



Univerza v Mariboru

*Fakulteta za kemijo in
kemijsko tehnologijo*

M. KRAJNC, S. OREŠKI, F. PURKELJC

PROCESNE BILANCE

skripta

3. popravljena in dopolnjena izdaja

Maribor, 2012

Copyright 2012. 1. izdaja 1997
2. (popravljen in dopolnjen) izdaja 2004
3. (popravljen in dopolnjen) izdaja 2012

Majda Krajnc, Severina Oreški, Franc Purkeljc, Procesne bilance

Avtorji: doc. dr. Majda Krajnc, doc. dr. Severina Oreški, mag. Franc Purkeljc

Recenzenti: zasl. prof. dr. Peter Glavič, FKKT Univerze v Mariboru,
prof. dr. Zdravko Kravanja, FKKT Univerze v Mariboru

Lektorica: mag. Darja Gabrovšek Homšak

Vrsta publikacije: skripta

Založnik: FKKT Univerze v Mariboru

Naklada: On-line

Dostopno na naslovu: <http://atom.uni-mb.si/stud/egradiva.php>
in na univerzitetnem e-učnem okolju Moodle pri predmetih Procesne
bilance, Kemijsko računanje II ter Procesno računanje II

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



CIP - Kataložni zapis o publikaciji
Univerzitetna knjižnica Maribor

66.01:519.61/.64(075.8)

KRAJNC, Majda
Procesne bilance [Elektronski vir] : skripta /
M. Krajnc, S. Oreški in F. Purkeljc. - 3.
popravljen in dopolnjen izd. - El. učbenik. -
Maribor : Fakulteta za kemijo in kemijsko
tehnologijo, 2012

Način dostopa (URL):
<http://atom.uni-mb.si/stud/egradiva.php>

ISBN 978-961-248-347-0
1. Oreški, Severina 2. Purkeljc, Franc
COBISS.SI-ID 70493697

Predgovor

Skripta z naslovom *Procesne bilance* so namenjena študentom 1. letnika univerzitetnega študijskega programa (UNI). So popravljena in dopolnjena izdaja skript, izdanih leta 2004, ki so jih pripravili avtorji Majda Krajnc, Severina Oreški in Franc Purkeljc. Uporabiti jih je možno tudi pri predmetih *Kemijsko računanje II* in *Procesno računanje II*. V vsebini je bilo potrebno upoštevati nadaljno usmeritev, saj na visokostrokovnem programu (VS) sledi le še predmet *Sinteza procesov*, kjer se obravnava delno računalniško podprt kemijski proces. Pri UNI programu so *Procesne bilance* šele začetek v nizu med seboj povezanih in postopno nadgrajenih predmetov.

Ker je bila dolga leta vsebina gradiva namenjena študentom drugega letnika je, zaradi prehoda predmeta v študijskem letu 2009/2010 v prvi letnik, ponekod malo poenostavljena predvsem pa prilagojena znanju študentom na tej stopnji. Prav tako je bolj pregledna in urejena saj so združena poglavja o masnih bilancah ter obdelavi podatkov in numeričnih metodah, kar je v prejšnji skripti bilo pomešano. Na novo sta dodani Prilogi A in B, v katerih so prikazane računalniške rešitve primerov obravnavanih v poglavjih s programskima paketoma Polymath in Excel.

Dopolnila so bila izdelana na osnovi naslednje literature:

- R. M. Felder, R. W. Rousseau, *Elementary Principles of Chemical Processes*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000;
- D. M. Bourg, *Excel Scientific and Engineering Cookbook*, O'Reilly, Sebastopol, CA, 2006.

Vsebino 3. izdaje sta pregledala in predlagala dopolnila ter popravke strokovna recenzenta: zaslužni profesor dr. Peter Glavič in red. prof. dr. Zdravko Kravanja. Za porabljen čas in koristne napotke se jima lepo zahvaljujemo.

Kot dopolnilo in pomoč pri pripravi na izpite pri omenjenih predmetih priporočamo še Delovna zvezka in Zbirko nalog z rešitvami, ki so dosegljivi na elektronskem portalu Moodle. Če boste v skripti morda našli kako napako, vas prosimo, da nam to sporočite. Tako bomo lažje in bolj kakovostno pripravili naslednjo izdajo.

Pri študiju in na izpitih vam želimo veliko uspehov.

Avtorji

Maribor, oktober 2012.

SIMBOLI

a	– parameter van der Waalsove enačbe, bar (cm ³ /mol) ²
A	– parameter Clapeyronove enačbe, –
b	– parameter van der Waalsove enačbe, cm ³ /mol
B	– parameter Clapeyronove enačbe, K
B	– drugi virialni koeficient, cm ³ /mol
c	– svetlobna hitrost, m/s
C	– tretji virialni koeficient, cm ⁶ /mol ²
C_p	– molska toplotna kapaciteta, J/(mol K)
E	– toplota, J
F	– množinski tok, mol/s
M	– molska masa, g/mol
m	– masa, g
n	– množina snovi, mol
N_e	– število enačb, –
N_k	– število komponent, –
N_n	– število neznank v enačbi, –
N_p	– število modelnih parametrov, –
N_R	– število reakcij, –
N_s	– število spremenljivk, –
N_t	– število tokov, –
p	– tlak, bar
p^{nas}	– parni tlak snovi v tekoči ali trdni fazi, bar, mmHg
q_m	– masni tok, g/s
r	– množinsko razmerje tokov, številka reakcije, –
r	– številka reakcije, –
R	– splošna plinska konstanta, cm ³ bar/(mol K)
t	– čas, s
t	– temperatura, °C, °F
T	– temperatura, K, °R
T_c	– kritična temperatura, K
V_m	– molska prostornina, cm ³ /mol
w_i	– masni delež komponente i , –
X	– stopnja presnove, –, %
x_i	– množinski delež komponente i v tekoči fazi, –
y_i	– množinski delež komponente i v parni fazi, –

Matematični simboli

a	– naklon premice, –
a_i	– i -ti parameter regresijske krivulje, –
b	– odsek na ordinatni osi, –

f	– matematična funkcija, odvisna spremenljivka, –
\mathbf{f}	– odvisna vektorska spremenljivka, –
F_1	– matematična funkcija, odvisna spremenljivka, –
F_2	– matematična funkcija, odvisna spremenljivka, –
P	– aproksimacijski polinom pri regresiji, –
P_1	– aproksimacijski polinom prvega reda, –
P_2	– aproksimacijski polinom drugega reda, –
R^2	– koeficient korelacije pri regresiji, –
R_{adj}^2	– koeficient determinacije pri regresiji, –
s	– vsota kvadratov odstopanj pri regresiji, –
x	– neodvisna spremenljivka, –
X	– transformirana abscisa, –
\mathbf{x}	– neodvisna vektorska spremenljivka, –
x^*	– začetna (ocenjena) vrednost spremenljivke x , –
y	– matematična funkcija, odvisna spremenljivka, –
Y	– transformirana ordinata, –

Simboli zapisani z grškimi črkami

δ_i	– navpična razdalja (odstopanje) i -te podatkovne točke od regresijske krivulje, –
$\Delta_{\text{izp}}H$	– molska izparilna toplota, J/mol
Θ	– temperatura, K
ν	– stehiometrijski koeficient, –
ξ	– masno razmerje tokov, –
Σ	– vsota členov
ω	– hitrost presnove, mol/s

KAZALO

PRVI DEL MASNE BILANCE

1 UVOD	3
1.1 Kemijska tehnika.....	3
1.2 Enote procesa.....	4
1.3 Masne in energijske bilance.....	8
1.4 Kemijski proces.....	9
1.5 Sistemi meskih enot.....	11
1.5.1 Temperatura	12
1.6 Pisanje in uporaba veličin in enot.....	14
1.7 Zaključek	15
PREVERJANJE ZNANJA	16
PROBLEMI	16
2 MASNE BILANCE PROCESNIH ENOT BREZ KEMIJSKE REAKCIJE	19
2.1 Zakon o ohranitvi mase.....	19
2.2 Vrste procesov	20
2.3 Enačbe za masno bilanco.....	21
2.4 Večkomponentni tokovi.....	22
2.5 Celokupna analiza masne bilance.....	25
2.5.1 Množina ali masa kot osnova.....	31
2.5.2 Modelni parametri (equipment parameters).....	33
2.6 Pogoste napake pri definiranju načrtovalnih spremenljivk.....	35
2.7 Zaključek	42
PREVERJANJE ZNANJA	42
PROBLEMI	42
3 MASNE BILANCE SISTEMOV PROCESNIH ENOT BREZ KEMIJSKE REAKCIJE	45
3.1 Način reševanja enačb sistema procesnih enot (equation based approach).....	46
3.1.1 Obtok (recycle).....	49
3.1.2 Mimatok (bypass).....	53
3.1.3 Odtok (purge).....	54
3.2 Sekvenčni modularni način (sequential modular approach).....	54
3.3 Modularni način z uporabo računalnika.....	57
3.4 Zaključek	57
PREVERJANJE ZNANJA	57
PROBLEMI	57

4 MASNE BILANCE ZA KEMIJSKE REAKTORJE	59
4.1 Kemijske reakcije.....	59
4.2 Enačbe za masno bilanco v reaktorjih.....	59
4.2.1 Enačbe za masno bilanco kemijskih komponent.....	59
4.2.2 Enačbe za masno bilanco kemijskih elementov.....	62
4.3 Masne bilance za simultane reakcije.....	66
4.3.1 Masna bilanca kemijskih komponent.....	66
4.3.2 Masna bilanca kemijskih elementov.....	70
4.4 Presnova v neravnotežnih reakcijah.....	73
4.4.1 Ključni in prebitni reaktanti.....	74
4.5 Masna bilanca na poenostavljen način.....	75
4.6 Zaključek	77
PREVERJANJE ZNANJA	77
PROBLEMI	77
5 MASNE BILANCE SISTEMOV PROCESNIH ENOT S KEMIJSKO REAKCIJO	
IN BREZ NJE	81
5.1 Proces z obtokom (recycle).....	81
5.2 Zaključek	88
PREVERJANJE ZNANJA	88

DRUGI DEL OBDELAVA PODATKOV, NUMERIČNE METODE

6 OBDELAVA PODATKOV.....	91
6.1 Korelacija, aproksimacija in interpolacija.....	91
6.2 Grafične metode.....	92
6.3 Regresijska analiza.....	102
6.3.1 Regresija dveh spremenljivk.....	103
6.3.1.1 Linearna regresija.....	104
6.4 Numerična interpolacija.....	107
6.5 Informacijski sistem za fizikalne lastnosti snovi.....	111
6.6 Zaključek	111
PREVERJANJE ZNANJA	111
PROBLEMI	112
7 OSNOVE NUMERIČNIH METOD	115
7.1 Reševanje algebrskih enačb z eno neznanko.....	115
7.1.1 Grafične metode.....	115
7.1.2 Metoda zaporedne substitucije.....	118
7.1.3 Wegsteinova metoda.....	122

7.1.4 Newtonova metoda.....	125
7.1.5 Metoda polovičnega intervala.....	129
7.2 Zaključek	132
PREVERJANJE ZNANJA	132
PROBLEMI	133
8 REŠEVANJE SISTEMOV LINEARNIH ENAČB	135
8.1 Gauss-Jordanova metoda.....	136
8.2 LU razcep	138
8.3 Zaključek	143
PREVERJANJE ZNANJA	143
PROBLEMI	143

PRILOGA A

Primeri, rešeni s programom Polymath	145
A.1 Primer 2-3 (sistem linearnih enačb)	145
A.2 Primer 6-3 (transformacija numeričnih podatkov)	146
A.2.1 Regresija	148
A.3 Primer 6-5 (numerična interpolacija)	153

PRILOGA B

Primeri, rešeni s programom Excel	155
B.1 Primer 6-1 (transformacija koordinat in regresija)	155
B.2 Primer 7-1	157
B.3 Primer 8-1 (sistem linearnih enačb)	160

Prvi del

Masne bilance

1 UVOD

1.1 KEMIJSKA TEHNIKA

Ukvarja se z načrtovanjem, konstruiranjem in delovanjem procesov, v katerih je ključna operacija kemijska reakcija. Glavna naloga kemijske tehnike v bližnji prihodnosti je načrtovanje kemijskih procesov, ki bi ob povratnem toku potrošnikovih viškov skrbeli za čim racionalnejšo uporabo naravnih rezerv in postavitev procesov za še neodkrite snovi. Proizvodnja produktov naj bo usmerjena v uporabo surovin obnovljivih virov, saj bi tako trajnostno našli rešitve za veliko problemov današnjega časa. Kemijski proces prihodnosti mora upoštevati zakone fizike in kemije v naravi.

Naloga kemijskega inženirja je torej razvoj in načrtovanje procesov, ki pretvarjajo surovine in osnovne vire energije v zeleni kemijski produkt in višje energijske oblike. Skrbeti mora za izboljšanje in delovanje obstoječih procesov tako, da delujejo varno, učinkovito in ekonomično. Uporabljati mora osnovne fizikalne in kemijske informacije kemika v laboratorijskem merilu za specifikacijo opreme za industrijski proces. Te specifikacije so nato uporabljene za dimensioniranje opreme, kar store strojniki (laboratorijski koncept \Rightarrow industrijski proces). V obstoječem procesu skrbi za optimalno delovanje procesa ob upoštevanju varstva okolja in varnega delovanja obrata.

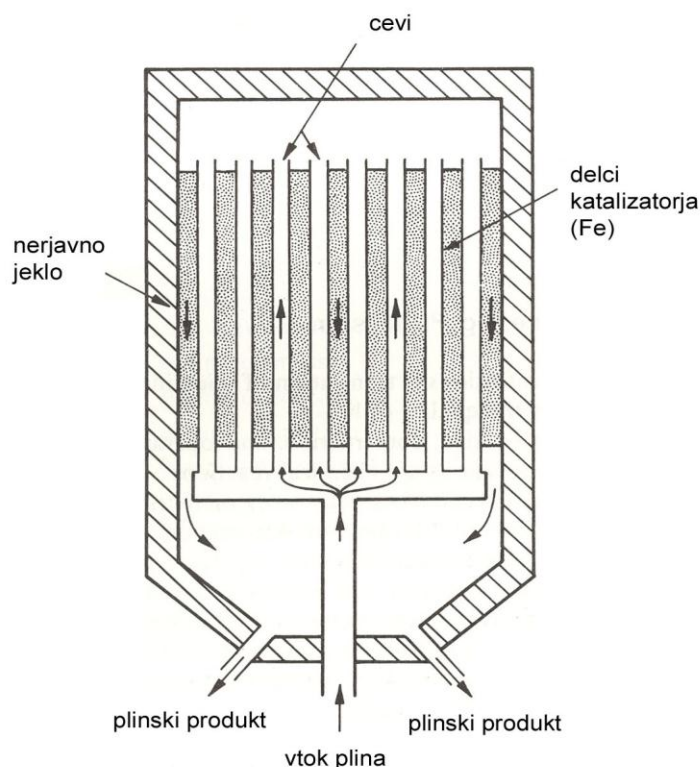
Kemijski inženirji so zaposleni v različnih vejah kemijske industrije:

- petrokemijski (Nafta Lendava, Petrol),
- industriji plastike in gume (Sava Kranj, Gumarna v Mariboru, Julon v Ljubljani),
- farmacevtski (LEK Ljubljana, KRKA v Novem mestu),
- bazični (Cinkarna v Celju, TKI Hrastnik, Talum in Silkem v Kidričevem),
- biotehnološki (pivovarni Laško in Union, mlekarni),
- industriji barv in lakov (COLOR v Medvodah, Helios Domžale, Belinka v Ljubljani),
- prehrabeni (Oljarna GEA v Slovenski Bistrici, Kolinska v Ljubljani, Droga Portorož, Etol v Celju),
- agrokemični (Pinus v Račah, Agro Ruše),
- cementni (cementarni Trbovlje in Anhovo),
- metalurški (železarni Ravne in Štore, Tovarna dušika Ruše),
- industriji čistil, kozmetike in pralnih sredstev (Henkel Slovenija, Ecolab v Mariboru),
- industriji keramike (opekarne, Swaty v Mariboru, Comet v Zrečah).

Zaposleni so tudi v drugih panogah, npr. v gradbeništvu, strojništvu in tekstilni industriji, kjer opravljajo dela analitikov, ekologov, torej na čistilnih napravah, v energetiki, računalništvu, kemijski informatiki, biomedicini, biokemiji itd., nekateri od njih pa se zaposlijo kot predavatelji kemije in kemijske tehnike na srednjih šolah.

1.2 ENOTE PROCESA¹

Kemijski proces razdelimo v osnovne pojave in operacije, ki jih lahko obravnavamo ločeno. Osnovni pojavi so: pretok fluidov, prenos toplote, kondenzacija in vrenje, kemijske reakcije, difuzija plinov. Operacije razdelimo na glavne in pomožne. Glavni operaciji sta kemijska presnova in separacija. Pomožne operacije so: kristalizacija, sedimentacija, mletje, absorpcija, adsorpcija, sušenje, granuliranje, gretje, hlajenje, komprimiranje, ekspanzija itd.



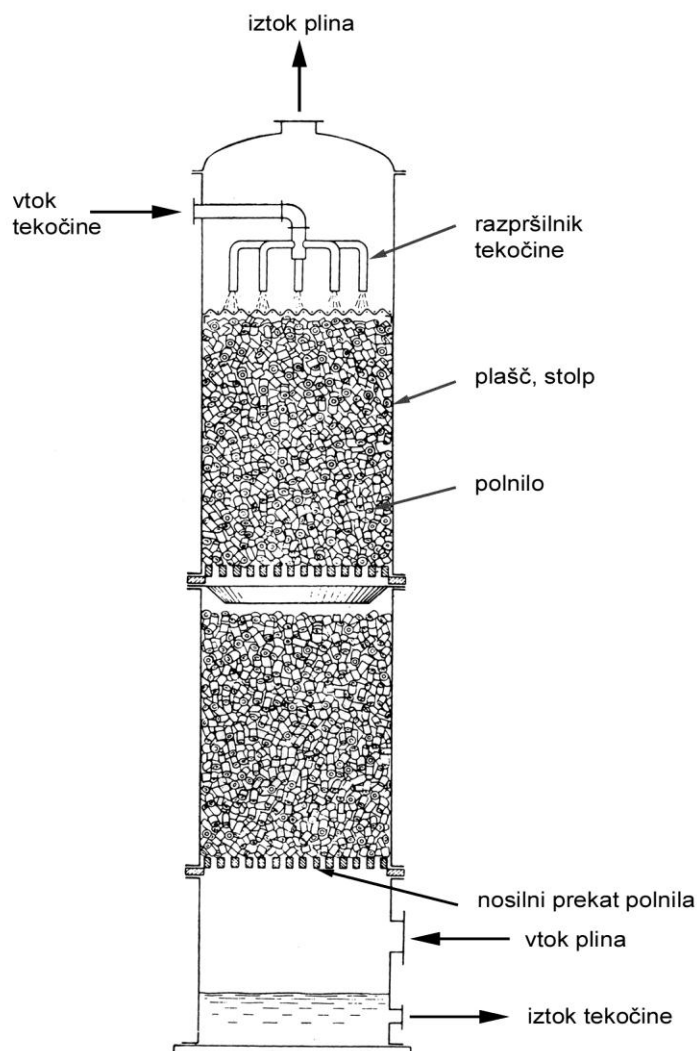
Slika 1-1: Cevni reaktor (A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1976)

Procesna enota je aparat ali del kemijskega procesa, v katerem nastane fizikalna ali kemijska sprememba (tudi obe) snovi, ki prihaja v enoto. Ena procesna enota lahko opravi več kot eno operacijo. Na **sliki 1-1** je cevni reaktor, ki je tipični predstavnik procesne enote. Načrtovan je za

¹ A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1976, str. 2–10.

eksotermno reakcijo plinov, ki zahteva prisotnost katalizatorja. Pri reakciji nastala toplota se porabi za segrevanje plina. Vročna zmes vtekajočih plinov začne reagirati takoj, ko pride v stik s katalizatorjem. V cevnem reaktorju potekajo trije osnovni pojavi: prenos toplote, pretok fluidov in kemijska reakcija.

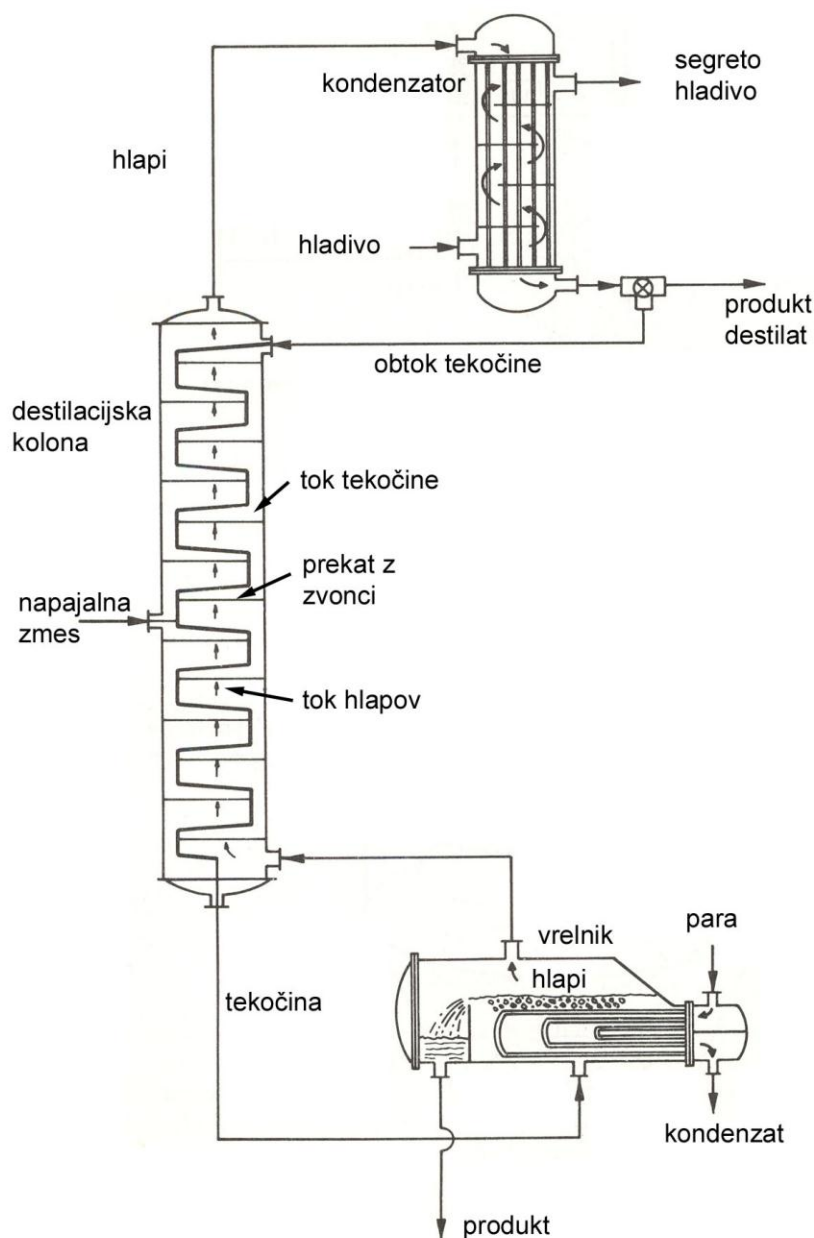
Slika 1-2 prikazuje plinski absorber. Uporabljamo ga za čiščenje plinskih zmesi. Nečistoča, prisotna v plinu, ki vteka na dnu, se absorbira v tekočini (topilu), ki vteka na vrhu. Očiščen plin izteka na vrhu stolpa, raztopina, v kateri je nečistoča, pa na dnu. V plinskem absorberju potekajo naslednji osnovni pojavi oziroma operacije: pretok fluidov, prenos snovi, mešanje.



Slika 1-2: Plinski absorber (A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1976)

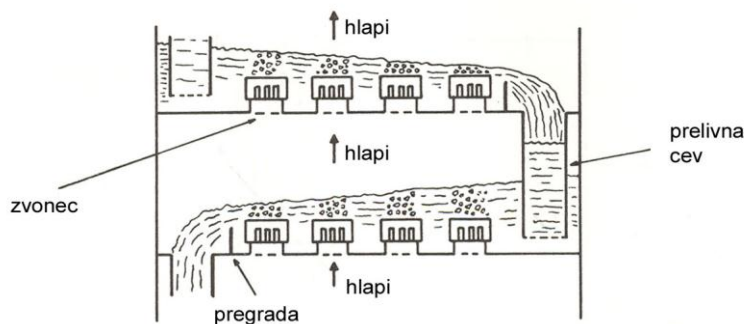
Na **sliki 1-3** je prikazana destilacijska kolona s prekati. Napajalno zmes ločimo v dva toka: destilat in destilacijski ostanek. Ločevanje poteka na osnovi različnih vrelišč oziroma hlapnosti

komponent. Destilacijske kolone so opremljene s kondenzatorjem (delni, totalni) in vrelnikom. Dovedena in odvedena toplotna tokova v vrelniku in kondenzatorju omogočata ločevanje zmesi.



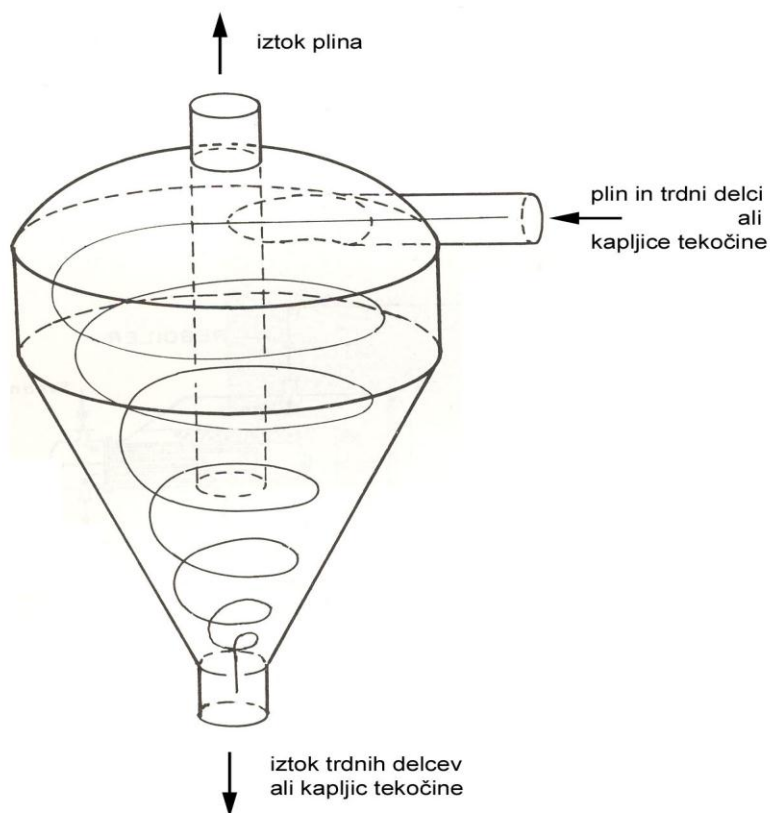
Slika 1-3: Destilacijska kolona (A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1976)

V notranjosti kolone so nameščeni prekati (ravnotežne stopnje) različnih izvedb. **Slika 1-3a** prikazuje prekata z zvonci. V destilacijski koloni potekajo naslednji osnovni pojavi oziroma operacije: pretok fluidov, prenos toplote in snovi, konvekcija, kondukcija, uparjevanje, kondenzacija in mešanje.

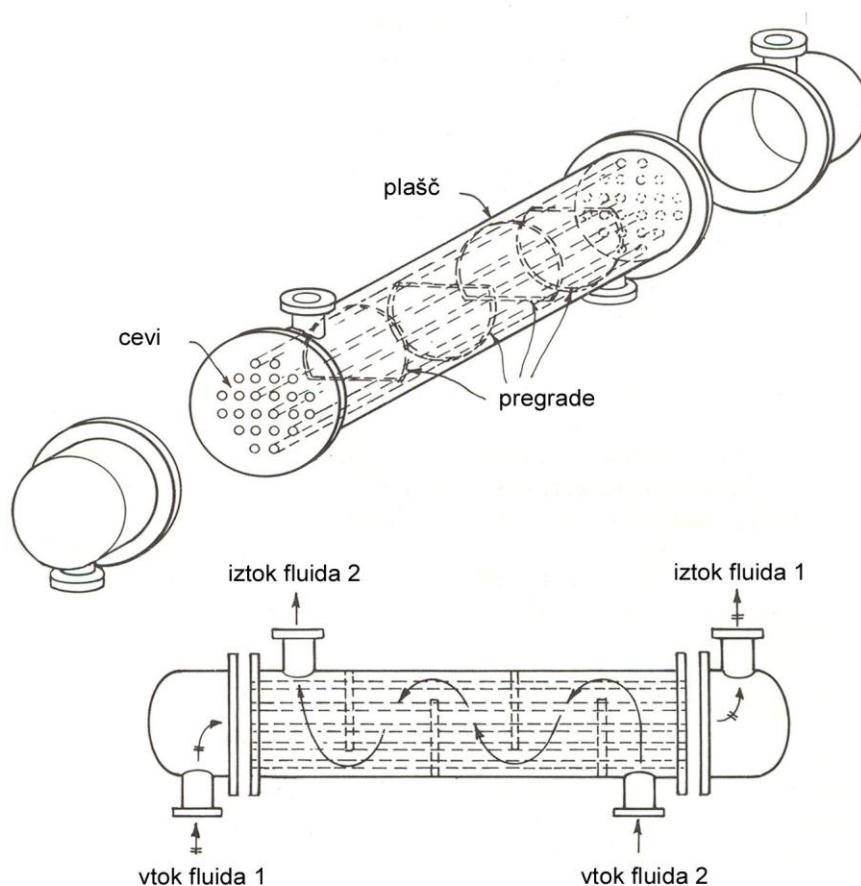


Slika 1-3a: Presek destilacijske kolone – prekati (A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1976)

Slika 1-4 prikazuje ciklonski ločilnik. Uporabljamo ga za ločevanje trdnih delcev oziroma kapljic tekočine iz plina. Zaradi hitrosti pretoka in centrifugalne sile fluid močno kroži, pri čemer se trdni delci oziroma kapljice tekočine nabirajo ob steni in drsijo proti dnu, kjer iztekajo. Očiščen plin potuje po centralni cevi proti vrhu. V ciklonskem ločilniku potekata pretok fluidov in ločevanje zmesi.



Slika 1-4: Ciklonski ločilnik (A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1976)



Slika 1-5: Toplotni prenosnik (A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1976)

V toplotnem (cevno-plaščnem) prenosniku na **sliki 1-5** segrevamo eno tekočino z drugo, pri tem pa tekočini nikoli ne prideta v stik. Toplotni prenos poteka skozi stene kovinskih cevi. Vrsta pregrad znotraj prenosnika izboljša kroženje fluida na plaščni strani cevi (shell-side). Dobro načrtovan toplotni prenosnik lahko segreje hladno tekočino do temperature, ki je samo malo pod vtočno temperaturo tople tekočine.

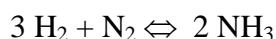
1.3 MASNE IN ENERGIJSKE BILANCE

Na **slikah** od **1-2** do **1-5** vidimo procesne enote, v katerih kemijske reakcije ne potekajo. Vse procesne enote se pokoravajo zakonom o ohranitvi mase in energije. Če te zakone uporabljamo v kemijskih procesih, jih imenujemo masne in energijske bilance.

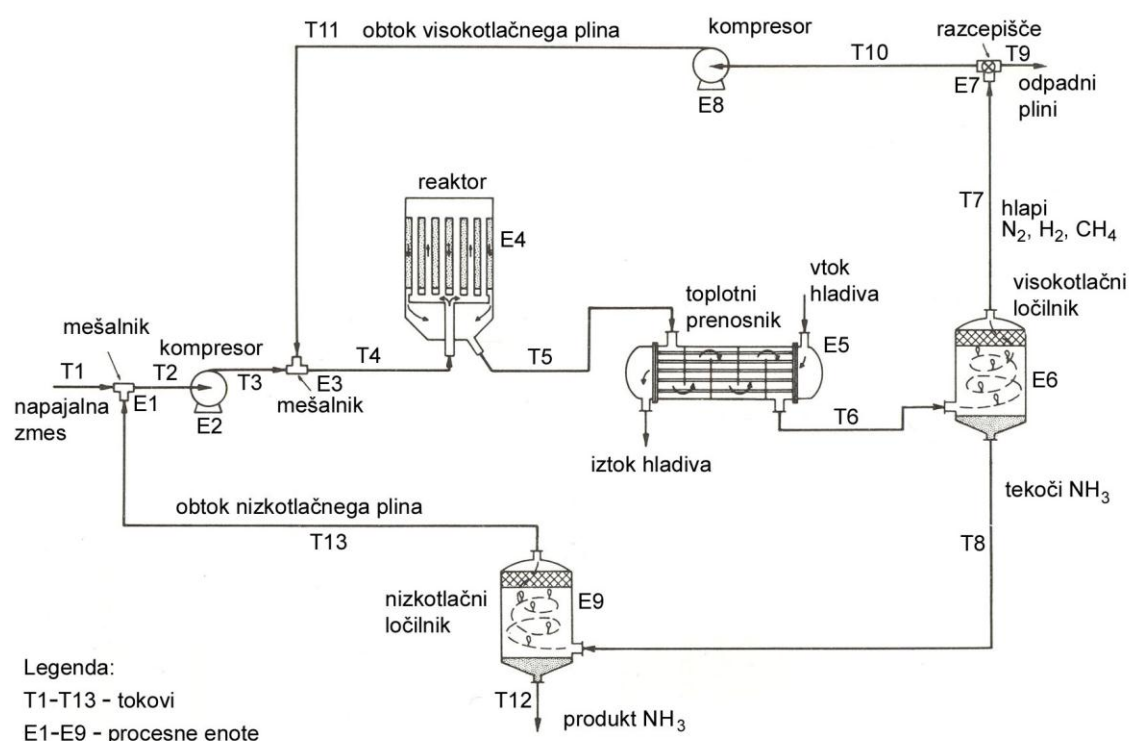
Pri našem delu bomo **analizirali** kemijske procesne enote, tj. z uporabo masnih bilanc bomo proučevali njihovo delovanje pri različnih obratovalnih pogojih.

1.4 KEMIJSKI PROCES

Predstavlja ga sistem procesnih enot, ki so razvrščene v smiselno zaporedje. Na **sliki 1-6** vidimo proces pridobivanja amoniaka. Napajalni tok je plinska zmes dušika in vodika s prisotnimi nečistočami. Napajalna zmes s konstantnim pretokom se pomeša s povratnim plinom NH_3 pri nizkem tlaku. Nastalo plinsko zmes vodimo na kompresijo in nato v mešalnik, kjer se pomeša s plinom $\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{CH}_4$ pri visokem tlaku. V reaktorju potekata dve operaciji: segrevanje plina do temperature reakcije in naslednja reakcija:



Reakcija ne poteče popolnoma, zato vsebuje reakcijski produkt nezreagirana N_2 in H_2 , ki ju po ločevanju vračamo v reaktor. Pline iz reaktorja ohladimo v toplotnem prenosniku, kjer se amoniak utekočini in ga od plinov ločimo v visokotlačnem ločilniku (separatorju). Netopne pline ločimo od tekočega produkta, tj. amoniaka, v ločilniku pri nizkem tlaku. Del plinov pri visokem tlaku odtakamo iz procesa in s tem preprečimo kopičenje nečistoč v reaktorju.



Slika 1-6: Procesna shema za proizvodnjo NH_3 (A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1976)

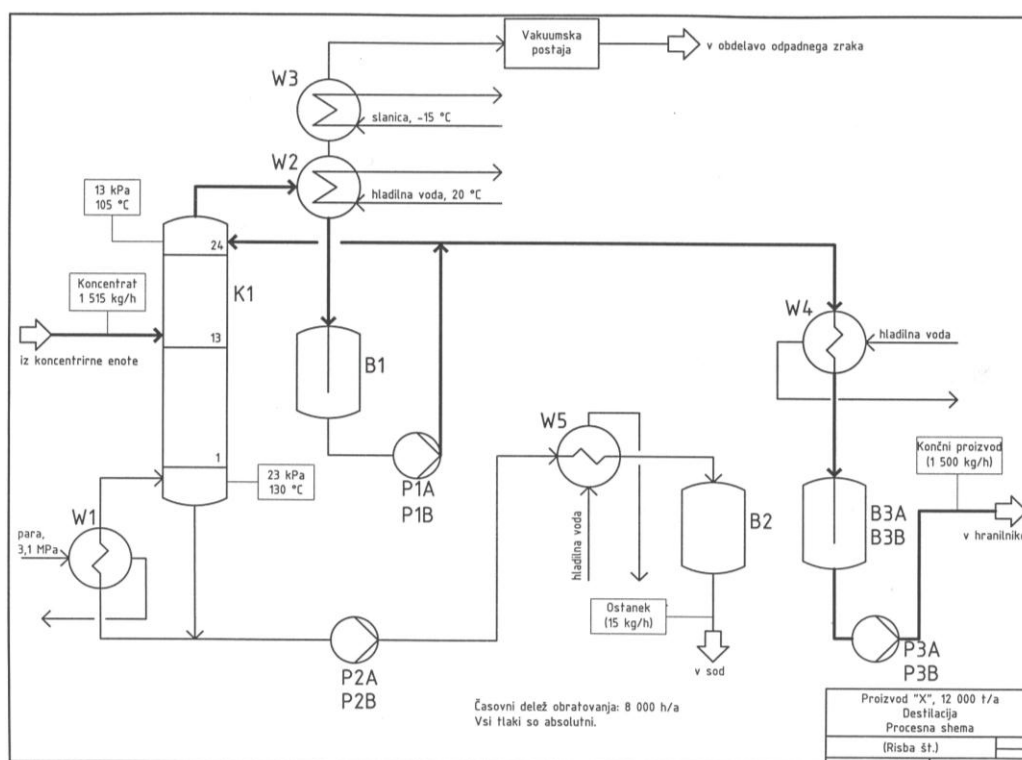
Kvantitativni opis kemijskih procesov je problem sistemske analize. Fizikalni zakoni v obliki matematičnih enačb opišejo delovanje procesnih enot in interakcije med njimi. Če na procesu proizvodnje NH_3 na **sliki 1-6** naredimo poenostavljeno analizo, vidimo, da imamo 9 procesnih enot in 13 tokov v procesu. Če vzamemo, da imamo 5 komponent (H_2 , N_2 , NH_3 in dve nečistoči),

imamo za vsak tok 8 spremenljivk: T , p , pretok F in sestavo x vsake komponente, skupaj $8 \cdot 13 = 104$ spremenljivke za tokove. Imamo še t. i. parametre opreme (equipment parameters), ki okarakterizirajo delovanje posameznih enot procesa. Teh je vseh skupaj 20, tako da imamo skupaj 124 spremenljivk.

Enačbe, ki jih postavimo, so enačbe za ohranitev mase in energije in enačbe pogojev za posamezne procesne enote. Če torej lahko zapišemo 85 enačb, moramo podati $124 - 85 = 39$ vrednosti za spremenljivke in parametre. Te imenujemo prostostne stopnje; druge izračunamo.

Vidimo, da gre za velike sisteme enačb, ki jih ne moremo rešiti brez računalnika! Metode za sistemsko analizo bomo spoznali v naslednjih poglavjih.

Ker so kemijski procesi včasih tudi zapleteni in vsebujejo veliko število procesnih enot in tokov, jih poenostavljeno prikažemo v procesni shemi (flow diagram). Tako ohranimo preglednost. Za posamezne enote procesa uporabljamo dogovorjene oznake (grafične simbole). Pri risanju upoštevamo mednarodna standardna pravila. Standard, ki opisuje pravila risanja procesnih shem in zajema veliko število grafičnih simbolov, je ISO 10628, ki je preveden tudi v slovenščino². Slika 1-7 prikazuje primer procesne sheme z osnovnimi informacijami.



Slika 1-7: Procesna shema z osnovnimi informacijami (SIST EN ISO 10628, Slovenski inštitut za standardizacijo, Ljubljana, 2002)

² Slovenski standard SIST EN ISO 10628, Sheme procesnih obratov – splošna pravila, 2002.

1.5 SISTEMI MERSKIH ENOT

Z uvedbo mednarodnega sistema merskih enot (SI) je odpadla velika večina problemov, ki so izvirali iz uporabe različnih enot v različnih delih sveta. Ker pa imamo opravka tudi z malo starejšo literaturo, predvsem z angleškega govornega področja, bomo na kratko prikazali, kako pretvarjamo enote. Za pretvarjanje enot je potrebna sistematika. Ključ za pretvarjanje so preglednice v različnih priročnikih³.

Najprej napišemo ekvivalenco oziroma pretvornik iz priročnika, npr.:

$$1 \text{ lb} = 453,59 \text{ g}$$

ali drugače:

$$\left[\frac{1 \text{ lb}}{453,59 \text{ g}} \right] = 1 \quad \text{ali} \quad \left[\frac{453,59 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \right] = 1$$

Enote potem pretvorimo z množenjem takšnih izrazov, pri tem pa pazimo, da se neželene enote okrajšajo (**princip krajšanja enot**).

PRIMER 1-1:

Gostota etanola pri 60 °F je 49,51 lb/ft³. Izračunajte gostoto v g/cm³ in izrazite temperaturo v °C!

$$\frac{49,51 \text{ lb}}{\text{ft}^3} \cdot \left[\frac{453,59 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \right] \cdot \left[\frac{(1 \text{ ft})^3}{(30,48 \text{ cm})^3} \right] = \mathbf{0,793 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}$$

Opomba: Kadar izhajamo iz osnovnega pretvornika oziroma ekvivalence, npr. med ft in cm, hočemo pa dobiti ft³ in cm³, moramo kubirati številko in enoto.

Še bolj enostavna je uporaba vertikalne črte, ki nadomesti simbol operacije množenja in oklepaje^{4,5}.

³ CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79th Edition, CRC Press LLC, Boca Raton, 1998.

⁴ R. M. Felder, R. W. Rousseau, Elementary Principles of Chemical Processes, third edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, str. 9–10.

⁵ D. M. Himmelblau, Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering, 6th edition, Prentice Hall PTR, New York, 1996, str. 7.

$$\frac{49,51 \text{ lb}}{\text{ft}^3} \left| \frac{453,59 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \right| \frac{(1 \text{ ft})^3}{(30,48 \text{ cm})^3} = 0,793 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Tretji način je direktno množenje s pretvorniki, ki so podani v priročnikih⁶.

$$\frac{1 \text{ lb}}{\text{ft}^3} = 0,01601846 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\frac{49,51 \text{ lb}}{\text{ft}^3} \left| \frac{0,01601846 \text{ g}}{\text{cm}^3} \frac{\text{ft}^3}{1 \text{ lb}} \right| = 0,793 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

1.5.1 Temperatura

Ko pomislimo na temperaturo, po navadi pomislimo na toploto in mraz, ki jo zaznava naše telo. Živo srebro in alkohol, ki se najpogosteje uporabljata v steklenih termometrih, spremenita prostornino, če se spremeni temperatura. Ker se prostornina tekočine spreminja bolj kot prostornina stekla, lahko vidimo raztezanje tekočine, če postaja topleje, in krčenje, ko postaja hladneje.

Za označevanje skale na termometru potrebujemo referenčne vrednosti. Dve najpogosteje uporabljeni vrednosti sta zmrzišče in vrelišče vode pri atmosferskem tlaku. Na **Celzijevi skali**, 0 °C definira zmrzišče vode in 100 °C vrelišče vode. Razdalja med tema dvema temperaturama je razdeljena na 100 enakih intervalov, ki jim pravimo stopinje.

Na **Fahrenheitovi skali** je zmrzišče vode 32 °F in vrelišče 212 °F. Pri – 40 °C je – 40 °F. Razdalja med tema dvema točkama je razdeljena na 180 enakih delov (stopinj). Fahrenheitova stopinja je $\frac{100}{180}$ ali $\frac{5}{9}$ Celzijeve stopinje. Na osnovi gornje trditve lahko zapišemo naslednji

zvezi:

$$t / ^\circ\text{C} = \frac{5}{9} \cdot (t / ^\circ\text{F} - 32) \quad (1.1)$$

$$t / ^\circ\text{F} = \frac{9}{5} \cdot t / ^\circ\text{C} + 32 \quad (1.2)$$

⁶ R. H. Perry, D. W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, McGraw-Hill, New York, 1997.

Odčitane vrednosti pod 0° so na obeh skalah negativne. Absolutna ničla (teoretično najnižja dosegljiva temperatura v naravi) na Celzijevi skali je pri $-273,15^\circ\text{C}$ in na Fahrenheitovi skali pri $-459,67^\circ\text{F}$.

Enota temperature v SI je K. Zmrzišče vode na Kelvinovi skali je $273,15\text{ K}$ in vrelišče $373,15\text{ K}$. Velikost enote je na Celzijevi in Kelvinovi skalah je enaka. Za pretvarjanje enot ene skale v drugo veljata zvezi:

$$T/\text{K} = t/^\circ\text{C} + 273,15 \quad (1.3)$$

$$t/^\circ\text{C} = T/\text{K} - 273,15 \quad (1.4)$$

Kelvinova in **Rankinova** skali sta definirani tako, da ima absolutna ničla vrednost nič. Tako kot sta velikosti ene stopinje enaki na Celzijevi in Kelvinovi skali, sta tudi enaki na Fahrenheitovi in Rankinovi skalah. Veljata zvezi:

$$t/^\circ\text{F} = T/^\circ\text{R} - 459,67 \quad (1.5)$$

$$T/^\circ\text{R} = t/^\circ\text{F} + 459,67 \quad (1.6)$$

Večkrat pride do nesporazumov, ko govorimo o temperaturi in temperaturni razliki ali intervalu. Predpostavimo interval od 0°C do 5°C . V tem intervalu je 9 Fahrenheitovih in Rankinovih stopinj in samo 5 Celzijevih oziroma Kelvinovih stopinj. Interval (razlika) 1 K zajema torej $1,8^\circ\text{F}$ oziroma $1,8^\circ\text{R}$. Kadar gledamo na temperaturno razliko na različnih skalah, so zveze naslednje:

$$\frac{1,8^\circ\text{F}}{1^\circ\text{C}}, \quad \frac{1,8^\circ\text{F}}{1\text{ K}}, \quad \frac{1,8^\circ\text{R}}{1\text{ K}}, \quad \frac{1,8^\circ\text{R}}{1^\circ\text{C}}, \quad \frac{1^\circ\text{F}}{1^\circ\text{R}}, \quad \frac{1^\circ\text{C}}{1\text{ K}}$$

Če hočemo **pretvoriti temperaturo iz enot enega merskega sistema v drugega**, uporabimo naslednje zveze:

$$t/^\circ\text{F} = (T/\text{K} - 273,15) \cdot \frac{9}{5} + 32 \quad (1.7)$$

$$T/\text{K} = \frac{5}{9}(t/^\circ\text{F} - 32) + 273,15 = \frac{5}{9} \cdot t/^\circ\text{F} + 255,37 \quad (1.8)$$

PRIMER 1-2:

Izračunajte temperaturno razliko med 32 °F in 212 °F v °C!

