '3c14s' ) 'Przedzial%ufnosci%parametrow' ( '13s' ) ,
Odchylenia%standardowe%parametrow' ( 'c3s' ) 'Nr%%',
v%-St%ad' ( '10s' ) 'v' ( '10s' ) 'v%*zt%' 'sd' ( '14s' ) 'sd' ( '11s' ) ,
t%ad' ( 's' ) '' );

```

```
For 'i:=1 'step' 1 'until' nuu 'do'
```

```
'begin'
newline(1);
space(2);
print(i,2,0);
s:=tst*b[i];
t:=v[i];
print(t-s,0,5);
print(t,0,5);
print(t+s,0,5);
space(10);
print(b[i],0,5);
print(s,0,5);
'end';
```

```
writetext( '( ' (' '3c2s ' ) Wspolczynniki%korelacji%krzywych%%
y%=%g(x,p,t)% '( ' '3s ' ) Nr% '( ' 'c ' ) ' ) ' );
```

```
For 'k:=1 'step' 1 'until' nws 'do'
```

```
'begin'
space(2);
print(k,2,0);
l:=k-1;
'for' 'l:=1 'step' 1 'until' ny 'do'
```

```
'begin'
s:=t:=jk:=0.0;
l:=l+1;
'for' 'j:=1 'step' 1 'until' nm 'do'
```

```
'begin'
s1:=ym[k,j,l];
s:=s+s1;
t:=t+s1*s1;
s1:=s1-ys[k,j,l];
jk:=jk+s1*s1
'end';
```

```
t:=t-s*s/run;
s:=sqrt(abs(1.0-jk/t));
if 'l=k 'then'
```

```
'begin'
writetext( '( ' (' '4s ' ) 'R' ) ' );
print(i,2,0);
writetext( '( ' (= ' ) ' );
print(n,0,5);
newline(1)
'end' 'else'
```

```
'begin'
writetext( '( ' (' '7s ' ) 'R' ) ' );
print(i,2,0);
writetext( '( ' (= ' ) ' );
print(s,0,5);
newline(1)
'end'
```

```
'end'
'end'
```

```
'end' STATYSTYKA;
```

```
For 'i:=1 'step' 1 'until' np 'do' p[i]:=read;
For 'i:=1 'step' 1 'until' nws 'do' T[i]:=read;
For 'i:=1 'step' 1 'until' nws 'do'
For 'j:=1 'step' 1 'until' nm 'do' tm[i,j]:=read;
For 'j:=1 'step' 1 'until' ny 'do'
For 'j:=1 'step' 1 'until' ny 'do' w[i,j]:=read;
For 'j:=1,2 'do'
For 'j:=1 'step' 1 'until' nuu 'do' OGR[i,j]:=read;
```

```

for i:=1 'step' 1 'until' nws 'do' rom[i]:=read;
for i:=1 'step' 1 'until' nws 'do'
for j:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
for k:=1 'step' 1 'until' ny 'do' ym[i,j,k]:=read;
for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do' eps1[i]:=read;
for i:=1 'step' 1 'until' nzu 'do' eps2[i]:=read;
for i:=1,2,3 'do' Mc[i]:=read;
for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
begin
for j:=1 'step' 1 'until' nx 'do'
begin
fx[i,j]:=0.0;
for k:=1 'step' 1 'until' nx 'do' fxx[i,j,k]:=0.0;
for k:=1 'step' 1 'until' npu 'do' fxp[i,j,k]:=0.0
end;
for j:=1 'step' 1 'until' npu 'do' fp[i,j]:=0.0;
for j:=1 'step' 1 'until' ny 'do' gx[j,i]:=0.0
end;
for i:=1 'step' 1 'until' ny 'do'
for j:=1 'step' 1 'until' npu 'do' gp[i,j]:=0.0;
for k:=1 'step' 1 'until' nws 'do'
begin
j:=nx*(k-1);
for i:=1 'step' 1 'until' nxu 'do' v[i+j]:=x00[k,i]
end;
for i:=1 'step' 1 'until' npu 'do' v[nus+i]:=p[i];
MARQUARDT(CM,v);
writetext('('('2c2s') Wyniki%estymacji%parametrow%roznieczkowych%
rownan%stanu('3c3s') Nr('14s') Wspolczynniki')');
for i:=1 'step' 1 'until' np 'do'
begin
newline(1);
space(2);
print(i,2,0);
space(10);
print(p[i],0,5)
end;
writetext('('('2c3s') Nr%%Stan%%Warunki%poczatkowe')');
for k:=1 'step' 1 'until' nws 'do'
begin
j:=nx*(k-1);
for i:=1 'step' 1 'until' nx 'do' 'if' i=1 'then'
begin
newline(1);
space(2);
print(j+1,2,0);
space(2);
print(k,2,0);
space(6);
print(x00[k,i],0,5)
end 'else'
begin
newline(1);
space(2);
print(j+1,2,0);
space(13);
print(x00[k,i],0,5)
end
end;
writetext('('('3c2s') Liczba%nieznanych%wspolczynniki('16s')
npu%')');
print(npu,2,0);

```

