

MONIKA GWADERA, KRZYSZTOF KUPIEC*

ZASTOSOWANIE METODY MONTE CARLO DO WYZNACZANIA KRZYWYCH KINETYCZNYCH ZŁOŻONYCH REAKCJI CHEMICZNYCH

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

Streszczenie

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

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

Abstract

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

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

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

Oznaczenia

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

1. Wstęp

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

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

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

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

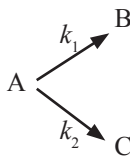
$$r = k(T) \cdot f(C_A, C_B, \dots) \quad (1)$$

z równaniem definiującym szybkość reakcji chemicznej:

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

2. Reakcje równoległe

Rozważając dwie nieodwracalne jednocząsteczkowe reakcje równoległe I rzędu:



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

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

gdzie:

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

Wartości Ω znajdują się w przedziale od 0 do 1.

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

I. Ustalenie składu początkowego mieszaniny reakcyjnej

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

II. Losowanie molekuł

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

III. Losowanie reakcji

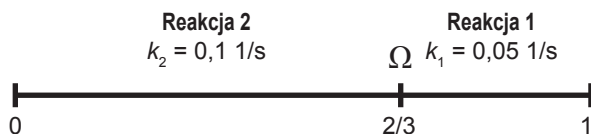
Jeśli w drugim kroku algorytmu wylosowano molekulę A, należy określić, która z dwóch możliwych reakcji będzie zachodzić. W tym celu generowana jest liczba losowa q z przedziału $[0, 1]$. Reakcja tworzenia produktu B (reakcja 1) zajdzie, gdy $\Omega < q$, natomiast reakcja tworzenia produktu C (reakcja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

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

IV. Zmiana liczby molekuł

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

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



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

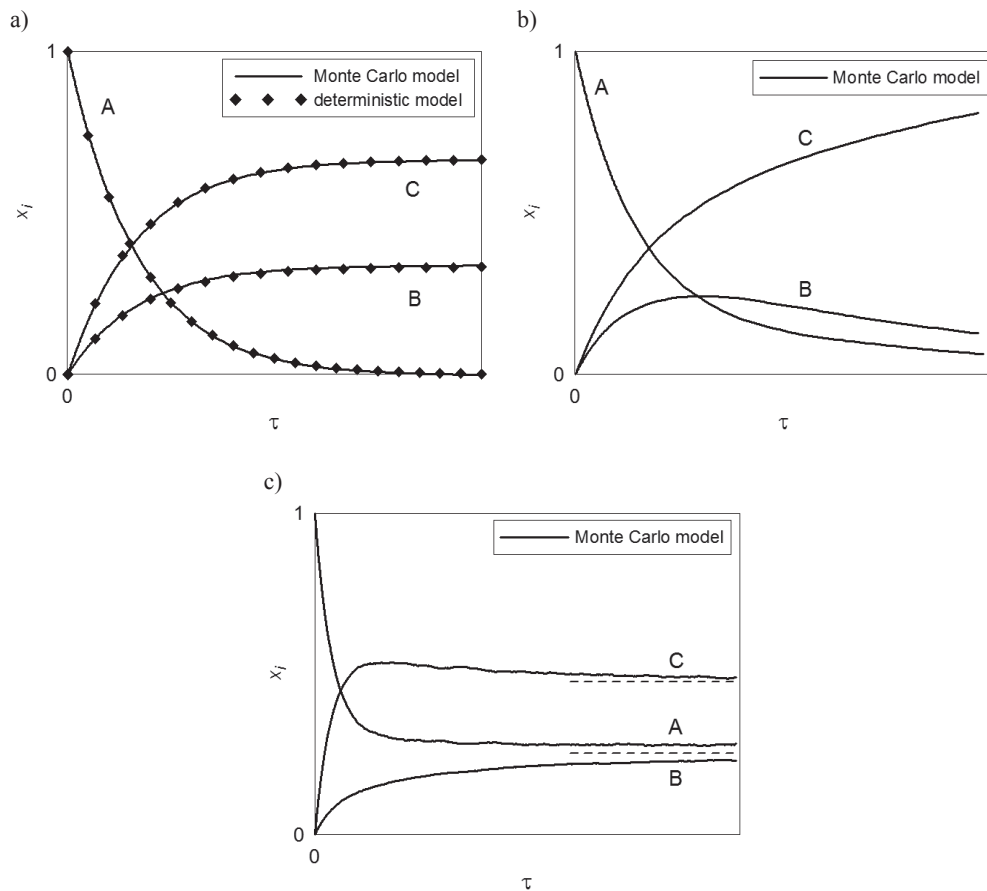
Fig. 1. Drawing of reaction – division of a section $[0, 1]$ for $k_2/k_1 = 2$