Rešitev:

Najprej izračunamo temperaturno razliko na Fahrenheitovi skali:

$$\Delta t/^{\circ}\text{F} = 212 - 32 = 180 \quad \text{oziroma}$$

$$\Delta t = 180 \text{ }^{\circ}\text{F}$$

Nato upoštevamo zvezo med temperaturnima razlikama Fahrenheitove in Celzijeve skale:

$$\Delta t = \frac{180^{\circ}\text{F}}{1,8^{\circ}\text{F}} \left| \frac{1^{\circ}\text{C}}{1,8^{\circ}\text{F}} \right. = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

PRIMER 1-3:

Izračunajmo temperaturo v °C, če je temperatura 60 °F:

Rešitev:

Pri reševanju uporabimo enačbo 1.1:

$$t/^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} \cdot (t/^{\circ}\text{F} - 32)$$

$$t = \frac{5}{9} \cdot (60 - 32) = \mathbf{15,55 \text{ }^{\circ}\text{C}}$$

1.6 PISANJE IN UPORABA VELIČIN IN ENOT⁷

Glede zapisovanja in uporabe veličin, simbolov veličin, enot in enačb veljajo posebna pravila podana s standardi ISO. Izpostavimo nekaj najpomembnejših:

⁷ P. Glavič, M. Krajnc, L. Žbontar Zver, Mednarodni standardi Sheme procesnih obratov (ISO 10628) ter Veličine in enote (ISO 31-0 do 31-13), Zbornik referatov s posvetovanja Slovenski kemijski dnevi 2002, 1. del, Maribor, 2002, str. 512-521.

veličina: masa	simbol: m	enota: kilogram	simbol enote: kg
dolžina	l	meter	m
temperatura	T, Θ	kelvin	K
množina	n	mol	mol

Simbole veličin pišemo s poševnimi črkami latinske ali grške abecede (Times New Roman), včasih z dodatnimi indeksi (podpisanimi ali nadpisanimi).

Pri **množenju** lahko uporabimo naslednje zapise: ab , $a \times b$, $a \cdot b$ ali $a b$,

pri **deljenju** pa: a/b , $\frac{a}{b}$, $a \cdot b^{-1}$.

Simbole enot pišemo pokončno in z malimi črkami (arial), razen za enote, ki so poimenovane po osebah, in liter: m, s, V, Pa, L. Simboli enot nimajo množine ali pike: 5 bar, 10 mol. Pri množenju lahko uporabimo naslednje zapise: $N \cdot m$, $N m$, $m \cdot s^{-1}$, $kW \cdot h$ ali $kW h$, pri deljenju pa: m/s , $\frac{m}{s}$, $m \cdot s^{-1}$, $m \cdot kg/(s^3 \cdot A)$, $m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$.

Simbole matematičnih konstant, funkcij in operatorjev pišemo pokončno, npr.:

Σx_i	vsota x_i
$\ln x$	$\ln x = \log_e x$
$\lg x$	$\lg x = \log_{10} x$
$\frac{df}{dx}$	odvod funkcije f po x

Simbole kemijskih elementov pišemo pokončno. Števila pišemo v skupinah (s presledkom, ne s piko) po tri števke, levo in desno od decimalne vejice: 15 300,175 95.

Podrobna navodila so v mednarodnih standardih⁸.

1.7 ZAKLJUČEK

V poglavju je na kratko prikazana kemijska tehnika kakor tudi delo kemijskega inženirja, ki je povezano z zakoni fizike in kemije v naravi. Pri načrtovanju procesov sodeluje s strokovnjaki drugih strok kot so strojniki, ekonomisti, okoljevarstveniki ipd. Prav zaradi tega se lahko zaposluje v različnih vejah industrije.

⁸ Mednarodni standardi ISO 31-0 do 31-13, Quantities and Units (1992 + dopolnilo 1998); SIST ISO 31-0 do 13, Veličine in enote, prevod v slovenščino, 2002.

V poglavju študentje spoznajo osnovne pojme in definicije kemijskega procesa in njegovo sestavo. Prav tako je poudarek na pretvarjanju enot veličin med različnimi merskimi sistemi, kar mu koristi, ko uporablja tujo študijsko literaturo.

Predstavljena sta dva ISO standarda: ISO 10628 za risanje procesnih shem in ISO 31-0 do 31-13 Veličine in enote. Oba standarda študentje usvojijo in uporabljajo pri predmetih z ustrežno vsebino vsa leta študija.

Na tem temelju se prične gradnja naslednjih poglavij o ohranjanju mase v procesnih enotah, ki sledijo v nadaljevanju.

PREVERJANJE ZNANJA

1. Kaj je glavna naloga kemijskega inženirja?
2. V katerih vejah kemijske industrije so zaposleni kemijski inženirji?
3. Katere osnovne pojave v kemijskem procesu poznate?
4. Katere osnovne operacije in procesne enote v kemijskem procesu poznate?
5. Ali lahko poteka v eni procesni enoti več kot ena operacija? Navedite primer!
6. Kako bi splošno opisali procesno shemo?
7. Kakšen je princip pretvarjanja enot iz enega merskega sistema v drugega (princip krajšanja enot)?
8. Kaj je ekvivalenca? Ali poznate katero?
9. Katere temperaturne skale poznate?

PROBLEMI

1. Dokažite, da je 1 Btu (enota za toploto) enak 252 cal! Uporabite princip krajšanja enot.

Potrebni pretvorniki:

$$1 \text{ Btu} = 1055,06 \text{ J}$$

$$1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J}$$

2. Izračunajte molsko maso H_2SO_4 v $\frac{\text{lb}}{\text{lbmol}}$! Uporabite princip krajšanja enot.

Potrebni pretvornik:

$$1 \text{ lbmol} = 453,59 \text{ mol}$$

$$\text{Rezultat: } M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \frac{\text{lb}}{\text{lbmol}}$$

3. a) Katera razdalja je večja, 440 yd ali 400 m?
 b) Kakšna je poprečna hitrost v mi/h olimpijskega tekača na 100 m, če preteče to pot v 9,9 s?
 c) Katera masa je večja, 5 kg ali 11 lb?

Potrebni pretvorniki:

$$1 \text{ yd} = 0,9144 \text{ m}$$

$$1 \text{ mi (zemeljska)} = 1609,344 \text{ m}$$

$$1 \text{ lb} = 0,45359 \text{ kg}$$

V vseh primerih uporabite princip krajšanja enot!

Rezultat: večja je razdalja 440 yd, $v = 22,6 \frac{\text{mi}}{\text{h}}$, masi sta približno enaki.

4. Koliko W je $1 \frac{\text{J}}{\text{s}}$? Uporabite princip krajšanja enot.

Potrebni pretvorniki:

$$1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J}$$

$$1 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} = 1,162222 \text{ W}$$

Rezultat: 1 W

5. Koliko mg je $6 \times 10^{-5} \text{ kg}$?

Rezultat: 60 mg

6. Normalna temperatura vrelišča kisika je $t_v = -182,96 \text{ }^\circ\text{C}$. Podajte to temperaturo še v drugih skalah!

Rezultat: $T_v = 90,19 \text{ K}$, $t_v = -297,33 \text{ }^\circ\text{F}$, $T_v = 162,3 \text{ }^\circ\text{R}$

7. Kakšno enoto ima R in kakšno enoto imata a in b v naslednji enačbi:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = R \cdot T ,$$

če so enote za: T / K , p / bar , $V_m / \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$.

Rezultat: $R = \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{(\text{K} \cdot \text{mol})}$, $a = \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^6}{\text{mol}^2}$, $b = \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

8. Molsko toplotno kapaciteto toluena podamo z naslednjo enačbo:

$$C_p = 20,869 + 5,293 \times 10^{-2} \cdot t \quad \text{v} \quad \frac{\text{Btu}}{(\text{lbmol} \cdot ^\circ\text{F})} ,$$

temperatura t je v $^\circ\text{F}$.

Preoblikujte izraz za C_p tako, da bo enota v $\frac{\text{cal}}{(\text{mol} \cdot \text{K})}$ s temperaturo T v K!

Potrebni pretvorniki:

1 Btu = 252 cal

1 lbmol = 453,59 mol

temperaturna razlika 1 K = 1,8 °F

Kjer je mogoče, uporabite princip krajšanja enot.

Rezultat: $C_p = -3,461 + 9,527 \times 10^{-2} \cdot T / \text{K}$

2 MASNE BILANCE PROCESNIH ENOT BREZ KEMIJSKE REAKCIJE

Da bi bolje razumeli delovanje procesne enote, moramo konstruirati matematični model. Ta je sestavljen iz algebrskih in diferencialnih enačb, ki morajo upoštevati zakone o ohranitvi mase, energije, gibalne količine, enačbe gibanja (2. Newtonov zakon za gibanje tekočin, Navier-Stokesovo enačbo), enačbe za opis toplotnih tokov (Štefan-Bolzmannov zakon sevanja) in še mnoge druge osnovne enačbe iz fizike in kemije. Večkrat je procesna enota tako komplicirana, da moramo vključiti še različne empirične zveze, ki smo jih dobili izkustveno iz podobnih (sorodnih) procesov.

V tem poglavju si bomo pogledali samo zakon o ohranitvi mase v procesnih enotah brez kemijske reakcije¹ torej pri destilaciji, filtraciji, absorpciji, sušenju itd. Masne bilance v kontinuiranih procesih zahtevajo rešitev algebrskih enačb. Numerične metode za reševanje sistema ali posameznih algebrskih enačb z računalnikom si bomo ogledali kasneje.

2.1 ZAKON O OHRANITVI MASE

Masna bilanca za proces ali procesno enoto pomeni upoštevanje zakona o ohranitvi mase. Torej masa ne more nastati niti izginiti v procesu. V resnici nastanejo majhne spremembe mase ob upoštevanju Einsteinove enačbe:

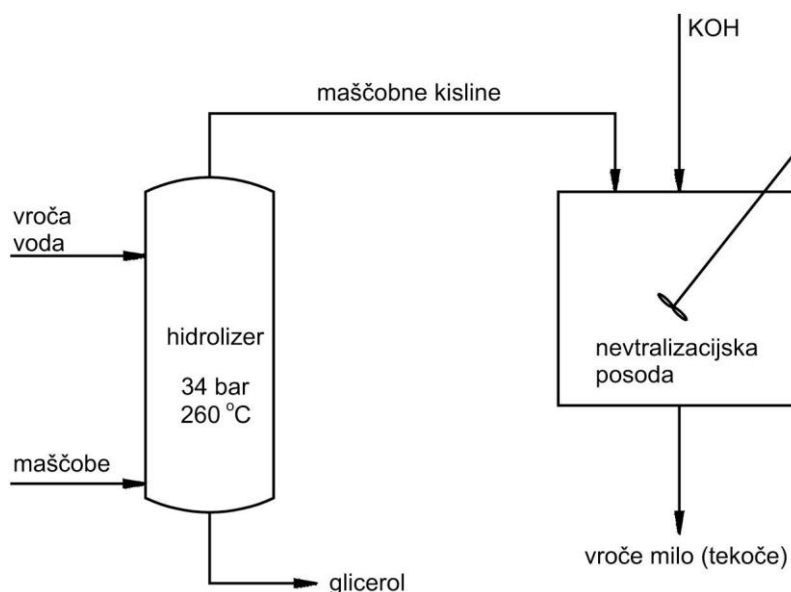
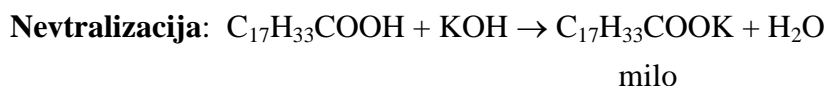
$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

Jedrske reakcije, pri katerih so energetske spremembe velike, bi lahko bile vzrok za spremembo mase. Da ta sprememba ni velika pri reakcijah v običajnih kemijskih procesih, si bomo pogledali na primeru v nadaljevanju.

Pri zgorevanju 1 g ogljikovodika se sprosti 4×10^4 J toplote. Kakšna je sprememba mase?

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} = \frac{4 \times 10^4 \text{ J}}{(3 \times 10^{10})^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-2}} \left| \frac{1 \text{ N} \cdot \text{m}}{1 \text{ J}} \right| \left| \frac{1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}}{1 \text{ N}} \right| \left| \frac{10000 \text{ cm}^2}{1 \text{ m}^2} \right| \left| \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \right| \cong 0,5 \times 10^{-9} \text{ g} = 0,5 \text{ ng}$$

¹ A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1976, str. 199–241.



Slika 2-2: Poenostavljen kontinuirani proces za proizvodnjo mila

Proces dela neprekinjeno, 24 h na dan. V dimenzijsko ekvivalentnem procesu dobimo v nekaj urah več mila kot pri šaržnem procesu v nekaj dneh. Osnovna ugotovitev je, da so šaržni procesi primernejši za proizvodnjo manjših količin zelo kakovostnih produktov (majhno povpraševanje, dragi produkti). Zato uporabljajo šaržne procese predvsem v farmacevtski in kozmetični industriji. Kontinuirani procesi so primerni za proizvodnjo osnovnih kemikalij (H_2SO_4 , NH_3 , CH_3OH), ki jih pridobivajo v večjih količinah.

2.3 ENAČBE ZA MASNO BILANCO

Zaradi principa zakona o ohranitvi mase velja v procesih brez reakcije zveza:

$$\text{MASNI TOKOVI V PROCES} - \text{MASNI TOKOVI IZ PROCESA} = \text{HITROST AKUMULACIJE MASE V PROCESU} \quad (2.1)$$

$$q_m^v - q_m^{iz} = \frac{dm}{dt}$$

Masne tokove izražamo v kg/s, kg/h, g/s ali pa namesto masnih tokov uporabljamo množinske tokove v mol/s, kmol/h. V enačbi (2.1) se masa v procesu **povečuje** ali **zmanjšuje**. Povečuje se

na začetku delovanja procesa (snov vteka v proces, zagon procesa), zmanjšuje pa, ko moramo proces ustaviti (snov izteka iz procesa). To je t. i. **nestacionarno stanje** (unsteady-state) procesa. V kontinuiranem procesu ostanejo po končanem zagonu ventili za vtoke in iztoke odprti, tako da snovi neprekinjeno vtekajo v procesne enote in iz njih iztekajo. Po določenem času se vzpostavi konstantno delovno stanje ali **stacionarno** (steady-state) stanje.

Kontinuirani procesi, ki delujejo stacionarno, nimajo akumulacije, torej desna stran enačbe (2.1) odpade. Zapis enačbe je naslednji:

$$\text{MASNI TOKOVI V PROCES} = \text{MASNI TOKOVI IZ PROCESA} \quad (2.2)$$

$$q_m^v = q_m^{\text{iz}}$$

V stacionarnem, uravnovešenem procesu so masni tokovi konstantni (se ne spreminjajo s časom). Prav tako so konstantni drugi obratovalni parametri npr. T, p, c . Torej velja:

- akumulacija znotraj procesa je enaka 0,
- vsi masni tokovi v procesu so konstantni.

To je seveda idealizirano stanje, saj se v realnih procesih pojavijo majhna odstopanja. Masni tokovi niso nikoli konstantni, ampak nihajo okoli neke srednje vrednosti. Zato je koncept stacionarnega procesa uporaben za opis povprečne proizvodnje v kemijskem procesu pri določenih pogojih.

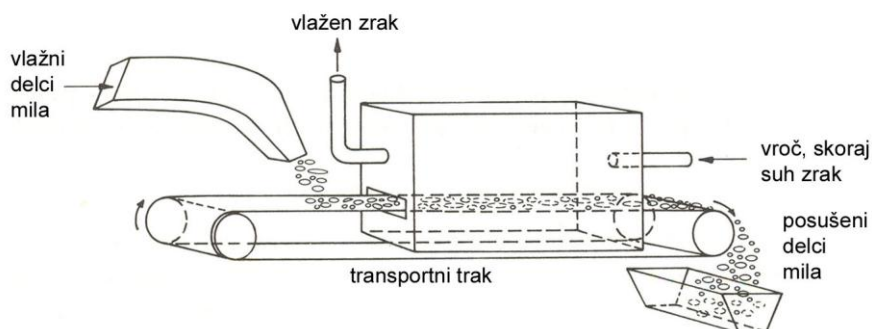
2.4 VEČKOMPONENTNI TOKOVI

Procesni tokovi vsebujejo več različnih komponent. Če reakcija v kemijskem procesu ne poteče, lahko enačbo (2.2) napišemo za **vsako komponento** v procesu tako:

$$\text{MASNI TOKOVI V PROCES} = \text{MASNI TOKOVI IZ PROCESA} \quad \text{za vsako komponento}$$

$$q_{m,k}^v = q_{m,k}^{\text{iz}} \quad (2.3)$$

Enačbo (2.3) lahko uporabimo v procesu sušenja mila na **sliki 2-3**.



Slika 2-3: Proces sušenja mila (A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1976)

Vlažni delci mila in vroč, skoraj suh zrak kontinuirano (v protitoku) vtekajo v sušilnik. Transportni trak transportira milo skozi sušilnik. Pri stiku vročega zraka in mila preide del vode iz mila v zrak. Vlažen zrak zapušča sušilnik neprekinjeno.

V procesu so prisotni štirje tokovi: v dveh sta prisotna milo in voda, v dveh pa zrak in voda. Ti tokovi so dvokomponentni, če vzamemo zrak kot komponento. Za vsako komponento velja enačba (2.3). Kadar v procesu ni kemijske reakcije, velja tudi:

$$\begin{array}{l} \text{MNOŽINSKI TOKOVI V} \\ \text{PROCES} \end{array} = \begin{array}{l} \text{MNOŽINSKI TOKOVI IZ} \\ \text{PROCESA} \end{array} \quad \text{za vsako komponento} \quad (2.4)$$

$$F_k^v = F_k^{iz}$$

Pogledali si bomo uporabo enačbe (2.4) na določenem problemu. Problem je videti enostaven, toda če proces vsebuje veliko število večkomponentnih tokov, je težko izbrati pravo število enačb in število neznank, če ne delamo sistematično:

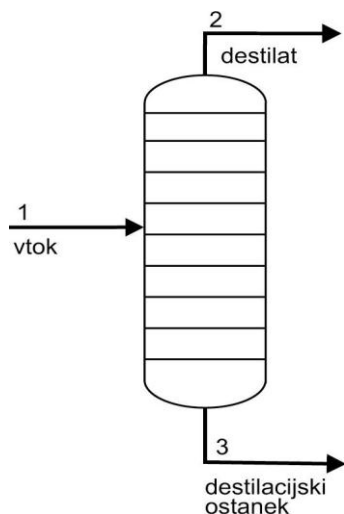
1. narišemo procesno shemo in označimo vse tokove,
2. identificiramo vse znane veličine (množinske oziroma masne tokove in sestavo tokov),
3. pogledamo, ali je število enačb enako kot število neznank,
4. rešimo enačbe za neznane množine oziroma mase.

PRIMER 2-1:

Pilotno destilacijsko kolono uporabimo za ločitev etanola in vode iz zmesi, kjer je množinski delež etanola $x = 1,5\%$. Vtok znaša 16 kmol/h . Množinski delež alkohola v destilatu je $x = 87\%$ in v destilacijskem ostanku $x = 0,05\%$. Izračunajte vse tokove in neznane sestave! Procesno shemo prikazuje **slika 2-4**.

Rešitev:

1. Procesna shema:

**Slika 2-4:** Ločevanje zmesi v destilacijski koloni2. Znane količine zberemo v **preglednici 2-1**.**Preglednica 2-1:** Podatki primera 2-1

Tok št.	F / (kmol/h)	x / –	
		alkohol	voda
1	16	0,015	
2		0,87	
3		0,0005	

Imamo pet neznank, tj. tokova F_2 in F_3 ter delež vode v vsakem toku. Ker je vsota množinskih deležev v vsakem toku ena, lahko izračunamo množinske deleže vode v vseh tokovih, kot je prikazano v **preglednici 2-2**.

Preglednica 2-2: Izračun množinskih deležev vode

Tok št.	F / (kmol/h)	x / –	
		alkohol	voda
1	16	0,015	0,985
2	F_x	0,87	0,13
3	F_y	0,0005	0,9995

3. Ostaneta še dve neznanki. Tokova 2 in 3 označimo z F_x in F_y . Ker imamo dve komponenti, alkohol in vodo, imamo dve neodvisni enačbi za masno bilanco:

$$\text{masna bilanca za alkohol: } 0,015 \cdot 16 = 0,87 \cdot F_x + 0,0005 \cdot F_y$$

$$\text{masna bilanca za vodo: } 0,985 \cdot 16 = 0,13 \cdot F_x + 0,9995 \cdot F_y$$

4. Rezultat:

$$F_x = 0,267 \text{ kmol/h}$$

$$F_y = 15,733 \text{ kmol/h}$$

Vse lahko ponovno zberemo v **preglednici 2-3**.

Preglednica 2-3: Končni rezultati primera 2-1

Tok št.	F / (kmol/h)	x / -	
		alkohol	voda
1	16	0,015	0,985
2	0,267	0,87	0,13
3	15,733	0,0005	0,9995

Preverimo masno bilanco. Ugotovimo, da vteka 16 kmol/h zmesi v toku 1 ter prav toliko izteka v tokovih 2 in 3. V toku 1 je prisotnih 0,24 kmol/h etanola in 15,76 kmol/h vode. V destilatu najdemo v glavnem lahko hlapno komponento etanol (0,232 kmol/h), v destilacijskem ostanku pa težko hlapno komponento vodo (15,725 kmol/h).

2.5 CELOKUPNA ANALIZA MASNE BILANCE

Prejšnji primer je vseboval vse elemente masne bilance za bolj zamotane probleme. Vidimo, da je treba analizirati neodvisne spremenljivke. Če imamo torej podanih nekaj tokov in sestav, nastopi problem rešitve neznanih tokov in sestav z masno bilanco. Predpostavimo, da imamo stacionarni proces brez kemijske reakcije.

ENAČBE IN POGOJI

Enačbe, ki sestavljajo model, s katerim rešimo masno bilanco, razvrstimo v tri skupine:

1. enačbe za masno bilanco,
2. pogoji za masne oziroma množinske deleže,
3. pogoji zaradi procesnih enot (equipment constraints).

Za procesno enoto imamo skupaj N_k enačb za masno bilanco, **za vsako komponento**, ki gre skozi procesno enoto, po **eno** (imamo torej N_k komponent).

Pogoji za množinske deleže pomenijo, da je **vsota vseh množinskih oziroma masnih deležev v posameznem toku enaka ena**, torej po en pogoj za vsak tok.

Pogoji za procesne enote so za posamezne enote različni, iztoka naj imata npr. enako sestavo ali razmerje dveh iztokov naj bo konstantno. Ti pogoji so odvisni od narave procesne enote.

SPREMENLJIVKE

Enostavno enačbo za skupno število spremenljivk (N_s) v vseh enačbah lahko izvedemo, če so v vseh tokovih prisotne vse komponente. Vzemimo, da imamo N_k komponent, ki gredo prek bilančnih mej procesne enote. Za vsak tok so spremenljivke N_k množinskih oziroma masnih deležev in tok, torej N_{k+1} spremenljivk. N_p so parametri procesne enote. Če imamo N_t tokov, ki gredo skozi bilančne meje procesne enote, dobimo:

$$N_s = N_t (N_k + 1) + N_p . \quad (2.5)$$

Če v vseh tokovih nimamo vseh komponent, enačba (2.5) ne velja in moramo prešteti skupno število spremenljivk.

NAČRTOVALNE SPREMENLJIVKE (design variables, izbrane spremenljivke)

Vzamimo, da imamo N_e neodvisnih enačb, ki vsebujejo skupno N_s spremenljivk. Število načrtovalnih spremenljivk, N_n , je:

$$N_n = N_s - N_e . \quad (2.6)$$

Ta enačba je rezultat zahteve, da je število enačb enako številu neznank, $N_s - N_n$. Vrednost za vsako izbrano spremenljivko moramo podati, da lahko rešimo masno bilanco (primer 2-2).

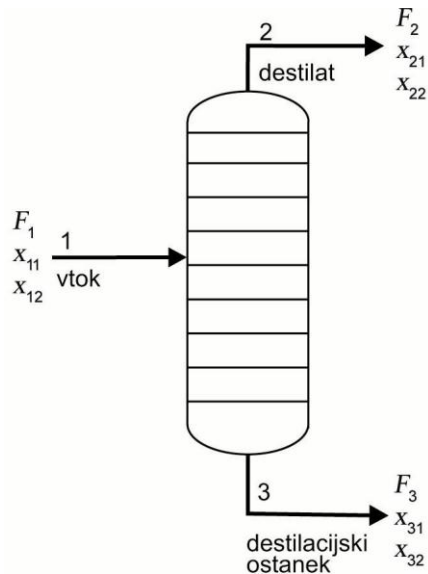
PRIMER 2-2:

Postavite enačbe in določite število načrtovalnih spremenljivk za destilacijsko kolono iz prejšnjega primera.

Rešitev:

Enostavno shemo imamo na **sliki 2-5**. F_i je množinski tok i , x_{ij} je množinski delež komponente j v toku i . Komponentam pripišemo številčne vrednosti:

Komponenta	št.
alkohol	1
voda	2



Slika 2-5: Destilacijska kolona

1. Enačbe in pogoji:

a) Masna bilanca (enačba 2.4):

$$\text{alkohol: } F_1 x_{11} = F_2 x_{21} + F_3 x_{31} \quad (1)$$

$$\text{voda: } F_1 x_{12} = F_2 x_{22} + F_3 x_{32} \quad (2)$$

b) Pogoji za množinske deleže (en za vsak tok):

$$x_{11} + x_{12} = 1 \quad (3)$$

$$x_{21} + x_{22} = 1 \quad (4)$$

$$x_{31} + x_{32} = 1 \quad (5)$$

c) Pogoji za modelne parametre: jih ni!

2. Število spremenljivk: $N_s = N_t (N_k + 1) + N_p = 3 (2 + 1) + 0 = 9$

3. Število načrtovalnih spremenljivk: $N_n = N_s - N_e = 9 - 5 = 4$

Analiza pokaže, da so štiri od devetih spremenljivk načrtovalne spremenljivke. Preostalih pet vrednosti dobimo iz petih enačb. Štiri načrtovalne spremenljivke, N_n , so: $F_1, x_{11}, x_{21}, x_{31}$. Pet neznank ($F_2, F_3, x_{12}, x_{22}, x_{32}$) dobimo z rešitvijo sistema petih enačb.

4. Potek reševanja:

Najprej iz zadnjih treh enačb (3, 4 in 5) izrazimo neznanke x_{12} , x_{22} in x_{32} . Nato obkrožimo znane spremenljivke v prvih dveh enačbah:

$$F_1 x_{11} = F_2 x_{21} + F_3 x_{31}$$

$$F_1 x_{12} = F_2 x_{22} + F_3 x_{32}$$

Enačbi sta linearni z ozirom na F_2 in F_3 .

$$F_2 = \frac{F_1 (x_{11}x_{32} - x_{12}x_{31})}{(x_{21}x_{32} - x_{31}x_{22})}; \quad F_3 = \frac{F_1 (x_{12}x_{21} - x_{11}x_{22})}{(x_{21}x_{32} - x_{31}x_{22})}$$

Za vrednosti načrtovalnih spremenljivk:

$$F_1 = 16 \text{ kmol/h}$$

$$x_{11} = 0,015$$

$$x_{21} = 0,87$$

$$x_{31} = 0,0005$$

dobimo:

$$F_2 = \frac{16 \cdot 0,0145}{0,8695} = 0,267 \text{ kmol/h}$$

$$F_3 = \frac{16 \cdot 0,855}{0,8695} = 15,733 \text{ kmol/h}$$

Rezultat se ujema z rezultatom iz primera 2-1.

Poglejmo si še en primer za predstavitev masne bilance in načrtovalnih spremenljivk.

PRIMER 2-3:

Obrat za proizvodnjo kisika po Lindeju proizvaja kisik nizke čistoče za industrijsko uporabo. Ogljikovodike, vodo in ogljikov dioksid najprej odstranijo iz zraka, ki ga nato uporabijo za proizvodnjo kisika, dušika in argona. Praktično ves argon ostane s kisikom, ki ga ločijo od dušika.

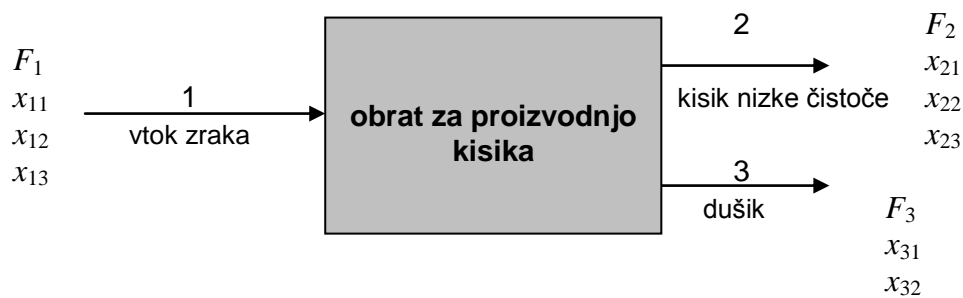
Analizirati je treba masno bilanco in izbrati načrtovalne spremenljivke ter rešiti sistem enačb za dane načrtovalne spremenljivke.

Rešitev:

Označimo komponente:

Komponenta	št.
kisik	1
dušik	2
argon	3

Preprosto procesno shemo prikazuje **slika 2-6**.



Slika 2-6: Obrat pridobivanja kisika nizke čistoče

1. Enačbe in pogoji:

a) Enačbe za masno bilanco (po ena za vsako komponento):

$$\text{kisik: } F_1 x_{11} = F_2 x_{21} + F_3 x_{31} \quad (1)$$

$$\text{dušik: } F_1 x_{12} = F_2 x_{22} + F_3 x_{32} \quad (2)$$

$$\text{argon: } F_1 x_{13} = F_2 x_{23} \quad (3)$$

b) Pogoji za množinske deleže (en za vsak tok):

$$x_{11} + x_{12} + x_{13} = 1 \quad (4)$$

$$x_{21} + x_{22} + x_{23} = 1 \quad (5)$$

$$x_{31} + x_{32} = 1 \quad (6)$$

c) Pogoji za modelne parametre: jih ni!

2. Število spremenljivk (ker ni v vseh tokovih vseh komponent, jih preštejemo):

$$N_s = 11 \text{ (} x_{33} \text{ ne štejemo kot spremenljivko)}$$

3. Načrtovalne spremenljivke: $N_n = N_s - N_e = 11 - 6 = 5$

Vzemimo, da so izbrane spremenljivke: $F_2, x_{21}, x_{32}, x_{11}$ in x_{12} .

$F_2 = 100$ kmol/h (tok kisika nizke čistoče)

$x_{21} = 0,90$ (čistoča kisika)

$x_{32} = 0,953$ (čistoča dušika)

$x_{11} = 0,2098$ (kisik v vtoku)

$x_{12} = 0,7808$ (dušik v vtoku) } sestava zraka

Sestava vtoka je podana s sestavo zraka. Če smo podali x_{11} in x_{12} , potem x_{13} ni načrtovalna spremenljivka, ker njeno vrednost dobimo iz enačbe (4). Tej nevšečnosti se lahko izognemo tako, da specificiramo še x_{13} kot načrtovalno spremenljivko in enačbo (4) črtamo iz sistema enačb.

4. Potek reševanja:

$$x_{13} = 1 - x_{11} - x_{12}$$

$$x_{31} = 1 - x_{32}$$

ostane še sistem enačb (1, 2, 3 in 5):

$$F_1 x_{11} = F_2 x_{21} + F_3 x_{31}$$

$$F_1 x_{12} = F_2 x_{22} + F_3 x_{32}$$

$$F_1 x_{13} = F_2 x_{23}$$

$$x_{21} + x_{22} + x_{23} = 1$$

Imamo štiri enačbe in štiri neznanke (F_1 , F_3 , x_{22} , x_{23}). Rešitev poiščemo z Gaus-Jordanovo metodo, ki jo bomo spoznali kasneje (8. poglavje). Rezultat je:

$$F_1 = 524 \text{ kmol/h}$$

$$F_3 = 424 \text{ kmol/h}$$

$$x_{22} = 0,0507$$

$$x_{23} = 0,0493$$

Rezultate prikažemo v **preglednici 2-4**.

Preglednica 2-4: Rezultati primera 2-3

Tok št.	F / (kmol/h)	x / -		
		O ₂	N ₂	Ar
1	524	0,2098	0,7808	0,0094
2	100	0,900	0,0507	0,0493
3	424	0,047	0,953	0

V prilogi A je predstavljen programski paket Polymath, ki ga lahko uporabljamo za reševanje različnih matematičnih problemov, ki se pojavijo v kemiji in kemijski tehniki. Priloga A.1 prikazuje reševanje primera 2-3 in sicer je uporabljen program za reševanje sistemov linearnih enačb.

2.5.1 MNOŽINA ALI MASA KOT OSNOVA

Sestavo tekočih in trdnih zmesi pogosto podajamo v masnih deležih, sestavo plinskih zmesi pa v množinskih deležih. Če računamo masne bilance, je večkrat nujno pretvoriti sestavo, izraženo v množinskih deležih (x_{ij}), v sestavo, izraženo v masnih deležih (w_{ij}), in obratno.

Enačbi za pretvorbo sta:

$$w_{ij} = \frac{x_{ij} M_j}{\sum_{j=1}^{N_k} x_{ij} M_j} \quad (2.7)$$

$$x_{ij} = \frac{\frac{w_{ij}}{M_j}}{\sum_{j=1}^{N_k} \frac{w_{ij}}{M_j}} \quad (2.8)$$

kjer so:

i – številka toka

j – številka komponente ($j = 1, 2, \dots, N_k$)

M_j – molska masa j -te komponente

Enačbo (2.7) uporabljamo, kadar pretvarjamo množinske deleže v masne, in enačbo (2.8), kadar pretvarjamo masne deleže v množinske. **Vse sestave in tokovi morajo biti izraženi v istih enotah!** Če je prisotna kemijska reakcija, je prednostno izražanje v množinskih deležih in množinskih tokovih.

PRIMER 2-4:

1. Tok dušika (tok št. 1) vsebuje $x = 0,5$ % vodne pare. Določite masni delež vode!
2. Tok dušika vsebuje $w = 0,2$ % vodne pare. Določite množinski delež vode!

Rešitev:

Komponenta	št.	M / (g/mol)
N ₂	1	28,01
H ₂ O	2	18,02

1. Uporabimo enačbo (2.7)

$$w_{ij} = \frac{x_{ij}M_j}{\sum_{j=1}^2 x_{ij}M_j} = \frac{x_{ij}M_j}{x_{i1}M_1 + x_{i2}M_2}$$

za izračun masnega deleža H₂O v toku 1:

$$w_{12} = \frac{x_{12}M_2}{x_{11}M_1 + x_{12}M_2} = \frac{0,005 \cdot 18,02}{0,995 \cdot 28,01 + 0,005 \cdot 18,02} = 0,00322$$

2. Uporabimo enačbo (2.8)

$$x_{ij} = \frac{\frac{w_{ij}}{M_j}}{\sum_{j=1}^2 \frac{w_{ij}}{M_j}} = \frac{\frac{w_{ij}}{M_j}}{\frac{w_{i1}}{M_1} + \frac{w_{i2}}{M_2}}$$

za izračun množinskega deleža H₂O v toku 1:

$$x_{12} = \frac{\frac{w_{12}}{M_2}}{\frac{w_{11}}{M_1} + \frac{w_{12}}{M_2}} = \frac{\frac{0,002}{18,02}}{\frac{0,998}{28,01} + \frac{0,002}{18,02}} = 0,0031$$

Pretvorba iz množinskih deležev v masne in obratno je torej odvisna od povprečne molske mase toka i (\bar{M}_i).

$$\bar{M}_i = \sum_{j=1}^{N_k} x_{ij}M_j \quad (2.9)$$

Relacija, ki povezuje množinski tok (F) in masni tok (q_m), je:

$$q_{m,i} = F_i \cdot \bar{M}_i \quad (2.10)$$

in

$$F_i = \frac{q_{m,i}}{\bar{M}_i} \quad (2.11)$$

2.5.2 MODELNI PARAMETRI (equipment parameters)

To so procesne spremenljivke, ki opisujejo delovanje določene procesne enote. Razmerje dveh tokov npr. lahko definiramo kot:

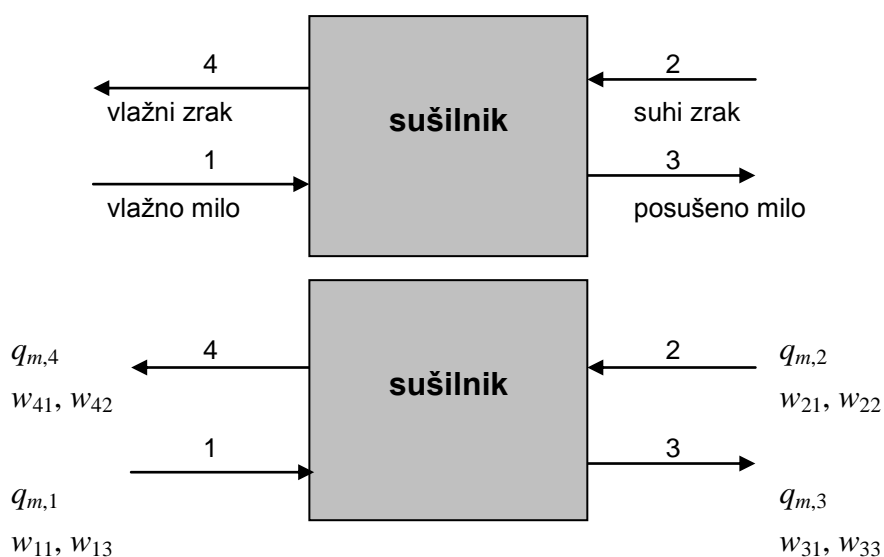
$$r = \frac{F_3}{F_4} \quad (2.12)$$

kjer je r modelni parameter in enačba (2.12) pogoj za procesno enoto. Oglejmo si primer masne bilance, če so vključeni modelni parametri.

PRIMER 2-5:

V enoto za sušenje mila vstopa vlažno milo (vsebuje $w = 25\%$ vode). Želimo, da bo vlaga v milu pri izstopu iz enote le $w = 15\%$. Proizvodnja posušenega mila naj bo 1200 kg/h . Množinski delež vodne pare v zraku pri vstopu v sušilnik je $x = 0,3\%$. Eksperiment pokaže, da dela sušilnik dobro, če je razmerje med vtokom suhega zraka in vlažnega mila enako $3,0$.

Izračunajte neznane tokove in sestave! Množinski delež kisika v zraku je $x = 21\%$, dušika $x = 79\%$ (molska masa zraka je $28,97\text{ g/mol}$). Shemo procesa prikazuje **slika 2-7**.



Slika 2-7: Proces sušenja mila

Rešitev:

Komponente:

Komponenta	št.
voda	1
zrak	2
milo	3

Zrak vzamemo kot čisto snov.

1. Enačbe in pogoji:

Za osnovo vzamemo maso, ker je večina tokov in sestav podanih z maso.

a) Modelni pogoji:

$$q_{m,2} = \xi \cdot q_{m,1} \quad (1)$$

ξ – masno razmerje med suhim zrakom in vlažnim milom

b) Enačbe masne bilance:

$$\text{voda: } q_{m,1} w_{11} + q_{m,2} w_{21} = q_{m,3} w_{31} + q_{m,4} w_{41} \quad (2)$$

$$\text{zrak: } q_{m,2} w_{22} = q_{m,4} w_{42} \quad (3)$$

$$\text{milo: } q_{m,1} w_{13} = q_{m,3} w_{33} \quad (4)$$

c) Pogoji za masne deleže:

$$w_{11} + w_{13} = 1 \quad (5)$$

$$w_{21} + w_{22} = 1 \quad (6)$$

$$w_{31} + w_{33} = 1 \quad (7)$$

$$w_{41} + w_{42} = 1 \quad (8)$$

2. Število vseh spremenljivk: $N_s = 13$ (tokovi (4), sestave (8), modelni parametri (1))

3. Načrtovalne spremenljivke: $N_n = N_s - N_e = 13 - 8 = 5$

Izberemo: $q_{m,3}$, w_{11} , w_{31} , w_{21} in ξ (v skladu s podatki naloge). Vrednosti so:

$$q_{m,3} = 1200 \text{ kg/h}$$

$$\xi = 3$$

$$w_{11} = 0,25$$

$$w_{31} = 0,15$$

$$w_{21} = 0,00187$$

Množinski delež vodne pare vtekajočega zraka preračunamo v masnega:

$$w_{21} = \frac{x_{21}M_1}{x_{21}M_1 + x_{22}M_2} = \frac{0,003 \cdot 18,02}{(0,003 \cdot 18,02) + (0,997 \cdot 28,97)} = 0,00187 = 0,187 \%$$

4. Potek reševanja:

Neznane spremenljivke w_{13} , w_{22} in w_{33} izračunamo iz enačb (5) do (7). $q_{m,1}$ in $q_{m,2}$ izračunamo z enačbama (4) in (1). Če seštejemo enačbe (2), (3) in (4), dobimo enačbo skupne masne bilance:

$$q_{m,1} + q_{m,2} = q_{m,3} + q_{m,4}$$

Izračunamo $q_{m,4}$ in končno uporabimo enačbi (3) in (8) za izračun w_{41} in w_{42} . Rezultat prikazuje preglednica 2-6.

Preglednica 2-6: Rezultati procesa sušenja mila

Tok št.	q_m / (kg/h)	w / -		
		voda	zrak	milo
1	1360	0,25	0	0,75
2	4080	0,00187	0,9981	0
3	1200	0,15	0	0,85
4	4240	0,0395	0,9605	0

Množinski delež vodnih hlapov v izhodnem toku vlažnega zraka:

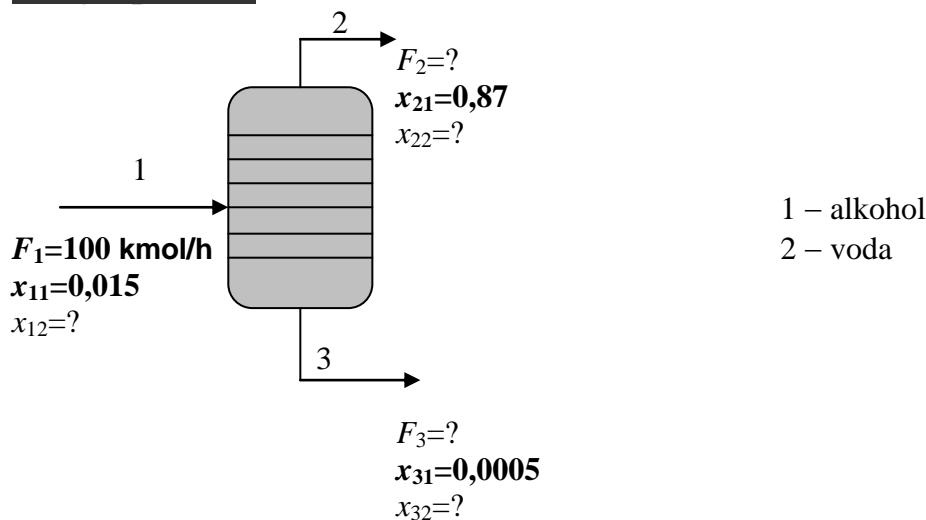
$$x_{41} = \frac{\frac{w_{41}}{M_1}}{\frac{w_{41}}{M_1} + \frac{w_{42}}{M_2}} = \frac{\frac{0,0395}{18,02}}{\frac{0,0395}{18,02} + \frac{0,9605}{28,97}} = 0,062 = 6,2 \%$$

2.6 POGOSTE NAPAKE PRI DEFINIRANJU NAČRTOVALNIH SPREMENLJIVK

V primerih, kot je 2-1, so definirane ustrezne načrtovalne spremenljivke in njihove vrednosti. Tudi v drugih primerih smo imeli že pri postavljeni nalogi podane potrebne podatke. V praksi pa včasih narobe specificirani podatki povzročijo neskladnost ali pa fizikalno nemogočo rešitev,

včasih rešitev niti ne obstaja. Omenjene težave bodo prikazane na primeru 2-1. Bodite pozorni na vhodne podatke.

Rešljiv primer:



1. Enačbe in pogoji:

a) Masna bilanca

alkohol: $F_1 x_{11} = F_2 x_{21} + F_3 x_{31}$ (1)

voda: $F_1 x_{12} = F_2 x_{22} + F_3 x_{32}$ (2)

b) Pogoji za množinske deleže:

tok 1: $x_{11} + x_{12} = 1$ (3)

tok 2: $x_{21} + x_{22} = 1$ (4)

tok 3: $x_{31} + x_{32} = 1$ (5)

c) Pogoji za modelne parametre: jih ni!

V poglavju 2.5 smo za ta primer definirali število spremenljivk $N_s = 9$ in število načrtovalnih spremenljivk $N_n = 4$.

Potek reševanja:

Iz enačb 3 do 5 izračunamo x_{12} , x_{22} in x_{32} .

$x_{12} = 1 - x_{11} = 1 - 0,015 = 0,985$

$x_{22} = 1 - x_{21} = 1 - 0,87 = 0,13$

$x_{32} = 1 - x_{31} = 1 - 0,0005 = 0,9995$

Ostaneta dve enačbi (1 in 2) z dvema neznankama F_2 in F_3 .