```

writetext(' (' 'c2s ') Liczba%nieznanych%warunkow%poczatkowych
(' 'c2s ') 'Dla%poszczegolnych%ukladow%rownan'
(' '1s ') 'nxu%= ' ');
print(nxu,2,0);
writetext(' (' 'c2ss ') 'Ogolna%liczba%nieznanych%warunkow%
poczatkowych%%nus%= ' ');
print(nus,2,0);
for 'k:=1 'step' 1 'until' nws 'do'
begin
for 'i:=1 'step' 1 'until' nx 'do' x[i]:=x00[k,i];
t:=0.0;
T1:=1.0/T[k]; rom:=rom1[k];
x10:=x[1];
x20:=x[2];
UZUPELNIENIE('false ');
for 'i:=1 'step' 1 'until' nm 'do'
begin
tk:=tm[k,i];
if 'tk=0.0 'then' 'go to' CC;
SIRK3(nx,t,tk,x,STAN,eps1);
CC:
for 'j:=1 'step' 1 'until' nx 'do' xs[i,j]:=x1[j];
xs[nx+1]:=x[1]-x10+x20-x12];
xs[nx+2]:=x[2]-x20+2.0*(x10-x11]);
YGEN(tk,'false',x,p,T1,g,gx,gp);
for 'j:=1 'step' 1 'until' ny 'do' ys[k,i,j]:=g[j]
end;
writetext(' (' '3c2s ') 'Temperatura%ukladu%T[ ' ');
print(k,2,0);
writetext(' (' ']'%= ' ');
print(T[k],4,2);
writetext(' (' 'K%% '( '2c ') ' ');
DRUK(k)
end;
writetext(' (' '3c2s ') 'Minimalna%wartosc%wskaznika%jakosci%%J%= ' ');
print(jk,0,5);
writetext(' (' 'c2s ') 'Koncowa%wartosc%stalej%Maarquardta%%cM%= ' ');
print(cM,0,5);
writetext(' (' 'c2s ') 'Liczba%wykonanych%iteracji '( '1s ') 'n%= ' ');
print(lit,2,0);
STATYSTYKA;
KONIEC;
end;
end;

```

PROGRAM NR 2.

```

begin
  comment Model reaktora przemysłowego;
  integer i,j,n,n1,nx,ny,nm;
  real k1,k2,k3,k4,T1,T2,N1,VO,V,ro,ro1,M1,t,tk,x10,x20,
    x40,x50,x5,m0,rom;
  read(n,n1,nx,ny,nm,T1,T2,N1,ro,M1,m0,rom);
begin
  real array x,eps[1:n],x0,eps1[1:n1],xw[1:nm,1:nx],rom1[1:2],
    a[1:nm,1:ny],tm1,tm2[1:nm],Mc[1:4];

  procedure KINETYKA(T);
  real T;
  begin
    real t;
    t:=1.0/T;
    k1:=5.0587+8*exp(-14433.805*t);
    k2:=4.978+3*exp(-5530.43*t);
    k3:=2.67973+4*exp(-4826.5576*t);
    k4:=2.49914+17*exp(-29160.452*t)
  end KINETYKA;

  procedure FUNKCJA1(re,t,x,f,fx);
  value x,t;
  real t;
  boolean re;
  real array x,f,fx;
  begin
    integer i;
    real s,s0,s1,s2,s3,s4,s5,s6,s7;
    s:=1.0/x[6];
    s4:=k1*x[1]*x[2];
    s1:=-s*s4+k2*x[3];
    s2:=k3*x[2]*x[3];
    s3:=s*s2;
    f[1]:=s1+1.1;
    f[2]:=s1-s3;
    f[3]:=1*(s1+s3);
    f[4]:=s*(s2-k4*x[4]*x[4]);
    f[5]:=s3;
    f[6]:=M1*x[1]/ro;
    if re then
      begin
        s1:=s*s;
        s1:=k1*x[1];
        s2:=k1*x[2];
        s3:=k3*x[3];
        s4:=k2*x[2];
        s5:=s*s6;
        fx[1,1]:=-s*s3;
        fx[1,2]:=-s*s1;
        fx[1,3]:=k2;
        fx[1,4]:=fx[1,5]:=0.0;
        fx[1,6]:=-s0*s4;
        fx[2,1]:=-s*s3;
        fx[2,2]:=-s*(s1+s5);
        fx[2,3]:=k2-s7;
        fx[2,4]:=fx[2,5]:=0.0;
        fx[2,6]:=-s0*(s4+s2);
        fx[3,1]:=s*s3;

```