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

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

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

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



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

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

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

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

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



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

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

3. Reakcje następcze

Schemat dwóch jednocząsteczkowych reakcji następczych I rzędu ma postać:



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

I. Ustalenie składu początkowego mieszaniny reakcyjnej

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

II. Losowanie molekuł

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

III. Losowanie reakcji

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

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

IV. Zmiana liczby molekuł

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

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

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

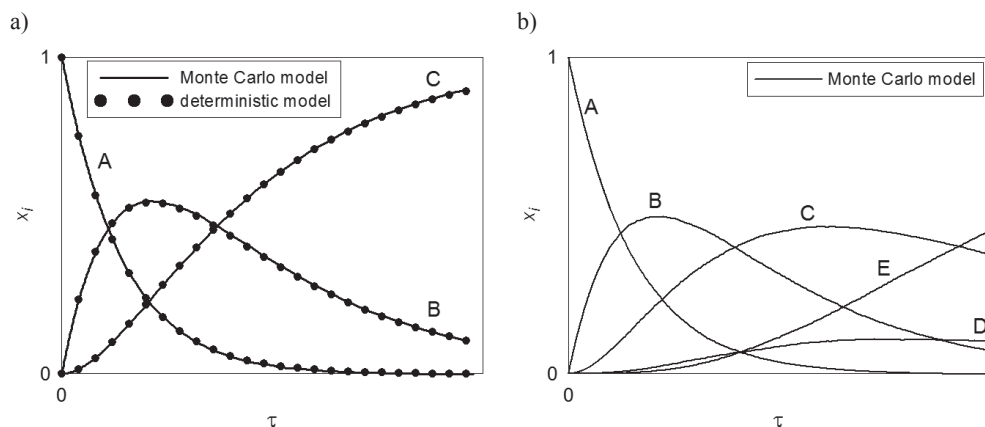
$$x_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[\exp\left(-\frac{k_1}{k_{12}} \tau\right) - \exp\left(-\frac{k_2}{k_{12}} \tau\right) \right] \quad (10)$$

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

W przypadku kilku następujących reakcji jednocząsteczkowych I rzędu:



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



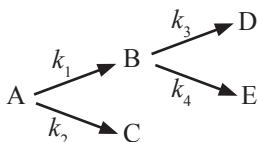
Rys. 3. Krzywe kinetyczne dla reakcji następczych a) dwie reakcje następcze: $k_1 = 0,005$ 1/s, $k_2 = 0,002$ 1/s ($k_1/k_2 = 2,5$), b) cztery reakcje następcze: $k_1 = 0,020$ 1/s, $k_2 = 0,010$ 1/s, $k_3 = 0,005$ 1/s, $k_4 = 0,020$ 1/s

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

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

4. Reakcje szeregowo-równoległe

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



W algorytmie Monte Carlo do losowania reakcji wykorzystano wielkości:

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

gdzie:

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

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

Stała k_{12} jest dana wzorem (4).