Iz enačbe 1 izrazimo F_2 :

$$100 \cdot 0,015 = F_2 \cdot 0,87 + F_3 \cdot 0,0005$$

$$F_2 = \frac{1,5 - 0,0005 \cdot F_3}{0,87} = 1,724 - 0,000575 \cdot F_3$$

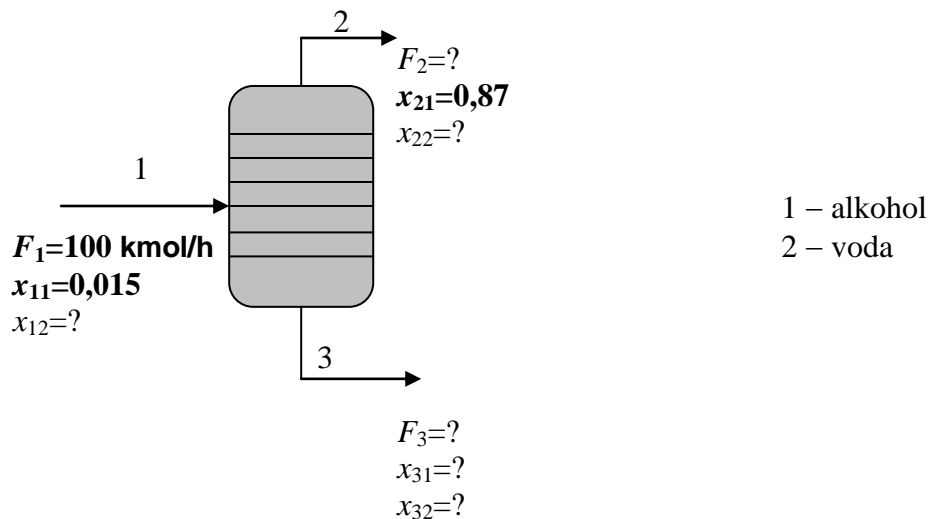
Izraz vstavimo v enačbo 2 in izračunamo F_3 :

$$F_3 = 98,33 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

in nato iz gornjega izraza F_2 :

$$F_2 = 1,67 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

1. Rešitve ni, če ne podamo zadostnega števila načrtovalnih spremenljivk. Podatki:



1. Enačbe in pogoji:

a) Masna bilanca

$$\text{alkohol: } F_1 x_{11} = F_2 x_{21} + F_3 x_{31} \quad (1)$$

$$\text{voda: } F_1 x_{12} = F_2 x_{22} + F_3 x_{32} \quad (2)$$

b) Pogoji za množinske deleže:

$$\text{tok 1: } x_{11} + x_{12} = 1 \quad (3)$$

$$\text{tok 2: } x_{21} + x_{22} = 1 \quad (4)$$

$$\text{tok 3: } x_{31} + x_{32} = 1 \quad (5)$$

c) Pogoji za modelne parametre: jih ni!

Potek reševanja:

Iz enačbe (3) izračunamo x_{12} :

$$x_{12} = 1 - x_{11} = 0,985$$

Iz enačbe 4 izračunamo x_{22} :

$$x_{22} = 1 - x_{21} = 0,13$$

Ostane sistem enačb (1), (2) in (5). Zaradi boljše preglednosti vstavimo v enačbi (1) in (2) znane vrednosti, enačbo (5) prepisemo. Dobimo:

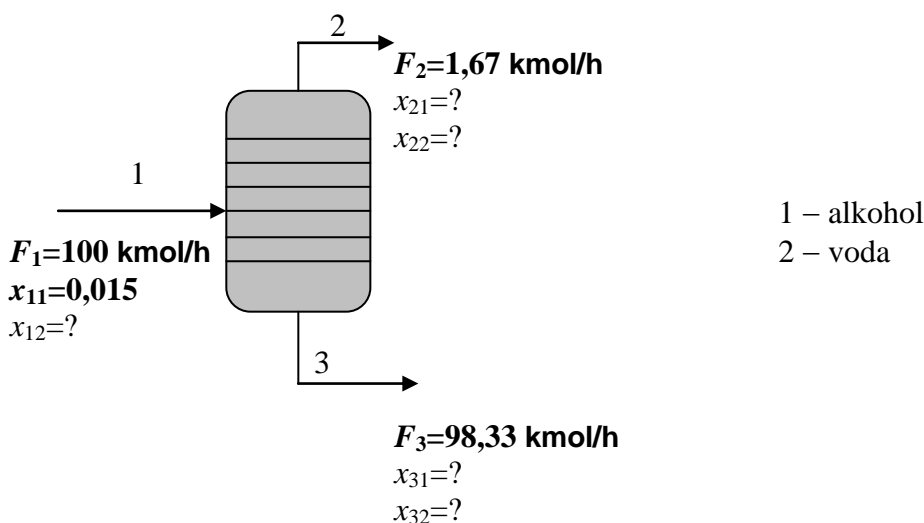
$$1,5 = F_2 \cdot 0,87 + F_3 \cdot x_{31} \quad (1)$$

$$98,5 = F_2 \cdot 0,13 + F_3 \cdot x_{32} \quad (2)$$

$$x_{31} + x_{32} = 1 \quad (5)$$

Vidimo, da se v treh enačbah pojavijo štiri neznanke: F_2 , F_3 , x_{31} in x_{32} . Iz matematike velja: sistem enačb je rešljiv, kadar ima toliko neznank, kot je enačb, in so te enačbe med seboj neodvisne (več o tem v poglavju 8). Naš sistem torej ni rešljiv, ker ima več neznank, kot je enačb.

2. Nerešljiv primer zaradi odvečne specifikacije (redundanca), če imamo npr. eno odvečno vrednost (F_3), ki jo lahko izračunamo z masno bilanco. Tako ostanejo še vedno samo tri načrtovalne spremenljivke.



1. Enačbe in pogoji:

a) Masna bilanca

$$\text{alkohol: } F_1 x_{11} = F_2 x_{21} + F_3 x_{31} \quad (1)$$

$$\text{voda: } F_1 x_{12} = F_2 x_{22} + F_3 x_{32} \quad (2)$$

b) Pogoji za množinske deleže:

$$\text{tok 1: } x_{11} + x_{12} = 1 \quad (3)$$

$$\text{tok 2: } x_{21} + x_{22} = 1 \quad (4)$$

$$\text{tok 3: } x_{31} + x_{32} = 1 \quad (5)$$

c) Pogoji za modelne parametre: jih ni!

Potek reševanja:

Iz enačbe 3 izračunamo x_{12} :

$$x_{12} = 1 - x_{11} = 1 - 0,015 = 0,985$$

Ostane sistem enačb (1), (2), (4) in (5). V enačbi (1) in (2) vstavimo znane vrednosti, enačbi (4) in (5) prepisemo:

$$1,5 = 1,67 \cdot x_{21} + 98,33 \cdot x_{31} \quad (1)$$

$$98,5 = 1,67 \cdot x_{22} + 98,33 \cdot x_{32} \quad (2)$$

$$x_{21} + x_{22} = 1 \quad (4)$$

$$x_{31} + x_{32} = 1 \quad (5)$$

Imamo štiri enačbe s štirimi naznankami: x_{21} , x_{22} , x_{31} in x_{32} . V enačbi 1 lahko delež alkohola v tokih 2 in 3 izrazimo z enačbama 4 in 5 kot:

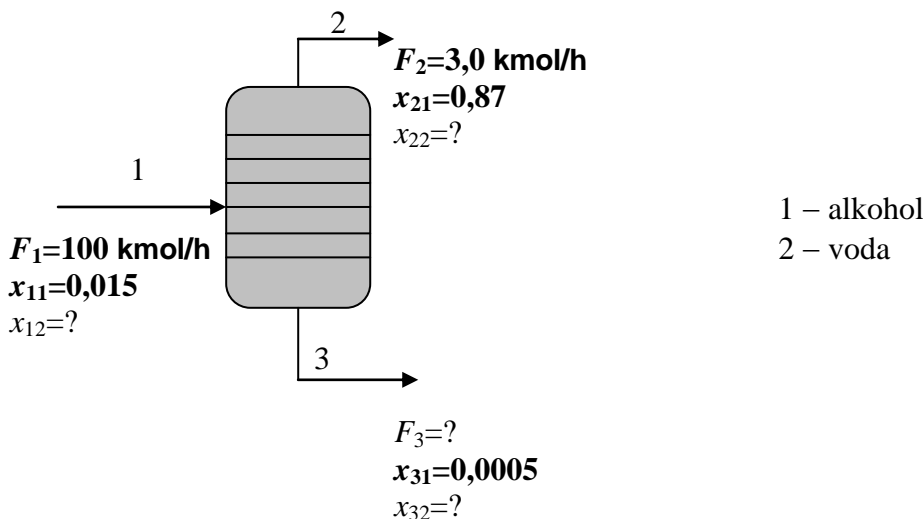
$$1,5 = 1,67 (1 - x_{22}) + 98,33 (1 - x_{32})$$

$$1,5 = 1,67 - 1,67 \cdot x_{22} + 98,33 - 98,33 \cdot x_{32}$$

$$98,5 = 1,67 \cdot x_{22} + 98,33 \cdot x_{32}$$

Dobili smo enak izraz, kot je enačba (2). Sistem enačb ni sestavljen iz samih neodvisnih enačb. Kot smo videli, lahko enačbo (2) izrazimo z enačbami (1), (4) in (5). Sistem torej ni rešljiv.

3. Neskladna rešitev je, kadar imamo podanih preveč načrtovalnih spremenljivk.



1. Enačbe in pogoji:

a) Masna bilanca

alkohol: $F_1 x_{11} = F_2 x_{21} + F_3 x_{31} \quad (1)$

voda: $F_1 x_{12} = F_2 x_{22} + F_3 x_{32} \quad (2)$

b) Pogoji za množinske deleže:

$$\text{tok 1: } x_{11} + x_{12} = 1 \quad (3)$$

$$\text{tok 2: } x_{21} + x_{22} = 1 \quad (4)$$

$$\text{tok 3: } x_{31} + x_{32} = 1 \quad (5)$$

c) Pogoji za modelne parametre: jih ni!

Potek reševanja:

Iz enačb 3 do 5 izračunamo x_{12} , x_{22} in x_{32} .

$$x_{12} = 1 - x_{11} = 1 - 0,015 = 0,985$$

$$x_{22} = 1 - x_{21} = 1 - 0,87 = 0,13$$

$$x_{32} = 1 - x_{31} = 1 - 0,0005 = 0,9995$$

Edina preostala neznanka je F_3 , ki jo lahko izračunamo iz enačbe 1:

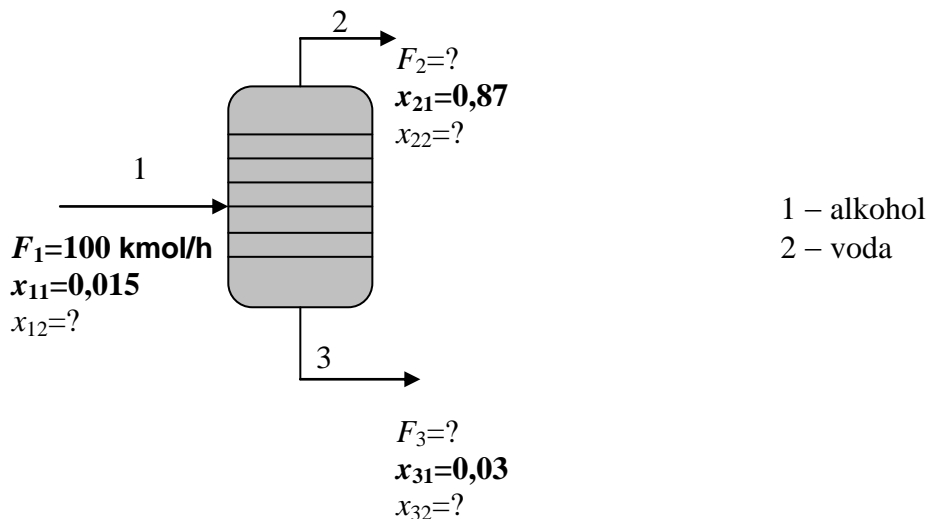
$$F_3 = \frac{F_1 \cdot x_{11} - F_2 \cdot x_{21}}{x_{31}} = \frac{100 \cdot 0,015 - 3 \cdot 0,87}{0,0005} = -2220 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Prav tako lahko F_3 izračunamo iz enačbe 2:

$$F_3 = \frac{F_1 \cdot x_{12} - F_2 \cdot x_{22}}{x_{32}} = \frac{100 \cdot 0,985 - 3 \cdot 0,13}{0,9995} = 98,16 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Tako vidimo, da dobimo prvič fizikalno nemogočo rešitev, drugič pa napačen rezultat.

4. Fizikalno nemogočo rešitev dobimo, če npr. izračunamo, da je destilat negativna vrednost. To se zgodi, če v primeru destilacije vzamemo:



1. Enačbe in pogoji:

a) Masna bilanca

$$\text{alkohol: } F_1 x_{11} = F_2 x_{21} + F_3 x_{31} \quad (1)$$

$$\text{voda: } F_1 x_{12} = F_2 x_{22} + F_3 x_{32} \quad (2)$$

b) Pogoji za množinske deleže:

$$\text{tok 1: } x_{11} + x_{12} = 1 \quad (3)$$

$$\text{tok 2: } x_{21} + x_{22} = 1 \quad (4)$$

$$\text{tok 3: } x_{31} + x_{32} = 1 \quad (5)$$

c) Pogoji za modelne parametre: jih ni!

Potek reševanja:

Iz enačb (3) do (5) izračunamo x_{12} , x_{22} in x_{32} :

$$x_{12} = 1 - x_{11} = 1 - 0,015 = 0,985$$

$$x_{22} = 1 - x_{21} = 1 - 0,87 = 0,13$$

$$x_{32} = 1 - x_{31} = 1 - 0,03 = 0,97$$

Ostaneta enačbi za masno bilanco (enačbi 1 in 2). Vstavimo znane vrednosti in dobimo:

$$1,5 = 0,87 F_2 + 0,03 F_3 \quad (1)$$

$$98,5 = 0,13 F_2 + 0,97 F_3 \quad (2)$$

Iz enačbe (1) izrazimo F_2 :

$$F_2 = \frac{1,5 - 0,03 \cdot F_3}{0,87}$$

Če izraz vstavimo v enačbo (2), dobimo:

$$F_3 = 101,8 \text{ kmol/h}$$

in iz prejšnjega izraza:

$$F_2 = -1,786 \text{ kmol/h}$$

Rezultat pokaže fizikalno nemogočo rešitev za F_2 (negativna vrednost), v toku 3 pa najdemo večjo množino zmesi kot na vtoku v destilacijsko kolono.

Preverimo množinski vtok alkohola: $F_{11} = 1,5 \text{ kmol/h}$

in

množinska iztoka **alkohola**: $F_{21} = -1,554 \text{ kmol/h}$
 $F_{31} = 3,054 \text{ kmol/h}$

Večino teh problemov zaznamo in rešimo s sistematičnim delom, ki smo ga opisali v prejšnjem poglavju.

2.7 ZAKLJUČEK

Reševanje masnih bilanc ni enostavno delo. Primeri, ki so v učbenikih, so ponavadi definirani z ustreznimi vhodnimi podatki, ki nas privedejo do realnih rešitev. V praksi pa je velikokrat drugače. Ko načrtujemo nov proces velikokrat ne vemo kateri procesni parametri so tisti ključni, ki lahko najbolj vplivajo na končni rezultat. Takrat je potrebno sistematsko delo, kot je na primer opisano v tem poglavju. Zelo pomembno je, da vse veličine pretvorimo na isto osnovo in šele nato postavimo matematični model. Splošno lahko zaključimo, da postavljanje in izračunavanje masnih bilanc zahteva dolgoletne izkušnje, ki privedejo tehnologa do kvalitetnih rezultatov.

PREVERJANJE ZNANJA

1. Kakšne procese glede na način obratovanja poznate?
2. Kdaj je primerna uporaba šaržnih procesov in kdaj kontinuiranih?
3. Kako splošno zapišemo enačbo za masno bilanco v procesih brez kemijske reakcije?
4. Kaj je stacionarno stanje? Kako zapišemo enačbo masne bilance za takšno stanje?
5. Kdaj je prisotna hitrost akumulacije v procesih?
6. Kako zapišemo enačbe masne bilance za večkomponentne tokove?
7. Kako bi na kratko opisali sistematično pot reševanja masne bilance procesa?
8. Katere so spremenljivke procesa in kako jih določimo?
9. Katere so načrtovalne spremenljivke?
10. Kateri so modelni parametri?
11. Kako pretvorimo množinske deleže v masne in obratno?
12. Kako izračunamo povprečno molsko maso večkomponentnega toka?
13. Kako izračunamo celotni masni tok zmesi iz celotnega množinskega toka?
14. Katere so običajne napake pri definiranju načrtovalnih spremenljivk?

PROBLEMI

1. Rešite masno bilanco destilacijske kolone, opisane v primeru (2-1), s podvojenim vtokom, tj. 32 kmol/h, in podvojenim deležem alkohola v vtoku ($x = 3 \%$).

Rezultat: $F_x = 1,09 \text{ kmol/h}$
 $F_y = 30,91 \text{ kmol/h}$

2. Plinski tok 1 vsebuje $x = 10 \%$ N_2 in $x = 90 \%$ H_2 , plinski tok 2 pa $x = 50 \%$ N_2 in $x = 50 \%$ H_2 . Izračunajte množinska toka F_1 in F_2 , potrebna za proizvodnjo 1000 kg/h plina (tok 3), ki bo vseboval $x = 25 \%$ N_2 .

Rezultat: $F_1 = 73,5 \text{ kmol/h}$
 $F_2 = 44,1 \text{ kmol/h}$

3. Procesni tok 1 ima naslednjo sestavo:

Komponenta	$x / \%$
1 metan	22
2 klorometan	30
3 diklorometan	17
4 kloroform	9
5 ogljikov tetraklorid	22

Izračunajte:

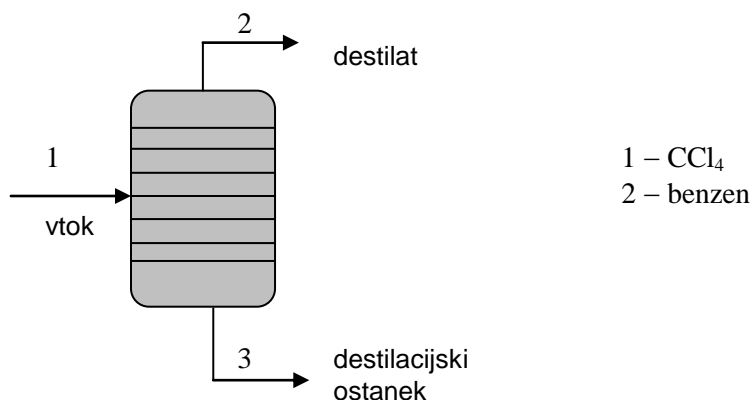
- povprečno molsko maso toka, \overline{M}_1 ,
- masni delež kloroforma (w_{14} v %),
- množinski tok F_1 če je masni tok $q_{m,1} = 1000$ kg/h.

Rezultat: $\overline{M}_1 = 77,75$ g/mol,
 $w_{14} = 13,8$ %
 $F_1 = 12,86$ kmol/h.

4. Zmes benzena in ogljikovega tetraklorida ločujemo z destilacijo. CCl_4 je malo bolj hlapen od benzena. Med kontinuiranim obratovanjem smo zabeležili naslednje meritve:

Št. toka	$F / (\text{kmol/h})$	$x (\text{CCl}_4)$
1	5,26	0,445
2	2,32	0,932

Izračunajte pretok in sestavo destilacijskega ostanka. Kakšni so masni pretoki v kg/h? Procesna shema je naslednja:



Rezultat: $F_3 = 2,94$ kmol/h,
 $x_{31} = 0,0605$, $x_{32} = 0,9395$
 $q_{m,1} = 589$ kg/h, $q_{m,2} = 346$ kg/h, $q_{m,3} = 243$ kg/h

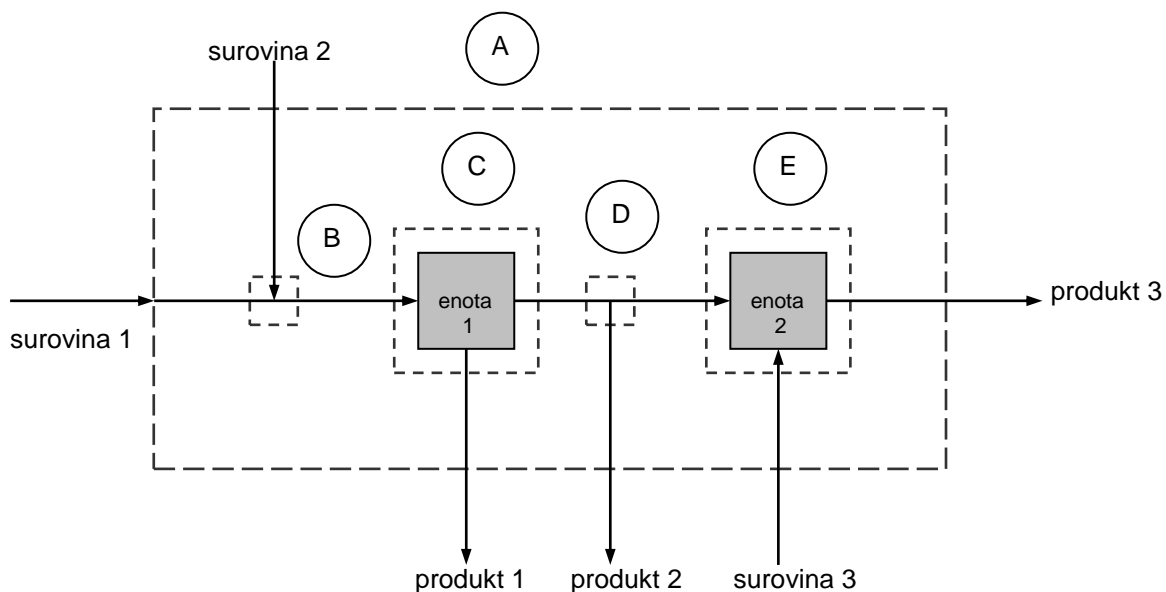
5. Odpadni raztopini žveplove kisline s koncentracijo $w = 3$ % H_2SO_4 in $w = 50$ % H_2SO_4 zlijemo v rezervoar, v katerem se obe raztopini pomešata. Po mešanju naj bi dobili raztopino z masnim deležem $w = 40$ % H_2SO_4 . Izračunajte masi začetnih raztopin ob predpostavki, da želimo dobiti 100 kg žveplove kisline z $w = 40$ % H_2SO_4 .

Rezultat: $m_1 = 21,28$ kg, $m_2 = 78,72$ kg.

3 MASNE BILANCE SISTEMOV PROCESNIH ENOT BREZ KEMIJSKE REAKCIJE

V 2. poglavju smo obravnavali masne bilance za posamezne procesne enote. V praksi pa je velikokrat kemijski proces sestavljen iz večjega števila posameznih enot (reaktorjev, grelnikov, hladilnikov, destilacijskih kolon itd.), ki so med seboj povezane. Povezave omogočajo izmenjavo energije in mase. Kemijski proces moramo zato obravnavati kot celoto.

Kaj je sistem? Sistem je lahko katerikoli del procesa, ki ga obdajajo bilančne meje. Lahko je celotni proces, kombinacija različnih procesnih enot, ena enota, točka, v kateri se stikata dva ali več procesnih tokov ali se en tok razdeli v več vej. Vtoki in iztoki sistema so procesni tokovi, ki prečkajo bilančno mejo¹.



Slika 3-1: Procesna shema dveh procesnih enot. Črtkane črte ponazarjajo bilančne meje sistemov, za katere lahko napišemo masno bilanco

Slika 3-1 prikazuje proces z dvema procesnima enotama. Pet bilančnih mej, narisanih okrog delov procesa, definira sisteme, za katere lahko napišemo masno bilanco. Meja A obdaja celoten proces. V definirani proces vteka napajalni tokovi 1, 2 in 3 (surovine) in izteka produkti 1, 2 in 3. Bilanco takega sistema imenujemo **celotna bilanca**. Tok, ki povezuje enoto 1 in 2, je

¹ R. M. Felder, R. W. Rousseau, Elementary Principles of Chemical Processes, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, str. 104–105.

notranji tok tega sistema in ga v celotni bilanci ne upoštevamo. Meja B obdaja stočišče. Napajalna tokova 1 in 2 sta vtoka v ta sistem in tok, ki vteka v enoto 1, iztok. Meja C obdaja enoto 1 (en vtok, dva iztoka), meja D razcepišče (en vtok, dva iztoka) in meja E enoto 2 (dva vtoka, en iztok).

Sinteza procesne sheme je ozko povezana z njeno analizo. Procesno shemo analiziramo tako, da zberemo enačbe za posamezne enote oziroma sisteme v velik sistem enačb, ki ustreza celotnemu procesu, in ga rešimo (equation based approach). Običajno predstavlja proces sistem nelinearnih enačb, ki jih je težko rešiti. Druga možnost analize je, da problem rešimo z iterativnim pristopom, ki temelji na enačbah masne bilance za posamezne enote. Ta način se imenuje sekvenčni modularni način (sequential modular approach).

3.1 NAČIN REŠEVANJA ENAČB SISTEMA PROCESNIH ENOT (equation based approach)

Postopek postavljanja matematičnega modela za preračun masne bilance procesa z več enotami, je praktično enak postopku iz poglavja 2. Razlika je, da je v takem procesu treba izolirati in zapisati enačbe masne bilance in pogoje za več podsistemov (procesnih enot, stočišč, razcepišč itd.), da dobimo dovolj enačb za določitev vseh neznank. Zapis enačb za tak proces prikazuje naslednji primer.

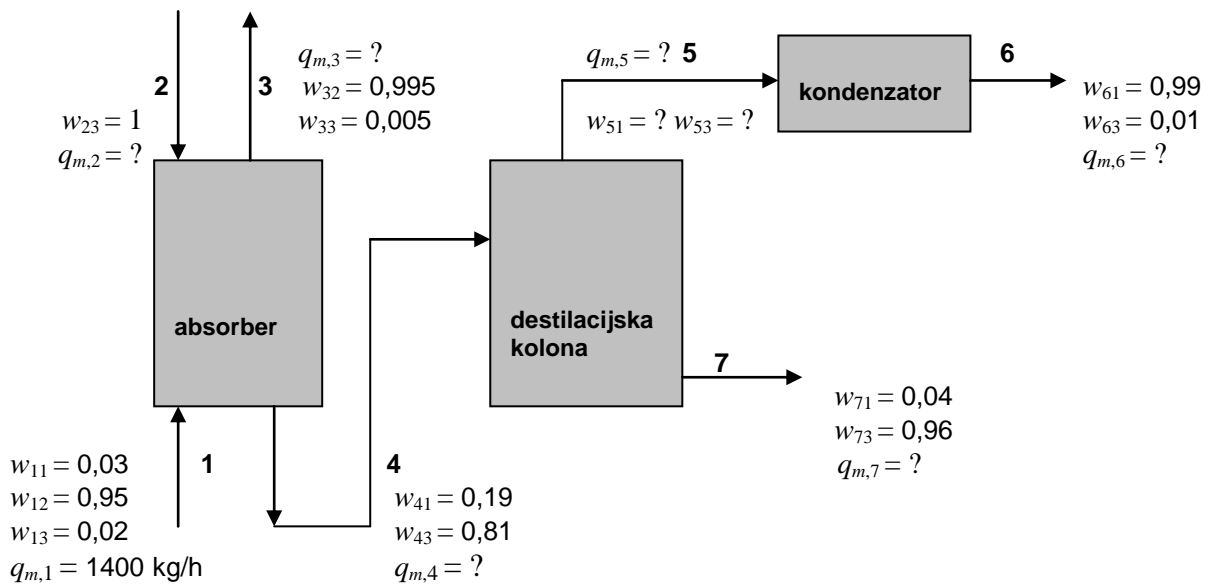
PRIMER 3-1:

Aceton se uporablja za proizvodnjo različnih kemikalij ter kot topilo. Za proces, prikazan na **sliki 3-2**, ki prikazuje ločevanje zmesi, v kateri je aceton, je treba izračunati masno bilanco vsake procesne enote in celotnega procesa. Vsi podatki so razvidni s slike².

Oznake komponent:

Komp.	št.
aceton	1
zrak	2
voda	3

² D. M. Himmelblau, Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering, 6th Edition, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1996, str. 199–201.



Slika 3-2: Proces pridobivanja acetona

Rešitev:

1. Enačbe in pogoji:

a) Enačbe za masno bilanco:

absorber:

aceton: $q_{m,1} w_{11} = q_{m,4} w_{41}$ (1)

zrak: $q_{m,1} w_{12} = q_{m,3} w_{32}$ (2)

voda: $q_{m,1} w_{13} + q_{m,2} w_{23} = q_{m,3} w_{33} + q_{m,4} w_{43}$ (3)

(ali: $q_{m,1} + q_{m,2} = q_{m,3} + q_{m,4}$)

destilacijska kolona:

aceton: $q_{m,4} w_{41} = q_{m,5} w_{51} + q_{m,7} w_{71}$ (4)

voda: $q_{m,4} w_{43} = q_{m,5} w_{53} + q_{m,7} w_{73}$ (5)

(ali: $q_{m,4} = q_{m,5} + q_{m,7}$)

kondenzator:

Pri totalnem kondenzatorju nastane fazna sprememba zmesi (plin se utekočini), zato je sestava toka 6 enaka sestavi toka 5. V tem primeru je dovolj, da zapišemo samo eno neodvisno enačbo za masno bilanco (npr. za aceton). Če bi enačbi 6 in 7 zapisali za vodo, bi namreč dobili enak rezultat, tj. $q_{m,5} = q_{m,6}$.

aceton: $q_{m,5} w_{51} = q_{m,6} w_{61}$ (6)

$w_{51} = w_{61}$ (7)

(ali: $q_{m,5} = q_{m,6}$)

b) Pogoji za množinske deleže: v vseh tokovih, razen v toku 5, so znani vsi deleži komponent, zato enačb ni treba pisati. Edini pogoj je:

tok 5: $w_{51} + w_{53} = 1$ (8)

c) Pogoji za modelne parametre: jih ni!

2. Število spremenljivk (ker v vseh tokovih ni vseh komponent, jih preštejemo): $N_s = 21$

3. Načrtovalne spremenljivke: $N_n = N_s - N_e = 21 - 8 = 13$

Načrtovalne spremenljivke so naslednje: $q_{m,1}, w_{11}, w_{12}, w_{13}, w_{23}, w_{32}, w_{33}, w_{41}, w_{43}, w_{61}, w_{63}, w_{71}, w_{73}$. Iz podatkov dobljene vrednosti so:

$q_{m,1} = 1400 \text{ kg/h}$

$w_{11} = 0,03 \quad w_{12} = 0,95 \quad w_{13} = 0,02$

$w_{23} = 1$

$w_{32} = 0,995 \quad w_{33} = 0,005$

$w_{41} = 0,19 \quad w_{43} = 0,81$

$w_{61} = 0,99 \quad w_{63} = 0,01$

$w_{71} = 0,04 \quad w_{73} = 0,96$

4. Potek reševanja:

Iz enačbe 7 izračunamo:

$w_{51} = w_{61} = 0,99$

Nato iz enačbe 8 izračunamo w_{53} :

$w_{53} = 1 - w_{51} = 1 - 0,99 = 0,01$

Iz enačb 1, 2 in 3 izračunamo $q_{m,4}$, $q_{m,3}$ in $q_{m,2}$.

Iz enačbe 4 izrazimo $q_{m,5}$ in izraz vstavimo v enačbo 5, iz katere izračunamo $q_{m,7}$. Nato iz prejšnjega izraza izračunamo $q_{m,5}$.

Iz enačbe 6 izračunamo $q_{m,6}$.

Rezultate prikažemo v **preglednici 3-1**.

Preglednica 3-1: Masna bilanca procesa pridobivanja acetona

Tok št.	q_m / (kg/h)	w / –		
		aceton	zrak	voda
1	1400	0,03	0,95	0,02
2	157,7	-	-	1
3	1336,7	-	0,995	0,005
4	221,05	0,19	-	0,81
5	34,9	0,99	-	0,01
6	34,9	0,99	-	0,01
7	186,1	0,04	-	0,96

3.1.1 OBTOK (recycle)

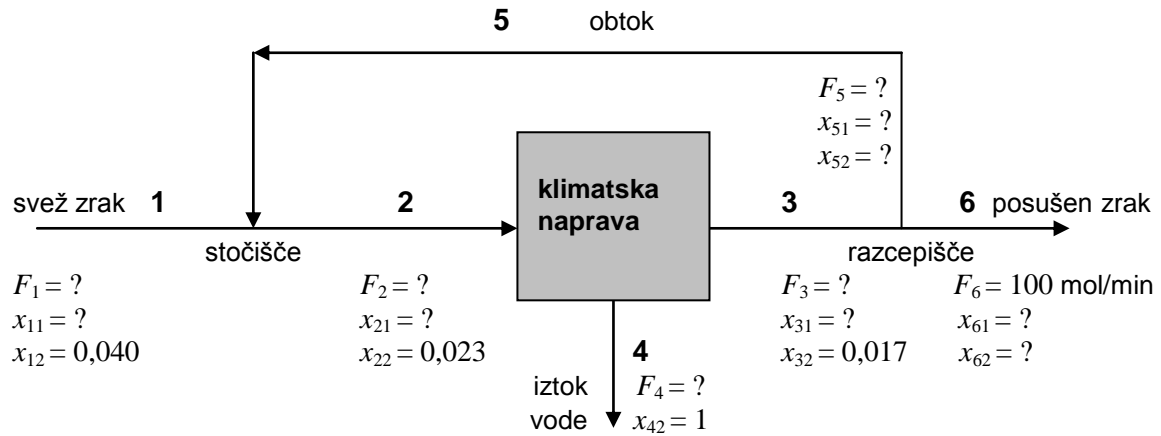
Redko tečejo tokovi v procesni shemi le v eni smeri, tj. od vtoka surovin do iztoka končnega produkta. Stranske produkte ali del produktov pogosto vračamo v vtok ali v vmesne tokove. Posledica obtoka je, da npr. zadnja procesna enota vpliva na predhodne.

Tudi v takšnih primerih rešujemo masne bilance na podoben način, kot je bilo prikazano v procesu brez obtoka. Napišemo enačbe masne bilance in pogoje za vsako procesno enoto oziroma sistem, ki je prisoten v procesu, in nato rešimo sistem enačb. Izračun masne bilance procesa z obtokom prikazuje naslednji primer.

PRIMER 3-2:

Svež zrak, ki vsebuje $x = 4,0$ % vodnih hlapov, ohladimo in delno posušimo v klimatski napravi. Iztekajoči zrak iz komore vsebuje le še $x = 1,7$ % vodnih hlapov. Tok svežega zraka se pomeša z obtokom posušenega zraka in vteka v klimatsko napravo. Ta vtok vsebuje $x = 2,3$ % vodnih hlapov. V klimatski napravi nekaj hlapov vode kondenzira. Nastalo vodo odstranimo. Del posušenega zraka ($F = 100$ mol/min) vteka v prostor, ki ga hladimo, del vračamo. Izračunajte

masno bilanco procesa, tj. vse neznane tokove in sestave. Podatki so razvidni iz procesne sheme na **sliki 3-3**³.



Slika 3-3: Proces hlajenja in sušenja zraka

Rešitev:

Oštevilčimo komponente:

Komp.	št.
Zrak	1
H ₂ O	2

1. Enačbe in pogoji:

a) Enačbe za masno bilanco:

stočišče:

$$\text{zrak: } F_1 x_{11} + F_5 x_{51} = F_2 x_{21} \quad (1)$$

$$\text{H}_2\text{O: } F_1 x_{12} + F_5 x_{52} = F_2 x_{22} \quad (2)$$

$$(\text{ali enostavno: } F_1 + F_5 = F_2)$$

³ R. M. Felder, R. W. Rousseau, Elementary Principles of Chemical Processes, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, str. 110–112.

klimatska naprava:

$$\text{zrak: } F_2 x_{21} = F_3 x_{31} \quad (3)$$

$$\text{H}_2\text{O: } F_2 x_{22} = F_3 x_{32} + F_4 x_{42} \quad (4)$$

(ali: $F_2 = F_3 + F_4$)

razcepišče:

Za razcepišče napišemo enačbo masne bilance le za eno komponento, saj imajo vtok in iztoka enako sestavo. Tako se zmes zraka in vode obnaša kot ena komponenta⁴. Zapišemo še enakost deležev v tokovih za to komponento.

$$\text{zrak: } F_3 x_{31} = F_5 x_{51} + F_6 x_{61} \quad (5)$$

$$x_{51} = x_{31} \quad (6)$$

$$x_{61} = x_{31} \quad (7)$$

(ali: $F_3 = F_5 + F_6$)

Enačba celotne masne bilance lahko nadomesti enačbo (5), ne pa enačbe (7) ali vseh enačb (5), (6) in (7).

b) Pogoji za množinske deleže:

$$\text{tok 1: } x_{11} + x_{12} = 1 \quad (8)$$

$$\text{tok 2: } x_{21} + x_{22} = 1 \quad (9)$$

$$\text{tok 3: } x_{31} + x_{32} = 1 \quad (10)$$

$$\text{tok 4: } x_{42} = 1 \quad (11)$$

$$\text{tok 5: } x_{51} + x_{52} = 1 \quad (12)$$

$$\text{tok 6: } x_{61} + x_{62} = 1 \quad (13)$$

Ker je tok 4 čista komponenta (voda), lahko enačbo 11 črtamo (x_{42} je sedaj načrtovalna spremenljivka).

c) Pogoji za modelne parametre: jih ni!

2. Število spremenljivk: jih preštejemo! $N_s = 17$

3. Načrtovalne spremenljivke: $N_n = N_s - N_e = 17 - 12 = 5$ (x_{12} , x_{22} , x_{32} , x_{42} , in F_6).

⁴ R. M. Felder, R. W. Rousseau, Elementary Principles of Chemical Processes, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, str. 111.

Vrednosti načrtovalnih spremenljivk so:

$$x_{12} = 0,04$$

$$x_{22} = 0,023$$

$$x_{32} = 0,017$$

$$x_{42} = 1$$

$$F_6 = 100 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

4. Potek reševanja:

Iz enačb (8), (9) in (10) izračunamo množinske deleže komponente 1:

$$x_{11} = 1 - x_{12} = 1 - 0,04 = 0,96$$

$$x_{21} = 1 - x_{22} = 1 - 0,023 = 0,977$$

$$x_{31} = 1 - x_{32} = 1 - 0,017 = 0,983$$

Ker se tok 3 razcepi na dva toka enake sestave, velja (enačbi 6 in 7):

$$x_{51} = x_{31} = 0,983$$

$$x_{61} = x_{31} = 0,983$$

Če seštejemo enačbe (1), (3) in (5), dobimo enačbo celotne masne bilance zraka:

$$F_1 x_{11} + F_5 x_{51} = F_2 x_{21}$$

$$F_2 x_{21} = F_3 x_{31}$$

$$F_3 x_{31} = F_5 x_{51} + F_6 x_{61}$$

$$F_1 x_{11} + F_5 x_{51} + F_2 x_{21} + F_3 x_{31} = F_2 x_{21} + F_3 x_{31} + F_5 x_{51} + F_6 x_{61}$$

Ostane: $F_1 x_{11} = F_6 x_{61}$

Iz enačbe izračunamo F_1 :

$$F_1 = \frac{F_6 x_{61}}{x_{11}} = \frac{100 \cdot 0,983}{0,960} = \mathbf{102,4 \frac{\text{mol}}{\text{min}}}$$

Izraz $F_2 = F_1 + F_5$ za celotno masno bilanco stočišča vstavimo v enačbo (1) in iz nje izrazimo F_5 :

$$F_1 x_{11} + F_5 x_{51} = F_1 x_{21} + F_5 x_{21}$$

$$F_1 (x_{11} - x_{21}) = F_5 (x_{21} - x_{51})$$

$$F_5 = \frac{F_1(x_{11} - x_{21})}{(x_{21} - x_{51})} = \frac{102,4(0,96 - 0,977)}{0,977 - 0,983} = 290,1 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

Iz enačbe celotne masne bilance razcepišča izračunamo F_3 :

$$F_3 = F_5 + F_6 = 290,1 + 100 = 390,1 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

Iz enačbe 3 izračunamo F_2 :

$$F_2 = \frac{F_3 x_{31}}{x_{21}} = \frac{390,1 \cdot 0,983}{0,977} = 392,5 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

Iz enačbe celotne masne bilance klimatske naprave izračunamo F_4 :

$$F_4 = F_2 - F_3 = 392,5 - 390,1 = 2,4 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

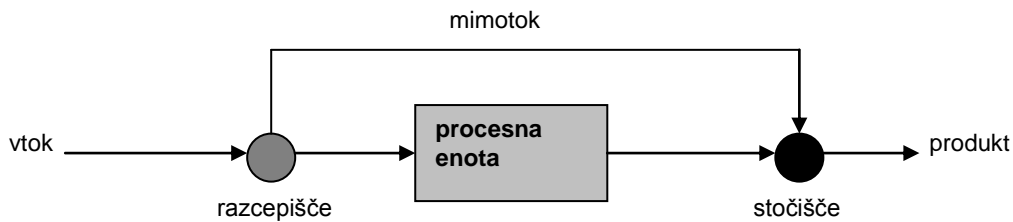
Rezultate prikažemo v **preglednici 3-2**.

Preglednica 3-2: Masna bilanca procesa hlajenja in sušenja zraka

Tok št.	$F / (\text{mol}/\text{min})$	$x / -$	
		zrak	H ₂ O
1	102,4	0,96	0,04
2	392,5	0,977	0,023
3	390,1	0,983	0,017
4	2,4	-	1
5	290,1	0,983	0,017
6	100	0,983	0,017

3.1.2 MIMOTOK (bypass)

Proces, ki je podoben procesu z obtokom, je proces z mimotokom. V tem primeru se delež vtoka odcepi in teče mimo procesne enote ter se združi z iztokom procesne enote. S spreminjanjem deleža mimotoka vplivamo na sestavo in lastnosti produkta. Poenostavljen proces z mimotokom prikazuje **slika 3-4**.

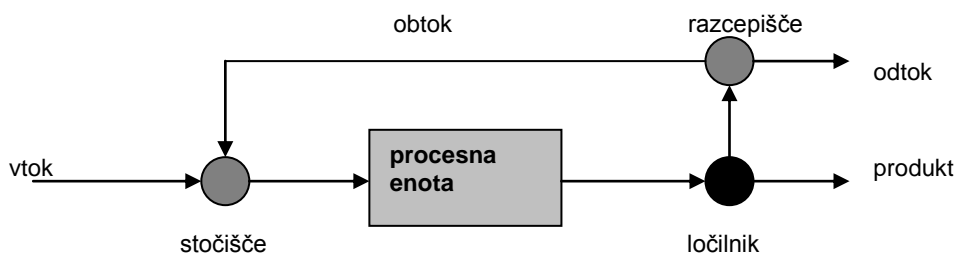


Slika 3-4: Proces z mimotokom

Postopek preračunavanja masne bilance je popolnoma enak kot pri procesu z obtokom in ga ne bomo ponavljali. Primer je mogoče najti v Zbirki rešenih nalog⁵.

3.1.3 ODTOK⁶ (purge)

V procesu z odtokom (**slika 3-5**) odstranjujemo inertne snovi ali nečistoče, ki bi se sicer kopičile v obtoku. V procesu je prisotna kombinacija podsistemov: stočišča, procesne enote ali dela procesa, ločilnika in razcepišča tokov.



Slika 3-5: Proces z odtokom in obtokom

Masno bilanco rešujemo na enak način, kot je opisano v primerih 3-1 in 3-2, zato postopka ne bomo ponavljali.

3.2 SEKVENČNI MODULARNI NAČIN (sequential modular approach)

Rekli smo že, da lahko bilanco kemijskega procesa obravnavamo na dva načina: tako, da rešimo velik sistem nelinearnih enačb (equation-based approach), ali pa tako, da rešimo bilanco na t. i. sekvenčni modularni način.

⁵ M. Krajnc, Procesne bilance, Zbirka rešenih nalog, zbrano gradivo, FKKT Maribor, 2011.

⁶ D. M. Himmelblau, Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering, 6th Edition, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1996, str. 218–219.

Po drugem načinu rešujemo bilanco za posamezne enote procesa. Ko postavimo načrtovalne spremenljivke za prvo procesno enoto, lahko izračunamo iztoke za to enoto. Ti parametri so potem, skupaj z modelnimi parametri za drugo enoto, osnova za izračun izhodnih tokov iz druge enote itd. Kadar imamo prisoten še obtok (teh je lahko tudi več), je treba oceniti začetno vrednost obtoka in nato na iterativni način rešimo problem. Ocenjeno vrednost obtoka izboljšamo z uporabo numeričnih metod. Uporabimo metodo zaporedne substitucije, Wegsteinovo ali katero drugo metodo. Izračun masne bilance ponavljamo tako dolgo, dokler ne dosežemo postavljenega konvergenčnega pogoja:

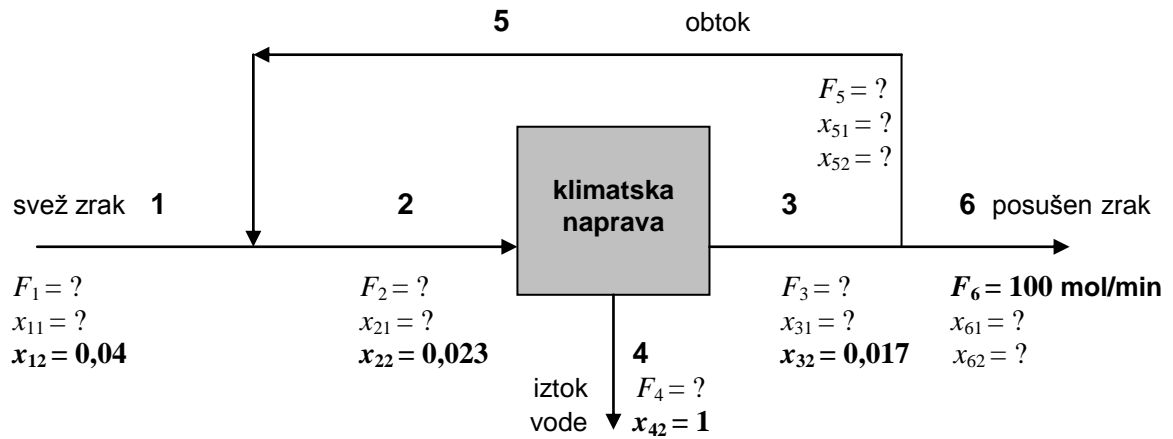
$$\left| \frac{F_i - F_i^*}{F_i^*} \right| \leq \varepsilon \quad F_i^* - \text{ocenjena vrednost}$$

Na **sliki 3-6** vidimo, da ne moremo rešiti masne bilance za nobeno procesno enoto ločeno, ker ne poznamo dovolj lokalnih načrtovalnih spremenljivk (za posamezno procesno enoto ali modul). Izberemo modul, ki vsebuje najmanj neznanih načrtovalnih spremenljivk, in ocenimo vrednosti zanje. Te neznane lokalne načrtovalne spremenljivke imenujemo iztrgane spremenljivke. Razcepišče ima le eno neznanu načrtovalno spremenljivko – F_5 . Ocenimo jo ter rešimo masno bilanco za razcepišče. Nato rešimo po vrsti masno bilanco za klimatsko napravo in stočišče (vse na osnovi ocenjene vrednosti za F_5). Iz masne bilance za stočišče dobimo novo vrednost za F_5 , ki jo primerjamo z ocenjeno vrednostjo. Če vrednosti nista enaki, uporabimo iterativno metodo zaporedne substitucije (lahko tudi katero drugo) in izračun ponavljamo, dokler ne dosežemo konvergenčnega pogoja.

$$\left| \frac{F_5 - F_5^*}{F_5^*} \right| \leq \varepsilon$$

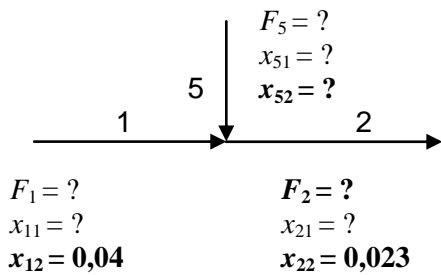
Ker je navadno potrebno veliko število iteracij, naredimo izračun z računalnikom.