```

fx(3,2)=s*(s1-s5);
fx(3,3)=-(k2+s7);
fx(3,4)=fx(3,5)=0.0;
fx(3,6)=s0*(-s3+s2);
fx(4,1)=fx(4,5)=0.0;
fx(4,2)=s*s5;
fx(4,3)=s7;
fx(4,4)=-2.0*s*k4*x[4];
fx(4,6)=s0*(-s2+k4*x[4]*x[4]);
fx(5,1)=fx(5,4)=fx(5,5)=0.0;
fx(5,2)=s*s5;
fx(5,3)=s7;
fx(5,6)=-s0*s2;
for i=1,2,3,4,5,6 do fx(6,i)=0.0
end
and FUNKCJA1;

```

```

procedure FUNKCJA2(re,t,x,f,fx);
value x,t;
real t;
boolean re;
real array x,f,fx;
begin
  real s,s1,s2,s3,s4;
  s1=k1*x[1];
  s2=k1*x[2];
  x5=x50+x[2]-x20+2.0*(x10-x[1]);
  s3=k3*x5*x[2];
  s=f[1]=-s1*x[2]+k2*x5;
  f[2]=s-s3;
  f[3]=s3-k4*x[3]*x[3];
  if re then
  begin
    s=2.0*k2;
    s3=2.0*k3;
    s4=k3*(x5+x[2]);
    fx(1,1)=-s2-s;
    fx(1,2)=-s1+k2;
    fx(1,3)=0.0;
    fx(2,1)=-s2-s+s3*x[2];
    fx(2,2)=-s1+k2-s4;
    fx(2,3)=0.0;
    fx(3,1)=-s3*x[2];
    fx(3,2)=s4;
    fx(3,3)=-2.0*k4*x[3]
  end
end FUNKCJA2;

```

```

procedure SIRK3(n,x,xk,y,f,eps);
value n,xk,eps;
integer n;
real x,xk;
real array y,eps;
procedure f;
begin
  integer i;
  boolean re;
  real x1,x2,x3,hc,hp,g,ek;
  real array s,s1,s2,s3,s[1:n];
  procedure INV(n,s);

```



```

value n;
integer n;
real array a;
begin
  integer i,j,h,H,N;
  real s,ss,t;
  real array a1[1:n,1:n+n];
  for i=1 step 1 until n do
    for j=1 step 1 until n do
      begin
        a1[i,j]:=a[i,j];
        a1[i,j+n]:=if i=j then 1.0 else 0.0
      end;
    end;
  N=n+n;
  ss=0.0;
  for i=1 step 1 until n do
    for j=1 step 1 until N do
      begin
        t:=abs(a1[i,j]);
        if t>ss then ss:=t
      end;
    end;
  for h=1 step 1 until n do
    begin
      s=0.0;
      for i=h step 1 until n do
        begin
          t:=abs(a1[i,h]);
          if t>s then
            begin
              s:=t;
              j=i
            end
          end;
        if s/ss<1.010-11 then
          begin
            print('??-Macierz odwrotna nie istnieje');
            go to KONIEC
          end;
        if h=j then exch(N-h+1,a1[h,h],a1[j,h]);
        s:=1.0/a1[h,h];
        H=h+1;
        for j=H step 1 until N do
          begin
            t:=a1[h,j]:=a1[h,j]*s;
            for i=H step 1 until n do a1[i,j]:=a1[i,j]-a1[i,h]*t
          end
        end;
      for i=1 step 1 until n do
        begin
          N=n+1;
          for h=N step -1 until 1 do
            begin
              s:=a1[h,N];
              for j=h+1 step 1 until n do s:=s-a1[h,j]*a[j,1];
              a[h,1]:=s
            end
          end
        end INV;

```