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

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

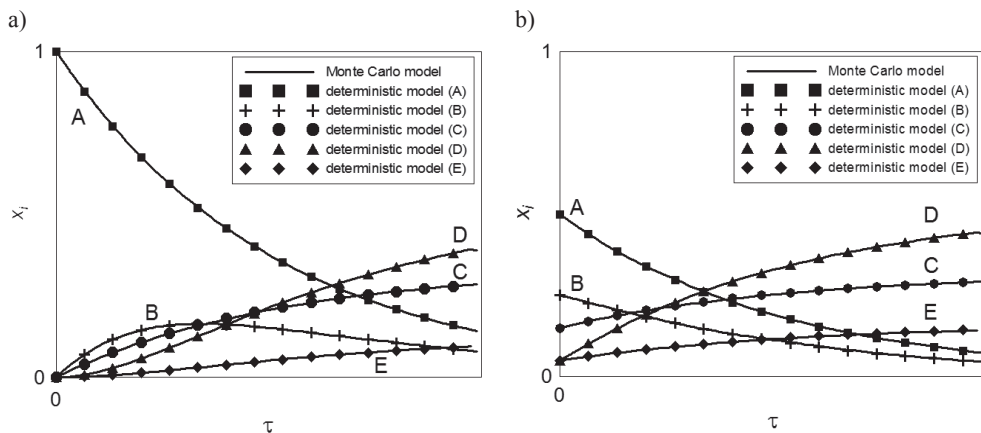
$$x_A = x_{A0} \exp\left(-\frac{k_{12}}{k} \tau\right) \quad (14)$$

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

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

$$x_D = x_{A0} \frac{k_1 k_3}{k_{34} - k_{12}} \left[\frac{\exp\left(-\frac{k_{34}}{k} \tau\right)}{k_{34}} - \frac{\exp\left(-\frac{k_{12}}{k} \tau\right)}{k_{12}} \right] + x_{A0} \frac{k_1 k_3}{k_{12} k_{34}} + x_{B0} \frac{k_3}{k_{34}} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_{34}}{k} \tau\right) \right] + x_{D0} \quad (17)$$

$$x_E = x_{A0} \frac{k_1 k_4}{k_{34} - k_{12}} \left[\frac{\exp\left(-\frac{k_{34}}{k} \tau\right)}{k_{34}} - \frac{\exp\left(-\frac{k_{12}}{k} \tau\right)}{k_{12}} \right] + x_{A0} \frac{k_1 k_4}{k_{12} k_{34}} + x_{B0} \frac{k_4}{k_{34}} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_{34}}{k} \tau\right) \right] + x_{E0} \quad (18)$$



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

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

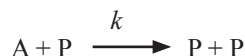
Czas bezwymiarowy zdefiniowano następująco:

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

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

5. Reakcje autokatalityczne

W przypadku reakcji autokatalitycznych produkt reakcji jest jednocześnie jej katalizatorem:



Algorytm Monte Carlo dla reakcji autokatalitycznej ma postać:

I. Ustalenie składu początkowego mieszaniny reakcyjnej

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

II. Losowanie dwóch molekuł

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

III. Zmiana liczby molekuł

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

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

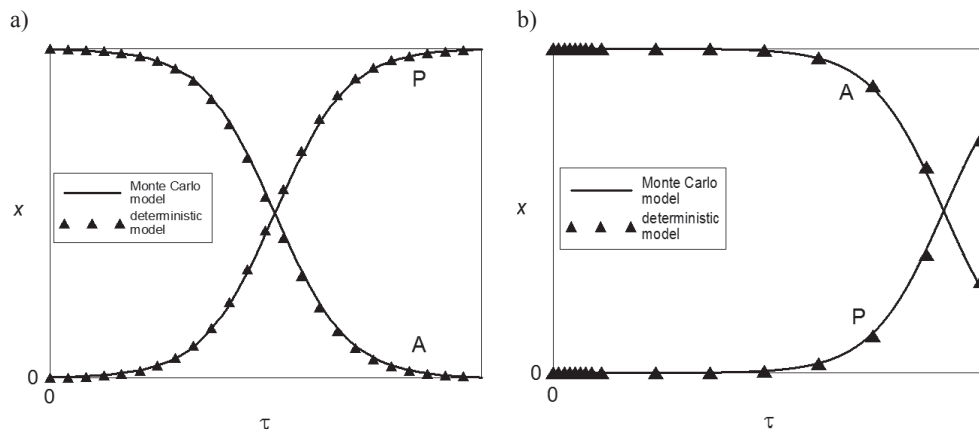
$$x_A = \frac{1 + \frac{1}{b}}{\exp[(b+1)\tau] + \frac{1}{b}} \quad (20)$$

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

gdzie:

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

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



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

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

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

6. Wnioski

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

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

Literatura

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