Za obravnavani primer (spoznali smo ga v poglavju 3.1.1) je seveda enostavneje rešiti celotni sistem enačb kot uporabiti iterativni modularni način (uporabili smo ga le za ilustracijo modularnega načina)!



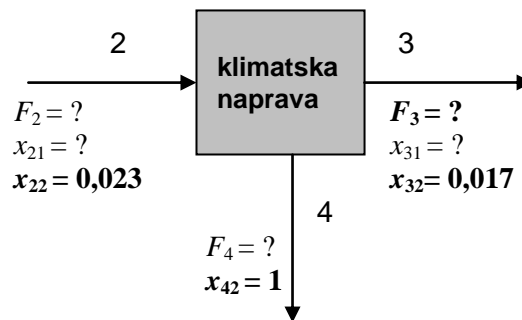
$$N_n = N_s - N_e = 17 - 12 = 5$$

a) celotni proces



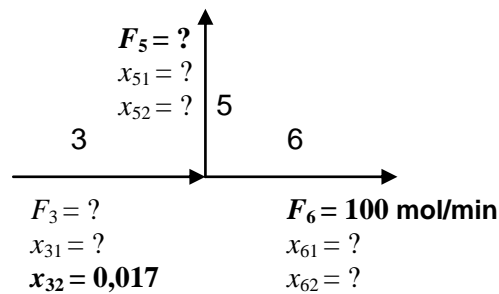
$$N_n = N_s - N_e = 9 - 5 = 4$$

b) stočišče



$$N_n = N_s - N_e = 8 - 4 = 4$$

c) klimatska naprava



$$N_n = N_s - N_e = 9 - 6 = 3$$

d) razcepišče

Slika 3-6: Moduli procesa hlajenja in sušenja zraka

3.3 MODULARNI NAČIN Z UPORABO RAČUNALNIKA

Za reševanje masnih in energijskih bilanc, za enote kemijskih procesov in kemijske procese v celoti imamo danes na razpolago programsko opremo. Ta vsebuje programirane module za standardne procesne enote (reaktorje, destilacijske kolone, mešalnike, črpalke, ...) in podprograme za izračun fizikalnih lastnosti sodelujočih komponent. Nam dostopni programi so FLOWTRAN⁷, HYSYS⁸, ASPEN PLUS⁹ in ICAS¹⁰. Za delo z njimi moramo podrobneje pregledati navodila za uporabo.

3.4 ZAKLJUČEK

V poglavju je študent dopolnil znanje 2. poglavja. Procesne enote je povezal v sistem procesnih enot in definiral dva možna načina reševanja masnih bilanc: reševanje enačb sistema procesnih enot in modularni način reševanja. V procesu je spoznal posebne tokove, ki se lahko pojavijo, in njihove značilnosti. Ti tokovi so: obtok, mimotok in odtok. Tako je poglobljal svoje spretnosti pri definiranju in reševanju masnih bilanc v procesih brez kemijske reakcije, kar je nujno potrebno, da bo bolje razumel dogajanje v procesih, kjer je prisotna kemijska reakcija.

PREVERJANJE ZNANJA

1. Kako je sestavljen kemijski proces?
2. Kaj je sistem?
3. Kakšna dva načina reševanja masnih bilanc poznate?
4. Kako izračunamo masno bilanco sistema procesnih enot z načinom, ki je usmerjen na reševanje enačb (equation-based approach)?
5. Kateri značilni tokovi se lahko pojavijo v procesu?
6. Kaj je značilno za mimotok?
7. Kaj je značilno za proces z odtokom?
8. Kakšen je princip reševanja masnih bilanc s sekvenčnim modularnim načinom (sequential modular approach)?

PROBLEMI

1. Za proces na sliki določite enačbe masne bilance, N_s in N_n , ter neznane tokove in sestave¹¹!

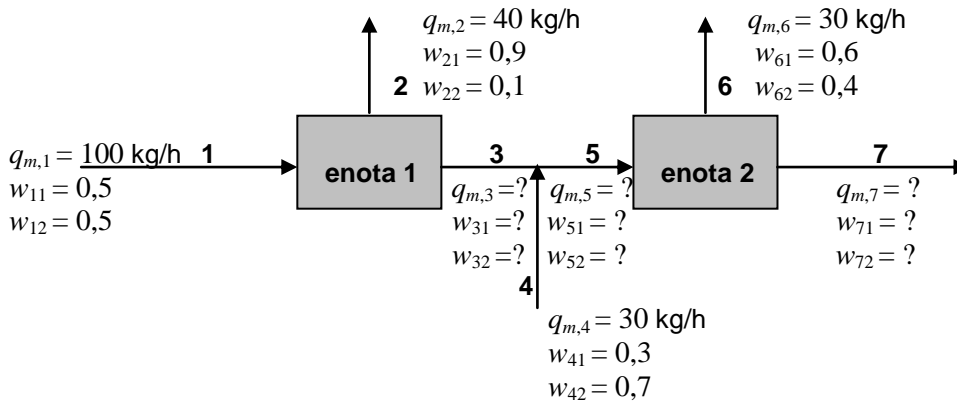
⁷ J. D. Seader, W. D. Seider, A. C. Pauls, Flowtran Simulation, Michigan, USA, 1974.

⁸ HYSYS, Version 1.1, Hyprotech, Calgary, 1996.

⁹ ASPEN PLUS, Aspen Technology, Inc., Cambridge, Massachusetts, USA, 2002.

¹⁰ ICAS, CAPEC, DTU Lyngby, Denmark, 1999.

¹¹ R. M. Felder, R. W. Rousseau, Elementary Principles of Chemical Processes, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, str. 105–107.



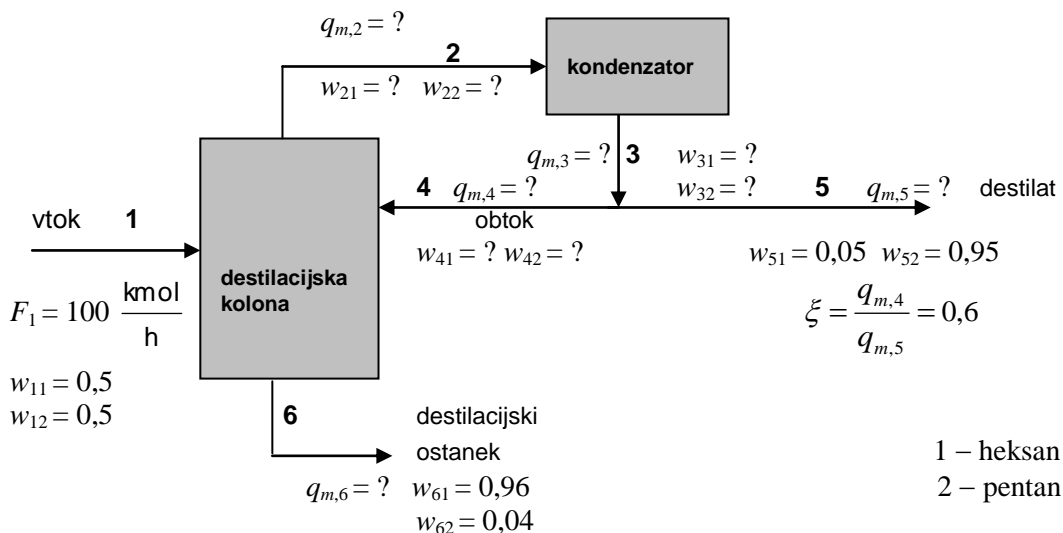
Rezultat: $N_s = 21$, $N_n = 12$, $q_{m,3} = 60$ kg/h, $q_{m,5} = 90$ kg/h, $q_{m,7} = 60$ kg/h, $w_{31} = 0,2333$, $w_{32} = 0,7667$, $w_{51} = 0,2555$, $w_{52} = 0,7445$, $w_{71} = 0,0833$, $w_{72} = 0,9167$.

2. V destilacijski koloni ločujemo zmes, ki vsebuje $w = 50\%$ heksana in $w = 50\%$ pentana. Produkt na vrhu kolone (destilat) vsebuje $w = 95\%$ pentana in $w = 5\%$ heksana ter destilacijski ostanek $w = 96\%$ heksana in $w = 4\%$ pentana. Tok vrha kolone vteka v totalni kondenzator. En del kondenzata (tekoče zmesi) se vrača v kolono kot obtok, drugi del je produkt (destilat). Obtočno razmerje (med masnim tokom obtoka in masnim tokom destilata) je 0,6. Proces prikazuje procesna shema¹².

a) Izračunajte masni tok vsakega toka, če je množinski vtok $F_1 = 100 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$.

b) Izračunajte masno razmerje ζ tokov destilata in destilacijskega ostanka glede na vtok!

c) Izračunajte masno razmerje ζ tokov vrha kolone in vtoka!



Rezultat: $q_{m,1} = 7840$ kg/h.

a) $q_{m,2} = 6341$ kg/h, $q_{m,3} = 6341$ kg/h, $q_{m,4} = 2378$ kg/h, $q_{m,5} = 3963$ kg/h, $q_{m,6} = 3877$ kg/h.

b) ζ (destilat, vtok) = 0,5055 in ζ (destilacijski ostanek, vtok) = 0,4945.

c) ζ (tokvrhakolone,vtok) = 0,8088

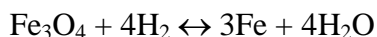
¹² R. M. Felder, R. W. Rousseau, Elementary Principles of Chemical Processes, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978, str. 149.

4 MASNE BILANCE ZA KEMIJSKE REAKTORJE

Spoznali smo že uporabo zakona o ohranitvi mase za procese, pri katerih ni bilo kemijske reakcije. Kadar teče v procesu reakcija, moramo to seveda upoštevati.

4.1 KEMIJSKE REAKCIJE¹

Pomen kemijske reakcije že poznamo. Indekse lahko v enačbo postavimo po nam znanih pravilih. S postavitvijo stehiometrijskih koeficientov pa seveda še nič ne povemo o mehanizmih reakcije. Iz reakcije



npr. lahko ugotovimo:

- prisotnost štirih kemijskih komponent: železovega oksida Fe_3O_4 , vodika H_2 , železa Fe in vode H_2O (Fe_3O_4 je magnetit; oksid je sestavljen iz železovega II in III oksida: $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$),
- redukcijo Fe oksida v vodikovi atmosferi do elementarnega železa,
- revezibilnost reakcije in
- množinsko razmerje prisotnih komponent.

Nič ni razvidno, da je reakcija endotermna in kako nastane. Prva stopnja reakcije je kemisorpcija vodikovih molekul na površini oksida, tej sledi zapleteno zaporedje reakcij, ki dajejo vmesne produkte. Nekateri od teh vmesnih produktov imajo kratko življenjsko dobo in jih je težko dokazati. S takšnimi problemi, torej z mehanizmi in hitrostmi reakcij, se ukvarja **kemijska kinetika**. Študij kinetike kemijskih reakcij nam da informacije o hitrosti posameznih reakcij in tako tudi skupne reakcije.

4.2 ENAČBE ZA MASNO BILANCO V REAKTORJIH

4.2.1 Enačbe za masno bilanco kemijskih komponent

Pri **procesu brez reakcije** za stacionarni proces smo imeli:

$$\sum_{i=1}^{N_k} F_i x_{ij} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, N_k) \quad (4.1)$$

¹ A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1976, str. 248.

F_i – i -ti množinski tok (mol/s)

Vtoki imajo F_i pozitiven, iztoki iz procesne enote ali procesa pa F_i negativen. Leva stran enačbe (4.1) je akumulacija j -te komponente v procesu; ta je enaka nič v stacionarnem procesu.

Če je v procesu prisotna le **ena reakcija**, lahko zanjo napišemo:

$$\omega = \frac{1}{\nu_j} \cdot \frac{dn_j}{dt} \quad (4.2)$$

ω – hitrost presnove

ν_j – stehiometrijski koeficient (indeks za j -to komponento)

n_j – množina snovi j

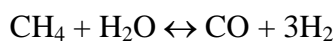
Lahko napišemo tudi:

$$\frac{dn_j}{dt} = \omega \nu_j \quad (4.3)$$

dn_j/dt pomeni hitrost nastanka reakcijskih produktov (j -te komponente) oziroma hitrost porabe reaktantov in je sorazmerna ν_j . Če je j -ta komponenta reakcijski produkt, sta dn_j/dt in ν_j pozitivna, kadar pa je j -ta komponenta reaktant, sta dn_j/dt in ν_j negativna. Hitrost presnove je pozitivna, če reakcija teče od leve proti desni.

PRIMER 4-1:

Za reakcijo v ravnotežju:



je hitrost nastanka H_2 v stacionarnem reaktorju 6 mol/h. Kakšna je hitrost porabe CH_4 ?

Rešitev:

Komponenta	št.(j)
CH_4	1
H_2O	2
CO	3
H_2	4

Izračun hitrosti presnove:

$$\omega = \frac{1}{v_4} \cdot \frac{dn_4}{dt} = \frac{1}{3} \cdot 6 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 2 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Hitrost porabe CH₄:

$$\frac{dn_1}{dt} = \omega v_1 = 2 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \cdot (-1) = -2 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Torej je poraba metana 2 mol/h.

Če k masni bilanci v enačbi (4.1) dodamo še desno stran enačbe (4.3) (torej hitrost nastanka j -te komponente ali porabe j -te komponente), dobimo enačbo masne bilance za posamezno reakcijo v stacionarnem reaktorju.

$$\sum_{i=1}^{N_i} F_i x_{ij} + \omega v_j = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, N_k) \quad (4.4)$$

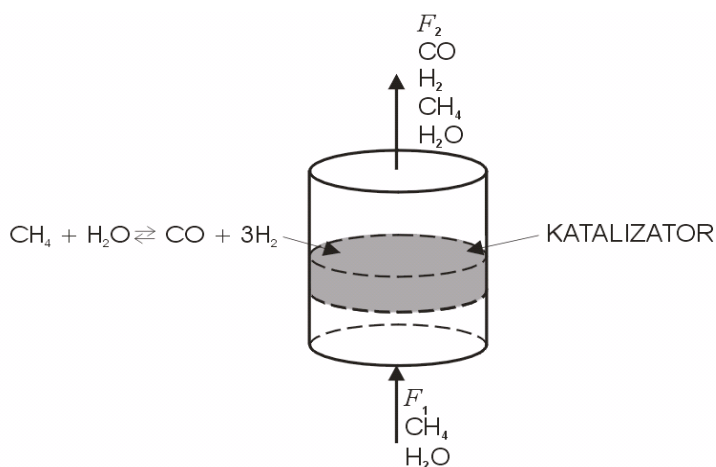
oziroma:

$$\sum_{i=1}^{N_i} F_i x_{ij} + \frac{dn_j}{dt} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, N_k) \quad (4.5)$$

V skladu z enačbo (4.4) je hitrost akumulacije j -te komponente v reaktorju v stacionarnem stanju vsota dveh členov: neto vsote vtokov in iztokov reaktorja za j -to komponento in hitrosti nastanka oziroma porabe komponente j po kemijski reakciji (ωv_j).

PRIMER 4-2:

V reaktorju (slika 4-1) želimo proizvajati CO in H₂ po reakciji iz prejšnjega primera. Vtok znaša 20 mol/h in množinski delež CH₄ znaša $x = 25\%$. Izračunati je treba tok nezreagirane CH₄ v iztoku iz reaktorja za hitrost presnove $\omega = 2$ mol/h.



Slika 4-1: Reaktor za proizvodnjo CO in H₂

Rešitev:

Enačbo (4.4) napišemo za metan (uporabimo enako oznako za komponente kot za predhodni primer).

$$F_1 x_{11} - F_2 x_{21} + \omega v_1 = 0$$

Izrazimo tok nezreagirane CH_4 :

$$F_2 x_{21} = F_1 x_{11} + \omega v_1 = 20 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \cdot 0,25 + 2 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \cdot (-1) = 3 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

4.2.2 Enačbe za masno bilanco kemijskih elementov

Neto hitrost presnove k -tega elementa (ta mora biti enaka nič za vsako kemijsko reakcijo) dobimo tako, da člene v enačbi (4.4) pomnožimo s številom atomov k -tega elementa v komponenti j (N_{jk}) in seštejemo za vse komponente (spojine).

$$\sum_{j=1}^{N_k} \sum_{i=1}^{N_t} F_i x_{ij} N_{jk} + \omega \sum_{j=1}^{N_k} v_j N_{jk} = 0 \quad (4.6)$$

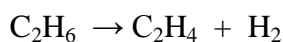
V urejeni kemijski reakciji je $\sum_{j=1}^{N_k} v_j N_{jk} = 0$ in dobimo:

$$\sum_{j=1}^{N_k} \sum_{i=1}^{N_t} F_i x_{ij} N_{jk} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, N_e) \quad (4.7)$$

Dobimo N_e enačb, za vsak kemijski element v kemijski enačbi eno. Leva stran enačbe je neto vtok k -tega elementa v reaktor; v stacionarnem stanju mora biti enak nič.

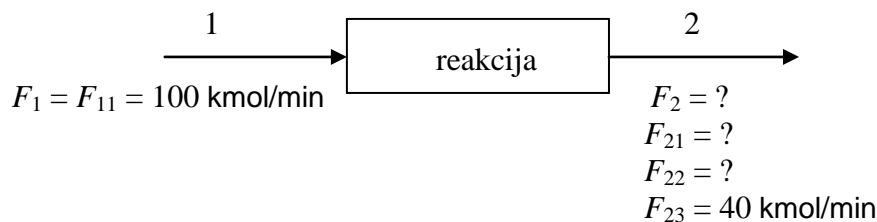
PRIMER 4-3:

Procesna shema prikazuje dehidrogenacijo etana v stacionarnem stanju. Reakcija je naslednja:



Pretok etana v reaktor znaša 100 kmol/min, pretok vodika na iztoku je 40 kmol/min.

Izračunajte množinska pretoka etana in etena na iztoku reaktorja! Poenostavljen proces prikazuje **slika 4-2**.



Slika 4-2: Proces pridobivanja etena.

Rešitev:

Komponenta	št.(j)
etan	1
eten	2
vodik	3

1. Enačbe in pogoji:

a) Masna bilanca za elemente, ki reagirajo:

$$\text{element C: } 2 F_{11} = 2 F_{21} + 2 F_{22} \quad (1)$$

$$\text{element H: } 6 F_{11} = 6 F_{21} + 4 F_{22} + 2 F_{23} \quad (2)$$

b) Pogoji za množinske deleže:

$$\text{tok 1: } \cancel{x_{11} = 1} \quad (3) \quad (\text{jo lahko izpustimo})$$

$$\text{tok 2: } x_{21} + x_{22} + x_{23} = 1 \quad (4)$$

c) Pogoji za procesno enoto: jih ni!

2. Število spremenljivk: $N_s = 5$ (F_{11} ali F_1 , F_{21} , F_{22} , F_{23} , F_2)

3. Načrtovalne spremenljivke: $N_n = N_s - N_e = 5 - 3 = 2$ (F_{11} ali F_1 , F_{23})

4. Rešitev sistema enačb:

V enačbo (1) vstavimo znane podatke in dobimo:

$$\begin{aligned} 2 \cdot 100 &= 2 F_{21} + 2 F_{22} \\ 200 &= 2 F_{21} + 2 F_{22} \quad /:2 \\ 100 &= F_{21} + F_{22} \\ \mathbf{100 - F_{21} = F_{22}} \end{aligned}$$

Izraz vstavimo v enačbo (2):

$$\begin{aligned} 6 \cdot 100 &= 6 F_{21} + 4 (100 - F_{21}) + 2 \cdot 40 \\ 600 &= 6 F_{21} + 400 - 4 F_{21} + 80 \\ 600 &= 2 F_{21} + 480 \\ 120 &= 2 F_{21} \quad / : 2 \\ \mathbf{F_{21} = 60 \text{ kmol/min}} \end{aligned}$$

Sedaj lahko izračunamo F_{22} :

$$100 - 60 = \mathbf{40 \text{ kmol/min}} = F_{22}$$

Celotni iztok F_2 je:

$$\mathbf{F_2 = F_{21} + F_{22} + F_{23} = 60 + 40 + 40 = 140 \text{ kmol/min}}$$

Enačbo (4.7) imenujemo stehiometrijska enačba, ker se v njej hitrost presnove ne pojavlja več eksplicitno. Pri reševanju masnih bilanc moramo poleg podatkov o hitrosti presnove velikokrat imeti tudi informacijo o ravnotežju reakcije. Ravnotežno konstanto, ki je merodajna za produktivnost neke kemijske reakcije, izračunamo z uporabo termodinamskih podatkov.

Če je tlak dovolj nizek (velja zakon o idealnih plinih) in so vse komponente v plinskem stanju, je ravnotežna konstanta:

$$K = p^{\sum \nu_j} \prod_{j=1}^{N_k} x_j^{\nu_j} \quad (4.8)$$

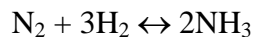
odvisna od tlaka produktnega toka in sestave (p / bar).

$K = f(T)$. Pri konstantni temperaturi je K konstanta, neodvisna od sestave zmesi in tlaka. x_j je ravnotežni množinski delež j -te komponente. Za stacionarno stanje so x_j množinski deleži reaktantov in reakcijskih produktov v plinskem izhodnem toku iz reaktorja. Simbol Π velja za produkt množinskih deležev na določeno potenco (ν_j) za vse komponente pri določeni reakciji – ker so stehiometrijski koeficienti ν za reaktante negativni in za produkte pozitivni, so reaktanti pod ulomkovo črto, produkti nad njo.

Za druge sisteme, ki vsebujejo tekoče ali trdne faze, veljajo seveda druge relacije.

PRIMER 4-4:

Za reakcijo:



je ravnotežna konstanta (4.8):

$$K = p^{2-1-3} \frac{x_3^2}{x_1 x_2^3} = p^{-2} \frac{x_3^2}{x_1 x_2^3} \quad p - \text{bar}$$

Označimo:

Komponenta	št.
N ₂	1
H ₂	2
NH ₃	3

Ker je konstanta odvisna od tlaka, je jasno, da pri izotermnem zvišanju tlaka naraste tudi množinski delež NH₃ (x_3).

Kemijske reakcije lahko razvrstimo z ozirom na K :

Vrednost za K	Vrsta reakcije
$K \ll 1$	reakcija ne poteče
$K \approx 1$	reverzibilna reakcija
$K \gg 1$	ireverzibilna reakcija

Pri reverzibilnih reakcijah je pri enem prehodu skozi reaktor nemogoče presnovati vse reaktante v produkte. Nezreagirane reaktante v produktnem toku moramo ločiti in jih ponovno uporabiti.

Ravnotežno presnovo lahko izračunamo z ravnotežno konstanto. Dejanska presnova je vedno manjša, kot je presnova v ravnotežju. Nekatere reakcije so tudi zelo počasne (potrebna je uporaba katalizatorja). Dejanska presnova bo torej odvisna od dveh faktorjev:

1. ravnotežne konstante (K),
2. hitrosti presnove (ω).

V **preglednici 4-1** so prikazani vplivi obeh faktorjev na delež presnove reaktantov v reakcijske produkte.

Preglednica 4-1: Vpliv ravnotežne konstante in hitrosti presnove na presnovo

Vrednost ravn. konstante	Hitrost presnove	Stopnja presnove / %
$K \gg 1$	zelo velika	≈ 100
	zelo majhna	≈ 0
$K \approx 1$	zelo velika	Ravnotežna presnova.
	zelo majhna	≈ 0
$K \ll 1$	zelo velika	≈ 0
	zelo majhna	≈ 0

Vidimo, da tudi ireverzibilna reakcija ($K \gg 1$) ne poteče vedno po stiku reaktantov. To se zgodi, če so delci zelo počasni. Dovolj velika konstanta je potreben, toda še ne zadosten pogoj za veliko presnovo.

Ko postavljamo enačbe masne bilance se ravnotežna konstanta K pojavi v sklopu enačb, ki jih definiramo pri pogojih za procesno enoto. Pri računalniških vajah boste spoznali prav takšen primer in sicer proces pridobivanja amoniaka in ga zato v tem delu ne bomo podrobno obravnavali. Proces pridobivanja bo potekal pri različnih pogojih obratovanja. V prvem primeru bo doseženo reakcijsko ravnotežje, v drugem pa določena stopnja presnove (na potek reakcije bo vplivala hitrost presnove). Proces boste simulirali z računalniškim programom ASPEN PLUS.

4.3 MASNE BILANCE ZA SIMULTANE REAKCIJE²

4.3.1 Masna bilanca kemijskih komponent

Če v nekem sistemu poteka kemijska reakcija, bodo kemijske spojine (komponente) nastale oziroma se porabile pri reakciji. Kadar so v sistemu prisotne simultane reakcije, lahko kemijska komponenta pri eni reakciji nastane in se v naslednji porabi. Za izračun celotne (neto) hitrosti nastanka neke komponente j moramo določiti hitrost nastanka v posamezni reakciji. Nato seštejemo vrednosti, da dobimo neto hitrost nastanka:

$$\frac{dn_j}{dt} = \sum_{r=1}^{N_R} \frac{dn_{rj}}{dt} \quad (4.9)$$

² G. V. Reklaitis, Introduction to Material and Energy Balances, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983, str. 124–132.

N_R – število reakcij,

r – številka reakcije

$\frac{dn_j}{dt}$ – celotna (neto) hitrost nastanka komponente j

$\frac{dn_{rj}}{dt}$ – hitrost nastanka komponente j v r -ti reakciji

Masno bilanco v kemijskem reaktorju lahko glede na prisotne kemijske komponente rešimo iz hitrosti presnove posameznih reakcij. V poglavju 4.2 (enačba 4.2) je simbol ν_j pomenil stehiometrijski koeficient komponente j pri dani kemijski reakciji, pri čemer je veljalo $\nu_j < 0$ za reaktante in $\nu_j > 0$ za produkte. Pri simultanih kemijskih reakcijah se določena komponenta lahko pojavi v več reakcijah. V takih primerih pripišemo stehiometrijskemu koeficientu še en indeks, ki pove, v kateri reakciji je komponenta prisotna. Za znano število komponent N_k in število reakcij N_R označimo stehiometrijski koeficient komponente j v reakciji r kot ν_{rj} . Hitrost presnove r -te reakcije zapišemo kot:

$$\omega_r = \frac{dn_{rj}}{dt} \cdot \frac{1}{\nu_{rj}}, \quad j = 1, 2, \dots, N_k \quad (4.10)$$

oziroma

$$\frac{dn_{rj}}{dt} = \nu_{rj} \omega_r, \quad (4.11)$$

kjer je:

ω_r – hitrost presnove r -te reakcije,

ν_{rj} – stehiometrijski koeficient (indeks za j -to komponento v r -ti reakciji),

n_{rj} – množina komponente j v r -ti reakciji,

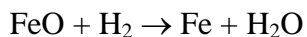
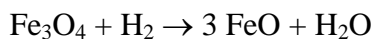
$\frac{dn_{rj}}{dt}$ – hitrost nastanka komponente j v r -ti reakciji.

Iz gornjih ugotovitev lahko zapišemo celotno (neto) hitrost nastanka komponente j v N_R kemijskih reakcijah kot:

$$\frac{dn_j}{dt} = \sum_{r=1}^{N_R} \frac{dn_{rj}}{dt} = \sum_{r=1}^{N_R} \nu_{rj} \omega_r. \quad (4.12)$$

PRIMER 4-5:

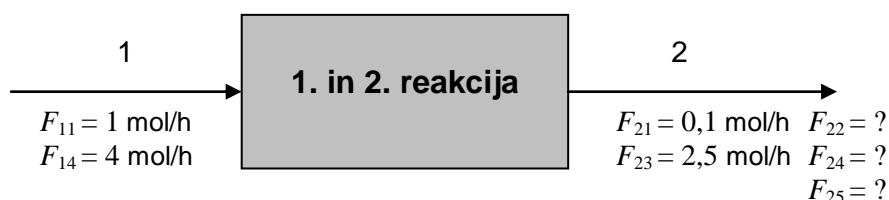
Pri redukciji magnetita Fe_3O_4 dobimo elementarno železo. Pridobivanje poteka v dveh stopnjah (zaporednih reakcijah):



V reaktor, ki obratuje v stacionarnem stanju, vteka H_2 4 mol/h in Fe_3O_4 1 mol/h. V iztoku najdemo poleg drugih komponent še Fe_3O_4 0,1 mol/h in Fe 2,5 mol/h. Izračunajte iztok iz reaktorja.

Rešitev:

Komponenta	št.(j)
Fe_3O_4	1
FeO	2
Fe	3
H_2	4
H_2O	5



Stehiometrijski koeficienti **prve** reakcije so:

$$\nu_{11} = -1, \quad \nu_{12} = 3, \quad \nu_{13} = 0, \quad \nu_{14} = -1, \quad \nu_{15} = 1,$$

druge reakcije pa:

$$\nu_{21} = 0, \quad \nu_{22} = -1, \quad \nu_{23} = 1, \quad \nu_{24} = -1, \quad \nu_{25} = 1.$$

Po enačbi (4.12) zapišemo celotno hitrost nastanka za:

$$\text{Fe}_3\text{O}_4: \quad \frac{dn_1}{dt} = \sum_{r=1}^2 \frac{dn_{r1}}{dt} = \sum_{r=1}^2 \nu_{r1} \omega_r$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \nu_{11} \omega_1 + \nu_{21} \omega_2 = -1 \omega_1 + 0 \omega_2 = -\omega_1 \quad (1)$$

$$\text{FeO}: \quad \frac{dn_2}{dt} = \nu_{12} \omega_1 + \nu_{22} \omega_2 = 3 \omega_1 + (-1) \omega_2 = 3 \omega_1 - \omega_2 \quad (2)$$

$$\text{Fe}: \quad \frac{dn_3}{dt} = \nu_{13} \omega_1 + \nu_{23} \omega_2 = 0 \omega_1 + 1 \omega_2 = \omega_2 \quad (3)$$

$$\text{H}_2: \quad \frac{dn_4}{dt} = \nu_{14} \omega_1 + \nu_{24} \omega_2 = (-1) \omega_1 + (-1) \omega_2 = -\omega_1 - \omega_2 \quad (4)$$

$$\text{H}_2\text{O}: \quad \frac{dn_5}{dt} = \nu_{15} \omega_1 + \nu_{25} \omega_2 = 1 \omega_1 + 1 \omega_2 = \omega_1 + \omega_2 \quad (5)$$

Enačbe masne bilance so:

$$\text{Fe}_3\text{O}_4: F_{11} - F_{21} + \frac{dn_1}{dt} = 0 \quad (6)$$

$$\text{FeO} : \cancel{F_{12}} - F_{22} + \frac{dn_2}{dt} = 0 \quad (7)$$

$$\text{Fe} : \cancel{F_{13}} - F_{23} + \frac{dn_3}{dt} = 0 \quad (8)$$

$$\text{H}_2 : F_{14} - F_{24} + \frac{dn_4}{dt} = 0 \quad (9)$$

$$\text{H}_2\text{O} : \cancel{F_{15}} - F_{25} + \frac{dn_5}{dt} = 0 \quad (10)$$

Ker so FeO, Fe in H₂O produkti, na vtoku v reaktor niso prisotni, zato v enačbi masne bilance črtamo F_{12} , F_{13} in F_{15} .

Po substituciji enačb (1) do (5) v enačbe (6) do (10) dobimo:

$$\text{Fe}_3\text{O}_4: \quad F_{11} - F_{21} - \omega_1 = 0 \quad (11)$$

$$\text{FeO}: \quad -F_{22} + 3\omega_1 - \omega_2 = 0 \quad (12)$$

$$\text{Fe}: \quad -F_{23} + \omega_2 = 0 \quad (13)$$

$$\text{H}_2: \quad F_{14} - F_{24} - \omega_1 - \omega_2 = 0 \quad (14)$$

$$\text{H}_2\text{O}: \quad -F_{25} + \omega_1 + \omega_2 = 0 \quad (15)$$

Sistemski pristop reševanja:

Znani so vsi vtoki F_{1j} (F_{11} in F_{14}) ter iztoka F_{21} in F_{23} . Ostanjejo neznanke: trije iztoki (F_{22} , F_{24} , F_{25}) in ω_1 ter ω_2 . Imamo sistem 5 enačb s 5 neznankami. Potek reševanja je naslednji:

- v enačbi (11) je edina neznanka ω_1 in jo izračunamo:

$$F_{11} - F_{21} - \omega_1 = 0$$

$$1 \frac{\text{mol}}{\text{h}} - 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = \omega_1$$

$$\omega_1 = \mathbf{0,9 \frac{\text{mol}}{\text{h}}}$$

- v enačbi (13) je edina neznanka ω_2 in jo izračunamo:

$$-F_{23} + \omega_2 = 0$$

$$\omega_2 = F_{23}$$

$$\omega_2 = \mathbf{2,5 \frac{\text{mol}}{\text{h}}}$$

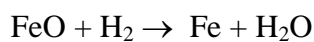
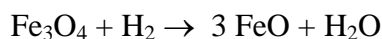
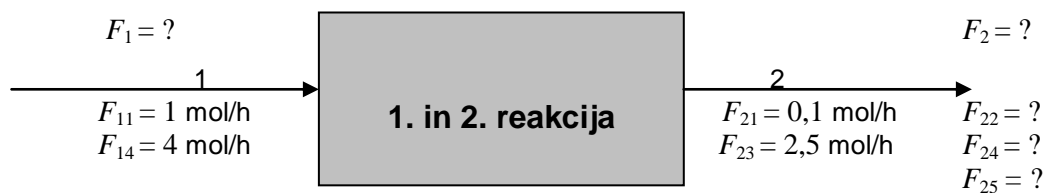
- ostanejo enačbe (12), (14) in (15) iz katerih izračunamo še preostale iztoke reaktorja (F_{22} , F_{24} in F_{25}):

$$\begin{array}{lll} -F_{22} + 3\omega_1 - \omega_2 = 0 & 4 - F_{24} - \omega_1 - \omega_2 = 0 & -F_{25} + \omega_1 + \omega_2 = 0 \\ 3\omega_1 - \omega_2 = F_{22} & -\omega_1 - \omega_2 + 4 = F_{24} & \omega_1 + \omega_2 = F_{25} \\ F_{22} = \mathbf{0,2 \frac{\text{mol}}{\text{h}}} & F_{24} = \mathbf{0,6 \frac{\text{mol}}{\text{h}}} & F_{25} = \mathbf{3,4 \frac{\text{mol}}{\text{h}}} \end{array}$$

4.3.2 Masna bilanca kemijskih elementov

Sedaj rešimo prejšnji primer tako, da bomo upoštevali množino elementov, kot je opisano v razdelku 4.2.2.

PRIMER 4-6:



Rešitev:

Komponenta	št. (<i>j</i>)
Fe ₃ O ₄	1
FeO	2
Fe	3
H ₂	4
H ₂ O	5

1. Enačbe in pogoji:

a) Masna bilanca za elemente, ki reagirajo:

$$\text{element Fe:} \quad 3 F_1 x_{11} = 3 F_2 x_{21} + F_2 x_{22} + F_2 x_{23} \quad (1)$$

$$\text{element O:} \quad 4 F_1 x_{11} = 4 F_2 x_{21} + F_2 x_{22} + F_2 x_{25} \quad (2)$$

$$\text{element H:} \quad 2 F_1 x_{14} = 2 F_2 x_{24} + 2 F_2 x_{25} \quad (3)$$

b) Pogoji za množinske deleže:

$$\text{tok 1: } x_{11} + x_{14} = 1 \quad (4)$$

$$\text{tok 2: } x_{21} + x_{22} + x_{23} + x_{24} + x_{25} = 1 \quad (5)$$

c) Pogoji za procesno enoto: jih ni!

2. Število spremenljivk: $N_s = 9$ ($F_1, F_2, x_{11}, x_{14}, x_{21}, x_{22}, x_{23}, x_{24}, x_{25}$)

3. Načrtovalne spremenljivke: $N_n = N_s - N_e = 9 - 5 = 4$

V našem primeru so to: F_{11}, F_{14}, F_{21} in F_{23} .

4. Rešitev sistema enačb:

Ustreznost načrtovalnih spremenljivk (vhodnih podatkov) lahko potrdimo po substituciji izraza $F_{ij} = F_i x_{ij}$ v enačbe od (1) do (3). Tako dobimo:

$$3 F_{11} = 3 F_{21} + F_{22} + F_{23} \quad (1a)$$

$$4 F_{11} = 4 F_{21} + F_{22} + F_{25} \quad (2a)$$

$$2 F_{14} = 2 F_{24} + 2 F_{25} \quad (3a)$$

Iz enačbe (1a) izračunamo F_{22} :

$$F_{22} = 3 F_{11} - 3 F_{21} - F_{23} = 3 \cdot 1 - 3 \cdot 0,1 - 2,5 = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Iz enačbe (2a) izračunamo F_{25} :

$$F_{25} = 4 F_{11} - 4 F_{21} - F_{22} = 4 - 4 \cdot 0,1 - 0,2 = 3,4 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Iz enačbe (3a) izračunamo F_{24} :

$$F_{24} = F_{14} - F_{25} = 4 - 3,4 = 0,6 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$\text{Celotni tok 1: } F_1 = F_{11} + F_{14} = 1 + 4 = 5 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$\text{in tok 2: } F_2 = F_{21} + F_{22} + F_{23} + F_{24} + F_{25} = 0,1 + 0,2 + 2,5 + 0,6 + 3,4 = 6,8 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$\text{Sestavo izračunamo iz zveze: } x_{ij} = \frac{F_{ij}}{F_i}$$

$$x_{11} = \frac{F_{11}}{F_1} = \frac{1}{5} = \mathbf{0,2}$$

$$x_{14} = \frac{F_{14}}{F_1} = \mathbf{0,8}$$

$$x_{21} = \frac{F_{21}}{F_2} = \frac{0,1}{6,8} = \mathbf{0,015}$$

$$x_{22} = \frac{F_{22}}{F_2} = \frac{0,2}{6,8} = \mathbf{0,029}$$

$$x_{23} = \frac{F_{23}}{F_2} = \frac{2,5}{6,8} = \mathbf{0,368}$$

$$x_{24} = \frac{F_{24}}{F_2} = \frac{0,6}{6,8} = \mathbf{0,088}$$

$$x_{25} = \frac{F_{25}}{F_2} = \frac{3,4}{6,8} = \mathbf{0,5}$$

4.4 PRESNOVA V NERAVNOTEŽNIH REAKCIJAH

Če je čas, ki je potreben za potek reakcije do ravnotežja, v primerjavi z bivalnim časom v reaktorju kratek, je ravnotežna konstanta odločilna za gornjo mejo dobiti reakcije. Kadar pa je hitrost reakcije majhna (če je torej potreben čas za reakcijo v primerjavi z bivalnim časom dolg), je dobit odvisna od hitrosti presnove. Za reakcije z majhno hitrostjo je dobit znatno manjša, kot je ravnotežna dobit, ki jo izračunamo z ravnotežno konstanto (K). To predstavimo s stopnjo presnove X reakcije, ki jo definiramo kot delno presnovo enega od reaktantov. Naj bo reaktant komponenta j .

Komponenta j vstopa v reakcijo v toku 1:

$F_{1x_{1j}}$ = množinski tok komponente j v reaktor

Komponenta j zapušča reaktor v toku 2:

$F_{2x_{2j}}$ = množinski tok komponente j iz reaktorja

Stopnja presnove:

$$X_j = \frac{F_{1x_{1j}} - F_{2x_{2j}}}{F_{1x_{1j}}}$$

Če je $X_j = 0$, komponenta j ne reagira, če je $X_j = 1$, je vsa komponenta j porabljena v kemijski reakciji. Če je množinsko razmerje dveh reaktantov v vhodnem toku enako razmerju indeksov

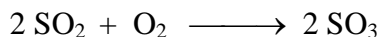
v reakciji (ν_j), je stopnja presnove obeh reaktantov enaka. Če reaktanti niso prisotni v stehiometrijskem razmerju, sta stopnji presnove X različni.

Iz primerov lahko povzamemo:

1. Masno bilanco je treba pisati ločeno za komponente, ki medsebojno reagirajo, in za inertne komponente.
2. Če je množinski delež para reaktantov v stehiometrijskem razmerju, sta nezreagirana reaktanta v enakem razmerju. Načelo ne velja, če so reakcije simultane.
3. Pretvorba x_{ij} v F_{ij} včasih linearizira sistem nelinearnih enačb.
4. Kadar reakcija ne poteče do ravnotežja, uporabimo stopnjo presnove.

4.4.1 Ključni in prebitni reaktanti³

Reaktanta A in B sta na vtoku v reaktor v stehiometrijskem razmerju, če je razmerje množin $\frac{n_A \text{ (dejanski)}}{n_B \text{ (dejanski)}}$ enako stehiometrijskemu razmerju komponent urejene kemijske reakcije. Za reaktanta reakcije



rečemo, da sta prisotna v stehiometrijskem razmerju, če je $\frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{O}_2}} = \frac{2}{1}$ na vtoku v reaktor.

Če reaktanti vtekajo v stehiometrijskem razmerju in reakcija v celoti poteče do konca, so se vsi reaktanti porabili za nastanek produktov. V gornji reakciji imamo na začetku npr. 200 mol SO_2 in 100 mol O_2 , kar pomeni, da sta reaktanta v stehiometrijskem razmerju in se pri reakciji v celoti porabita.

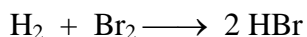
Če pa ima vtok v reaktor 100 mol O_2 in manj kot 200 mol SO_2 (množini nista v stehiometrijskem razmerju), se SO_2 porabi v celoti prej, preden zreagira ves O_2 . **Reaktant, ki se porabi prvi, če reakcija poteče do konca, je ključni reaktant, preostali reaktanti so v prebitku. Ključni reaktant je tista komponenta, ki je je manj, kot je podano s stehiometrijskim razmerjem glede na preostale komponente.** Če so vsi reaktanti prisotni v stehiometrijskem razmerju, potem ni ključnega reaktanta (ali pa so vsi).

³ R. M. Felder, R. W. Rousseau, Elementary Principles of Chemical Processes, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, str. 117–118.

Predpostavimo, da imamo n (mol) prebitnega reaktanta (celotna začetna prebitna množina) in da je poraba, podana s stehiometrijskim razmerjem, n_s (mol); torej je $n > n_s$. Delež prebitka tega reaktanta definiramo kot:

$$\Delta x(\text{prebitka}) = \frac{n - n_s}{n_s} .$$

Če delež množimo s 100, dobimo delež prebitne komponente v %. Npr. za reakcijo:



predpostavimo, da vteka v reaktor 25 mol/h H_2 in 20 mol/h Br_2 . Brom je očitno ključni reaktant. Vodik je v prebitku, saj bi ga po stehiometrijskem razmerju potrebovali samo 20 $\frac{\text{mol}}{\text{h}}$. Delež prebitnega H_2 je:

$$\Delta x_{\text{H}_2} = \frac{25 - 20}{20} = 0,25$$

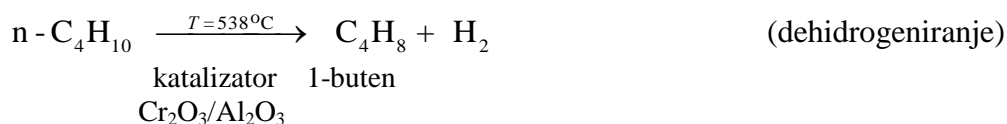
Imamo torej 25 % prebitka H_2 .

4.5 MASNA BILANCA NA POENOSTAVLJEN NAČIN

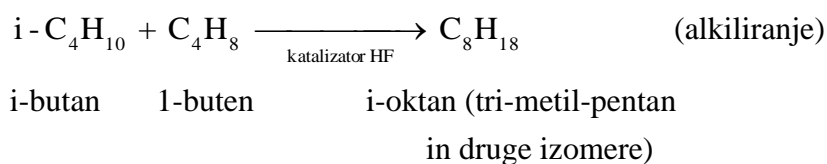
Kadar imamo znano stopnjo presnove, lahko problem masne bilance rešimo tudi brez sistematičnega pristopa. Urejena kemijska reakcija nam da dovolj podatkov za rešitev masne bilance. Oglejmo si tipičen primer.

PRIMER 4-7:

Rafinerija predeluje butan v več vredni bencin. Butan najprej pretvori v buten.



Približno 30 % n-butana se pretvori v buten pri vsakem prehodu skozi reaktor, reakcijske produkte ločijo in preostali butan vračajo v reaktor. Bencin nato sintetizirajo pri nizki temperaturi v prisotnosti katalizatorja (HF).



Množinsko razmerje med i-butanom in butenom postavijo 10/1, da se izognejo polimerizaciji butena, ki se tako popolnoma porabi v reakciji alkilacije.

- 10 000 kg/h butana je vtok v reaktor za prvo reakcijo. Kakšen je masni tok butena in vodika iz reaktorja?
- Ves nastali buten gre v reaktor za drugo reakcijo (alkilacija). Kakšna je proizvodnja bencina?

Rešitev:

Komponenta	M / (g/mol)
H ₂	2,02
C ₄ H ₁₀	58,12
C ₄ H ₈	56,10
C ₈ H ₁₈	114,22

1. Masni tok butena in vodika:

$$F(\text{n-butan}) = \frac{10000 \text{ kg/h}}{58,12 \text{ kg/kmol}} = 172 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Ker dehidrogeniramo samo 30 % butana, je proizvodnja butena:

$$F(\text{buten}) = 172 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \cdot 0,30 = 51,6 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

in vodika:

$$q_m(\text{H}_2) = \left(51,6 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right) \left(2,02 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) = 104 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Množinski tok butena pretvorimo v masni tok:

$$q_m(\text{buten}) = \left(51,6 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right) \left(56,10 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) = 2896 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

2. Proizvodnja bencina:

Ker ves buten pretvorimo v i-oktan, dobimo:

$$q_m(\text{i-oktan}) = \left(51,6 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right) \left(114,22 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) = 5894 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Prebitek i-butana ločimo od i-oktana in ga vračamo v reaktor.

4.6 ZAKLJUČEK

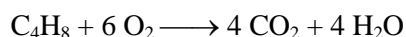
Pri reševanju masnih bilanc smo v tem poglavju upoštevali še kemijsko reakcijo. Tako so postali problemi bolj kompleksni, saj smo morali upoštevati še hitrost presnove, ravnotežje reakcije ipd. Modelov, ki privedejo do končne rešitve, je več in so sistematično prikazani. Študent ponavadi izbere tistega, ki ga najbolj razume in obvlada. Razumevanje in prakso postavljanja matematičnih modelov najbolj pridobimo s praktičnim delom bodisi preračunavanja študijskih problemov ali problemov v praksi. Zato je to poglavje temelj za bodoče strokovno delo bodisi v industriji ali v pedagoških ustanovah.