```

procedure SINK310(x,xh,y,yh,h);
value x,y,h;
real x,xh,h;
real array y,yh;

```

```

begin
  integer i,j;
  real s,h1,h2;
  real array k1,k2,l,g[1:n],b,gx[1:n,1:n];
  h1:=1.0/h;
  h2:=2.294283*h1;
  f(true,x,y,g,gx);
  for i=1 step 1 until n do
    for j=1 step 1 until n do
      b[i,j]:=if i=j then h2-gx[i,j] else -gx[i,j];
    INV(n,b);
  for i=1 step 1 until n do
    begin
      s:=0.0;
      for j=1 step 1 until n do s:=s+b[i,j]*g[j];
      k1[i]:=2.294283*s
    end;
  for i=1 step 1 until n do l[i]:=y[i]+0.75*k1[i];
  f(false,x,l,g,gx);
  for i=1 step 1 until n do
    begin
      s:=0.0;
      for j=1 step 1 until n do s:=s+b[i,j]*g[j];
      k2[i]:=2.294283*s
    end;
  for i=1 step 1 until n do l[i]:=-1.445861*k1[i]-0.555992*k2[i];
  for i=1 step 1 until n do
    begin
      s:=0.0;
      for j=1 step 1 until n do s:=s+b[i,j]*l[j];
      g[i]:=h1*s
    end;
  xh:=x+h;
  for i=1 step 1 until n do
    yh[i]:=y[i]+1.037609*k1[i]+0.834931*k2[i]+g[i]
  end SIRK31C;

```

```

re:=true;
copy(n,y[1],z[1]);
hc:=xk-x;
RUNG E;
q:=xk-x;
if (hc-q)*hc >= 0.0 then
begin
  hc:=q;
  re:=false
end;
SIRK31C(x,x1,z,z1,hc);
hp:=0.5*hc;
KUTTA:
SIRK31C(x,x2,z,z2,hp);
SIRK31C(x2,x3,z2,z3,hp);
if key(7) then
begin
  line(2);
  format('x1=2.22222, z1=2.22222');
  print(x1);
  format('x2=2.22222, z2=2.22222');
  for i=1 step 1 until n do
    begin
      print(i, z1[i]);
      if i=3 then line(1)
    end;

```

```
line(2);
format('x3=2.22222e+22?');
print(x3);
format('x3=2.22222e+22?');
for i=1 step 1 until n do
begin
  print(1,z3[i]);
  if i=3 then line(1)
end;
q=0.0;
for i=1 step 1 until n do
begin
  ek=z3[i]-z1[i];
  ek=abs(ek/eps[i]);
  if ek>1.0 then
begin
  hp=0.5*hp;
  copy(n,z2[i],z1[i]);
  re=true;
  go to KUTTA
end;
if ek>q then q=ek
end;
x=x3;
for i=1 step 1 until n do z[i]=z3[i]+0.1428571*x[i];
if re then
begin
  h=h*(if q<3.08641e-3 then 3.0 else 0.7071068*q*(-0.25));
  go to RUNGE
end;
copy(n,z[1],y[1])
end SIK3;
```



```
procedure DRUK(tm);
value tm;
real array tm;
begin
  integer i,j;
  print('??? Rozklad stezen molowych w czasie', '??tm');
  format('x22');
  for j=1 step 1 until nx do print(j);
  outchar(79);
  for i=1 step 1 until nm do
begin
  outchar(79);
  format('x222.2');
  print(tm[i]);
  format('x2.2222e+22');
  for j=1 step 1 until nx do print(xw[i,j])
end;
  print('??? Rozklad stezen wyrazonych w postaci ulamkow',
        'masowych w czasie', '??tm');
  format('x22');
  for j=1 step 1 until ny do print(j);
  outchar(79);
  for i=1 step 1 until nm do
begin
  outchar(79);
  format('x222.2');
  print(tm[i]);
  format('x2.2222e+22');
```

```

for j=1 step 1 until nx do print(a[i,j])
end
end DRUK;

read(tm1,tm2,eps,eps1,Mc,rom1);
print('???.....Reaktor przemyslowy???',
      'Okres dozowania 'beta-soli-???');
format('.....n22.....');
for j=1 step 1 until nx do print(j);
for i=1 step 1 until n1 do x0[i]=0.0;
x0[2]=25.0;
x20=x0[2];
ro1=2068.0-0.4784*xT1;
x0[6]=ro1/ro1;
KINETYKA(T1);
t=0.0; rom=rom1[1];
for i=1 step 1 until nm do
begin
tk=tm1[i];
if tk=0.0 then go to CC;
SIRK3(n1,t,tk,x0,FUNKCJA1,eps1);
CC:
V=x0[6];
outchar(79);
format('utk-222.2');
print(tk);
line(1);
format('ux0[1]-2.22222+22-');
for j=1 step 1 until n1 do
begin
print(0,j,x0[j]);
if j=3 then line(1)
end;
V=1.0/V;
for j=1 step 1 until nx do xw[i,j]=x0[j]*V;
for j=1,2,3,4 do a[i,j]=Mc[i]*xw[i,j]/rom;
end;
DRUK(tm1);
line(4);
format('222.22');
print('Okres wygrzewania masy reakcyjnej w temperaturze T= ',T2
x[1]=xw[nm,1];
x[2]=xw[nm,2];
x[3]=xw[nm,4];
x10=xw[nm,1];
x20=xw[nm,2];
x40=xw[nm,5];
x50=xw[nm,3];
KINETYKA(T2);
t=0.0; rom=rom1[2];
for i=1 step 1 until nm do
begin
tk=tm2[i];
SIRK3(n,t,tk,x,FUNKCJA2,eps);
copy(n,x[1],xw[i,1]);
xw[i,4]=x40+x[1]-x10+x20-x[2];
xw[i,5]=x50+x[2]-x20+2.0*(x10-x[1]);
for j=1,2,3 do a[i,j]=Mc[j]*x[j]/rom;
a[i,4]=Mc[4]*xw[i,4]/rom
end;
DRUK(tm2);
line(10);
KONIEC;
end;

```

PROGRAM NR 3.