PREVERJANJE ZNANJA

1. Kaj proučuje kemijska kinetika?
2. V kakšni povezavi so ravnotežna konstanta, hitrost reakcije in stopnja presnove?
3. Kaj je značilno za reverzibilne reakcije?
4. Kaj je značilno za simultane reakcije?
5. Kako izračunamo celotno (neto) hitrost nastanka komponente j ?
6. Kako izračunamo hitrost presnove za eno reakcijo in kako za simultane reakcije?
7. Kako sta odvisna bivalni čas snovi v reaktorju in čas, ki je potreben za 100 % presnovo reakcije?
8. Kaj je stopnja presnove in kako jo izrazimo?
9. Kako komentirate potek reakcije, če je $X_j = 0$ oziroma $X_j = 1$?
10. Kdaj je stopnja presnove dveh reaktantov enaka?
11. Kdaj sta dva reaktanta na vtoku v reaktor v stehiometrijskem razmerju?
12. Kaj je ključni reaktant?
13. Kako določimo prebitni reaktant?

PROBLEMI

1. Buten zgoreva po naslednji reakciji:



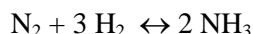
V reaktor vteka 100 mol/h C_4H_8 , zreagira ga samo 50 %. Kakšna je hitrost nastajanja vode? Koliko CO_2 in H_2O najdemo v iztoku iz reaktorja? Narišite poenostavljeno procesno shemo, označite komponente in rezultat dokažite z modelom masne bilance komponent.

Rezultat:

Hitrost nastajanja vode je 200 mol/h.

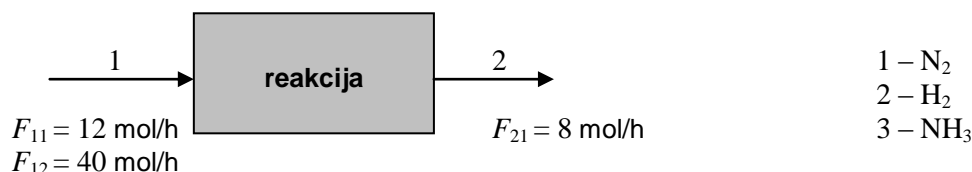
Iztok iz reaktorja sestavljata 200 mol/h vode in prav toliko CO_2 .

2. Predpostavimo, da pri proizvodnji amoniaka vteka v reaktor naslednja množina komponent: 12 mol/h N_2 , 40 mol/h H_2 in 0 mol/h NH_3 . Reakcija je naslednja:



Ugotovljeno je, da pri stacionarnem obratovanju nastaja v produktu 8 mol/h N_2 . Kolikšna je hitrost porabe N_2 in H_2 in kolikšna hitrost nastanka NH_3 ? Preverite masno bilanco in izračunajte stopnjo presnove H_2 in N_2 !

Slika prikazuje poenostavljeno procesno shemo:



Rezultat:

$$\frac{dn_1}{dt} = -4 \frac{\text{mol}}{\text{h}}, \quad \frac{dn_2}{dt} = -12 \frac{\text{mol}}{\text{h}}, \quad \frac{dn_3}{dt} = 8 \frac{\text{mol}}{\text{h}},$$

$$q_{m,1} = 416,3 \frac{\text{g}}{\text{h}}, \quad q_{m,2} = 416,3 \frac{\text{g}}{\text{h}}, \quad X_{N_2} = 33,3 \%, \quad X_{H_2} = 30 \%$$

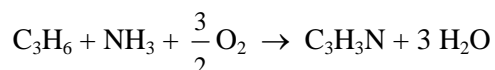
3. Za prejšnji primer izvedite masno bilanco na osnovi posameznih elementov!
4. Moderen proces pridobivanja dušikove kisline temelji na oksidaciji amoniaka, ki ga sintetizirajo po Haberjevi reakciji. Prva stopnja oksidacijskega postopka je reakcija med NH_3 in O_2 , iz katerih v prisotnosti katalizatorja proizvedejo dušikov oksid NO . Reakcija je naslednja:



Pri določenih pogojih je presnova $X_{NH_3} = 90 \%$. Vtok v reaktor je 40 mol/h NH_3 in 60 mol/h O_2 . Izračunajte iztočno sestavo in pretok ter presnovo O_2 ! Enačbe masne bilance postavite na osnovi prisotnih kemijskih komponent.

Rezultat: $x_{\text{NH}_3} = 0,0367$,
 $x_{\text{O}_2} = 0,1376$,
 $x_{\text{NO}} = 0,3303$,
 $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4954$, $F_2 = 109 \text{ mol/h}$, $X_{\text{O}_2} = 75 \%$.

5. Akrlonitril proizvajamo po naslednji reakciji:



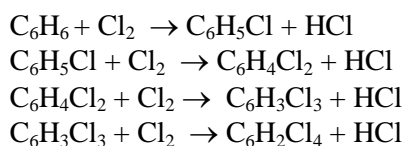
Sestava vtoka je naslednja: $x_{\text{C}_3\text{H}_6} = 10 \%$,
 $x_{\text{NH}_3} = 12 \%$ in
 $x_{\text{(zrak)}} = 78 \%$.

Kateri reaktant je v prebitku in kateri je ključni reaktant? Kakšna je proizvodnja akrilonitrila? Presnova ključnega reaktanta je 30 %. Izračunajte končno sestavo (sestava zraka je $x_{\text{O}_2} = 21 \%$, $x_{\text{N}_2} = 79 \%$)! Enačbe masne bilance postavite na poenostavljen način. Osnova je 100 kmol/h vtočne mešanice.

Rezultat:

Ključni reaktant je propen, amoniak in kisik sta v prebitku. Proizvodnja akrilonitrila je 3 kmol/h. Končna sestava: $x_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,0689$, $x_{\text{NH}_3} = 0,0887$, $x_{\text{O}_2} = 0,117$, $x_{\text{C}_3\text{H}_3\text{N}} = 0,0296$,
 $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0887$, $x_{\text{N}_2} = 0,607$.

6. Pri kloriranju benzena se v reakcijski mešanici pojavijo tudi mono-, di-, tri-, in tetra-substituirani produkti, ki nastanejo po naslednjih reakcijah:



Glavni produkt kloriranja je triklorobenzen, ki se uporablja kot čistilno sredstvo, vendar neizogibno nastajajo tudi drugi klorobenzeni. Predpostavimo, da sta klor in benzen na vtoku v reaktor v množinskem razmerju 3,6 : 1. Sestava produkta je naslednja:

Komponenta	$x / \%$
Benzen	1
Klorobenzen	7
Diklorobenzen	12
Triklorobenzen	75
Tetraklorobenzen	5

Cl_2 in HCl predstavljata stranski produkt in ju odločimo v drugem toku. Določite množinski tok proizvedenega HCl stranskega produkta ter glavnega produkta $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$, če je vtok v reaktor 1000 mol/h benzena. Masno bilanco prikažite na osnovi prisotnih kemijskih komponent. Upoštevajte, da predstavlja primer problem s štirimi simultanimi reakcijami.

Rezultat: Množinski tok proizvedenega $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ znaša 750 mol/h in HCl 2760 mol/h.

5 MASNE BILANCE SISTEMOV PROCESNIH ENOT S KEMIJSKO REAKCIJO IN BREZ NJE

V tretjem poglavju smo definirali sistem. Prikazani so bili načini reševanja enačb in postavitve modelov enačb za izračun masne bilance sistemov procesnih enot brez kemijske reakcije. Ko se v sistemu pojavijo procesne enote, v katerih poteka ena kemijska reakcija ali več, postavimo modele na podoben način. Enačbe masne bilance za reaktorje v tem primeru temeljijo na prisotnih kemijskih elementih. Za lažjo predstavo bomo pogledali primer procesa z obtokom.

5.1 PROCES Z OBTOKOM (recycle)¹

V procesu z reaktorjem lahko podamo dve presnovi nekega reaktanta:

- celotno presnovo v procesu in
- stopnjo presnove (delno presnovo) v reaktorju.

Celotna presnova je definirana kot:

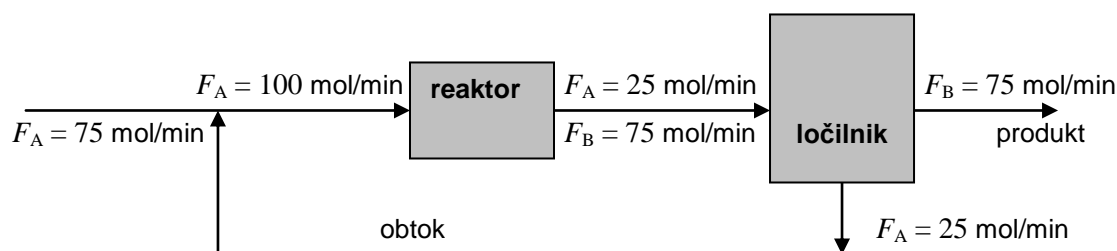
$$X_{\text{cel},j} = \frac{\text{množina komp. } j \text{ na vtoku procesa} - \text{množina komp. } j \text{ v iztoku procesa}}{\text{množina komp. } j \text{ na vtoku procesa}} \quad (5.1)$$

Stopnja presnove v reaktorju je bila definirana že v poglavju 4.4. Velja:

$$X_j = \frac{\text{množina komp. } j \text{ na vtoku reaktorja} - \text{množina komp. } j \text{ v iztoku reaktorja}}{\text{množina komp. } j \text{ na vtoku reaktorja}} \quad (5.2)$$

Za proces na **sliki 5-1** in reakcijo $A \rightarrow B$ bi zapisali:

¹ R. M. Felder, R. W. Rousseau, Elementary Principles of Chemical Processes, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, str. 135–137.



Slika 5-1: Sistem procesnih enot z obtokom

– celotna presnova A:

$$X_{\text{cel,A}} = \frac{75 \frac{\text{mol}}{\text{min}} - 0 \frac{\text{mol}}{\text{min}}}{75 \frac{\text{mol}}{\text{min}}} 100\% = 100\%$$

– presnova A v reaktorju:

$$X_A = \frac{100 \frac{\text{mol}}{\text{min}} - 25 \frac{\text{mol}}{\text{min}}}{100 \frac{\text{mol}}{\text{min}}} 100\% = 75\%$$

Primer nakaže vlogo obtoka. Porabila se je celotna množina svežega (kupljenega) A, čeprav je presnova v reaktorju samo 75 %. Zaradi idealne ločitve reakcijske zmesi je celotna presnova A v procesu 100 %. To pomeni, da ves nezreagirani A vračamo v reaktor (obtok). Če ne bi dosegli idealne ločitve, bi nekaj A izteklo v produktnem toku in celotna presnova ne bi bila 100 % (a še vedno višja od presnove v reaktorju).

PRIMER 5-1:

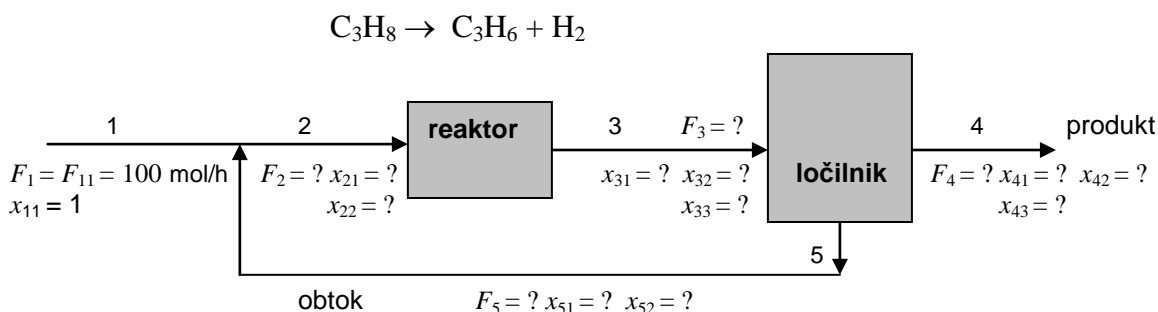
Z dehidrogeniranjem propana dobimo propen. Reakcija je naslednja:



Proces je načrtovan za 95 % celotno presnovo propana. Reakcijski produkt ločimo v dva toka. **Prvi tok** vsebuje H₂, C₃H₆ in 0,555 % množine propana, ki izteka iz reaktorja. **Drugi tok** vsebuje nezreagirani propan in 5 % propena prvega toka. Ta tok vodimo kot obtok v reaktor. Izračunajte sestavo končnega produkta po separaciji, razmerje množin obtoka in svežega propana ter stopnjo presnove propana v reaktorju. Predpostavimo, da v proces vteka vsako uro 100 mol svežega propana. Proces prikazuje **slika 5-2**.

Rešitev:

Komponenta	št. (j)
propan, C ₃ H ₈	1
propen, C ₃ H ₆	2
vodik, H ₂	3



Slika 5-2: Proces pridobivanja propena

1. Enačbe in pogoji:

a) Enačbe za masno bilanco:

stočišče:

propan C₃H₈: $F_1 x_{11} + F_5 x_{51} = F_2 x_{21}$ (1)

propen C₃H₆: $F_5 x_{52} = F_2 x_{22}$ (2)

(ali enostavno: $F_1 + F_5 = F_2$)

reaktor:

$$\text{element H: } 8 F_2 x_{21} + 6 F_2 x_{22} = 8 F_3 x_{31} + 6 F_3 x_{32} + 2 F_3 x_{33} \quad (3)$$

$$\text{element C: } 3 F_2 x_{21} + 3 F_2 x_{22} = 3 F_3 x_{31} + 3 F_3 x_{32} \quad (4)$$

ločilnik:

$$\text{propan C}_3\text{H}_8: \quad F_3 x_{31} = F_4 x_{41} + F_5 x_{51} \quad (5)$$

$$\text{propen C}_3\text{H}_6: \quad F_3 x_{32} = F_4 x_{42} + F_5 x_{52} \quad (6)$$

$$\text{vodik H}_2: \quad F_3 x_{33} = F_4 x_{43} \quad (7)$$

$$(\text{ali enostavno: } F_3 = F_4 + F_5)$$

b) Pogoji za množinske deleže:

$$\text{tok 1:} \quad x_{11} = 1 \quad (8)$$

$$\text{tok 2:} \quad x_{21} + x_{22} = 1 \quad (9)$$

$$\text{tok 3:} \quad x_{31} + x_{32} + x_{33} = 1 \quad (10)$$

$$\text{tok 4:} \quad x_{41} + x_{42} + x_{43} = 1 \quad (11)$$

$$\text{tok 5:} \quad x_{51} + x_{52} = 1 \quad (12)$$

Enačbo (8) črtamo, ker je v toku 1 čisti propan in je torej sestava znana!

c) Pogoji za modelne parametre:

$$X_{\text{cel},1} = \frac{F_{11} - F_{41}}{F_{11}} = 0,95 \quad (13)$$

$$r_1 = \frac{F_{41}}{F_{31}} = 0,00555 \quad (14)$$

$$r_2 = \frac{F_{52}}{F_{42}} = 0,05 \quad (15)$$

2. Število spremenljivk: $N_s = 19 (F_1, F_2, F_3, F_4, F_5, x_{11}, x_{21}, x_{22}, x_{31}, x_{32}, x_{33}, x_{41}, x_{42}, x_{43}, x_{51}, x_{52}, X_{\text{cel},1}, r_1, r_2)$

3. Načrtovalne spremenljivke: $N_n = N_s - N_e = 19 - 14 = 5 (F_1, x_{11}, X_{\text{cel},1}, r_1, r_2)$

4. Potek reševanja:

Iz enačbe (13) izračunamo F_{41} :

$$\frac{F_{11} - F_{41}}{F_{11}} = 0,95$$
$$F_{41} = 5 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Iz enačbe (14) izračunamo F_{31} :

$$\frac{F_{41}}{F_{31}} = 0,00555$$
$$F_{31} = 900 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Ker velja $F_{ij} = F_i x_{ij}$, lahko iz enačbe (5) izračunamo F_{51} ,

$$F_{31} = F_{41} + F_{51}$$
$$F_{51} = 895 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Iz enačbe (1) izračunamo F_{21} :

$$F_{11} + F_{51} = F_{21}$$
$$F_{21} = 995 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Iz enačb (4) in (3) izračunamo F_{33} :

$$3 F_{21} + 3 F_{22} = 3 F_{31} + 3 F_{32}$$
$$3 \cdot 995 + 3 F_{22} = 3 \cdot 900 + 3 F_{32}$$
$$F_{22} = F_{32} - 95 \tag{16}$$

Izraz vstavimo v enačbo (3):

$$8 F_{21} + 6 F_{22} = 8 F_{31} + 6 F_{32} + 2 F_{33}$$
$$8 \cdot 995 + 6 (F_{32} - 95) = 8 \cdot 900 + 6 F_{32} + 2 F_{33}$$
$$F_{33} = 95 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Po enačbi (7) velja:

$$F_{33} = F_{43} = 95 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Iz enačbe (15) izrazimo F_{42} :

$$F_{42} = \frac{F_{52}}{0,05} \quad (17)$$

in ga vstavimo v enačbo (6):

$$F_{32} = F_{42} + F_{52} = \frac{F_{52}}{0,05} + F_{52} = 21 F_{52} \quad (18)$$

Izraz vstavimo v enačbo (16):

$$F_{22} = F_{32} - 95$$

$$F_{22} = 21 F_{52} - 95$$

Tako dobljen izraz sedaj vstavimo v enačbo (2):

$$F_{52} = F_{22}$$

$$F_{52} = 21 F_{52} - 95$$

$$F_{52} = 4,75 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

In ker velja $F_{22} = F_{52}$, je:

$$F_{22} = 4,75 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Nato iz enačbe (18) izračunamo F_{32} :

$$F_{32} = 21 F_{52} = 99,75 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

in iz enačbe (17) F_{42} :

$$F_{42} = \frac{F_{52}}{0,05} = 95 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Izračunajmo sedaj vrednosti celotnih tokov:

$$F_2 = F_{21} + F_{22} = 995 + 4,75 = 999,75 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$F_3 = F_{31} + F_{32} + F_{33} = 900 + 99,75 + 95 = 1094,75 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$F_4 = F_{41} + F_{42} + F_{43} = 5 + 95 + 95 = 195 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$F_5 = F_{51} + F_{52} = 895 + 4,75 = 899,75 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Kot rezultat moramo podati razmerje:

$$\frac{F_5}{F_1} = \frac{899,75}{100} \cong \mathbf{9,0},$$

nato stopnjo presnove propana v reaktorju:

$$X_1 = \frac{995 - 900}{995} = \mathbf{9,6\%}$$

in sestavo končnega produkta:

$$x_{41} = \frac{F_{41}}{F_4} = \mathbf{0,026}$$

$$x_{42} = \frac{F_{42}}{F_4} = \mathbf{0,487}$$

$$x_{43} = \frac{F_{43}}{F_4} = \mathbf{0,487}$$

5.2 ZAKLJUČEK

S poglavjem 5 smo zaključili postavljanje modelov in preračunavanje masnih bilanc procesnih enot in sistemov procesnih enot brez in s kemijsko reakcijo. Ugotovili smo, da je bila zahtevnost poglavij vedno večja, znanje smo poglobljali in širili. Vsi modeli so veljali za stacionarno oziroma konstantno delovno stanje, ki je vzpostavljeno v procesih, ki obratujejo neprekinjeno. Obsežnost in kompleksnost matematičnih modelov je rastle s številom kemijskih komponent in procesnih enot, kar nas je neizogibno vodilo k uporabi računalnika oziroma izdelanih računalniških programov – simulatorjev, ki so izdelani v te namene (npr. ASPEN PLUS) .

PREVERJANJE ZNANJA

1. Kako smo definirali sistem?
2. Na katerem modelu temeljijo enačbe masne bilance v reaktorjih v sistemih procesnih enot s kemijsko reakcijo in brez nje?
3. Kako je definirana celotna presnova neke komponente v kemijskem procesu?
4. Kako je definirana stopnja presnove neke komponente v reaktorju?
5. Zakaj je večkrat stopnja presnove nekega reaktanta v reaktorju nižja od celotne presnove v procesu?
6. Naštejte nekaj procesnih enot, ki sestavljajo sistem procesnih enot s kemijsko reakcijo in brez nje?

Drugi del

Obdelava podatkov
Numerične metode

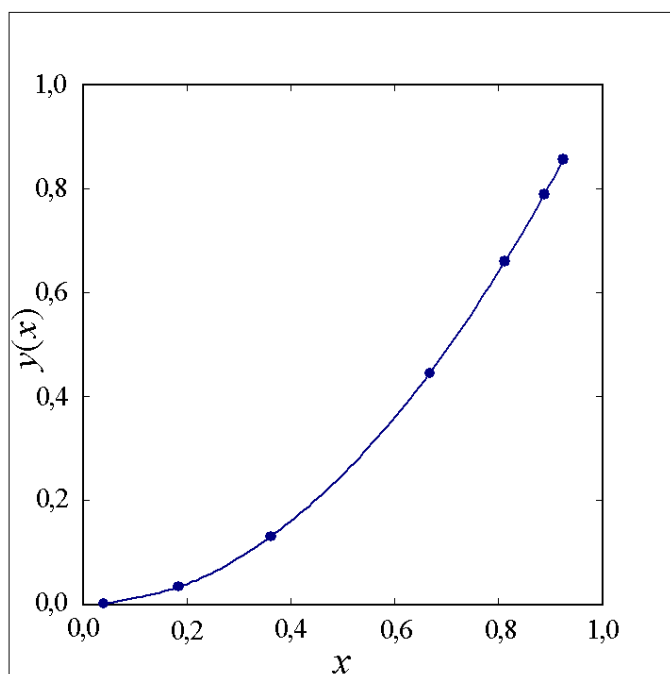
6 OBDELAVA PODATKOV

Pred uvedbo računalniške informacijske tehnologije je bilo zbiranje znanstvenih informacij omejeno z zamudnimi tehnikami obdelave podatkov, ki so bili zbrani po literaturi. Iskali smo jih v preglednicah, jih brali iz nomogramov, diagramov itd. To še vedno delamo, vendar takšne vire informacij postopoma nadomeščajo baze podatkov z računalniško podporo.

Velike kapacitete pomnilnih medijev omogočajo shranjevanje podatkov. V kemijski tehniki pa tudi spremenimo osnovne podatke v informacije, ki jih nato lahko uporabimo za rešitev določenega problema. To transformacijo, imenujemo jo tudi obdelava podatkov (data processing), bomo obravnavali v tem poglavju.

6.1 KORELACIJA, APROKSIMACIJA IN INTERPOLACIJA¹

Tehniški izračuni temeljijo predvsem na realnih funkcijah. Funkcija je lahko podana s formulo, diagramom ali preglednico. Na **sliki 6-1** vidimo vse tri možnosti.



b) diagram

$$y = y(x) = x^2$$

a) formula

x	$y(x)$
0,040	0,0016
0,184	0,0338
0,362	0,1310
0,667	0,4449
0,812	0,6593
0,888	0,7885
0,925	0,8556

c) preglednica

Slika 6-1: Možna predstavitev iste funkcije

¹ A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1976, str. 158–159.

V tehniki pogosto srečamo funkcije z več kot eno spremenljivko; to so realne funkcije vektorske spremenljivke:

$$y = y(\mathbf{X}) = y(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Molska toplotna kapaciteta, npr., je funkcija temperature T in tlaka p :

$$C_p = C_p(T, p)$$

Vrednosti te funkcije za nekaj izbranih točk so podane v **preglednici 6-1**.

Preglednica 6-1: Molska toplotna kapaciteta zraka kot funkcija temperature in tlaka

$C_p / (\text{J}/(\text{mol K}))$				
T / K	p / bar			
	1	10	20	30
180	29,52	31,24	33,51	36,14
200	29,38	30,59	32,10	33,73
220	29,26	30,14	31,23	32,38
240	29,16	29,88	30,72	31,60

Pri obdelavi podatkov uporabljamo predvsem korelacijo (kako najti formulo za funkcijo), aproksimacijo (kako najti približno formulo ali grafično prikazati funkcijo), interpolacijo (kako najti vrednost funkcije med dvema točkama) in ekstrapolacijo (kako najti vrednost funkcije zunaj območja meritev).

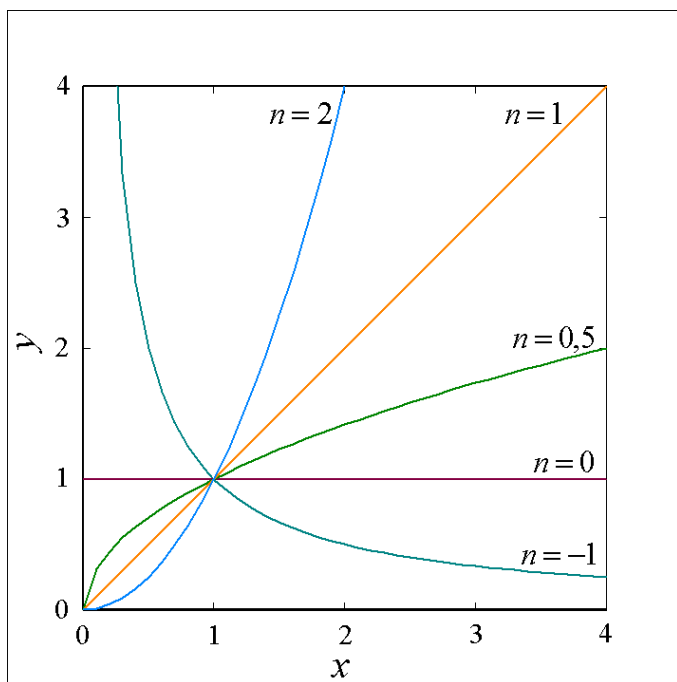
Če na primer pogledamo podatke v **preglednici 6-1**, vidimo, da je podanih le nekaj točk. Ali obstaja formula za to funkcijo? Če ne, ali je mogoče napisati približno formulo za določeno območje? Kakšne so geometrične lastnosti grafa te funkcije? Kakšna je vrednost funkcije npr. pri 210 K in 15 bar? V naslednjih poglavjih bomo odgovorili na nekatera od teh vprašanj.

6.2 GRAFIČNE METODE²

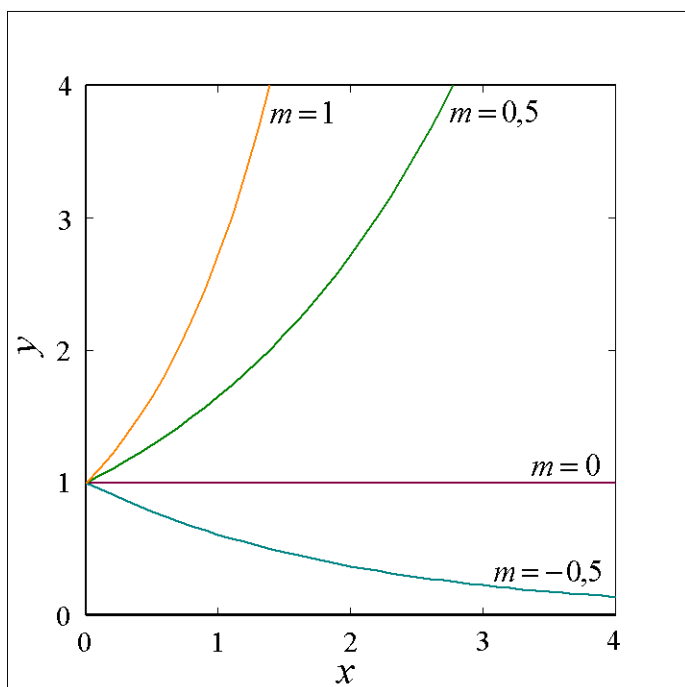
Diagrame z eksperimentalnimi podatki lahko večkrat narišemo v bolj primerni obliki s transformacijo koordinat. Pri transformaciji je treba iz oblike krivulje v diagramu uganiti formulo funkcije. Nekatere funkcije (npr. e^{mx} , x^n) se v tehničnih problemih pojavijo pogosto.

² A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1976, str. 159–171.

Posamezne krivulje, generirane s temi funkcijami, lahko prepoznamo s študijo družin krivulj, iz katerih so bile izpeljane. Na **slikah 6-2** in **6-3** vidimo krivulje za dve enostavni, toda pomembni družini funkcij.



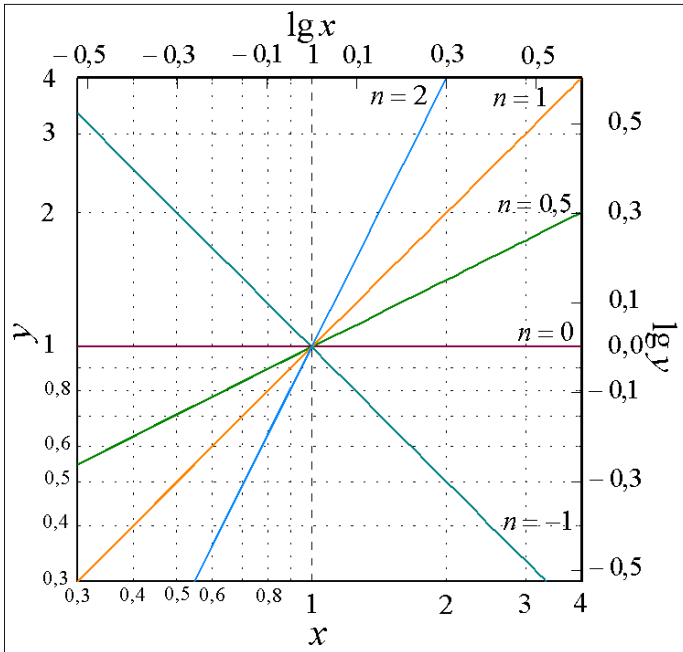
Slika 6-2: Družina krivulj za $y = x^n$



Slika 6-3: Družina krivulj za $y = e^{m \cdot x}$

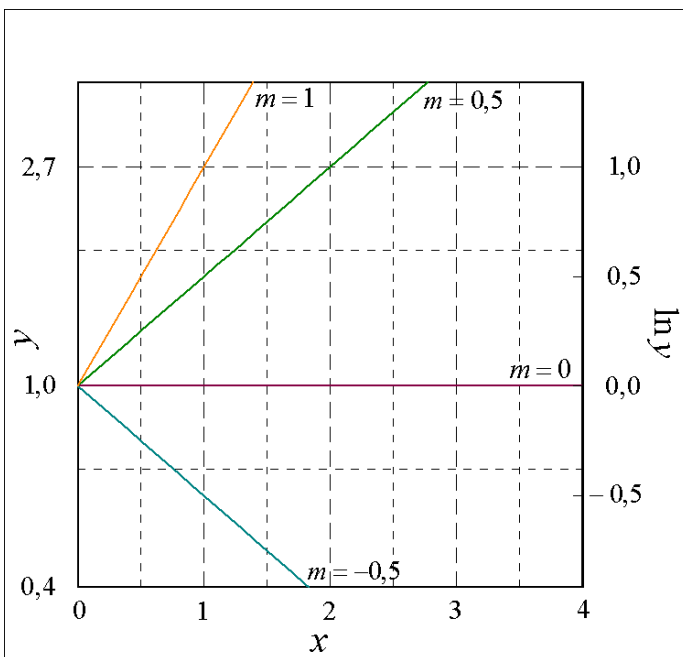
Družina krivulj $y = x^n$ na **sliki 6-2** gre skozi točko (1, 1). S transformacijo $Y = \lg y$ in $X = \lg x$ dobimo družino premic $Y = nX$ z naklonom n . Transformirane krivulje vidimo na **sliki 6-4**. Diagram na **sliki 6-4** ima logaritemske koordinate z dodanimi vrednostmi logaritmov na desnem

in zgornjem robu, ki jih na običajnem logaritemskem papirju ni. Prednost uporabe logaritemskih koordinat je, da lahko vrednosti za x in y vnašamo direktno, logaritmov pa pri tem ni treba računati (vrednost naklonov premic n mora biti izračunana z uporabo skal $\lg x$ in $\lg y$).



Slika 6-4: Družina funkcij $y = x^n$, narisana v logaritemskih koordinatah

Pri družini krivulj $y = e^{mx}$ na **sliki 6-3** se vse krivulje sekajo v točki $(0, 1)$. Če je za funkcijo $y = e^{mx}$ m negativen, se y asimptotično bliža ničli, ko x narašča. Za pozitiven m gre $y \rightarrow \infty$ z rastočim x . Transformacija $Y = \ln y$ in $X = x$ povzroči, da dobimo premice z naklonom m , kajti $Y = m \cdot X$ (**slika 6-5**).



Slika 6-5: Družina funkcij $y = e^{mx}$, narisana v semilogaritemskih koordinatah

Koordinatni sistem z razdelitvijo, kot je na **sliki 6-5**, imenujemo semilogaritemski koordinatni sistem. Na desnem robu diagrama smo dodali še vrednosti naravnih logaritmov, ki jih na običajnem semilogaritemskem papirju ni.

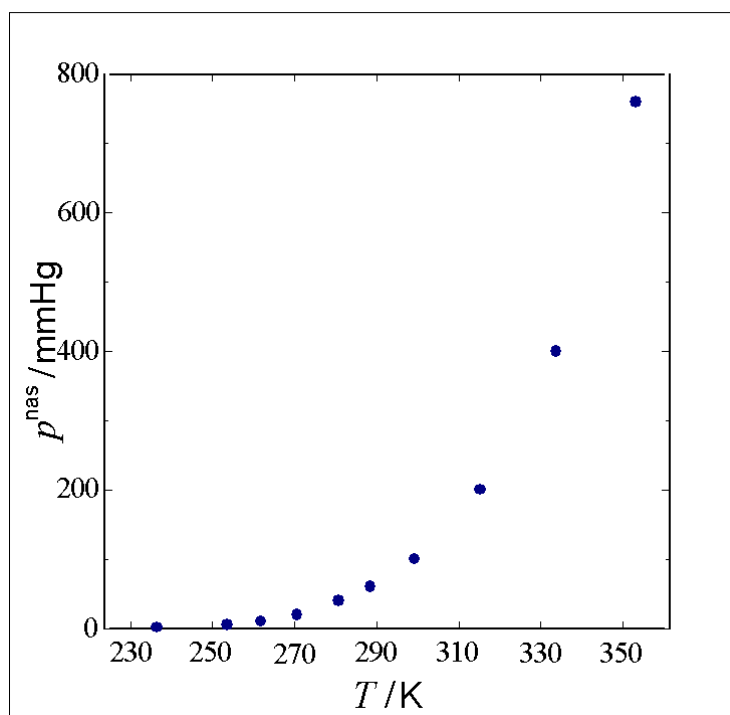
PRIMER 6-1:

Ogledali si bomo nekaj primerov transformacije koordinat, ki so uporabni za interpolacijo podatkov pri računanju lastnosti snovi. V **preglednici 6-2** so podatki za parni tlak benzena v odvisnosti od temperature, ki naj bi jih zadovoljivo predstavljala Clapeyronova enačba.

Preglednica 6-2: Parni tlak benzena³

$t / ^\circ\text{C}$	-36,7	-19,6	-11,5	-2,6	+7,6	15,4	26,1	42,2	60,6	80,1
$p^{\text{nas}} / \text{bar}$	0,0013	0,0067	0,0133	0,0267	0,0533	0,0800	0,1333	0,2667	0,5333	1,0133
$p^{\text{nas}} / \text{mmHg}$	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760

Podatki so prikazani še v diagramu na **sliki 6-6**. Koordinate moramo transformirati tako, da dobimo linearno zvezo. Dobiti želimo formulo funkcije!



Slika 6-6: Parni tlak tekočega benzena kot funkcija temperature

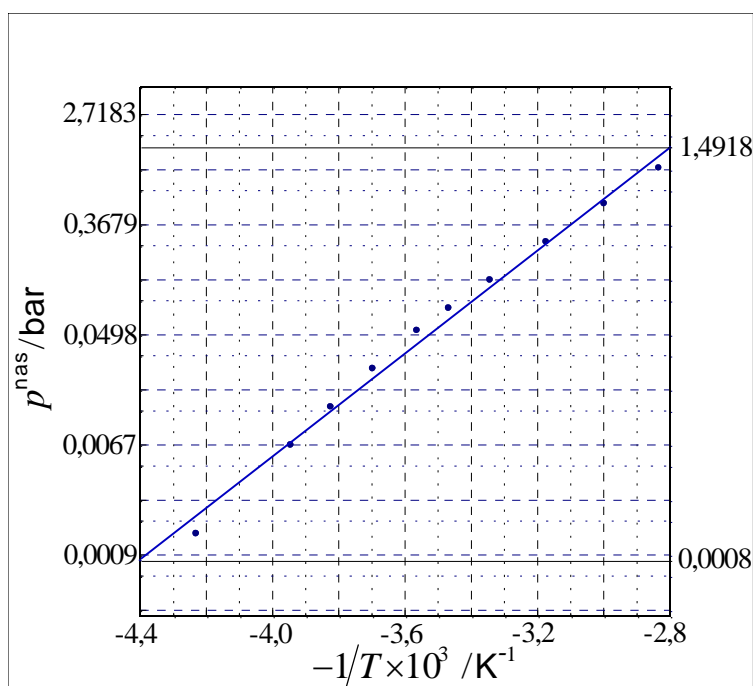
³ R. H. Perry, D. W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, McGraw-Hill, New York, 1997, str. 2–61.

Rešitev:

Rešitev bomo poiskali za temperaturo v K in tlak v bar. Za integrirano Clapeyronovo enačbo

$$\ln p^{\text{nas}} = -\frac{A}{T} + B$$

izberemo transformaciji $X = -\frac{1}{T}$ in $Y = \ln p^{\text{nas}}$. Na **sliki 6-7** vidimo parni tlak benzena kot funkcijo temperature na semilogaritemskem grafu.



Slika 6-7: Parni tlak benzena kot funkcija temperature na semilogaritemskem grafu

Ker so skoraj vse točke na premici, lahko uporabimo formulo:

$$Y = a \cdot X + b$$

Za dve izbrani točki izračunamo:

$$a = \text{naklon} = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} = \frac{\ln 1,4918 - \ln 0,0008}{(-2,8 \cdot 10^{-3} - (-4,4 \cdot 10^{-3}))} = \frac{0,4 - (-7,1)}{(-2,8 + 4,4)} \times 10^3 = 4687,5 \text{ K}$$

$$b = Y_2 - a \cdot X_2 = \ln 1,4918 - (4687,5) \cdot (-2,8 \times 10^{-3}) = 0,4 + 4687,5 \cdot 2,8 \times 10^{-3} = 13,5$$

Aproksimacijska formula za parni tlak tekočega benzena pod temperaturo vrelišča je torej:

$$\ln(p^{\text{nas}}/\text{bar}) = -\frac{4687,5}{T/\text{K}} + 13,5.$$

Primer lahko hitro in enostavno rešimo z različnimi matematično podprtimi programskimi paketi kot sta npr. Polymath in Excel. Priloga B.1 prikazuje postopek reševanja **primera 6-1** z Excelom. Prikazan je vnos podatkov, transformacija koordinat in linearna regresija.

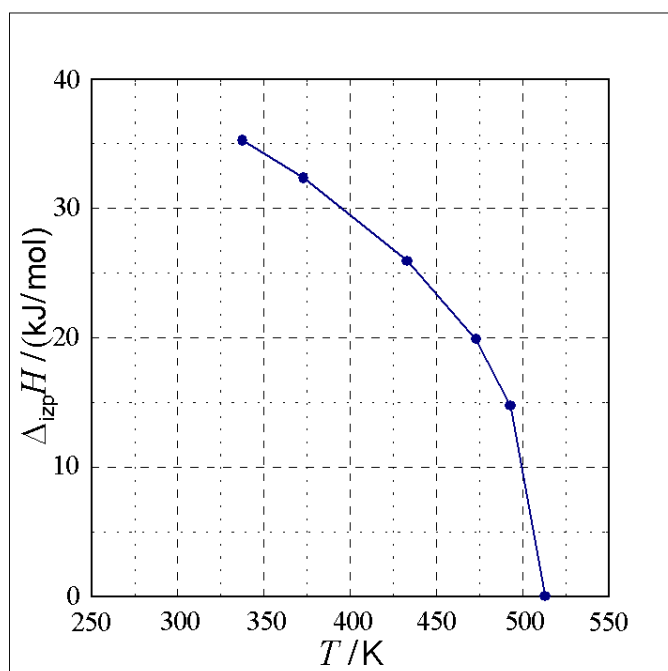
PRIMER 6-2:

V **preglednici 6-3** so podatki za molsko izparilno toploto ($\Delta_{\text{izp}}H$) tekočega metanola. Podan je tudi diagram – **slika 6-8**. Transformirajte koordinate, da dobite linearno zvezo, in napišite formulo funkcije!

Preglednica 6-3: Molska izparilna toplota metanola in $(T_c - T)$, T_c je kritična temperatura⁴

T/K	337,85	373,15	433,15	473,15	493,15	513,15
$\Delta_{\text{izp}}H / (\text{kJ/mol})$	35,229	32,347	25,941	19,857	14,732	0
$(T_c - T) / \text{K}$	175,15	139,85	79,85	39,85	19,85	0

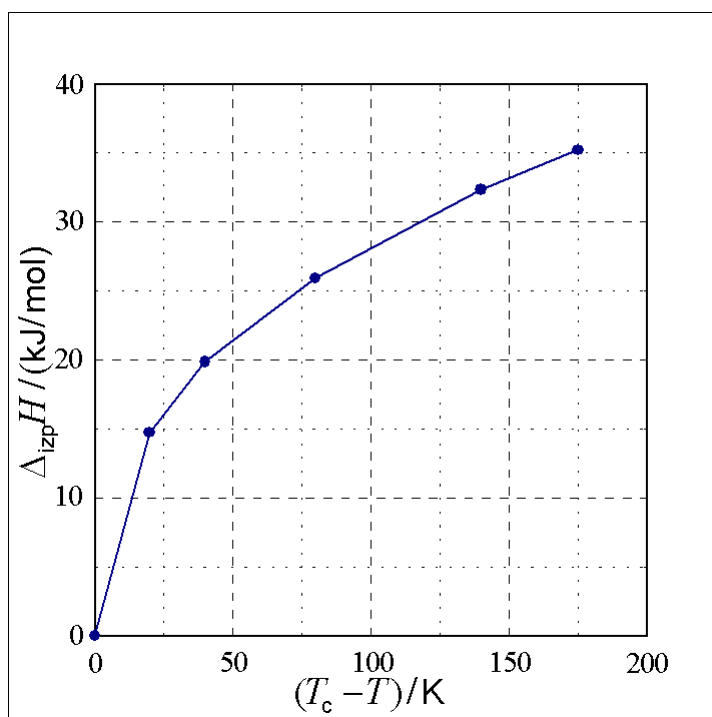
Krivulja na **sliki 6-8**, ki seka absciso pri kritični temperaturi metanola (513 K), ne ustreza nobeni krivulji na **slikah 6-2** oziroma **6-3**.



Slika 6-8: Izparilna toplota metanola v odvisnosti od temperature

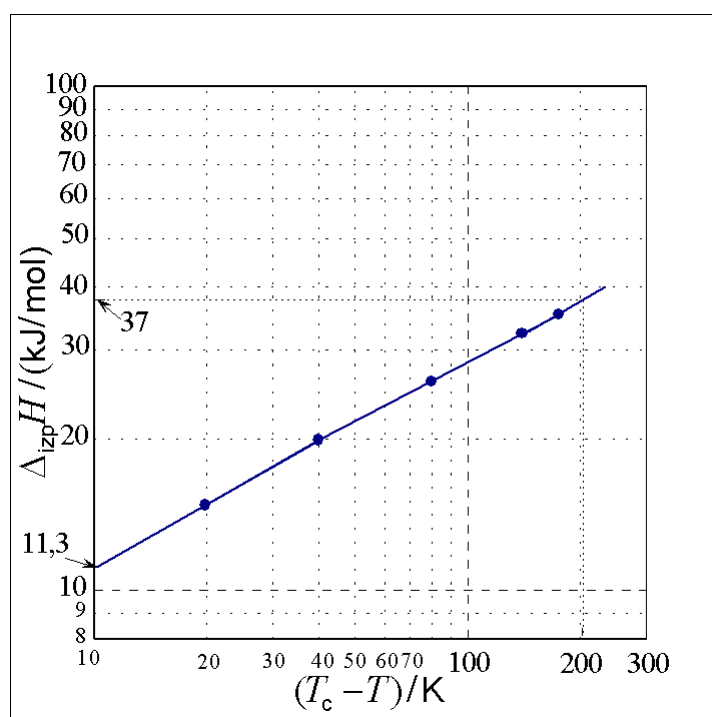
⁴ R. H. Perry, D. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition, McGraw-Hill Inc., New York, 1984, str. 3–127.

Zato najprej uporabimo transformacijo abscise iz T v $(T_c - T)$, ordinata ostane nespremenjena ($\Delta_{\text{izp}}H$). Dobimo **sliko 6-9**. Krivulja ustreza funkciji $y = x^n$ za $0 < n < 1$.



Slika 6-9: Izparilna toplota metanola v odvisnosti od $(T_c - T)$

Sedaj lahko transformiramo še takole: $Y = \lg \Delta_{\text{izp}} H$ in $X = \lg(T_c - T)$. Dobimo **sliko 6-10**. Izračunu logaritmov se izognemo z uporabo logaritmskega papirja.



Slika 6-10: Izparilna toplota metanola na logaritmskem papirju

Ker je graf transformirane funkcije premica, lahko rečemo:

$$Y = A X + B$$

$$\text{naklon} = A = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} = \frac{\lg 37 - \lg 11,3}{\lg 200 - \lg 10} = 0,396.$$

Iz enačbe $Y = A \cdot X + B$ lahko sedaj npr. za X_2 in Y_2 izračunamo B :

$$B = Y_2 - A X_2 = \lg 37 - 0,396 \lg 200 = 0,657$$

in dobimo enačbo $Y = 0,396 X + 0,657$. Ker sta $Y = \lg \Delta_{\text{izp}} H$ in $X = \lg(T_c - T)$, lahko enačbo zapišemo z začetnima spremenljivkama in jo preoblikujemo po računskih pravilih za logaritme:

$$\lg \Delta_{\text{izp}} H = 0,396 \lg(T_c - T) + 0,657 = \lg(T_c - T)^{0,396} + \lg 4,54 = \lg((T_c - T)^{0,396} \cdot 4,54)$$

Z antilogaritmiranjem preoblikovanega izraza dobimo formulo za izparilno toploto metanola v območju med 337 K in kritično temperaturo 513 K:

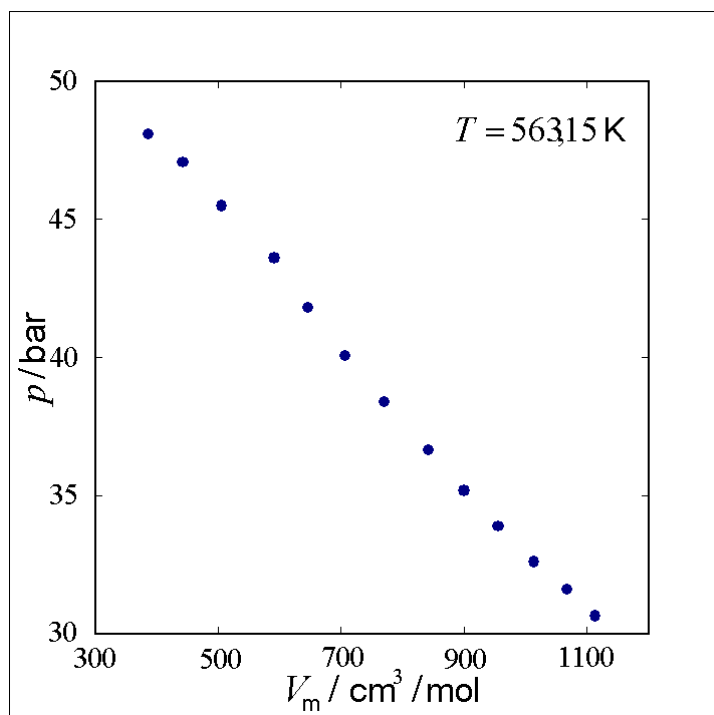
$$\Delta_{\text{izp}} H / \text{kJ/mol} = 4,54(513,15 - T / \text{K})^{0,396}.$$

PRIMER 6-3:

Eksperimentalno merjenje gostote benzenovih par pri 563,15 K je dalo podatke, ki so prikazani v **preglednici 6-4**. Podatki so predstavljeni v diagramu na **sliki 6-11**. Funkcija $p = p(V_m)$ je nelinearna in ima prevojno točko.

Preglednica 6-4: Molska prostornina benzenovih hlapov pri 563,15 K

p / bar	$V_m / \text{cm}^3/\text{mol}$
31,047	1114
32,019	1067
33,033	1013
34,340	956
35,637	900
37,116	842
38,900	771
40,571	707
42,345	646
44,169	591
46,084	506
47,695	443
48,708	386



Slika 6-11: Grafični prikaz funkcije $p = p(V_m)$

Koordinate moramo transformirati, tako da dobimo linearno zvezo. Predpostavimo, da podatki ustrezajo virialni enačbi stanja:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2},$$

kjer sta B in C funkciji temperature (višje člene zanemarimo).

Rešitev:

Virialno enačbo stanja lahko napišemo v obliki:

$$V_m \left(\frac{pV_m}{RT} - 1 \right) = B + C \frac{1}{V_m}$$

Rečemo:

$$Y = V_m \left(\frac{pV_m}{RT} - 1 \right) \quad \text{in} \quad X = \frac{1}{V_m} \quad \text{in} \quad \text{dobimo:} \quad Y = B + C \cdot X$$

Pri navedenih transformacijah dobimo premico in odsek na ordinati je enak drugemu virialnemu koeficientu B , naklon pa tretjemu virialnemu koeficientu C . Zaradi lažjega grafičnega prikaza

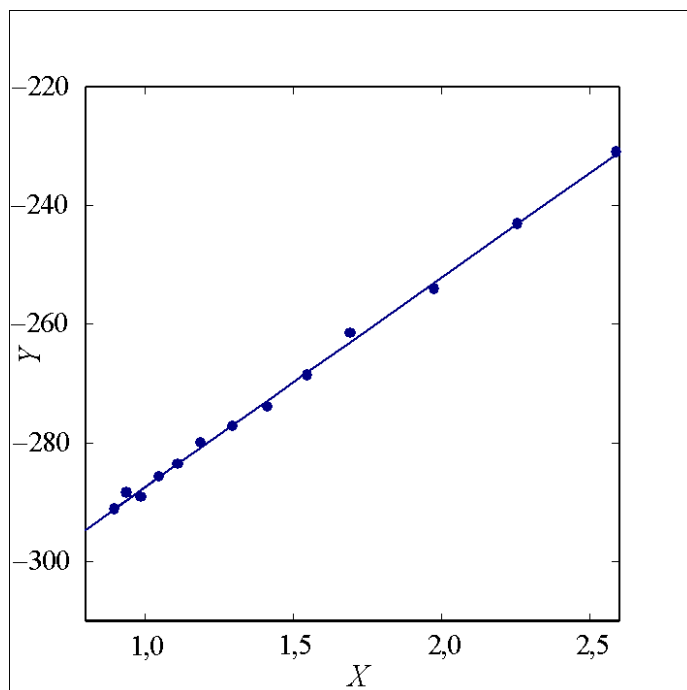
smo namesto transformacije $X = \frac{1}{V_m}$ izbrali transformacijo $X = \frac{1}{V_m} \cdot 10^3$. Odsek na ordinatni osi je ostal enak virialnemu koeficientu B , naklon je enak $C \times 10^{-3}$. S spremenjeno transformacijo vrednosti iz **preglednice 6-4** dobimo vrednosti, navedene v **preglednici 6-5**.

Preglednica 6-5: Transformirane koordinate.

$X = \frac{1}{V_m} \cdot 10^3 / (\text{mol}/\text{cm}^3)$	$Y = V_m \left(\frac{pV_m}{RT} - 1 \right) / (\text{cm}^3/\text{mol})$
0,898	-291,1
0,937	-288,4
0,987	-289,1
1,046	-285,7
1,111	-283,5
1,188	-280,0
1,297	-277,2
1,414	-273,9
1,548	-268,6
1,692	-261,5
1,976	-254,0
2,257	-243,1
2,591	-231,0

Slika 6-12 prikazuje transformirano funkcijo za molsko prostornino hlapov benzena pri 563,15 K. Iz slike je razvidno, da je transformirana funkcija linearna. Točke sicer kažejo določeno sipanje, ki izvira iz naključnih eksperimentalnih napak. Zato težko rečemo, kje bi točno morala ležati premica, ki bi se najbolj prilegala vsem točkam.

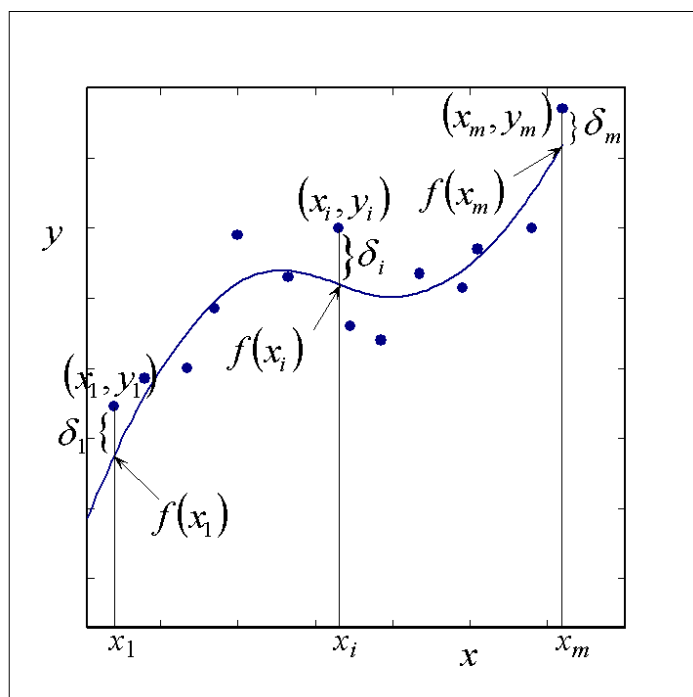
V naslednjem poglavju si bomo ta problem bolj temeljito ogledali. Seznanili se bomo z metodo najmanjših kvadratov.



Slika 6-12: Transformirana funkcija za molsko prostornino hlapov benzena pri 563,15 K

6.3 REGRESIJSKA ANALIZA

Eksperimentalni podatki ponavadi vsebujejo napake, ki izvirajo iz napak pri izvedbi eksperimenta. Če eksperimentalne podatke vnesemo v diagram, lahko rečemo, da so razpršeni okoli neke funkcije (**slika 6-13**). Določiti želimo to funkcijo (imenujemo jo regresijska funkcija) in tudi oceniti razpršenost eksperimentalnih točk okrog te krivulje. S tem pomembnim področjem se ukvarja regresijska analiza.



Slika 6-13: Razpršenost eksperimentalnih podatkov okoli regresijske funkcije $y = f(x)$

6.3.1 Regresija dveh spremenljivk⁵

Ponavadi imamo opravka z odvisno in neodvisno spremenljivko, y in x (npr. hitrost reakcije v odvisnosti od tlaka). V večini primerov iz eksperimentalnih podatkov najprej narišemo krivuljo, ki gre več ali manj med točkami. Nato določimo družino funkcij

$$y = y(x; a_1, \dots, a_n),$$

med katerimi izberemo regresijsko funkcijo. Seveda moramo oceniti še odnos med podatki in dobljeno regresijsko funkcijo.

Regresijsko analizo naredimo v štirih korakih:

1. Izberemo matematični model za predstavitev podatkov, $y = y(x; a_1, \dots, a_n)$.
2. Za izbrani matematični model ocenimo parametre a_1, \dots, a_n .
3. Naredimo statistični test matematičnega modela.
4. Ocenimo, ali je matematični model primeren, in ga po potrebi izboljšamo.

Za izbiro pravega matematičnega modela ni določenih pravil, ampak je vse prepuščeno izkušnjam inženirja. Obstaja pa več metod za določitev krivulje za izbrani matematični model, ki se najbolj prilagaja podatkovnim točkam. Najbolj običajna metoda je metoda najmanjših kvadratov.

Metodo najmanjših kvadratov pojasnimo z uporabo **slike 6-13**.

Vsota kvadratov odstopanj je:

$$s = \sum_{i=1}^m \delta_i^2 = \sum_{i=1}^m (y_i - f(x; a_1, \dots, a_n))^2 = s(a_1, \dots, a_n).$$

Seveda želimo izbrati parametre a_1, \dots, a_n (torej regresijsko krivuljo), tako da bo vsota kvadratov najmanjša.

V nadaljevanju se bomo seznanili s statistično tehniko prilagajanja linearne funkcije podanim vrednostim $(x_1, y_1), \dots, (x_m, y_m)$.

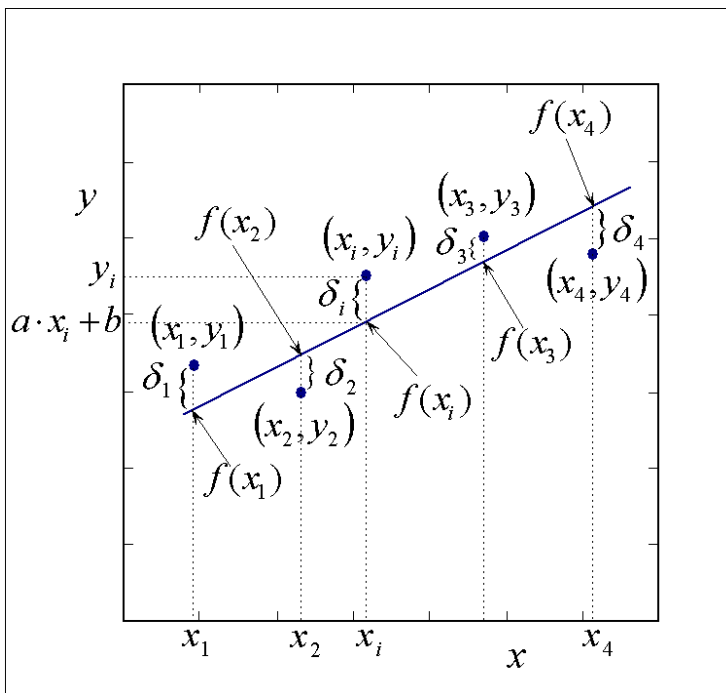
⁵ A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1976, str. 171–173. T. J. Akai, Applied Numerical Methods for Engineers, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994, str. 171–174. R. M. Felder, R. W. Rousseau, Elementary Principles of Chemical Processes, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, str. 607–610.

6.3.1.1 Linearna regresija

Predpostavimo, da smo izmerili vrednosti y pri štirih različnih vrednostih x . Narišimo jih kot točke v pravokotnem koordinatnem sistemu. Izberimo premico, ki leži med temi točkami (**slika 6-14**). Če ima premica enačbo $y = ax + b$, je pri abscisni točki x_i ($i = 1, 2, 3$ ali 4) izmerjena vrednost y enaka y_i , ustrežna vrednost na premici pa $ax_i + b$. Navpična razdalja δ_i od i -te podatkovne točke do premice (imenujemo jo odstopanje ali odmik) je:

$$\delta_i = y_i - (ax_i + b), \quad i = 1, 2, 3, 4.$$

Za $\delta_i > 0$ je podatkovna točka nad premico $y = ax + b$, za $\delta_i < 0$ je podatkovna točka pod to premico. Premica se dobro prilega eksperimentalnim točkam, če so vrednosti večine odstopanj δ_i blizu nič.



Slika 6-14: Razpršenost štirih eksperimentalnih podatkovnih točk okoli premice $f(x) = ax + b$

Pri metodi najmanjših kvadratov dobimo najboljšo premico $y = f(x) = ax + b$ med m podatkovnimi točkami pri minimalni vsoti kvadratov odstopanj δ_i . Cilj je torej najti takšni vrednosti a in b , ki minimirajo izraz:

$$s(a, b) = \sum_{i=1}^m \delta_i^2 = \sum_{i=1}^m (y_i - b - ax_i)^2.$$

Za dano število parov (y_i, x_i) je s funkcija a in b .

Če želimo minimalni s , mora veljati:

$$\frac{\partial s}{\partial a}(a, b) = \frac{\partial s}{\partial b}(a, b) = 0.$$

Ker je:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial b}\right)_a = \sum_{i=1}^m -2(y_i - b - a x_i) \quad \text{in} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial a}\right)_b = \sum_{i=1}^m -2(x_i y_i - b x_i - a x_i^2),$$

dobimo sistem dveh linearnih enačb za a in b :

$$\sum_{i=1}^m y_i - m b - a \sum_{i=1}^m x_i = 0 \quad \text{in} \quad \sum_{i=1}^m x_i y_i - b \sum_{i=1}^m x_i - a \sum_{i=1}^m x_i^2 = 0.$$

Iz njih dobimo:

$$a = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2} \quad \text{in} \quad b = \frac{\sum_{i=1}^m y_i - a \sum_{i=1}^m x_i}{m}.$$

V obeh primerih seštevamo po vseh m eksperimentalnih točkah.

PRIMER 6-4:

Določite najboljšo linearno regresijo za predstavitev podatkov iz **preglednice 6-5** z metodo najmanjših kvadratov.

Rešitev:

Naj bosta:

$$X = \frac{1}{V_m} \cdot 10^3 \quad \text{in} \quad Y = V_m \cdot \left(\frac{pV_m}{RT} - 1\right).$$

Vmesne vsote v enačbah za a in b so:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{13} X_i &= 18,942 \text{ mol/cm}^3 \\ \sum_{i=1}^{13} X_i^2 &= 31,051 (\text{mol/cm}^3)^2 \\ \sum_{i=1}^{13} X_i Y_i &= -5,0176 \times 10^3 \\ \sum_{i=1}^{13} Y_i &= -3527,1 \text{ cm}^3/\text{mol} \end{aligned}$$

$$a = \frac{13(-5,0176 \times 10^3) - (18,942)(-3527,1)}{13(31,051) - (18,942)^2} = 35,25 \text{ (cm}^3/\text{mol)}^2$$

$$b = \frac{(-3527,1) - (35,25)(18,942)}{13} = -323 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Na osnovi izračunanih vrednosti za a in b , lahko narišemo regresijsko premico:

$$Y = -323 + 35,25 X$$

Ker sta $X = \frac{1}{V_m} \cdot 10^3$ in $Y = V_m \cdot \left(\frac{pV_m}{RT} - 1 \right)$, lahko pišemo:

$$V_m \cdot \left(\frac{pV_m}{RT} - 1 \right) = b + a \frac{1}{V_m} \cdot 10^3 = -323 + 35,25 \cdot \frac{1}{V_m} \cdot 10^3.$$

Če zvezo preoblikujemo v izvorno virialno enačbo $\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2}$ (**primer 6-3**), dobimo:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 - \frac{323}{V_m} + \frac{35,25 \times 10^3}{V_m^2}.$$

Drugi virialni koeficient je torej $B = b = -323 \text{ cm}^3/\text{mol}$, tretji virialni koeficient pa $C = a \times 10^3 = 35,25 \times 10^3 \text{ (cm}^3/\text{mol)}^2$.

Metoda najmanjših kvadratov ni edina možnost, da dobimo najboljše koeficiente v linearni enačbi. Lahko bi izbrali tudi vsoto najmanjših odklikov itd. Lahko uporabimo npr. metodo Čebiševa⁶, ki išče koeficiente, ki največja odstopanja naredijo čim manjša.

Računanje najmanjših kvadratov je za veliko število meritev zamudno, zato raje uporabimo primeren računalniški program. V prilogi A.2 je primer rešen s programskim paketom Polymath.

⁶ W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, Numerical Recipes, Cambridge University Press, Cambridge, 1986, str. 147–154. I. N. Bronštejn, K. A. Semendjajev, G. Musiol, H. Mühlig, Matematični priročnik, 2. predelana in dopolnjena izdaja, Tehniška založba Slovenije, Ljubljana, 1997, str. 749–752.

6.4 NUMERIČNA INTERPOLACIJA⁷

V predhodnih poglavjih smo si ogledali, kako poteka regresija eksperimentalnih podatkov $(x_1, y_1), \dots, (x_m, y_m)$. Včasih namesto regresije eksperimentalnih podatkov potrebujemo le vrednost funkcije $y = f(x)$, ki je podana s točkami $(x_1, y_1), \dots, (x_m, y_m)$, v neki točki x .

Vzemimo, da želimo določiti vrednost funkcije $f(x)$ v točki x . Strategija določitve $f(x)$ je omejena le na točke, ki so v bližini vrednosti x .

Za funkcijo $f(x)$ pogosto uporabimo aproksimacijski polinom:

$$f(x) \approx P(x) = \sum_{j=0}^n a_j x^j = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n \quad (6.1)$$

Znak \approx pomeni, da je $P(x)$ le približna vrednost za $f(x)$. Koeficiente a_1, \dots, a_n izračunamo z uporabo podatkov za $n+1$ točk v bližini x . Dobimo $n+1$ linearnih enačb za $n+1$ neznanih koeficientov $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$.

Npr. aproksimacija s polinomom 1. stopnje je:

$$f(x) \approx P_1(x) = a_0 + a_1 x. \quad (6.2)$$

Za izračun koeficientov a_0 in a_1 so potrebni podatki za dve točki. Vzamemo dve točki (x_i, y_i) in (x_{i+1}, y_{i+1}) , ki sta v bližini točke x . Običajno je $x_i \leq x \leq x_{i+1}$. Te podatke vstavimo v enačbo (6.2). Dobimo:

$$y_i = a_0 + a_1 x_i$$

$$y_{i+1} = a_0 + a_1 x_{i+1}.$$

Izrazimo a_0 in a_1 z x_i, x_{i+1}, y_i in y_{i+1} ter vstavimo v enačbo (6.2):

$$y = f(x) \approx P_1(x) = y_i + (x - x_i) \frac{(y_{i+1} - y_i)}{(x_{i+1} - x_i)}. \quad (6.3)$$

Če je funkcija f nelinearna ali če sta točki (x_i, y_i) in (x_{i+1}, y_{i+1}) daleč narazen, je linearna interpolacija slaba aproksimacija. Npr. parni tlak benzena v odvisnosti od temperature (**slika 6-6**)

⁷ A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1976, str. 178–182.

je nelinearna funkcija. Poleg tega so meritve daleč narazen, tako da premica skozi dve točki znatno odstopa od pravega parnega tlaka med istima dvema točkama. Linearna interpolacija dá v tem primeru veliko napako, kar bomo videli na **primeru 6-5**.

Napako aproksimacije zmanjšamo, če uporabimo polinom višjega reda, npr.:

$$y = f(x) \approx P_2(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 \quad (6.4)$$

Potrebujemo podatke za tri točke v bližini točke x , v kateri želimo izračunati y . Izračunati moramo a_0 , a_1 in a_2 . Če so točke (x_i, y_i) , (x_{i+1}, y_{i+1}) in (x_{i+2}, y_{i+2}) , dobimo:

$$y_i = a_0 + a_1 x_i + a_2 x_i^2$$

$$y_{i+1} = a_0 + a_1 x_{i+1} + a_2 x_{i+1}^2$$

$$y_{i+2} = a_0 + a_1 x_{i+2} + a_2 x_{i+2}^2$$

Če jih rešimo za a_0 , a_1 in a_2 ter vstavimo v enačbo (6.4), dobimo enačbo za kvadratno interpolacijo:

$$y \approx P_2(x) = \frac{(x - x_{i+1})(x - x_{i+2})}{(x_i - x_{i+1})(x_i - x_{i+2})} y_i + \frac{(x - x_i)(x - x_{i+2})}{(x_{i+1} - x_i)(x_{i+1} - x_{i+2})} y_{i+1} + \frac{(x - x_i)(x - x_{i+1})}{(x_{i+2} - x_i)(x_{i+2} - x_{i+1})} y_{i+2} \quad (6.5)$$

Polinom druge stopnje ima za graf parabolo, ki gre skozi tri točke v bližini točke x . Uporabo si bomo ogledali na **primeru 6-5**.

PRIMER 6-5:

Parni tlak tekočega acetonitrila (CH_3CN) pri treh temperaturah je⁸:

i	1	2	3
T_i / K	268,15	289,05	300,15
$p_i^{\text{nas}} / \text{Pa}$	$26,7 \times 10^2$	$80,0 \times 10^2$	$133,3 \times 10^2$

Ocenite parni tlak pri 280,85 K z uporabo:

1. linearne interpolacije,
2. kvadratne interpolacije.

⁸ R. H. Perry, D. W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, McGraw-Hill, New York, 1997, str. 2–61.

Primerjajte te ocene z eksperimentalno vrednostjo 5 332 Pa.

Rešitev:

1. Linearna interpolacija

Označimo:

$$x_i = T_i$$

in

$$y_i = p_i^{\text{nas}}.$$

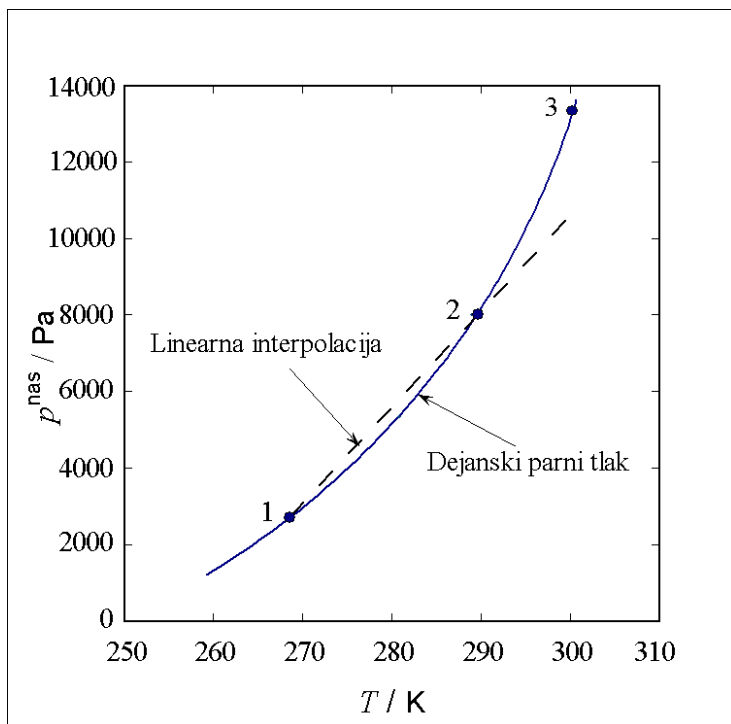
Ker je $x = 280,85$ K, izberemo $i = 1$ in enačba (6.3) se preoblikuje v:

$$y \approx y_1 + (x - x_1) \frac{(y_2 - y_1)}{(x_2 - x_1)}.$$

Zato parni tlak acetonitrila pri 280,85 K pri linearni interpolaciji znaša:

$$p^{\text{nas}} = y \approx 2670 + (280,85 - 268,15) \frac{(8000 - 2670)}{(289,05 - 268,15)} = 5909 \text{ Pa}.$$

Na **sliki 6-15** je ta linearna interpolacija prikazana s črtkano črto.



Slika 6-15: Parni tlak tekočega acetonitrila

2. Kvadratna interpolacija

Ponovno naj bo:

$$x_i = T_i$$

in

$$y_i = p_i^{\text{nas}}$$

Ker je $x = 280,85 \text{ K}$, izberemo $i = 1$ in enačba (6.5) dobi obliko:

$$y \approx P_2(x) = \frac{(x-x_2)(x-x_3)}{(x_1-x_2)(x_1-x_3)} y_1 + \frac{(x-x_1)(x-x_3)}{(x_2-x_1)(x_2-x_3)} y_2 + \frac{(x-x_1)(x-x_2)}{(x_3-x_1)(x_3-x_2)} y_3.$$

Sedaj lahko izračunamo parni tlak acetonitrila pri 280,85 K:

$$p^{\text{nas}} = y \approx \frac{(280,85 - 289,05)(280,85 - 300,15)}{(268,15 - 289,05)(268,15 - 300,15)} \cdot 2670 + \frac{(280,85 - 268,15)(280,85 - 300,15)}{(289,05 - 268,15)(289,05 - 300,15)} \cdot 8000 + \frac{(280,85 - 268,15)(280,85 - 289,05)}{(300,15 - 268,15)(300,15 - 289,05)} \cdot 13330 = 632 + 8452 - 3944 = 5140 \text{ Pa}$$

Primerjava rezultatov linearne in kvadratne interpolacije z eksperimentalno vrednostjo je prikazana v sledeči preglednici:

	$p^{\text{nas}} / \text{Pa}$	Napaka / %
linearna interpolacija	5909	10,8
kvadratna interpolacija	5140	3,6
eksperimentalna vrednost	5332	

Na **primeru 6-5** smo videli, da z linearno interpolacijo dobimo slab rezultat, če je funkcija nelinearna in če so eksperimentalni podatki zelo oddaljeni.

Boljši rezultat s kvadratno interpolacijo kaže, da bi s polinomi še višje stopnje dobili boljši rezultat. Na prvi pogled je videti, da je potrebnega več računskega napora, v resnici pa točnost interpolacije ne raste vedno s povišanjem stopnje polinoma. Tako npr. s polinomom druge stopnje dobimo boljši rezultat kot s polinomom 4. stopnje, če je sipanje eksperimentalnih podatkov veliko. V prilogi A.3 je primer rešen s programskim paketom Polymath.

6.5 INFORMACIJSKI SISTEM ZA FIZIKALNE LASTNOSTI SNOVI

Optimalno načrtovanje kemijskih procesov je v veliki meri odvisno od lastnosti snovi, ki so udeležene v procesu. Celovita informacija o lastnostih snovi je le redko na razpolago, posebno še tedaj, ko načrtujemo nov proces. Običajno dobimo podatke z eksperimenti, ki vključujejo konstrukcijo majhnih prototipov ali pilotnih naprav (zmanjšan dejanski proces). Razvite so tudi metode za sistematično ocenjevanje lastnosti snovi, posebno zmesi. Te ocenitve temeljijo na lastnosti čistih snovi. Informacije so shranjene v pomnilnih medijih v računalniku. Informacijski sistem ima podatke shranjene v t. i. podatkovni bazi (data base) in iz nje jih lahko dobimo za izračun lastnosti, ki jih želimo.

Baze podatkov so sestavni deli programskih paketov CAD (Computer Aided Design), ki jih uporabljamo za simulacijo in načrtovanje kemijskih procesov. V svetovnem merilu zelo uveljavljeni programski paketi so FLOWTRAN, ASPEN PLUS in HYSYS. Med izobraževalnim procesom na visoki stopnji bomo kot informacijski sistem uporabljali bazo podatkov programskega paketa ASPEN PLUS.

6.6 ZAKLJUČEK

V 6. poglavju smo spoznali osnovne prijeme obdelave podatkov. Razumevanje teorije obdelave podatkov je za kemike in kemijske tehnologe posebej pomembno, saj v praksi velikokrat razpolagajo z množico podatkov in šele primerna predstavitev (npr. z grafom, s formulo) omogoči strokovnjaku realni vpogled v analiziran problem. Pri tej analizi je velikokrat potrebno uporabiti regresijsko analizo, interpolacijo in transformacijo podatkov. Z osnovnim znanjem uporabe teh metod, ki jih študent usvoji v tem poglavju, bo na višji stopnji študija lažje reševal tudi bolj zapletene probleme.

PREVERJANJE ZNANJA

1. Kako bi na kratko opisali pojme korelacija, aproksimacija in interpolacija?
2. Kaj je bistvo metode transformiranja koordinat?
3. Katere značilne nelinearne funkcije se pogosto pojavljajo v tehniških problemih in kako jim transformiramo koordinate, da dobimo linearne funkcije?
4. Kaj je bistvo regresijske analize? Katera krivulja je najboljša?
5. Naštejte dele regresijske analize!
6. Opišite princip metode najmanjših kvadratov!
7. Kaj je bistvo interpolacije? Prikažite izračuna koeficientov a_0 in a_1 pri polinomu 1. stopnje! Koliko eksperimentalnih podatkov potrebujete?

PROBLEMI

1. Podatki, prikazani v preglednici, so bili dobljeni pri izvajanju eksperimenta v laboratoriju. Podatki veljajo za amoniak. Transformirajte koordinate takole: $\lg p^{\text{nas}}$ in $\frac{1}{T}$ ter:

- narišite osnovno funkcijo ($p^{\text{nas}} = f(T)$),
- narišite funkcijo s transformiranimi koordinatami,
- določite formulo funkcije na poenostavljen način iz grafa,
- določite formulo funkcije z metodo najmanjših kvadratov!

T / K	$p^{\text{nas}} / \text{bar}$						
250	1,65						
260	2,7						
270	3,6						
280	5,6						
290	7,7						
300	10,0						
310	15,0						
320	19,0						
330	23,0						
340	30,0						
350	40,0						

2. Splošni izraz za funkcijo je:

$$y = f(x) = \frac{1}{C_1 \cdot x - C_2}.$$

Kako bi transformirali koordinate, da bi dobili premico? Kaj bo naklon, kaj odsek premice?

3. Za dane podatke funkcije:

x	y			
1	4,00			
2	5,66			
3	6,93			
4	8,00			
5	8,94			
6	9,80			

transformirajte koordinate tako, da dobite premico. Kakšna je formula funkcije?

Rezultat:

$$y = 4x^{0,5}$$

4. Za podatke, predstavljene v preglednici, uporabimo funkcijo:

$$y = \sqrt{a \cdot x^3 + b}.$$

x	y		
1	1,41		
2	3,00		
3	5,29		
4	8,06		
5	11,22		

Transformirajte koordinate tako, da dobite premico, in določite naklon in odsek oziroma a in b !

Rezultat:

$$a = 1, \quad b = 1.$$

5. Vrednosti funkcije $f(t)$ so izmerjene pri različnih časih t :

i	$f(t)$	t
1	1	1
2	4	2
3	8	3

Z linearno interpolacijo dokažite, da je:

- a) $f(t = 1,3) \approx 1,9$,
- b) $t(f(t) = 5) \approx 2,25$.

6. Zmrzišča vodne raztopine NaCl so naslednja:

i (številka meritve)	$w_{\text{NaCl}} / \%$	$t_z / ^\circ\text{C}$
1	0	0
2	10	-6,54
3	20	-16,45

Določite zmrzišče $w = 16\%$ -ni raztopini. Linerna interpolacija ni zadovoljiva. Zakaj? Uporabite polinom 2. stopnje.

Rezultat:

Polinom 2. stopnje: $t_z \approx -12,08 \text{ } ^\circ\text{C}$

7 OSNOVE NUMERIČNIH METOD

Možnosti reševanja matematičnih problemov z analitičnimi metodami so:

ENAČBA	LINEARNE ENAČBE			NELINEARNE ENAČBE		
	Ena enačba	Več enačb	Veliko enačb	Ena enačba	Več enačb	Veliko enačb
ALGEBRSKA	brez težav	Lahko	praktično nemogoče	zelo težko	zelo težko	nemogoče
NAVADNA DIFERENCIALNA	lahko	Težko	praktično nemogoče	zelo težko	nemogoče	nemogoče
PARCIALNA DIFERENCIALNA	težko	praktično nemogoče	nemogoče	nemogoče	nemogoče	nemogoče

Ločimo dve različni fazi načrtovanja novega kemijskega procesa: sintezo in analizo. Sinteza je razvoj nove ideje in zahteva ustvarjalnost. Analiza potrди ali zavrne možnost novih idej s skrbnim preverjanjem, ali so ideje v skladu z zakoni fizike in kemije ali ne. Analiza procesa zahteva:

- razvoj matematičnega modela ob upoštevanju zakonov o ohranitvi mase in energije in
- rešitev enačb z neznankami, kot so temperatura, tlak, množinski tok.

V tem in naslednjem poglavju se bomo seznanili z učinkovitimi metodami za reševanje enačb z računalnikom ali brez njega. Analiza kemijskih procesov, ki uporablja ustrezne ohranitvene principe, je obravnavana v drugih poglavjih.

7.1 REŠEVANJE ALGEBRSKIH ENAČB Z ENO NEZNANKO

7.1.1 Grafične metode¹

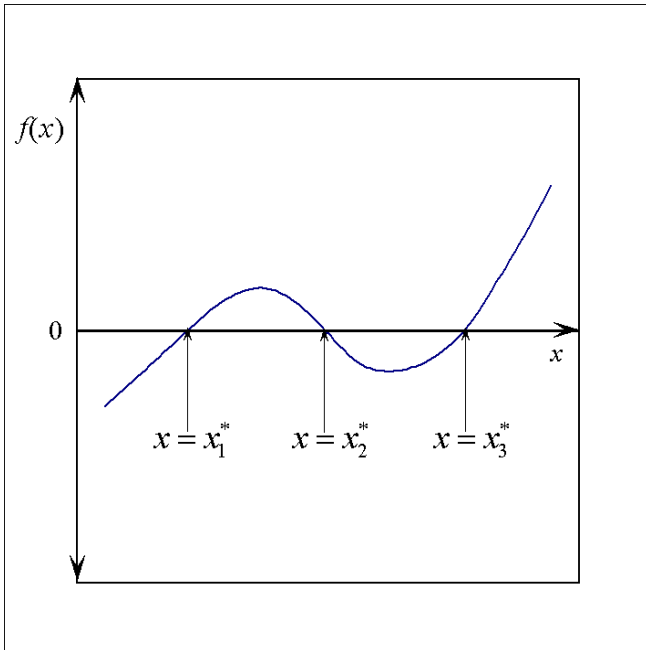
Metode so primerne za reševanje enačbe z eno neznanko. Najprej napišemo enačbo v obliki:

$$f(x) = 0.$$

V ravnini izberemo pravokotni koordinatni sistem in narišemo graf funkcije f .

¹ A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1976, str. 452–454. R. M. Felder, R. W. Rousseau, Elementary Principles of Chemical Processes, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, str. 611–613.

Sečišče grafa z abscisno osjo so rešitve enačbe (slika 7-1).



Slika 7-1: Grafična metoda

PRIMER 7-1:

Van der Waalsova enačba:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad a - \text{konst}, \quad b - \text{konst}$$

Določite molsko prostornino dušika V_m pri $t = -100$ °C in $p = 50,66$ bar. Za dušik je $a = 1,369 \times 10^6$ bar $(\text{cm}^3/\text{mol})^2$ in $b = 38,64$ cm^3/mol .

Rešitev:

– enačbo zapišemo v obliki:

$$p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2} = 0,$$

kjer so:

$$R = 83,14 \text{ cm}^3 \text{ bar}/(\text{mol K})$$

$$p = 50,66 \text{ bar}$$

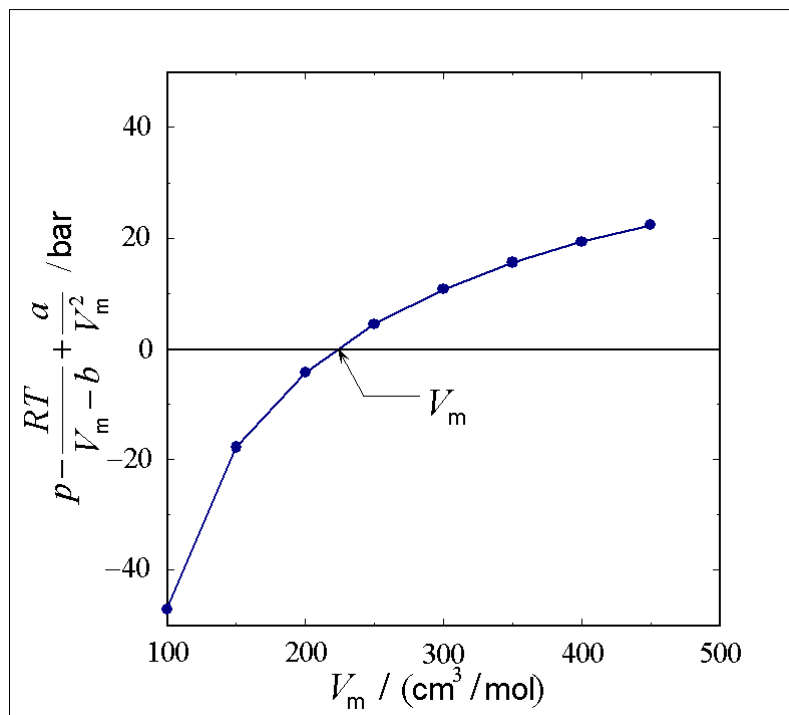
$$T = 173,15 \text{ K}$$

- pripravimo preglednico, ki prikazuje vrednosti funkcije $f(V_m)$ v izbranem intervalu molskih prostornin V_m (**preglednica 7-1**).

Preglednica 7-1: Prikaz vrednosti funkcije $f(V_m)$ iz **primera 7-1** pri izbranih V_m

$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$f(V_m) = p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2} / \text{bar}$
100	- 47,07
150	- 17,78
200	- 4,34
250	4,45
300	10,79
350	15,60
400	22,42
450	24,93

- narišemo diagram (**slika 7-2**), kjer je graf funkcije aproksimiran z odsekano linearno funkcijo:



Slika 7-2: Rešitev **primera 7-1** z grafično metodo

- rešitev lahko odčitamo direktno iz diagrama;
- če želimo bolj natančen rezultat, lahko del diagrama narišemo v povečanem merilu;
- van der Waalsova enačba ima tri rešitve, a le ena je realna, ki jo lahko določimo z grafično metodo;

- eksperimentalna vrednost za molsko prostornino pri -100 °C in $50,66\text{ bar}$ znaša $232\text{ cm}^3/\text{mol}$.

7.1.2 Metoda zaporedne substitucije²

To je numerična metoda za reševanje enačbe v obliki:

$$x = F(x) \quad (7.1)$$

- Metoda zaporedne substitucije se začne z oceno vrednosti za $x^{(1)}$.
- Drugo vrednost $x^{(2)}$ dobimo po enačbi (7.1):

$$x^{(2)} = F(x^{(1)})$$

- Postopek ponovimo tako, da uporabimo $x^{(2)}$ kot novo ocenjeno vrednost, ter izračunamo $x^{(3)}$:

$$x^{(3)} = F(x^{(2)})$$

Splošen zapis metode zaporedne substitucije je:

$$x^{(k+1)} = F(x^{(k)}) \quad (7.2)$$

S tem nadaljujemo, dokler ne ustrezemo pogoju:

$$\left| \frac{x^{(k+1)} - x^{(k)}}{x^{(k)}} \right| \leq \varepsilon \quad (7.3)$$

Rešitev sprejmemo, če je izpolnjen konvergenčni pogoj. Če je približna vrednost za neznanko $x^{(k)}$ enaka 0, postavimo konvergenčni pogoj:

$$|x^{(k+1)} - x^{(k)}| \leq \varepsilon$$

Tako se izognemo deljenju z 0.

² A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1976, str. 454–458. R. M. Felder, R. W. Rousseau, Elementary Principles of Chemical Processes, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, str. 616–617.

PRIMER 7-2:

Z metodo zaporedne substitucije rešite van der Waalsovo enačbo za molsko prostornino dušika V_m pri $t = -100\text{ °C}$ in $p = 50,66\text{ bar}$.

Rešitev:

Van der Waalsovo enačbo lahko zapišemo v različnih oblikah:

$$V_m = F(V_m) = \frac{RT}{p + (a/V_m^2)} + b \quad (7.4)$$

$$V_m = \bar{F}(V_m) = -\frac{pV_m^3}{a} + \frac{RTV_m^2}{a} + \frac{b p V_m^2}{a} + b \quad (7.5)$$

$$V_m = G(V_m) = \frac{RT}{p} + \frac{ab}{pV_m^2} - \frac{a}{pV_m} + b \quad (7.6)$$

– Za reševanje si izberimo obliko:

$$V_m = F(V_m) = \frac{RT}{p + (a/V_m^2)} + b$$

– Ocenimo začetno vrednost za $V_m^{(1)} = 10000\text{ cm}^3/\text{mol}$ in postavimo za $\varepsilon = 0,001$.

– Uporabimo metodo zaporedne substitucije:

$$V_m^{(k+1)} = F(V_m^{(k)}) = \frac{RT}{p + (a/(V_m^{(k)})^2)} + b \quad (k = 1, 2, \dots)$$

$$\left| \frac{V_m^{(k+1)} - V_m^{(k)}}{V_m^{(k)}} \right| \leq \varepsilon.$$

– V **preglednici 7-2** so izračunane vrednosti po posameznih iteracijah (ponovitvah izračuna) – k predstavlja število opravljenih iteracij.

– Pri $k = 11$ smo dosegli konvergenčni kriterij:

$$\frac{(222,7 - 222,9)}{222,9} = 0,0008 < 0,001.$$

– Dobili smo končno rešitev: $V_m = 222,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Vseh enačb ne moremo rešiti z uporabo metode zaporedne substitucije. Nekatere funkcije $F(x)$ ne dopuščajo konvergence. Pogoj za konvergenco je, da je $|F'(x)| < 1$, in če ta pogoj ni dosežen, nastopi **divergenca**.

Preglednica 7-2: Prikaz reševanja po metodi zaporedne substitucije v obliki preglednice

k	$V_m^{(k)}$ (cm ³ /mol)	$F(V_m^{(k)}) = V_m^{(k+1)}$ (cm ³ /mol)	$\left \frac{V_m^{(k+1)} - V_m^{(k)}}{V_m^{(k)}} \right $
1	10000,0	322,7	0,9677
2	322,7	264,3	0,1811
3	264,3	243,5	0,0785
4	243,5	233,9	0,0397
5	233,9	228,9	0,0215
6	228,9	226,1	0,0120
7	226,1	224,6	0,0069
8	224,1	223,7	0,0039
9	223,7	223,2	0,0023
10	223,2	222,9	0,0013
11	222,9	222,7	0,0008

PRIMER 7-3:

Enačbo (7.5):

$$V_m = \bar{F}(V_m) = -\frac{pV_m^3}{a} + \frac{RTV_m^2}{a} + \frac{b p V_m^2}{a} + b$$

skušajmo rešiti po metodi zaporedne substitucije.

Rezultati reševanja so podani v **preglednici 7-3**. Iz preglednice je razvidno, da iterativno zaporedje divergira namesto konvergira k rešitvi. Pri drugi ponovitvi izračuna napaka naraste na $4,747 \times 10^{10}$, kar že kaže na divergenco metode zaporedne substitucije za izbrano enačbo (7.5).

Preglednica 7-3: Prikaz divergence metode zaporedne substitucije pri izbrani enačbi (7.5)

k	$V_m^{(k)} / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$\bar{F}(V_m^{(k)}) = V_m^{(k+1)} / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$\frac{ V_m^{(k+1)} - V_m^{(k)} }{V_m^{(k)}}$
1	10000	$-3,581 \times 10^7$	3582,5
2	$-3,581 \times 10^7$	$1,700 \times 10^{18}$	$4,747 \times 10^{10}$

PRIMER 7-4:

Za enačbi (7.4) in (7.5) izračunaj odvoda pri $V_m = 10000 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

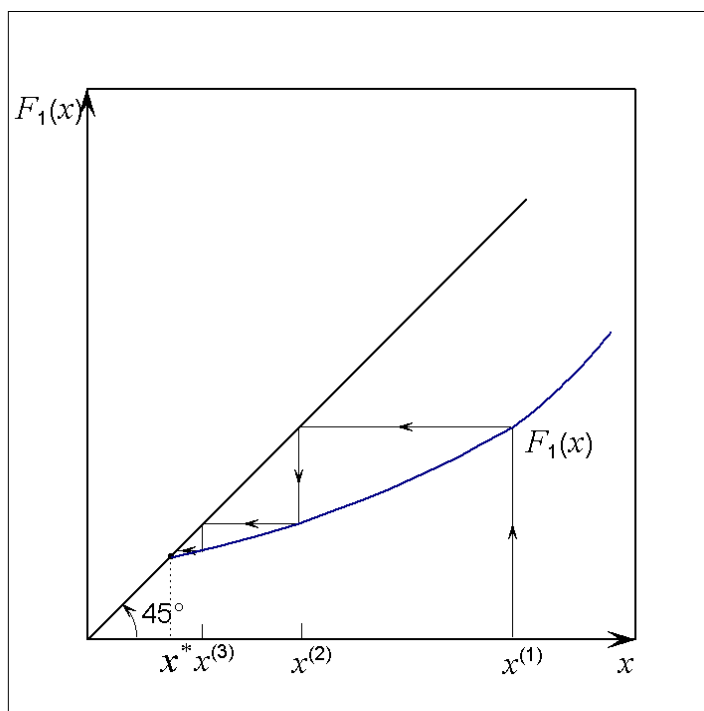
$$F'(V_m) = \frac{2aRT}{V_m^3(p + (a/V_m^2))^2} = \frac{2 \cdot (1,369 \times 10^6) \cdot (83,14) \cdot (173,15)}{(10^4)^3 \cdot (50,66 + ((1,369 \times 10^6) / (10^4)^2))^2} =$$

$$= |1,53 \times 10^{-5}| < 1 \Rightarrow \text{konvergenca, ker je } |F'(V_m)| < 1$$

$$\bar{F}'(V_m) = \frac{-3pV_m^2}{a} + \frac{2RTV_m}{a} + \frac{2bpV_m}{a} =$$

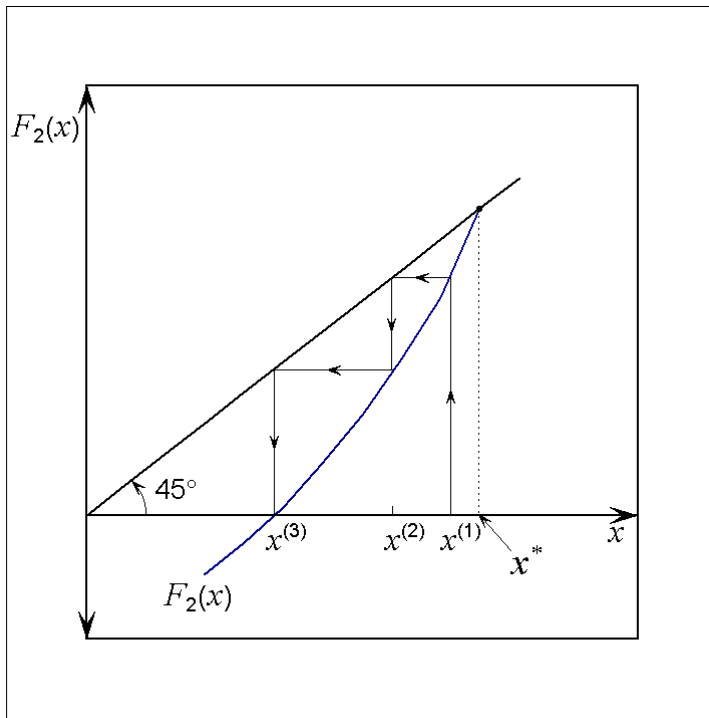
$$= \frac{-3 \cdot 50,66 \cdot (10^4)^2 + 2 \cdot 83,14 \cdot 173,15 \times 10^4 + 2 \cdot 38,64 \cdot 50,66 \times 10^4}{1,369 \times 10^6} =$$

$$= |-10863| > 1 \Rightarrow \text{divergenca, ker je } |\bar{F}'(V_m)| > 1$$



Slika 7-3: Grafični prikaz konvergence za metodo zaporedne substitucije

Diagram na **sliki 7-3** prikazuje potek metode zaporedne substitucije pri funkcijah z absolutno vrednostjo odvoda v začetni točki manjšo od 1.