```

begin
  comment Kaskada reaktorow zbiornikowych z idealnym wymieszaniem.
           Warunki izotermiczne;
  integer i,I,IO,j,k,K,KO,l,N,NS,R,S,S1;
  real s,ss,k1,k2,k3,k4,T,tau,A2,JO,RO,rom;
  boolean Be,re;
  real array Mc[1:4];
  read(I,KO,N,R,S,rom);
  S1=S+1;
  NS=(N+1)*S;
begin
  real array a[1:N,1:S,1:S],a1[1:S,1:S],czas[1:KO],d[1:S],
             f,dx[1:N,1:S],ni[1:S,1:R],r[1:R],rx[1:R,1:S],rom1,
             TEMP[1:IO],x,x0,x00[0:N,1:S];

  procedure KINETYKA(T);
  real T;
begin
  real t;
  t:=1.0/T;
  k1:=5.05870+8*exp(-14433.805*t);
  k2:=4.9780+3*exp(-5530.43*t);
  k3:=2.679730+4*exp(-4826.5576*t);
  k4:=2.499140+17*exp(-29160.452*t)
end KINETYKA;

  procedure REAKCJA(x);
  value x;
  real array x;
begin
  if re then
begin
  r[1]:=k1*x[1]*x[2];
  r[2]:=k2*x[3];
  r[3]:=k3*x[2]*x[3];
  r[4]:=k4*x[4]2;
end else
begin
  rx[1,1]:=k1*x[2];
  rx[1,2]:=k1*x[1];
  rx[2,3]:=k2;
  rx[3,2]:=k3*x[3];
  rx[3,3]:=k3*x[2];
  rx[4,4]:=2.0*k4*x[4]
end
end REAKCJA;

  procedure JORDAN GAUSS(n,a,x);
  value n,a;
  integer n;
  real array a,x;
begin
  integer i,j,h,H,N;
  real s,ss,t;
  H:=n+1;
  ss:=0.0;
  for i:=1 step 1 until n do
  for j:=1 step 1 until N do
begin
  t:=a(a[i,j]);

```

```

if t>ss then ss:=t
end i,j;
for h:=1 step 1 until n do
begin
s:=0.0;
for i=h step 1 until n do
begin
t:=abs(a[i,h]);
if t>s then
begin
s:=t;
j:=i
end t>s
end i;
if s/ss<1.0e-11 then
begin
print('??-Macierz-ukladu-jest-osobliwa');
go to KONIEC
end;
if h+j then exch(N-h+1,a[h,h],a[j,h]);
s:=1.0/a[h,h];
H:=h+1;
for j:=H step 1 until N do
begin
t:=a[h,j]*a[h,j]*s;
for i=H step 1 until n do a[i,j]:=a[i,j]-a[i,h]*t
end j
end h;
for h:=n step -1 until 1 do
begin
s:=a[h,n];
for j:=h+1 step 1 until n do s:=s-a[h,j]*x[j];
x[h]:=s
end h
end JORDAN GAUSS;

procedure DRUK;
begin
real array a1[1:N,1:4];
line(2);
print('Kaskada-reaktorow-przeplywowych???Temperatura');
space(22);
format('uTu=222.22');
print(T,'?Czas-przebywania-masy-reakcyjnej-w-pojedynczym',
'stopniu-kaskady-tau=');
format('222.2');
print(tau,'??Rozklad-stezen-molowych???');
format('R1');
for i:=1 step 1 until N do print(i);
line(2);
for i:=1 step 1 until S do
begin
format('C22');
print(i);
format('u+2.222e+22');
for j:=1 step 1 until N do print(x0[j,i]);
line(1);
end;
line(4);
print('Rozklad-stezen-wyrazonych-w-postaci',
'ulankow-masowych???');
format('R1');

```