Slika 7-4: Grafični prikaz divergence za metodo zaporedne substitucije

Diagram na **sliki 7-4** prikazuje potek metode zaporedne substitucije za funkcije, ki imajo v začetni točki absolutno vrednost odvoda večjo od ena.

7.1.3 Wegsteinova metoda³

Ta metoda redko divergira; če konvergira, je hitrost večja kot pri metodi zaporedne substitucije (potrebno je manjše število iteracij). Enačbo, ki jo želimo rešiti, zapišemo v obliki $x = F(x)$.

- $x^{(1)}$ naj bo začetna ocenjena vrednost za x , izračunamo

$$x^{(2)} = F(x^{(1)}).$$

Do tod sta obe metodi identični.

- Tretjo vrednost izračunamo po enačbi:

³ A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1976, str. 461–464. R. M. Felder, R. W. Rousseau, Elementary Principles of Chemical Processes, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, str. 617–618.

$$x^{(3)} = t F(x^{(2)}) + (1-t) x^{(2)}$$

$$t = \frac{1}{1-s}$$

$$s = \frac{F(x^{(2)}) - F(x^{(1)})}{x^{(2)} - x^{(1)}}$$

S postopkom nadaljujemo takole (splošna oblika Wegsteinove metode):

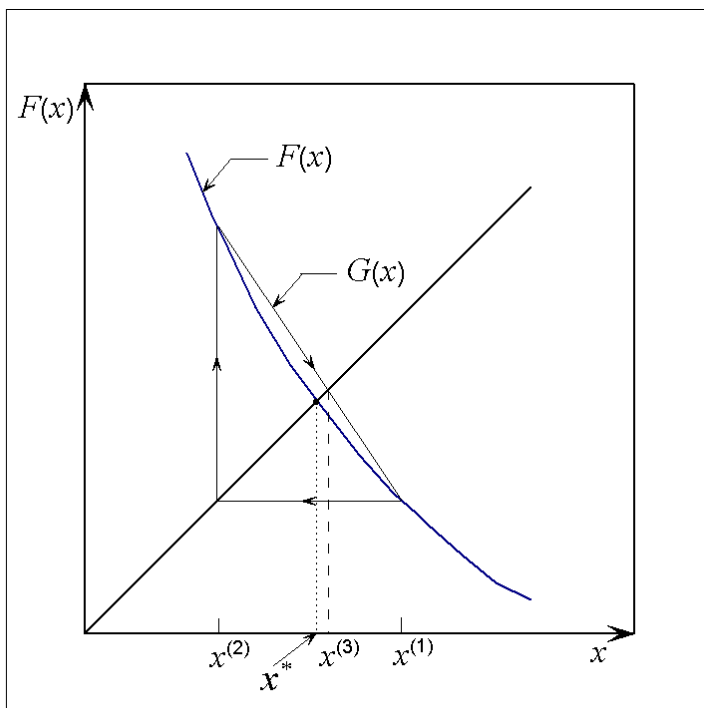
$$x^{(k+1)} = t F(x^{(k)}) + (1-t) x^{(k)} \quad (k = 2, 3 \dots) \quad (7.7)$$

$$t = \frac{1}{1-s} \quad (7.8)$$

$$s = \frac{F(x^{(k)}) - F(x^{(k-1)})}{x^{(k)} - x^{(k-1)}} \quad (7.9)$$

dokler ne ustrežemo konvergenčnemu pogoju $\left| \frac{x^{(k+1)} - x^{(k)}}{x^{(k)}} \right| \leq \varepsilon$.

Diagram na **sliki 7-5** kaže grafično idejo metode za funkcijo F z absolutno vrednostjo odvoda v točki $x^{(1)}$, ki je večja od 1.



Slika 7-5: Grafični prikaz Wegsteinove metode

- $x^{(3)}$ je v točki, kjer se sekata 45-stopinjska črta in sekanta krivulje $F(x)$ od $x^{(1)}$ do $x^{(2)}$;
- s je naklon sekante.

Enačba sekante skozi točko $(x^{(2)}, F(x^{(2)}))$:

$$G(x) = F(x^{(2)}) + s \cdot (x - x^{(2)})$$

V presečišču s 45-stopinjsko premico:

$$G(x^{(3)}) = x^{(3)} = F(x^{(2)}) + s \cdot (x^{(3)} - x^{(2)})$$

$$x^{(3)} = \frac{1}{1-s} F(x^{(2)}) - \frac{s}{1-s} x^{(2)}$$

$$t = \frac{1}{1-s}$$

$$x^{(3)} = t F(x^{(2)}) + (1-t) x^{(2)}$$

S slike 7-5 je razvidno, da Wegsteinova metoda interpolira k naslednji vrednosti, kadar $x^{(k+1)}$ leži med $x^{(k)}$ in $x^{(k-1)}$. To se zgodi, če je $-\infty < s < 0$ in $0 < t < 1$. Pri limiti $s = -\infty$ je $t = 0$ in $x^{(k+1)} = x^{(k)}$. Pri $s = 0$ je $t = 1$ in $x^{(k+1)} = F(x^{(k)})$, kar je metoda zaporedne substitucije. Torej: kadar je $0 < t < 1$, imamo linearno interpolacijo med dvema ekstremoma, in sicer nespremenjeno začetno vrednostjo in metodo zaporedne substitucije.

Wegsteinova metoda ekstrapolira k naslednji vrednosti, kadar $x^{(k+1)}$ ne leži med $x^{(k)}$ in $x^{(k-1)}$. To se zgodi, če je $0 < s < \infty$ in $-\infty < t < 0$ ali $1 < t < \infty$. Pri $s = 1$ je t nedefiniran ($t = \infty$) in Wegsteinova ekstrapolacija ne deluje (sekanta leži na 45-stopinjski črti). Zato večina računalniških programov omeji stopnjo ekstrapolacije tako, da določi $t = t_{\max}$, če je $t > t_{\max}$ in $t = -t_{\max}$, če je $t < -t_{\max}$. Tipična vrednost za t_{\max} je 10.

PRIMER 7-5:

Z Wegsteinovo metodo izračunajmo molsko prostornino dušika po van der Waalsovi enačbi pri enakih pogojih kot v poglavju 7.1.2.

$$V_m^{(2)} = F(V_m^{(1)}) = \frac{RT}{p + (a/(V_m^{(1)})^2)} + b$$

$$V_m^{(k+1)} = t F(V_m^{(k)}) + (1-t) V_m^{(k)} \quad (k = 2, 3 \dots)$$

$$t = \frac{1}{1-s}$$

$$s = \frac{F(V_m^{(k)}) - F(V_m^{(k-1)})}{V_m^{(k)} - V_m^{(k-1)}}$$

Za $V_m^{(1)} = 10000 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in $\varepsilon = 0,001$ dobimo rezultate, zbrane v **preglednici 7-4**.

Preglednica 7-4: Rezultati reševanja **primera 7-1** po Wegsteinovi metodi

k	$V_m^{(k)}$	$F(V_m^{(k)})$	s	t	$V_m^{(k+1)}$	$\frac{ V_m^{(k+1)} - V_m^{(k)} }{V_m^{(k)}}$
1	10000,0	322,7			322,7	0,9677
2	322,7	264,3	0,006	1,006	263,9	0,1822
3	263,9	243,4	0,355	1,551	232,1	0,1207
4	232,1	227,9	0,487	1,950	223,9	0,0353
5	223,9	223,3	0,561	2,278	222,5	0,0062
6	222,5	222,5	0,581	2,384	222,4	0,0003

Po prvi iteraciji, ki uporablja metodo zaporedne substitucije, potrebujemo le še pet iteracij po Wegsteinovi metodi, da dosežemo postavljeni konvergenčni pogoj.

Wegsteinova metoda je primerna za izračun z računalnikom.

7.1.4 Newtonova metoda⁴

Newtonova metoda običajno konvergira hitreje kot predhodni metodi.

Enačbo napišemo v obliki:

$$f(x) = 0$$

⁴ A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1976, str. 464–468. R. M. Felder, R. W. Rousseau, Elementary Principles of Chemical Processes, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, str. 615–616.

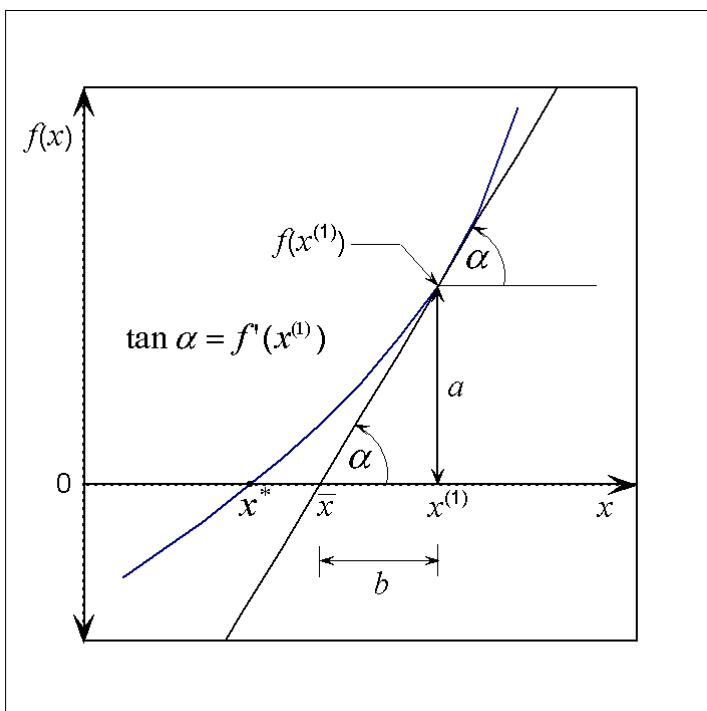
Izberemo $x^{(1)}$, ki je prva ocenjena vrednost rešitve. Nato določimo $x^{(2)}$, ki je točka, v kateri tangenta na krivuljo $f(x)$ pri $x^{(1)}$ seka absciso.

Na **sliki 7-6** seka tangenta absciso v točki \bar{x} . To točko lahko izračunamo:

$$\tan \alpha = f'(x^{(1)}) = \frac{a}{b}$$

$$\text{naklon : } \tan \alpha = f'(x^{(1)}) = \frac{f(x^{(1)}) - 0}{x^{(1)} - \bar{x}}$$

$$\bar{x} = x^{(1)} - \frac{f(x^{(1)})}{f'(x^{(1)})}$$



Slika 7-6: Ekstrapolacija

Newtonova metoda se opira na dejstvo, da je \bar{x} običajno (to ne velja vedno) bližje rešitvi kot $x^{(1)}$ in tako \bar{x} postane naslednja boljša vrednost $x^{(2)}$.

$$x^{(2)} = x^{(1)} - \frac{f(x^{(1)})}{f'(x^{(1)})}$$

Splošna oblika Newtonove metode je zato:

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} - \frac{f(x^{(k)})}{f'(x^{(k)})} \quad (k = 1, 2, \dots) \tag{7.10}$$

Konvergenčni pogoj:

$$\left| \frac{x^{(k+1)} - x^{(k)}}{x^{(k)}} \right| \leq \varepsilon$$

Za vsako iteracijo ($k = 1, 2 \dots$) je desna stran enačbe (7.10) znana ali pa jo lahko izračunamo.

Odvod funkcije f v točki $x^{(k)}$ lahko poiščemo **analitično** z odvajanjem po x ali **numerično** z aproksimacijo odvoda z diferenčnim kvocientom:

$$f'(x^{(k)}) \approx \frac{f(x^{(k)} + \delta) - f(x^{(k)})}{\delta}, \quad \text{kjer je } \delta \text{ zelo majhna vrednost} \quad (7.11)$$

$$\delta \ll |x^{(k+1)} - x^{(k)}|$$

PRIMER 7-6:

Izračunajte odvod funkcije $f(x) = x^3 - x^2 + 2x$ analitično in numerično.

Rešitev:

1. Analitični izračun:

$$f'(x) = 3x^2 - 2x + 2$$

pri $x = 2$ je

$$f'(x) = 3 \cdot 2^2 - 2 \cdot 2 + 2 = 10$$

2. Numerični izračun:

Izberemo primerno vrednost za δ . Ta vrednost mora biti kljub vsemu dovolj velika, da se izognemo težavam, če računamo z računalnikom (če izberemo premajhno vrednost, nam jo lahko računalnik zaradi fiksne dolžine besede izpusti). Vzamemo $\delta = 0,001$. Pri $x = 2$ je:

$$f'(2) = \frac{f(2,001) - f(2)}{0,001} = 10,005$$

PRIMER 7-7:

Z Newtonovo metodo rešite van der Waalsovo enačbo za molsko prostornino dušika V_m pri $t = -100^\circ\text{C}$ in $p = 50,66 \text{ bar}$. Primerjajte rešitev z rešitvijo po metodi zaporedne substitucije in rešitvijo po Wegsteinovi metodi.

$$f(V_m) = \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) - RT = 0.$$

Izraz preoblikujmo v:

$$p V_m + \frac{a}{V_m} - p b - \frac{a b}{V_m^2} - R T = 0$$

Odvod preoblikovanega izraza znaša:

$$f'(V_m) = \frac{df}{dV_m} = p - \frac{a}{V_m^2} \left(1 - \frac{2b}{V_m} \right)$$

Vstavimo ga v enačbo (7.10):

$$V_m^{(k+1)} = V_m^{(k)} - \frac{\left(p + a/(V_m^{(k)})^2 \right) (V_m^{(k)} - b) - RT}{p - \left(a/(V_m^{(k)})^2 \right) \left(1 - (2b/V_m^{(k)}) \right)} \quad (k = 1, 2 \dots)$$

Če vzamemo za $V_m^{(1)} = 10000 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in $\varepsilon = 0,001$ ter izračunamo $V_m^{(k+1)}$, dobimo rezultate, ki so podani v **preglednici 7-5**. Iz preglednice je razvidno, da konvergenčni pogoj dosežemo že po štirih iteracijah!

Vidimo, da pri Newtonovi metodi potrebujemo le tretjino števila iteracij metode zaporedne substitucije. Pogosto ne konvergira, če začetna vrednost ne leži blizu rešitve. Ker pa Newtonova metoda zahteva odvajanje, je po tej plati potrebnega več računanja za vsako iteracijo. Zato je primerna za računanje z računalnikom. Program je identičen s programom za zaporedno substitucijo (enak diagram poteka), le aritmetični stavek za izračun molske prostornine je treba zamenjati.

Preglednica 7-5: Rezultati reševanja **primera 7-1** po Newtonovi metodi

k	$V_m^{(k)}$	$V_m^{(k+1)}$	$\frac{ V_m^{(k+1)} - V_m^{(k)} }{V_m^{(k)}}$
1	10000,0	317,5	0,9682
2	317,5	230,4	0,2744
3	230,4	222,6	0,0341
4	222,6	222,4	0,0005

7.1.5 Metoda polovičnega intervala⁵

S to metodo rešimo enačbo oblike

$$f(x) = 0,$$

če vemo, da je rešitev v določenem intervalu med $[x_\ell, x_d]$.

Če je f na $[x_\ell, x_d]$ zvezna in $f(x_\ell) \cdot f(x_d) < 0$, ima enačba $f(x) = 0$ vsaj eno rešitev na $[x_\ell, x_d]$ ⁶. Če ima $f(x)$ v tem intervalu samo eno rešitev, imata $f(x_\ell)$ in $f(x_d)$ nasprotni predznak (**slika 7-7** oziroma **slika 7-8**). Pogosto je tako. Tedaj ocenimo vrednost x_s s sredino med točkama x_ℓ in x_d .

Če pa ima $f(x_s)$ isti predznak kot $f(x_d^{(1)})$, rečemo, da je $x_d^{(2)} = x_s$ in $x_\ell^{(2)} = x_\ell^{(1)}$ (**slika 7-7**).

Dobili smo interval za naslednjo iteracijo.

Podobno velja za drugo možnost, ki jo kaže **slika 7-8**. S te slike je razvidno, da če ima $f(x_s)$ isti predznak kot $f(x_\ell^{(1)})$, rečemo, da je $x_\ell^{(2)} = x_s$ in $x_d^{(2)} = x_d^{(1)}$. Dobili smo interval za naslednjo iteracijo.

V obeh primerih z vsako iteracijo zmanjšamo dolžino intervala, ki vsebuje rešitev, na polovico.

Število iteracij, potrebnih za zmanjšanje velikosti začetnega intervala $\frac{1}{\beta}$ -krat, je:

$$N = -1,44 \ln \beta$$

N – število iteracij,

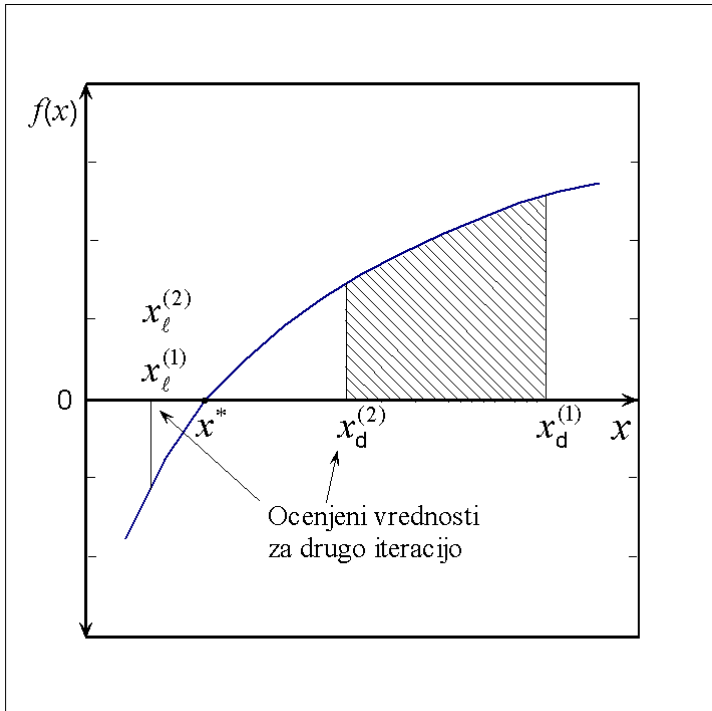
β – dovolj majhno število,

⁵ A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1976, str. 469–472.

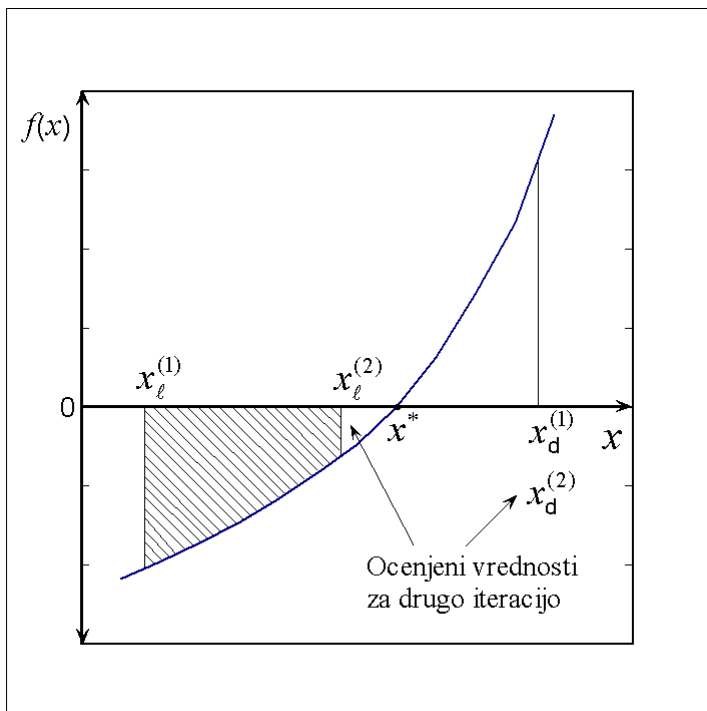
⁶ B. Butinar, Matematika, 1. del, FKKT Univerze v Mariboru, Maribor, 1998, str. 164.

saj je

$$\beta = \left(\frac{1}{2}\right)^N.$$



Slika 7-7: Metoda polovičnega intervala – x_s desno od rešitve



Slika 7-8: Metoda polovičnega intervala – x_s levo od rešitve

Ker je število iteracij podano z zahtevano natančnostjo, konvergenčni test ni potreben.

PRIMER 7-8:

Z uporabo metode polovičnega intervala izračunajte molsko prostornino dušika V_m po van der Waalsovi enačbi pri pogojih $t = -100\text{ °C}$ in $p = 50,66\text{ bar}$. Drugi potrebni podatki so podani v **primeru 7-1**. Enačba ima obliko:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) - RT = 0.$$

Rešitev:

Izberemo interval, v katerem bi po našem mnenju lahko ležala rešitev, npr. $V_{m,\ell} = 10\text{ cm}^3/\text{mol}$ in $V_{m,d} = 10000\text{ cm}^3/\text{mol}$. Rezultat za molsko prostornino želimo izračunati natančno v območju $0,1\text{ cm}^3/\text{mol}$, zato je:

$$\beta = \frac{I_2}{I_1} = \frac{0,1}{(10000 - 10)} = 10^{-5}.$$

$$\frac{1}{\beta} = 10^5 \Rightarrow 10^5\text{-krat želimo zmanjšati začetni interval.}$$

I_1, I_2 – začetni in končni interval

$$N = -1,44 \ln(10^{-5}) = 16,58 \cong 17 \text{ iteracij.}$$

Vse iteracije so prikazane v **preglednici 7-6**.

V prilogi B.2 je prikazan potek reševanja Van der Waalsove enačbe s programom Excel. Uporabljeni sta orodji Goal Seek in Solver.

7.2 ZAKLJUČEK

V poglavju študent spozna različne numerične metode (zaporedna substitucija, Wegsteinova metoda, Newtonova metoda, metoda polovičnega intervala) in njihovo uporabo pri reševanju nelinearnih algebrskih enačb z eno neznanko.

Razumevanje poteka reševanja takih problemov omogoča lažjo uporabo različnih matematičnih programskih paketov (Polymath, Mathcad, Mathematica, Excel, ...), katerih uporaba je enostavna, a nepo-znavanje bistva reševanja vodi večkrat do nerealnih rezultatov.

Preglednica 7-6: Rezultati izračuna po metodi polovičnega intervala

k	$V_{m,\ell}^{(k)}$	$V_{m,d}^{(k)}$
1	10	10000
2	10	5005
3	10	2508
4	10	1259
5	10	634,3
6	10	322,2
7	166,1	322,2
8	166,1	244,1
9	205,1	244,1
10	205,1	224,6
11	214,9	224,6
12	219,8	224,6
13	222,2	224,6
14	222,2	223,4
15	222,2	222,7
16	222,2	222,4
17	222,2	222,3
18	222,2	222,2

PREVERJANJE ZNANJA

1. Za reševanje kakšnih funkcij je primerna grafična metoda? V kakšni obliki zapišemo funkcijo? Zakaj je koristna grafična metoda?
2. V kakšni obliki zapišemo funkcijo, ko rešujemo problem z zaporedno substitucijo? Opišite princip reševanja! Kaj je konvergenčni pogoj?
3. Kako pri metodi zaporedne substitucije preverimo konvergenčnost dane funkcije?
4. V čem je prednost Wegsteinove metode pred metodo zaporedne substitucije? Opišite princip reševanja (grafična ponazoritev)!
5. V čem je prednost Newtonove metode pred Wegsteinovo metodo in metodo zaporedne substitucije?

- V kakšni obliki zapišemo enačbo? Opišite princip reševanja z Newtonovo metodo (grafični prikaz)!
6. V kakšni obliki zapišemo funkcijo pri reševanju z metodo polovičnega intervala? Opišite princip reševanja! Kako določimo število iteracij?

PROBLEMI

1. Poiščite rešitev naslednje nelinearne enačbe⁷:

$$x^4 - 4x^3 + 6x^2 - 2,25 = 0$$

Za reševanje uporabite:

- grafično metodo,
- metodo zaporedne substitucije,
- Wegsteinovo metodo,
- Newtonovo metodo in
- metodo polovičnega intervala.

Pri metodah b) in c) izvedite 4 iteracije, $x^{(1)} = 1$ in $\varepsilon = 0,001$. Ali je dosežen konvergenčni pogoj? Pri metodi polovičnega intervala sami določite začetni in končni interval in izračunajte potrebno število iteracij.

Rezultat: $x \approx 0,81217$.

2. Molska toplotna kapaciteta kloroetena je pri nizkih tlakih funkcija absolutne temperature:

$$C_p = 10,05 + 0,1787 \cdot T - 1,151 \times 10^{-4} \cdot T^2 + 2,844 \times 10^{-8} \cdot T^3 \quad / \text{ (J/(mol} \cdot \text{K))}$$

Pri kateri temperaturi T / K je $C_p = 118,4 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$?

Za izračun uporabite:

- grafično metodo,
- metodo zaporedne substitucije (preuredite enačbo v obliko, ki bo zagotovila konvergenco),
- Wegsteinovo metodo,
- Newtonovo metodo in
- metodo polovičnega intervala.

Začetno temperaturo določite tako, da zanemarite nelinearne člene enačbe.

Pri točkah od b) do d) izvedite pet iteracij. Ali dosežete konvergenčni pogoj, če je $\varepsilon = 0,001$?

Rezultat: $T \approx 1620,4 \text{ K}$.

⁷ T. J. Akai, Applied Numerical Methods for Engineers, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994, str. 115.

8 REŠEVANJE SISTEMOV LINEARNIH ENAČB

Analize kemijskih procesov pogosto vodijo do sistemov enačb. Ti sistemi imajo lahko poljubno število enačb in neznank. Sami se bomo omejili na sisteme, ki imajo število enačb enako številu neznank. Za takšne sisteme enačb obstaja niz rešitev (lahko tudi več nizov rešitev), če so enačbe med seboj neodvisne. V poglavju bomo obravnavali sisteme linearnih enačb, ki jih lahko rešimo z metodami matrične algebre.

Omejili se bomo na reševanje sistemov m linearnih enačb z m neznankami. Ti sistemi imajo natanko eno rešitev, če je matrika sistema regularna. Če je determinanta matrike različna od nič, je matrika regularna.

Za sistem treh linearnih enačb:

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 = b_1$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 = b_2$$

$$a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 = b_3$$

izračunamo determinanto matrike s Sarrusovim pravilom¹, ki je izrazljivo v geometrijski obliki:

$$\begin{array}{cccccc}
 a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{11} & a_{12} & \\
 a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{21} & a_{22} & \\
 a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{31} & a_{32} & \\
 - & - & - & + & + & +
 \end{array}
 = a_{11} \cdot a_{22} \cdot a_{33} + a_{12} \cdot a_{23} \cdot a_{31} + a_{13} \cdot a_{21} \cdot a_{32} -$$

$$- a_{13} \cdot a_{22} \cdot a_{31} - a_{11} \cdot a_{23} \cdot a_{32} - a_{12} \cdot a_{21} \cdot a_{33}$$

Determinanto m -tega reda ovrednotimo tako, da jo z izrekom o razvoju vrst prevedemo na m determinant $(m-1)$ -tega reda in nato posamezne determinante izračunamo po pravilih za računanje determinant¹ (podrobno o determinanti kvadratne matrike glej Matematika, 2. del²).

V tem poglavju bomo obravnavali sisteme linearnih enačb, ki jih lahko rešimo z metodami matrične algebre. Predstavili bomo dve metodi in sicer Gauss-Jordanovo eliminacijsko metodo in LU razcep, ki ju lahko enostavno sprogramiramo za poljubno število enačb in neznank.

¹ I. N. Bronštejn, K. A. Semendjajev, G. Musiol, H. Mühlig, Matematični priročnik, 2. predelana in dopolnjena izdaja, Tehniška založba Slovenije, Ljubljana, 1997, str. 227–228.

² B. Butinar, Matematika, 2. del, FKKT Univerze v Mariboru, Maribor, 1998, str. 39–56.

8.1 Gauss-Jordanova metoda³

Pri Gauss-Jordanovi metodi lahko sistem linearnih enačb rešimo tako, da z vrstičnimi elementarnimi transformacijami pretvorimo razširjeno matriko sistema v stopničasto matriko po Gaussovi eliminacijski metodi. Vrstične elementarne transformacije (v-transformacije) matrik so naslednje⁴:

- V_{ij} vzajemno zamenjaj i -to in j -to vrstico, druge ohrani;
 $V_i(c)$ množi i -to vrstico s skalarjem c ($c \neq 0$), druge ohrani;
 $V_{ij}(c)$ k i -ti vrstici prištej j -to, pomnoženo s skalarjem c , druge ohrani.

Dobljeno matriko še poenostavimo, kot kaže naslednji primer.

PRIMER 8-1:

Preverite, ali ima sistem linearnih enačb rešitev:

$$-2x_1 + 7x_2 - 4x_3 = 4$$

$$3x_1 + 5x_2 - 5x_3 = 1$$

$$8x_1 - 2x_2 - x_3 = 3$$

Če je sistem rešljiv, poiščite njegovo rešitev z Gauss-Jordanovo metodo.

Rešitev:

Determinanta sistema linearnih enačb je:

$$\begin{vmatrix} -2 & 7 & -4 \\ 3 & 5 & -5 \\ 8 & -2 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -2 & 7 \\ 3 & 5 \\ 8 & -2 \end{vmatrix} =$$

³ A. L. Myers, W. D. Seider, Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1976, str. 475–478. T. J. Akai, Applied Numerical Methods for Engineers, John Wiley & Sons Inc., New York, 1994, str. 65–69. D. M. Himmelblau, Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering, Sixth Edition, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1996, str. 691–693.

⁴ B. Butinar, Matematika, 2. del, FKKT Univerze v Mariboru, Maribor, 1998, str. 33.

$$= (-2) \cdot 5 \cdot (-1) + 7 \cdot (-5) \cdot 8 + (-4) \cdot 3 \cdot (-2) - (-4) \cdot 5 \cdot 8 - (-2) \cdot (-5) \cdot (-2) - 7 \cdot 3 \cdot (-1) =$$

$$= -45 \neq 0$$

Sistem ima natanko eno rešitev, ker je determinanta sistema različna od nič. Rešitev lahko poiščemo z Gauss-Jordanovo metodo.

V prvem koraku tvorimo razširjeno matriko koeficientov $m \times n$ (bločno matriko):

$$\left[\begin{array}{ccc|c} -2 & 7 & -4 & 4 \\ 3 & 5 & -5 & 1 \\ 8 & -2 & -1 & 3 \end{array} \right]$$

Z vrstično transformacijo $V_1\left(\frac{1}{-2}\right)$ matriko preoblikujemo v matriko z vrednostjo 1 v prvi vrstici glavne diagonale:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & -7/2 & 2 & -2 \\ 3 & 5 & -5 & 1 \\ 8 & -2 & -1 & 3 \end{array} \right]$$

S transformacijami $V_{21}(-3)$ in $V_{31}(-8)$ dobimo matriko:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & -7/2 & 2 & -2 \\ 0 & 31/2 & -11 & 7 \\ 0 & 26 & -17 & 19 \end{array} \right]$$

Transformacija $V_2\left(\frac{2}{31}\right)$ dá vrednost 1 na glavni diagonali druge vrstice matrike:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & -7/2 & 2 & -2 \\ 0 & 1 & -22/31 & 14/31 \\ 0 & 26 & -17 & 19 \end{array} \right]$$

S transformacijo $V_{12}\left(\frac{7}{2}\right)$ in $V_{32}(-26)$ dobimo preoblikovano matriko:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & -15/31 & -13/31 \\ 0 & 1 & -22/31 & 14/31 \\ 0 & 0 & 45/31 & 225/31 \end{array} \right]$$

Z nadaljnjo transformacijo $V_3\left(\frac{31}{45}\right)$ dobimo vrednost 1 na glavni diagonali tretje vrstice matrike:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & -15/31 & -13/31 \\ 0 & 1 & -22/31 & 14/31 \\ 0 & 0 & 1 & 5 \end{array} \right]$$

S končnima transformacijama $V_{13}\left(\frac{15}{31}\right)$ in $V_{23}\left(\frac{22}{31}\right)$ dobimo želeno končno obliko, ki ima vse vrednosti na glavni diagonali enake 1, vrednosti nad glavno diagonalo in pod njo pa so enake 0:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 4 \\ 0 & 0 & 1 & 5 \end{array} \right] \quad \text{ali} \quad \begin{array}{l} x_1 = 2 \\ x_2 = 4 \\ x_3 = 5 \end{array}$$

Iz tako preoblikovane matrike lahko rešitev direktno odčitamo.

Rezultat:

$$x_1 = 2$$

$$x_2 = 4$$

$$x_3 = 5$$

Metoda je enostavna za programiranje, saj se izračun ponavlja. Velikost matrike koeficientov je lahko pomembna pri uporabi osebnega računalnika, saj je $m(m+1)$ lokacij potrebnih za sistem z m enačbami. Priloga B.3 prikazuje reševanje **primera 8-1** s programom Excel.

Reševanje sistemov linearnih enačb, če število enačb ni enako številu neznank oziroma če je $\det A = 0$, lahko najdemo v učbeniku Matematika, 2. del⁵.

8.2 LU razcep^{6,7,8}

LU razcep je dekompozicija kvadratne matrike A oblike

⁵ B. Butinar, Matematika, 2. del, FKKT Univerze v Mariboru, Maribor, 1998, str. 6–10 in 33–56.

⁶ <http://www.personal.psu.edu/jhm/f90/lectures/lu.html>, Gauss Elimination and LU Decomposition

⁷ http://en.wikipedia.org/wiki/LU_decomposition, LU decomposition

⁸ B. Orel, Osnove numerične matematike, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za računalništvo in informatiko, Ljubljana, 2004, str. 24–29.

$$A = L U$$

kjer je L spodnja trikotna matrika in U zgornja trikotna matrika. Spodnja trikotna matrika L ima nad diagonalo samo ničle, zgornja trikotna matrika U ima pod diagonalo samo ničle. Na primer, LU razcep matrike A velikosti 3×3 izgleda takole:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} l_{11} & 0 & 0 \\ l_{21} & l_{22} & 0 \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ 0 & u_{22} & u_{23} \\ 0 & 0 & u_{33} \end{bmatrix}$$

Matriki L in U lahko dobimo z matričnim množenjem. Pri tem predpostavimo, da ima matrika L na glavni diagonali samo enke (enotska matrika).

LU razcep lahko uporabimo za reševanje sistemov linearnih enačb, katerih matrike so regularne. Če smo matriko A razcepili v produkt LU , lahko sistem linearnih enačb v matrični obliki $A X = B$ zapišemo kot $LU X = B$, katerega rešimo v dveh korakih.

- V prvem koraku z matričnim množenjem $LY = B$ poiščemo pomožni vektor Y .
- V drugem koraku z matričnim množenjem sistema $UX = Y$ poiščemo vektor X , ki je rešitev sistema enačb.

Reševanje sistemov linearnih enačb z LU razcepom bomo prikazali na primeru 8-1.

PRIMER 8-2:

Sistem linearnih enačb iz **primera 8-1** je

$$-2x_1 + 7x_2 - 4x_3 = 4$$

$$3x_1 + 5x_2 - 5x_3 = 1$$

$$8x_1 - 2x_2 - x_3 = 3$$

Postopek reševanja:

V **primeru 8-1** smo ugotovili, da ima sistem natanko eno rešitev, ker je determinanta sistema različna od nič (matrika je regularna). Zato lahko rešitev poiščemo z LU razcepom.

Sistem enačb iz **primera 8-1** lahko zapišemo v matrični obliki kot $A \cdot X = B$:

$$A \cdot X = B$$

$$\begin{bmatrix} -2 & 7 & -4 \\ 3 & 5 & -5 \\ 8 & -2 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 \\ 1 \\ 3 \end{bmatrix}$$

- Razcep matrike A na matriki L in U z matričnim množenjem matrik L in U

$$A = L \cdot U$$

$$\begin{bmatrix} -2 & 7 & -4 \\ 3 & 5 & -5 \\ 8 & -2 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} l_{11} & 0 & 0 \\ l_{21} & l_{22} & 0 \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ 0 & u_{22} & u_{23} \\ 0 & 0 & u_{33} \end{bmatrix}$$

Z matričnim množenjem matrik L in U dobimo linearne enačbe:

$$l_{11} \cdot u_{11} + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 = -2$$

$$l_{11} \cdot u_{12} + 0 \cdot u_{22} + 0 \cdot 0 = 7$$

$$l_{11} \cdot u_{13} + 0 \cdot u_{23} + 0 \cdot u_{33} = -4$$

$$l_{21} \cdot u_{11} + l_{22} \cdot 0 + 0 \cdot 0 = 3$$

$$l_{21} \cdot u_{12} + l_{22} \cdot u_{22} + 0 \cdot 0 = 5$$

$$l_{21} \cdot u_{13} + l_{22} \cdot u_{23} + 0 \cdot u_{33} = -5$$

$$l_{31} \cdot u_{11} + l_{32} \cdot 0 + l_{33} \cdot 0 = 8$$

$$l_{31} \cdot u_{12} + l_{32} \cdot u_{22} + l_{33} \cdot 0 = -2$$

$$l_{31} \cdot u_{13} + l_{32} \cdot u_{23} + l_{33} \cdot u_{33} = -1$$

Ker imajo elementi matrike l_{11} , l_{22} in l_{33} vrednost 1, dobimo:

$$u_{11} = -2$$

$$u_{12} = 7$$

$$u_{13} = -4$$

$$l_{21} \cdot u_{11} = 3$$

$$l_{21} \cdot u_{12} + u_{22} = 5$$

$$l_{21} \cdot u_{13} + u_{23} = -5$$

$$l_{31} \cdot u_{11} = 8$$

$$l_{31} \cdot u_{12} + l_{32} \cdot u_{22} = -2$$

$$l_{31} \cdot u_{13} + l_{32} \cdot u_{23} + u_{33} = -1$$

Če v enačbe vstavimo že do sedaj znane ali pravkar izračunane vrednosti spremenljivk l_{ij} in u_{ij} , dobimo:

$$u_{11} = -2$$

$$u_{12} = 7$$

$$u_{13} = -4$$

$$l_{21} \cdot (-2) = 3 \Rightarrow l_{21} = -1,5$$

$$(-1,5) \cdot 7 + u_{22} = 5 \Rightarrow u_{22} = 5 - (-1,5) \cdot 7 \Rightarrow u_{22} = 15,5$$

$$(-1,5) \cdot (-4) + u_{23} = -5 \Rightarrow u_{23} = -5 - 6 \Rightarrow u_{23} = -11$$

$$l_{31} \cdot (-2) = 8 \Rightarrow l_{31} = -4$$

$$(-4) \cdot 7 + l_{32} \cdot 15,5 = -2 \Rightarrow l_{32} = \frac{(-2 + 28)}{15,5} \Rightarrow l_{32} = \frac{52}{31}$$

$$(-4) \cdot (-4) + \frac{52}{31} \cdot (-11) + u_{33} = -1 \Rightarrow u_{33} = -1 - 16 + \frac{52 \cdot 11}{31} \Rightarrow u_{33} = 1,4516$$

Matriki L in U lahko sedaj zapišemo:

$$L = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1,5 & 1 & 0 \\ -4 & 1,6774 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{in} \quad U = \begin{bmatrix} -2 & 7 & -4 \\ 0 & 15,5 & -11 \\ 0 & 0 & 1,4516 \end{bmatrix}$$

- Prvi korak reševanja sistema linearnih enačb: z matričnim množenjem matrik L in Y poiščemo pomožni vektor Y

$$\begin{matrix} & L & & \cdot & Y = B \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1,5 & 1 & 0 \\ -4 & 1,6774 & 1 \end{bmatrix} & & \cdot & \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{bmatrix} & = \begin{bmatrix} 4 \\ 1 \\ 3 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Z matričnim množenjem matrik L in Y dobimo linearne enačbe in vektor Y :

$$\left. \begin{array}{l} 1 \cdot y_1 + 0 \cdot y_2 + 0 \cdot y_3 = 4 \Rightarrow y_1 = 4 \\ -1,5 \cdot y_1 + 1 \cdot y_2 + 0 \cdot y_3 = 1 \Rightarrow y_2 = 1 + 1,5 \cdot 4 \Rightarrow y_2 = 7 \\ -4 \cdot y_1 + 1,6774 \cdot y_2 + 1 \cdot y_3 = 3 \Rightarrow y_3 = 3 + 4 \cdot 4 - 1,6774 \cdot 7 \Rightarrow y_3 = 7,2582 \end{array} \right\} \Rightarrow Y = \begin{bmatrix} 4 \\ 7 \\ 7,2582 \end{bmatrix}$$

- Drugi korak reševanja sistema linearnih enačb: z matričnim množenjem matrik U in X poiščemo vektor X , ki je rešitev sistema enačb.

$$\begin{matrix} & U & & \cdot & X = Y \\ \begin{bmatrix} -2 & 7 & -4 \\ 0 & 15,5 & -11 \\ 0 & 0 & 1,4516 \end{bmatrix} & & \cdot & \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} & = \begin{bmatrix} 4 \\ 7 \\ 7,2582 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Z matričnim množenjem matrik U in X dobimo linearne enačbe in vektor X :

$$\left. \begin{array}{l} -2 \cdot x_1 + 7 \cdot x_2 + (-4) \cdot x_3 = 4 \Rightarrow x_1 = (4 - 7 \cdot 4 + 4 \cdot 5) / -2 \Rightarrow x_1 = 2 \\ 0 \cdot x_1 + 15,5 \cdot x_2 + (-11) \cdot x_3 = 7 \Rightarrow x_2 = (7 + 11 \cdot 5) / (15,5) \Rightarrow x_2 = 4 \\ 0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 1,4516 \cdot x_3 = 7,2582 \Rightarrow x_3 = 5 \end{array} \right\} \Rightarrow X = \begin{bmatrix} 2 \\ 4 \\ 5 \end{bmatrix}$$

Rezultat:

$$x_1 = 2, \quad x_2 = 4, \quad x_3 = 5$$

Rezultat je seveda enak rezultatu, dobljenim z Gauss-Jordanovo metodo, saj smo reševali isti sistem enačb.

8.3 ZAKLJUČEK

V poglavju sta na kratko predstavljeni Gauss-Jordanova eliminacijska metoda in LU razcep za reševanje sistemov linearnih enačb z matrično algebro. Podrobnejše znanje o matrikah študenti pridobijo pri predmetu Matematika II v poletnem semestru študijskega leta. Poleg navedenih metod se študenti naučijo reševati sisteme linearnih enačb pri računalniških vajah z matematičnimi računalniškimi paketi Polymath in Excel.

PREVERJANJE ZNANJA

1. Kdaj ima sistem linearnih enačb natanko eno rešitev?
2. Kateri numerični metodi za reševanje sistemov linearnih enačb ste spoznali v tem poglavju!
3. Opišite način reševanja sistemov linearnih enačb z Gauss-Jordanovo metodo!
4. Opišite način reševanja sistemov linearnih enačb z LU razcepom!

PROBLEMI

1. Poiščite rešitev sistema linearnih enačb z Gauss-Jordanovo metodo!

$$3x_1 + 2x_2 + 5x_3 = 12$$

$$-x_1 + x_2 - 3x_3 = -2$$

$$2x_1 - 3x_2 + x_3 = -3$$

Rezultat: $x_1 = 1$, $x_2 = 2$ in $x_3 = 1$.

2. Poiščite rešitev sistema linearnih enačb z LU razcepom!

$$-2x_1 + x_2 - 3x_3 = 2$$

$$4x_1 - x_2 + 5x_3 = -2$$

$$3x_1 + 2x_2 - x_3 = 2$$

Rezultat: $x_1 = -1$, $x_2 = 3$ in $x_3 = 1$.

3. Rešite zapisani sistem enačb, metodo reševanja izberite sami.

$$5x + 2y - 7z = 12$$

$$2x - 7y = -8$$

$$9x = 27$$

Rezultat: $x = 3$, $y = 2$ in $z = 1$.

4. Rešite zapisani sistem enačb, metodo reševanja izberite sami.

$$x_1 + x_2 - x_3 = 9$$

$$x_1 + 2x_2 + x_3 = 12$$

$$-x_1 - x_2 + 4x_3 = -12$$

$$-2x_1 + x_2 + x_3 = x_4$$

Rezultat: $x_1 = 3$, $x_2 = 5$, $x_3 = -1$ in $x_4 = -2$.