```

for i=1 step 1 until N do print(i);
line(2);
for j=1 step 1 until N do
begin
for i=1,2 do a1[j,i]=Mc[i]*x0[j,i]/rom;
for i=3,4 do a1[j,i]=Mc[i]*x0[j,i+1]/rom;
end;
for i=1,2,3,4 do
begin
format('a11');
print(i);
format('u+2.222u');
for j=1 step 1 until N do print(a1[j,i]);
line(1)
end;
line(8)
end DRUK;

read(czas,ni,TEMP,x00,rom1);
for i=1 step 1 until R do
for j=1 step 1 until S do rx[i,j]=0.0;
for l=1 step 1 until IO do
begin
T=TEMP[I]; rom=rom1[I];
KINETYKA(T);
for K=1 step 1 until KO do
begin
tau=czas[K];
copy(NS,x0[0,1],x0[0,1]);
copy(NS,x0[0,1],x[0,1]);
JO=1.0*50;
RO=1.0;
NERAP:
for j=1 step 1 until N do
begin
copy(S,x[j,1],d[1]);
re=false;
REAKCJA(d);
for i=1 step 1 until S do
for k=1 step 1 until S do
begin
s=0.0;
for l=1 step 1 until R do s=s+ni[i,l]*rx[l,k];
a[j,i,k]=if i=k then 1.0-tau*s else -tau*s
end
end;
end;
WRAZNIK:
A2=0.0;
for j=1 step 1 until N do
begin
copy(S,x[j,1],d[1]);
re=true;
REAKCJA(d);
for i=1 step 1 until S do
begin
s=0.0;
for k=1 step 1 until R do s=s+ni[i,k]*x[k];
se=f[j,i]=x[j,i]-x[j-1,i]-tau*s;
A2=A2+se!2
end
end;
end;

```

```

if A2>JO then
begin
  RO:=0.6*RO;
  for j:=1 step 1 until N do
  for i:=1 step 1 until S do x[j,i]:=x0[j,i]+RO*dx[j,i];
  go to WSKAZNIK
end;
Be:=true;
for j:=1 step 1 until N do
begin
  for i:=1 step 1 until S do
  begin
    for k:=1 step 1 until S do a1[i,k]:=a[j,i,k];
    a1[i,S1]:=(if j=1 then 0.0 else dx[j-1,i])-f[j,i]
  end;
  JORDAN GAUSS(S,a1,d);
  for i:=1 step 1 until S do
  if abs(d[i])/x[j,i]>1.0*10-5 then Be:=false;
  copy(S,d[1],dx[j,1]);
  copy(S,x[j,1],x0[j,1])
end;
if Be then go to WYDRUK;
JO:=A2;
RO:=1.0*RO;
if RO>1.0 then RO:=1.0;
for j:=1 step 1 until N do
for i:=1 step 1 until S do x[j,i]:=x0[j,i]+RO*dx[j,i];
go to NBRAP;
WYDRUK;
DRUK
end
end;
KONIEC;
end;
end PROGRAM?

```


OPIS WAŻNIEJSZYCH ZMIENNYCH UŻYTYCH W POSZCZEGÓLNYCH PROGRAMACH OBLICZENIOWYCH

Program nr 1.

- lin - maksymalna liczba wykonywanych iteracji
- nws - liczba mierzonych temperatur
- ny - liczba funkcji pomiarowych
- nm - liczba czasów pomiarowych
- nx - liczba wszystkich warunków początkowych
- nxx - liczba poszukiwanych warunków początkowych
- np - liczba wszystkich parametrów
- npu - liczba poszukiwanych parametrów
- cn - początkowa wartość stałej Marquarda
- dok - liczba, dokładność obliczeń
- pu - liczba, poziom ufności estymacji
- tst - liczba, wartość testu Studenta
- p - tablica parametrów
- t - tablica temperatur
- tm - tablica czasów pomiarowych
- rcm 1 - tablica gęstości masy reakcyjnej
- w - tablica wag
- OGR - tablica ograniczeń na poszczególne parametry
- x00 - tablica stanu układu w chwili początkowej
- ym - tablica wielkości pomiarowych
- eps 1, eps 2 - tablice dokładności
- x - tablica zmiennych stanu
- f - tablica funkcji prawych stron równań różniczkowych
- fx, fxx - tablice pierwszych i drugich pochodnych funkcji f względem wektora stanu
- fp - tablica pochodnych funkcji f względem wektora parametrów
- fzp - tablica drugich pochodnych funkcji f względem wektora stanu i wektora parametrów
- g - tablica funkcji pomiarowych
- gx - tablica pochodnych funkcji g względem wektora stanu
- gp - tablica pochodnych funkcji g względem wektora parametrów.

Program nr 2.

- n - liczba niezależnych równań różniczkowych
- n1 - liczba wszystkich równań różniczkowych
- mx - liczba niezależnych reagentów
- ny - liczba drukowanych stężeń reagentów
- nm - liczba drukowanych stanów procesu
- t1, t2 - temperatury pierwszego i drugiego okresu pracy reaktora
- M1 - molowe natężenie dopływu soli sodowej kwasu beta-naftaleno-sulfonowego do reaktora
- ro - gęstość " ciekłej " soli sodowej kwasu beta-naftalenosulfonowego
- M1 - masa molowa soli sodowej kwasu beta-naftalenosulfonowego
- m0 - początkowa masa wodorotlenku sodowego w reaktorze
- rom 1 - tablica gęstości masy reakcyjnej
- tm 1, tm 2 - tablice czasów, w których następuje drukowanie wyników
- eps, eps 1 - tablice dokładności
- Mc - tablica mas molowych reagentów
- x - tablica zmiennych stanu
- f - tablica funkcji prawych stron równań różniczkowych
- fx - tablica pierwszych pochodnych funkcji f względem wektora stanu

Program nr 3.

- TO - liczba temperatur
- NO - liczba czasów przebywania
- N - liczba stopni kaskady
- E - liczba reakcji chemicznych
- S - liczba składników reakcji / reagentów /
- rom 1 - tablica gęstości masy reakcyjnej
- Mc - tablica mas molowych reagentów
- czas - tablica czasów przebywania masy reakcyjnej w pojedynczym stopniu kaskady
- ni - tablica współczynników stechiometrycznych

- TEMP - tablica temperatur
- 100 - tablica pierwszych przybliżeń wektora stanu w poszczególnych stopniach kaskady
- 1 - tablica zmiennych stanu
- 1 - tablica szybkości reakcji
- 11 - tablica pochodnych szybkości reakcji względem wektora stanu

WYKAZ LITERATURY

13.

- [1] Dokumentacja Z.P.B " Boruta " w Zgierzu - " Opis procesu technologicznego produkcji 2-naftolu ".
- [2] Dokumentacja Z.P.B " Rokita " w Brzegu Dolnym - " Opis procesu technologicznego produkcji 2-naftolu.
- [3] N.N. Worózców - " Podstawy syntezy półproduktów i barwników ", PWT. Warszawa, 1954.
- [4] N. Donaldson - " The Chemistry and Technology of Naphthalene Compounds ", London, 1958.
- [5] Patent francuski, C.I.B.A, 1326175, 1962.
- [6] Б.Э.Беркман - "Сульфирование и щелочное плавление в промышленности органического синтеза", Изд. "Химия", Москва, 1960г.
- [7] М.А.Чекалин, Б.В.Пассет, Б.А.Хоффе - "Технология органических красителей и промежуточных продуктов", Изд. "Химия", Ленинград, 1972г.
- [8] Bios Final Report Nr 1152.
- [9] Patent szwajcarski, C.I.B.A, 266099, 1950.
- [10] Patent francuski, 1108177, 1956; patent niemiecki 1080566, 1963.
- [11] Patent amerykański, 2760992, 1956.

- [12] И.А.Маколкин, Ж.О.Х., 12, 356, 1942.
- [13] S. Oae, N. Furukawa, M. Kise, M. Kawanishi - " The Mechanism of the Alkaline Fusion of Benzenesulfonic Acids ", Bull. Chem. Soc. Japan., 39, 1212-1216, 1966.