PRILOGA A

Primeri, rešeni s programom Polymath¹

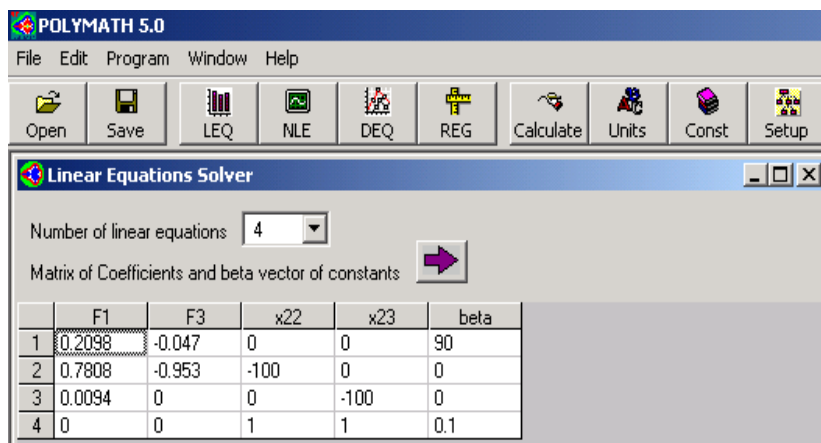
Numerični programski paket Polymath omogoča reševanje linearnih, nelinearnih in diferencialnih enačb ter obdelavo podatkov. Pri obdelavi podatkov numerične podatke vnašamo, transformiramo in shranjujemo. Shranjene podatke lahko regresiramo (z linearnimi, polinomnimi in nelinearnimi regresijskimi tehnikami), analiziramo (z interpolacijo, odvajanjem, integriranjem in drugimi statističnimi izračuni) in prikazujemo grafično. Uporabo Polymatha v okviru vsebine predmeta bomo prikazali na nekaterih že rešenih primerih iz poglavij od 2 do 8.

A.1 Primer 2-3 (reševanje sistema linearnih enačb)

Primer lahko rešimo z matematičnim paketom Polymath, in sicer uporabimo program za reševanje sistemov linearnih enačb LEQ. Enačbe za masne balance in pogoje za množinske deleže pripravimo v primerno obliko (enačbe od 1 do 6, **primer 2-3**, str. 28). Vnesemo znane vrednosti za F_2 , x_{11} , x_{12} , x_{13} , x_{21} , x_{31} in x_{32} . Dobimo naslednji sistem linearnih enačb:

$$\begin{aligned} 0,2098 F_1 - 0,047 F_3 &= 90,0 \\ 0,7808 F_1 - 0,953 F_3 - 100 x_{22} &= 0,0 \\ 0,0094 F_1 &- 100 x_{23} = 0,0 \\ &x_{22} + x_{23} = 0,1 \end{aligned}$$

Koeficiente pri neznankah F_1 , F_3 , x_{22} in x_{23} vnesemo v program, kot prikazuje **slika A-1**.



Slika A-1: Okno z vhodnimi podatki

¹ M. B. Cutlib, M. Elly, M. Shacham, Numerical Solutions for Engineering and Science Problems. Polymath 5.1. The CACHE Corporation, Austin, 2002.

Po zagonu programa Polymath dobimo rezultat, ki ga prikazuje **preglednica A-1**. Izračunane vrednosti za F_1 , F_3 , x_{22} in x_{23} se ujemajo z analitično dobljenimi rezultati.

Preglednica A-1: Rešitev primera 2-3, dobljena s Polymathom

POLYMATH 5.0 Results
Proizvodnja kisika nizke čistote. 06-11-2003

LEQ SOLUTION

[1] F1 = 523.95577
 [2] F3 = 423.95577
 [3] x22 = 0.0507482
 [4] x23 = 0.0492518

LEQ REPORT

Coefficients matrix and beta matrix

<u>F1</u>	<u>F3</u>	<u>x22</u>	<u>x23</u>		
0.2098	-0.047	0	0		90
0.7808	-0.953	-100	0		0
0.0094	0	0	-100		0
0	0	1	1		0.1

The equations

[1] 0.2098·F1 - 0.047·F3 = 90
 [2] 0.7808·F1 - 0.953·F3 - 100·x22 = 0
 [3] 0.0094·F1 - 100·x23 = 0
 [4] x22 + x23 = 0.1

General
 Number of equations : 4
 Data file: C:\Documents and Settings\Majda\My Documents\procesne
 bilance\skripta\polymath-datotete\pbprimer3-3.pol

A.2 Primer 6-3 (transformacija numeričnih podatkov¹)

Vnos in transformacijo numeričnih podatkov bomo prikazali na **primeru 6-3** s strani 99, pri katerem razpolagamo z eksperimentalnimi podatki merjenja gostote benzenovih par v tlačnem območju od 31,047 bar do 48,708 bar pri 563,15 K.

Predpostavljeno je, da podatki ustrezajo virialni enačbi stanja:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2},$$

kjer sta B in C funkciji temperature (višje člene zanemarimo).

Podatke iz **preglednice 6-4** na strani 99 vnesemo v prvi in drugi stolpec Polymathovega okna *Data Table*, ki ga uporabljamo za vnos in transformacijo podatkov (**preglednica A-2**).

Stolpca X in Y sta definirana kot funkciji stolpcev p in V_m . Funkcijske odvisnosti so lahko poljubne – npr. pretvorba podatkov iz enih merskih enot v druge, transformacijske odvisnosti itd.

¹ M. B. Cutlib, M. Elly, M. Shacham, Numerical Solutions for Engineering and Science Problems. Polymath 5.1 Help Contents. The CACHE Corporation, Austin, 2002.

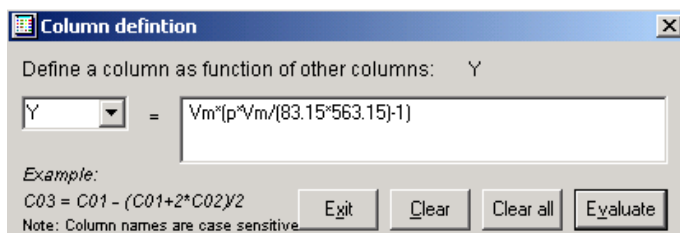
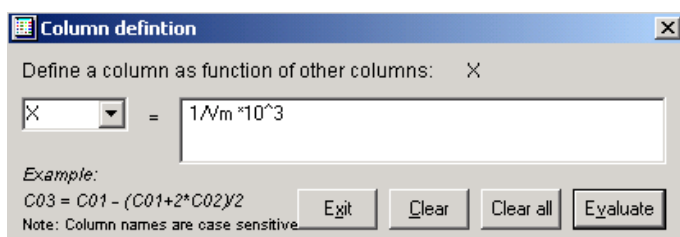
V našem primeru smo uporabili transformacijski funkciji za linearizacijo nelinearnega regresijskega modela. S transformacijama:

$$X = \frac{1}{V_m} \cdot 10^3 \quad \text{in} \quad Y = V_m \left(\frac{pV_m}{RT} - 1 \right)$$

smo izračunali transformirane koordinate X in Y (**slika A-2**). Imena stolpcev, ki so definirani kot funkcije drugih stolpcev, so modre barve in podčrtana. Transformirane koordinate v **preglednici A-2** so praktično identične transformiranim koordinatam v **preglednici 6-5** na strani 101.

Preglednica A-2: Podatki in transformirane koordinate za molsko prostornino hlapov benzena pri 563,15 K.

	p	Vm	X	Y	C05
01	31.047	1114	0.89766607	-291.18219	
02	32.019	1067	0.93720712	-288.51498	
03	33.033	1013	0.98716683	-289.09668	
04	34.340	956	1.0460251	-285.76094	
05	35.637	900	1.11111111	-283.54722	
06	37.116	842	1.1876485	-280.04828	
07	38.900	771	1.2970169	-277.1762	
08	40.571	707	1.4144272	-273.91993	
09	42.345	646	1.5479876	-268.6183	
10	44.169	591	1.6920474	-261.53735	
11	46.084	506	1.9762846	-254.0207	
12	47.695	443	2.2573363	-243.10867	
13	48.708	386	2.5906736	-231.01539	
14					
15					



Slika A-2: Transformirni funkciji za X in Y

V **preglednici A-3** je zbranih nekaj dodatnih uporabnih transformacij funkcij, ki se običajno pojavljajo v znanosti in tehniki.

Preglednica A-3: Uporabne transformacije funkcij v linearne funkcije

Originalna funkcija	X	Y	Linearna funkcija
$y = a x^b$	$X = \lg x$	$Y = \lg y$	$Y = \lg a + b X$
$y = a e^{b \cdot x}$	$X = x$	$Y = \ln y$	$Y = \ln a + b X$
$y = a b^x$	$X = x$	$Y = \ln y$	$Y = \ln a + \ln b X$
$y = a + b/x$	$X = 1/x$	$Y = y$	$Y = a + b \cdot X$
$y = x/(a + b x)$	$X = 1/x$	$Y = 1/y$	$Y = a X + b$

A.2.1 Regresija

Z numeričnim programskim paketom Polymath lahko izvajamo linearno in polinomno regresijo, večkratno (multiplo) linearno regresijo in večkratno nelinearno regresijo.

Linearna in polinomna regresija

Ta del računalniškega programa prilagodi polinom oblike:

$$P(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n,$$

kjer so a_0, a_1, \dots, a_n regresijski parametri za N podanih vrednosti x (neodvisna spremenljivka) in y (odvisna spremenljivka). Največja dovoljena stopnja polinoma je $N-1$, torej je $n \leq N-1$. Program izračuna koeficiente a_0, a_1, \dots, a_n z metodo najmanjših kvadratov. Če je stopnja polinoma 1, je polinomna regresija linearna regresija.

Večkratna linearna regresija

Ta del računalniškega programa prilagodi linearno funkcijo oblike:

$$y(x_1, x_2, \dots, x_n) = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n,$$

kjer so a_0, a_1, \dots, a_n regresijski parametri za N podanih vrednosti x_1, x_2, \dots, x_n (neodvisne spremenljivke) in y (odvisna spremenljivka). Število podatkovnih točk N mora biti večje od $n+1$, torej je $N \geq n+1$. Program izračuna koeficiente a_0, a_1, \dots, a_n z metodo najmanjših kvadratov.

Večkratna nelinearna regresija

Ta del računalniškega programa prilagodi nelinearno funkcijo oblike:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n, a_0, a_1, a_2, \dots, a_m),$$

kjer so a_0, a_1, \dots, a_m regresijski parametri za N podanih vrednosti x_1, x_2, \dots, x_n (neodvisne spremenljivke) in y (odvisna spremenljivka). Število podatkovnih točk N mora biti večje od $m+1$, torej je $N \geq m+1$. Program uporablja Levenberg-Marquardtov algoritem² za iskanje minimuma vsote kvadratov odstopanj in še dve dodatni implementaciji Levenberg-Marquardtove metode, ki lahko po potrebi preklopijo iz osnovnega algoritma na metodo najhitrejšega spusta (method of steepest descent²).

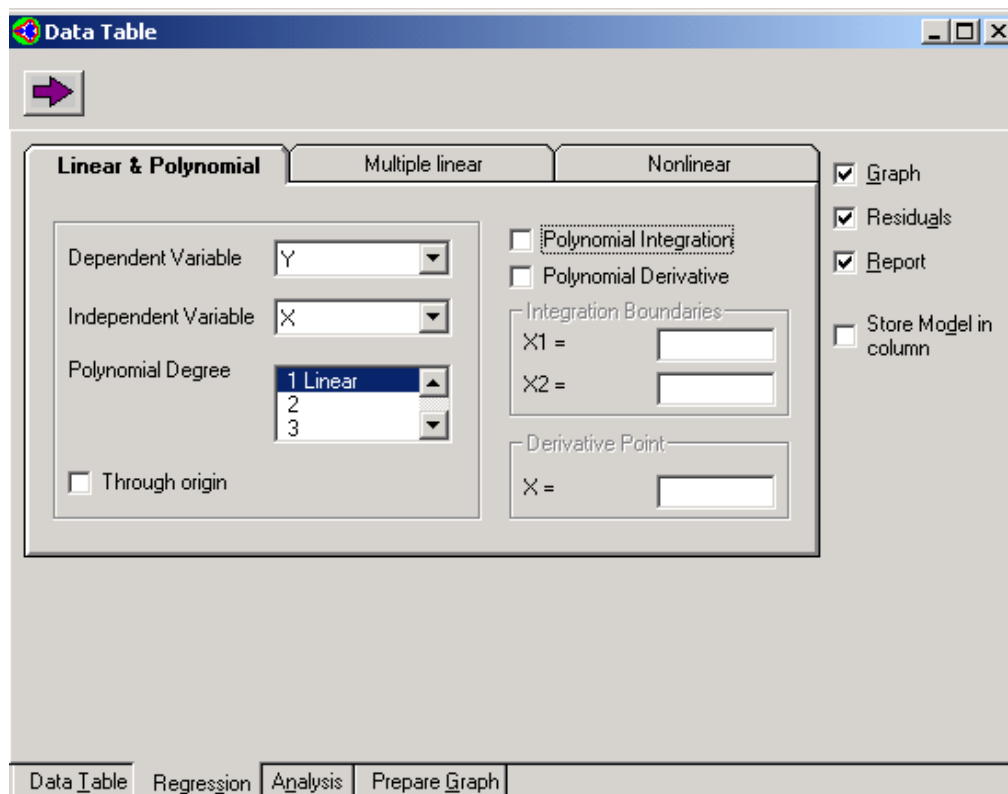
Od možnih regresij podatkov bomo na primeru podanih eksperimentalnih vrednosti za molsko prostornino benzenovih hlapov pri 563,15 K (**primer 6-3** na strani 99) predstavili linearno regresijo s Polymathom.

Eksperimentalni podatki (prvi in drugi stolpec) in njihove transformirane koordinate (tretji in četrti stolpec) so podani v oknu *Data table* (**preglednica A-2**). V podoknu *Linear & Polynomial* okna *Regression* izberemo za odvisno spremenljivko transformirano koordinato Y in za neodvisno spremenljivko transformirano koordinato X . Za linearno regresijo izberemo polinom 1. stopnje. Navedene izbire so prikazane na **sliki A-3**.

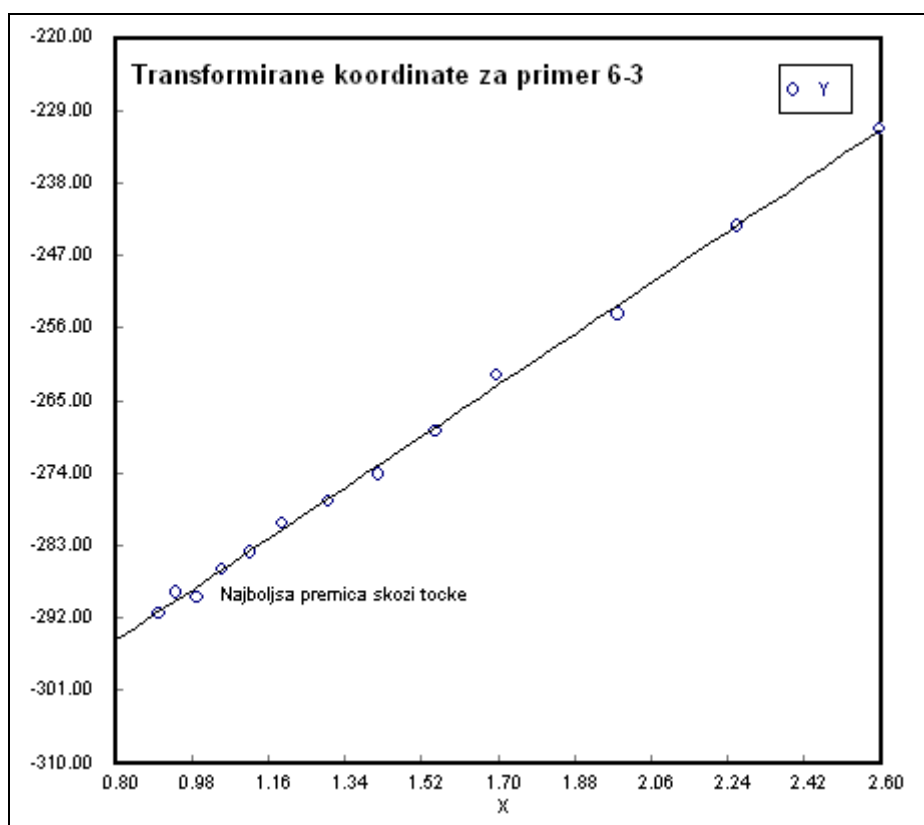
Novo funkcijo s transformiranimi koordinatami in rezultate, dobljene z linearno regresijo, prikazuje **slika A-4**. Iz slike je razvidno, da se skoraj vse točke prilegajo premici (polinom 1. stopnje). Zato lahko zapišemo, da je $Y = a_0 + a_1 X$. Pri tem je a_1 naklon premice in a_0 odsek na Y osi.

Program Polymath izračuna vrednosti za regresijska parametra $a_0 = -322,76$ in $a_1 = 35,28$, kar je razvidno iz **preglednice A-4**. Iz nje sta razvidna tudi intervala zaupanja za regresijska parametra: za a_0 je $a_0 \pm 1,583$, za a_1 pa $a_1 \pm 1,024$. Regresijski model je stabilen in statistično utemeljen, kadar so dolžine intervalov zaupanja mnogo manjše (ali vsaj manjše) kot absolutne vrednosti ustreznih parametrov. Nestabilen model lahko daje zelo nenatančne in nesmiselne vrednosti celo za manjše območje ekstrapolacije. Pri nestabilnem modelu lahko že majhna sprememba pri podatkih (dodajanje ali odstranjevanje podatkovne točke) povzroči velike spremembe pri vrednostih izračunanih parametrov.

² W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, Numerical Recipes, Cambridge University Press, Cambridge, 1986, str. 523–528 in str. 302.



Slika A-3: Izbira opcij za izvedbo linearne regresije



Slika A-4: Regresija linearne funkcije

Koeficienta korelacije R^2 in determinacije R_{adj}^2 znašata 0,998 1 in 0,997 9. Pogosto se uporabljata za presojo ustreznosti modela. Model naj bi predstavljal podatke pravilno, kadar je vrednost korelacijskih koeficientov blizu 1. V nekaterih primerih to ne drži. Zato za dokončno presojo primernosti modela uporabimo diagram odstopanj, korelacijska koeficienta pa uporabimo za primerjavo različnih regresijskih modelov iste odvisne spremenljivke.

Preglednica A-4: Rezultati linearne regresije

POLYMATH Results		
No Title 02-26-2004		
Linear Regression Report		
Model: $Y = a_0 + a_1 \cdot X$		
<u>Variable</u>	<u>Value</u>	<u>95% confidence</u>
a0	-322.75817	1.5831518
a1	35.280764	1.0243375
General		
Regression including free parameter		
Number of observations = 13		
Statistics		
R ² =	0.9980896	
R ² adj =	0.9979159	
Rmsd =	0.2205779	
Variance =	0.7475119	

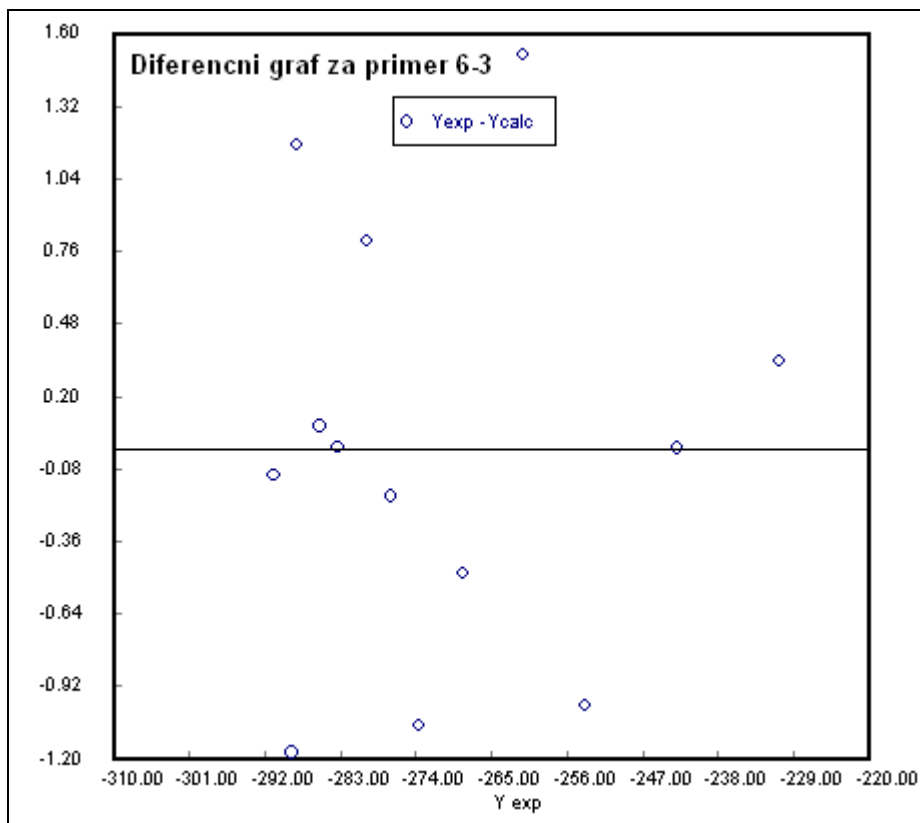
Varianco in RMSD (koren iz povprečnega kvadrata odstopanj), v našem primeru sta to vrednosti 0,747 5 oziroma 0,220 6, prav tako kot korelacijska koeficienta uporabljamo za primerjavo različnih regresijskih modelov, ki predstavljajo isto odvisno spremenljivko. Čim manjše so vrednosti variance in standardnega odklona, tem bolj točen je regresijski model.

Polymath prikaže graf odstopanj (napak) med eksperimentalnimi in izračunanimi vrednostmi odvisne spremenljivke kot funkcijo eksperimentalnih vrednosti (**slika A-5**). Če so odstopanja naključno porazdeljena okoli osi $x = 0$ (ničelna napaka), predstavlja izbrani regresijski model dobro priležnost točk, podatke pa korektno. Če bi odstopanja kazala na jasen trend, bi bil izbrani model napačen. Če obstaja točka z zelo veliko absolutno vrednostjo odstopanja glede na preostale točke, jo lahko odstranimo.

Izbor najbolj primernih regresijskih modelov je podan v literaturi³.

Aproksimacijsko formulo za parni tlak tekočega benzena pod temperaturo vrelišča dobimo iz virialne enačbe (**primer 6-3**) in je naslednja:

³ M. Shacham, N. Brauner, M. B. Cutlib, Replacing the Graph Paper by Interactive Software in Modeling and Analysis of Experimental Data, Comput. Appl. Eng. Educ., 4/3, 1996(b), str. 241–251.



Slika A-5: Odstopanja med izračunanimi in eksperimentalnimi vrednostmi odvisne spremenljivke kot funkcija eksperimentalnih vrednosti

$$B = a_0 = -322,76$$

$$C \cdot 10^{-3} = a_1 = 35,28$$

$$V_m \cdot \left(\frac{pV_m}{RT} - 1 \right) = B + \frac{C}{V_m} = -322,76 + \frac{35,28 \times 10^3}{V_m}$$

oziroma v prvotni obliki:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 - \frac{322,76}{V_m} + \frac{35,28 \times 10^3}{V_m^2}$$

Enačba velja za podano območje meritev, kadar so podatki za tlak v bar in za molsko prostornino v cm^3/mol .

A.3 Primer 6-5 (numerična interpolacija)

Od možnih analiz podatkov bomo predstavili interpolacijo. V Polymathu so za interpolacijo na voljo trije algoritmi: racionalna (RATINT), kubična (SPLINT) in linearna funkcija (LINEAR)⁴. Pri algoritmu RATINT podatke aproksimiramo z racionalnimi funkcijami – kvocienti polinomov. Pri algoritmu SPLINT gre krivulja skozi priležni točki, zato je gladka v svojem prvem odvodu in zvezna v svojem drugem odvodu. Pri algoritmu LINEAR gre premica skozi dve točki, ki sta priležni vrednosti neodvisne spremenljivke, za katero je interpolacija zahtevana.

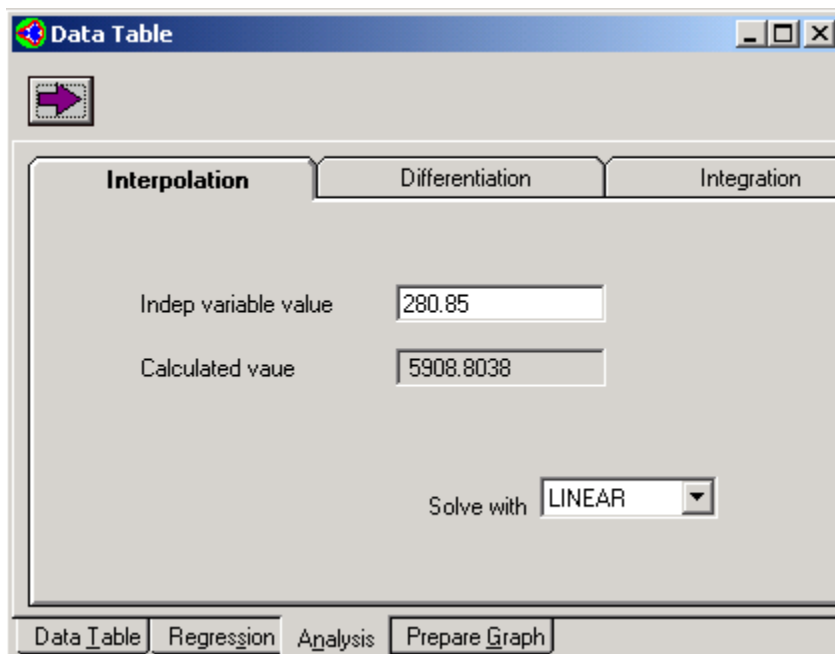
Interpolacijo bomo izvedli na **primeru 6-5** s strani 108, kjer imamo podan parni tlak tekočega acetonitrila (CH_3CN) pri treh temperaturah. Eksperimentalni podatki so podani v Polymathovem oknu *Data table* (**preglednica A-5**).

Preglednica A-5: Eksperimentalni podatki za parni tlak acetonitrila pri treh temperaturah.

	T_K	pnas_Pa	C03	C04	C05
01	268.15	2670			
02	289.05	8000			
03	300.15	13330			
04					
05					
06					
07					
08					
09					
10					
11					
12					
13					

Z algoritmom LINEAR smo izvedli linearno interpolacijo pri $T = 280,85 \text{ K}$ (**slika A-6**). Kot rezultat smo dobili vrednost parnega tlaka $5\,908,8 \text{ Pa}$.

⁴ W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, Numerical Recipes, Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1992, str. 99–110.



Slika A-6: Rezultat linearne interpolacije parnega tlaka acetonitrila pri 280,15 K

V **preglednici A-6** so primerjani rezultati interpolacij, dobljeni z vsemi tremi v Polymath vgrajenimi možnimi algoritmi, z eksperimentalno vrednostjo. Vidimo, da smo najboljše rezultate dobili s kubično interpolacijo (absolutna vrednost odstopanja je 0,2 %), ki jo predstavlja algoritem SPLINT.

Preglednica A-6: Primerjava rezultatov interpolacij v Polymathu, dobljenih z vgrajenimi algoritmi, z eksperimentalno vrednostjo 5 332 Pa.

	$p^{\text{nas}} / \text{Pa}$	Napaka / %
LINEAR	5 908,8	10,8
SPLINT	5 319,8	-0,2
RATINT	5 430,6	1,8
eksperimentalna vrednost	5 332,0	

PRILOGA B

Primeri, rešeni s programom Excel

B.1 Primer 6-1 (transformacija koordinat in regresija)

V **primeru 6-1** moramo parametre Clapeyronove enačbe za parni tlak benzena poiskati z linearno regresijo. Rešitev moramo poiskati za temperaturo v K in tlak v bar. Za Clapeyronovo enačbo

$$\ln p^{\text{nas}} = -\frac{A}{T} + B$$

izberemo transformaciji $X = -\frac{1}{T}$ in $Y = \ln p^{\text{nas}}$. Excelova **preglednica B-1** prikazuje v prvem stolpcu podatke za temperaturo v °C, v drugem stolpcu podatke za parni tlak benzena v mmHg. Podatki so vzeti iz **preglednice 6-2**. Stolpca 3 in 4 vsebujeta z Excelom pretvorjene podatke za temperaturo v K in tlak v bar. V stolpcu 5 je z Excelom izvedena transformacija X in v stolpcu 6 transformacija Y .

Preglednica B-1: Excelova preglednica z eksperimentalnimi podatki in transformacijami

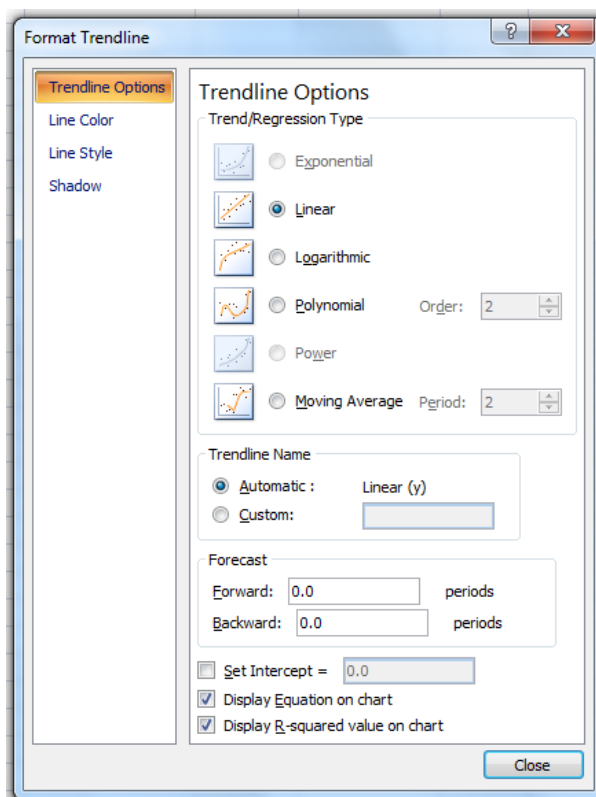
$t/^{\circ}\text{C}$	$p^{\text{nas}}/\text{mmHg}$	T/K	$p^{\text{nas}}/\text{bar}$	X	Y
-36.7	1	236.45	0.001332	-0.00423	-6.62107371
-19.6	5	253.55	0.00666	-0.00394	-5.01163579
-11.5	10	261.65	0.01332	-0.00382	-4.31848861
-2.6	20	270.55	0.02664	-0.0037	-3.62534143
7.6	40	280.75	0.05328	-0.00356	-2.93219425
15.4	60	288.55	0.07992	-0.00347	-2.52672914
26.1	100	299.25	0.1332	-0.00334	-2.01590352
42.2	200	315.35	0.2664	-0.00317	-1.32275634
60.6	400	333.75	0.5328	-0.003	-0.62960916
80.1	760	353.25	1.01232	-0.00283	0.012244726

Iz stolpcev X in Y narišemo raztresen graf. Grafu poiščemo linearno prileganje, tako da kliknemo jeziček **Layout**, nato **Trendline**; iz seznama, ki se odpre, izberemo orodje More Trendline Options. V novem oknu Format Trendline izberemo:

- Linear Trend/Regression Type,

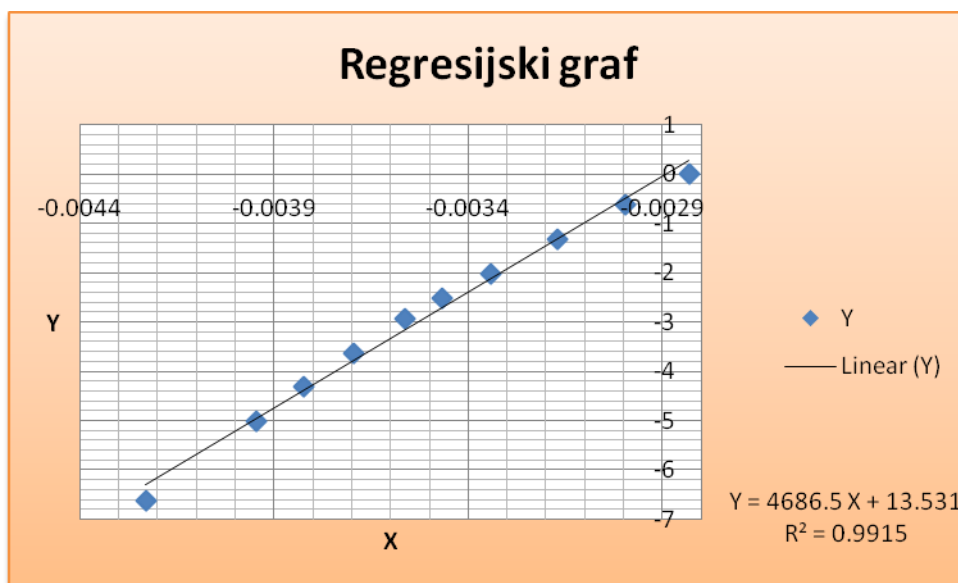
- Display Equation on chart in
- Display R-squared value on chart.

Vnešene nastavitve v oknu Format Trendline prikazuje **slika B-1**.



Slika B-1: Vnešeni podatki v oknu Format Trendline

Ko zapremo okno Format Trendline, se nam na grafu pokaže linearno prilegajoča se krivulja, modelna enačba za linearno prileganje in statistično merilo regresijskega modela R^2 (**slika B-2**).



Slika B-2: Graf eksperimentalnih podatkov z linearnim prileganjem, modelno enačbo za linearno prileganje in R^2

Z Excelom smo ocenili, da je modelna enačba za linearno prileganje (za regresijsko krivuljo)

$$Y = 4586,5 X + 13,531$$

Ker sta $X = -\frac{1}{T}$ in $Y = \ln p^{\text{nas}}$ se enačba preoblikuje v

$$\ln p^{\text{nas}} = -\frac{4586,5}{T} + 13,531$$

Dobili smo torej Clapeyrovovo enačbo za parni tlak benzena, ki velja za temperaturo v K in tlak v bar.

B.2 Primer 7-1

Algebrsko enačbo z eno neznanko iz **primera 7-1** bomo rešili z Excelovima orodjema Goal Seek in Solver. Za oba reševalnika moramo algebrsko enačbo izraziti v obliki $f(x) = 0$. V **primeru 7-1** je algebrska enačba van der Waalsova enačba, ki jo moramo preoblikovati v

$$f(V_m) = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} - p = 0$$

Rešitev z Goal Seekom

Definirati moramo celico za spremenljivko V_m , ki jo želimo spreminjati, in celico za funkcijo $f(V_m)$, katere rešitev iščemo. Iz **slike B-3** je razvidno, da smo v celico C9 vnesli ocenjeno vrednost za V_m , ki je $300 \text{ cm}^3/\text{mol}$, v celico C7 pa smo zapisali funkcijski izraz $f(V_m)$ kot

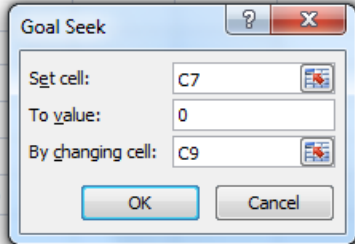
$$=C4*C2/(C9-C6) - C5/C9^2-C3, \quad \text{tj.} \quad = C4 \cdot C2 / (C9 - C6) - C5 / C9^2 - C3$$

ker smo predhodno v celico C4 vnesli vrednost R , v celico C2 vrednost T , v celico C6 vrednost b , v celico C5 vrednost a in v celico C3 vrednost p . Kot rezultat se za $f(V_m)$ izračuna vrednost $-10,79$, kar je res za ocenjeno vrednost $V_m = 300 \text{ cm}^3/\text{mol}$. To ni rešitev algebrske enačbe, saj moramo v rešitvi dobiti za funkcijo $f(V_m)$ vrednost 0 ali pa vsaj dober približek vrednosti 0. Rešitev poiščemo z orodjem Goal Seek, ki ga najdemo, če v Excelu kliknemo jeziček **DATA**, nato **What-If Analysis**; iz seznama, ki se odpre pa izberemo orodje Goal Seek. V oknu orodja Goal Seek definiramo

- ciljno celico C7, v kateri bo rezultat (**Set cell**),
- zeleni rezultat, 0 (**To value**) in
- celico C9, v kateri se bo spreminjala vrednost V_m (**By changing cell**).

Vnešene podatke prikazuje **slika B-3**.

C7		fx =C4*C2/(C9-C6) - C5/C9^2-C3	
A	B	C	D
1	Spremenljivka	Vrednost	Enačba
2	T	173.15	$T = 173.15 \text{ K}$
3	p	50.66	$p = 50.66 \text{ bar}$
4	R	83.14	$R = 83.14 \text{ cm}^3 \text{ bar}/(\text{mol K})$
5	a	1369000	$a = 1.369 \times 10^6 \text{ bar (cm}^3/\text{mol)}^2$
6	b	38.64	$b = 38.64 \text{ cm}^3/\text{mol}$
7	$f(V_m)$	-10.7911792	$f(V_m) = R T/(V_m - b) - a/V_m^2 - p$
8	V_{mi}	284.1628701	$V_{mi} = R T/p$
9	V_m	300	$V_m = V_{mi}$



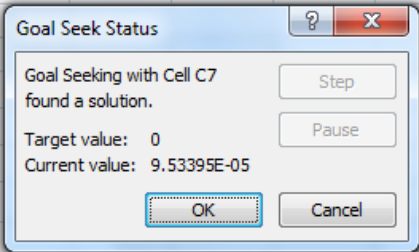
Slika B-3: Vnos podatkov, definiranje ciljne celice, zelenega rezultata in celice z neodvisno spremenljivko

Ko v oknu orodja Goal Seek kliknemo tipko **OK**, program začne iskati rešitev in izvaja iteracije. Če je rešitev dosežena, se v celici C9 izpiše vrednost neodvisne spremenljivke V_m , v celici C7 pa vrednost funkcije $f(V_m)$. V našem primeru je rešitev $V_m = 221,41 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Vrednost $f(V_m)$ znaša $9,534 \times 10^{-5}$, kar je dober približek ničli. Ker je v **primeru 7-1** zahtevan tudi izračun idealne molske prostornine V_{mi} , smo ta izračun izvršili tako, da smo v celico C8 zapisali izraz

$$=C4*C2/C3,$$

kjer celica C4 vsebuje vrednost R , celica C2 vrednost T in v celica C3 vrednost p . Idealna molska prostornina, V_{mi} , znaša $284,16 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Rešitev, dobljena z orodjem Goal Seek, je prikazana na **sliki B-4**.

C7		fx =C4*C2/(C9-C6) - C5/C9^2-C3	
A	B	C	D
1	Spremenljivka	Vrednost	Enačba
2	T	173.15	$T = 173.15 \text{ K}$
3	p	50.66	$p = 50.66 \text{ bar}$
4	R	83.14	$R = 83.14 \text{ cm}^3 \text{ bar}/(\text{mol K})$
5	a	1369000	$a = 1.369 \times 10^6 \text{ bar (cm}^3/\text{mol)}^2$
6	b	38.64	$b = 38.64 \text{ cm}^3/\text{mol}$
7	$f(V_m)$	9.53395E-05	$f(V_m) = R T/(V_m - b) - a/V_m^2 - p$
8	V_{mi}	284.1628701	$V_{mi} = R T/p$
9	V_m	222.4089642	$V_m = V_{mi}$



Slika B-4: Rešitev van der Waalsove enačbe z orodjem Goal Seek

Rešitev s Solverjem

Orodje Solver moramo pred prvo uporabo aktivirati po postopku:

- v osnovnem Excelovem oknu kliknemo na **Office Button** skrajno levo zgoraj,
- v oknu, ki se odpre, kliknemo **Excel Options**,
- v tem oknu izberemo Add-ins kategorijo,

- v seznamu **Manage** izberemo **Excel Add-ins** in kliknemo **Go**,
- odpre se okno z različnimi programi, v katerem izberemo program **Solver Add-in** in kliknemo **OK**.

Če odpremo jeziček Data, v skupini Analysis najdemo program Solver.

Z orodjem Solver sedaj lahko rešimo **primer 7-1**. Enako kot pri orodju Goal Seek moramo definirati celico za spremenljivko V_m , ki jo želimo spreminjati, in celico za funkcijo $f(V_m)$, katere rešitev iščemo. Iz **slike B-5** je razvidno, da vsebuje celica C9 ocenjeno vrednost za V_m , celica C7 vsebuje funkcijski izraz $f(V_m)$, ki je zapisan na strani 153. Kot rezultat se za $f(V_m)$ izračuna vrednost $-10,79$, kar velja za ocenjeno vrednost $V_m = 300 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Algebrska enačba bo rešena, ko bo vrednost funkcije $f(V_m)$ enaka 0 ali bo vsaj dober približek vrednosti 0. Ko kliknemo na ikono Solver, se odpre okno, v katerem definiramo:

- ciljno celico C7 (**Set target cell**),
- zelen rezultat, 0 (**Equal to**: izmed treh možnosti izberemo **Value of**) in
- celico C9 (ker se bo samo v tej celici spreminjala vrednost V_m (**By changing cells**)).

Vnešene podatke na Excelov delovni list in v okno orodja Solver prikazuje **slika B-5**.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Spremenljivka		Vrednost		Enačba			
2	T		173.15		$T=173.15 \text{ K}$			
3	p		50.66		$p=50.66 \text{ bar}$			
4	R		83.14		$R=83.14 \text{ cm}^3 \text{ bar}/(\text{mol K})$			
5	a		1369000		$a=1.369 \times 10^6 \text{ bar (cm}^3/\text{mol)}^2$			
6	b		38.64		$b=38.64 \text{ cm}^3/\text{mol}$			
7	$f(V_m)$		-10.7911792		$f(V_m)=R T/(V_m - b) - a/V_m^2 - p$			
8	V_{mi}		284.1628701		$V_{mi}=R T/p$			
9	V_m		300		$V_m=V_{mi}$			

Solver Parameters

Set Target Cell:

Equal To: Max Min Value of:

By Changing Cells:

Subject to the Constraints:

Slika B-5: Vnešeni podatki ter definiranje ciljne celice, želenega rezultata in spremenljive celice

Izračun začnemo s klikom na Solve v Solverjevem oknu. Program začne z izračunavanjem iteracij. Če je rešitev dosežena, se pojavi novo Solverjevo okno s sporočilom, da je Solver našel rešitev. V celici C9 se izpiše vrednost neodvisne spremenljivke V_m , v celici C7 pa vrednost funkcije $f(V_m)$. V našem primeru je rešitev $V_m = 222,41 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Vrednost $f(V_m)$ znaša $8,517 \cdot 10^{-7}$, kar je dober približek ničli. Če v oknu izberemo možnost Keep Solver Solution, ostanejo rezultati na Excelovem delovnem listu. Če izberemo možnost Restore Original values, se vrednosti v celicah povrnejo na začetno stanje (pred začetkom računanja). V našem primeru smo rešitev obdržali. Idealno molsko prostornino V_{mi} , smo tako kot pri reševanju z orodjem Goal Seek izračunali v celici C8 z zapisom izraza, ki je predstavljen na strani 154. Idealna molska prostornina, V_{mi} , znaša $284,16 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Dobljeno rešitev z orodjem Solver prikazuje **slika B-6**.

C7		fx		=C4*C2/(C9-C6) - C5/C9^2-C3				
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Spremenljivka		Vrednost		Enačba			
2	T		173.15		$T=173.15 \text{ K}$			
3	p		50.66		$p=50.66 \text{ bar}$			
4	R		83.14		$R=83.14 \text{ cm}^3 \text{ bar}/(\text{mol K})$			
5	a		1369000		$a=1.369 \times 10^6 \text{ bar (cm}^3/\text{mol)}^2$			
6	b		38.64		$b=38.64 \text{ cm}^3/\text{mol}$			
7	$f(V_m)$		8.51623E-07		$f(V_m)=R T/(V_m - b) - a/V_m^2 - p$			
8	V_{mi}		284.1628701		$V_{mi}=R T/p$			
9	V_m		222.4094968		$V_m=V_{mi}$			
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								

Solver Results	
Solver found a solution. All constraints and optimality conditions are satisfied.	
<input checked="" type="radio"/> Keep Solver Solution <input type="radio"/> Restore Original Values	Reports Answer Sensitivity Limits
OK	Cancel
Save Scenario...	Help

Slika B-6: Rešitev van der Waalsove enačbe z orodjem Solver

B.3 Primer 8-1 (sistem linearnih enačb)

Sistem treh linearnih enačb s tremi neznankami iz **primera 8-1** na strani 136 bomo rešili z inverzno matriko. Sistem linearnih enačb v matrični obliki zapišemo kot

$$A \cdot X = B$$

Če je determinanta matrice različna od nič, je matrica regularna in sistem enačb ima samo eno rešitev. V tem primeru lahko z matematično operacijo

$$X = A^{-1} \cdot B$$

izračunamo vektor X , ki hrani izračunane vrednosti spremenljivk x_i .

V reševanem primeru sta

$$A = \begin{bmatrix} -2 & 7 & -4 \\ 3 & 5 & -5 \\ 8 & -2 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{in} \quad B = \begin{bmatrix} 4 \\ 1 \\ 3 \end{bmatrix}$$

Reševanje z Excelom:

Reševanje je razvidno iz **slike B-7**. Elemente matrice A smo zapisali v celice od B3 do D5. Matriko-stolpec B smo zapisali v celice od B7 do B9. V celici B11 smo izračunali determinanto matrice A , tako da smo se postavili na celico in zapisali enačbo za klic funkcije:

=MDETERM(B3:D5)

ter s klikom tipke F2 in zaporedja tipk CTRL + SHIFT + ENTER aktivirali formulo. Vrednost determinante je -45 , zato ima sistem enačb natanko eno rešitev.

Do rešitve pridemo z uporabo funkcij MINVERSE in MMULT. S funkcijo MINVERSE dobimo inverzno matriko A^{-1} , tako da označimo prazne celice, v katerih se naj zapišejo elementi inverzne matrice (v našem primeru so to celice od B13 do D15). Zapišemo enačbo za klic funkcije

=MINVERSE(B3:D5)

ter s klikom tipke F2 in zaporedja tipk CTRL + SHIFT + ENTER aktiviramo formulo. Kot rezultat dobimo inverzno matriko v celicah od B13 do D15.

Rešitev sistema enačb dobimo z množenjem inverzne matrice A^{-1} z matriko B . Množenje izvedemo s funkcijo MMULT. Označimo prazne celice za rezultat (v našem primeru so to celice od B17 do B19) in zapišemo formulo za klic funkcije MMULT:

=MMULT(B13:D15;B7:B9)

ter s klikom tipke F2 in zaporedja tipk CTRL + SHIFT + ENTER aktiviramo formulo.

Slika B-7 prikazuje vnešene podatke, izračunano determinanto in rešitev **primera 8-1**. Končni rezultat je na sliki prikazan v celicah od B17 do B19.

	A	B	C	D	E
1					
2					
3		-2	7	-4	
4	A	3	5	-5	
5		8	-2	-1	
6					
7		4			
8	B	1			
9		3			
10					
11	det A	-45			
12					
13		0.333333	-0.33333	0.333333	
14	A⁻¹	0.822222	-0.75556	0.488889	
15		1.022222	-1.15556	0.688889	
16					
17		2			
18	X	4			
19		5			

Slika B-7: Podatki, determinanta in rešitev **primera 8-1**