- [14] F. Willson, K.H. Meyer - " Die Überführung aromatischer Sulfosäuren in Phenole ", Ber., 47, 3160-3163, 1914.
- [15] Н.Н.Ворожцов мл., С.М.Шейн - "Реакция обмена сульфогруппы на оксигруппу в ароматическом ряду", Укр.Хим.Ж., 26, 490-495, 1960.
- [16] Н.Н.Ворожцов мл. - "Взаимодействие ароматических сульфокислот с водными растворами едких щелочей под давлением", Хим.Пром., 1, 15, 1957.
- [17] Н.Н.Ворожцов мл., С.М.Шейн - "Реакция обмена сульфогруппы на оксигруппу в ароматическом ряду", Укр.Хим.Ж., 9, 208, 1958.
- [18] В.А.Илаидин, С.М.Шейн - "Взаимодействие натриевой соли бета-нафталинсульфокислоты с раствором едкого натра", Хим.Пром., 3, 218-220, 1959.
- [19] H.E. Pierz - David " Über die Einwirkung von wässrigem Aetznatron auf die α -Naphthylaminmonosulfosäuren ", Helv. Chim. Acta., 3, 318-329, 1920.
- [20] R.N. Shreve, F.R. Lloyd - " Caustic fusion of 6-methyl-2 sodium naphthalenesulfonate ", Ind. Eng. Chem., 42, 811-817, 1950.

- [21] С.М.Шейн - "Взаимодействие натриевых солей нафталинсульфокислот с растворами щелочей", Хим.Пром., 2, 109-112, 1961г.
- [22] Patent radziecki, 340270, 1972.
- [23] В.П.Руссов, В.А.Ливанов, С.М.Шейн - "Получение 2-нафталя взаимодействием натриевой соли 2-нафталинсульфокислоты с растворами едкого натра непрерывным способом в проточном трубчатом реакторе ", Изв. СО АН СССР, сер.хим., 4 / вып.2 / , 143-149, 1974.
- [24] Patent amerykański, 939570, 1963.
- [25] G.J. Janz., W. Dempier., G.R. Lakshminarayanan., P.K. Lorenz., R.P. Tomkins. - " Moltensalts ", vol.1; " Electrical Conductance, Density, and Viscosity Data ", National Bureau of Standards 15, 1968.
- [26] A. Ralston - " Wstęp do analizy numerycznej ", PWN - Warszawa, wyd. 2, 1975
/ tłum. z angielskiego /
- [27] D.M. Himmelblau., C.R. Jones and K.B. Bischoff., - " Determination of Rate Constants for Complex Kinetics Models ", Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 6,4, 339-543, 1967.
- [28] D.M. Himmelblau., - Process Analysis by Statistical Methods, Wiley, N.Y, 1970.
- [29] W.W. Kafarow - " Metody cybernetyki w chemii i technologii chemicznej ", WNT, Warszawa 1979 / tłum. z rosyjskiego/

- [30] W. Pindeisen., J. Szymanowski., A. Wierzbicki., Teoria i metody obliczeniowe optymalizacji, PWN Warszawa 1977
- [31] M.Hwang., J.H. Seinfeld., " A New Algorithm for the Estimation of Parameters in Ordinary Differential Equations ", AICHE Journal., 18,1, 90-93, 1972
- [32] E.J. Schlossmacher., Linearization-an Efficient Alternate for the Estimation of Parameters ", AICHE Journal, 18,4, 870-872, 1972
- [33] M. Nihtilä., J. Virkkunen., " Practical Identifiability of Growth and Substrate Consumption Models ", Biotech. Bioeng., XIX, 1831-1850, 1977
- [34] M. Nihtilä., " A Program Package for Estimation of Parameters in Non-Linear Differential Equation Systems ", Report 7, Helsinki University of Technology Control Engineering Laboratory, 1977
- [35] Y. Bard., " Comparison of gradient methods for the solution of nonlinear parameter estimation problems. SIAM J. Numer. Anal. 7,1, 157-183, 1970
- [36] D.W. Marquardt., " An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters ". J. Soc. Indust. Appl. Math. 11,2, 431-441, 1963
- [37] F. Csaki., - " Some remarks about recent notations in matrix analysis ". Periodika Polytechnica El. 15,3, 157-165, 1971, Technical University, Budapest
- [38] G. Hall., J.M. Watt., " Modern Numerical Methods for Ordinary Differential Equations ", Clarendon Press, Oxford, 1976

- [39] Matematyka - poradnik inżyniera, WNT, Warszawa 1971
- [40] J.A. Zonneveld., " Automatic numerical integration ",
Math. Centre Tracts 8, Amsteden, 1964
- [41] J. Christiansen., " Numerical Solution of Ordinary
Simultaneous Differential Equations of the 1 st
Order Using a Method for Automatic Step Change ".,
Numer. Math. 14, 317-324, 1970
- [42] M.L. Michelsen., " An Efficient General Purpose Method
for the Integration of Stiff Ordinary Differential
Equations ", AIChE Journal, 22,3, 594-597, 1976
- [43] I. Birnbaum., L. Lapidus., " Initial Value Ordinary
Differential Equations ", Chem. Eng. Sci.,
427-441, 1978
- [44] C.W. Gear., " The Automatic Integration of Ordinary
Differential Equations ", Communications of the ACM,
14, 3 , 185-190, 1971
- [45] C.W. Gear., " DIFSUB for Solution of Ordinary
Differential Equations ", Algorithm 407, Communications
of the ACM, 14, 3 , 176-179, 1971
- [46] P.W. Hemker., " Numerical Methods for Differential
Equations in System Simulation and in Parameter
Estimation ", w [47]
- [47] H.C. Hemker., B. Hess., - " Analysis and Simulation of
Biochemical Systems ", FEBS 8th Meeting, Amsterdam
1972, vol.25, NORTH-HOLLAND/AMERICAN ELSEVIER, 1972

- [48] J. Lagras., " Praktyczne metody analizy numerycznej,
WNT, Warszawa 1974
- [49] J. Stoer., R. Bulirsch., " Wstęp do metod numerycznych ",
PWN Warszawa 1980.



13921/R