

# Grafičke konstrukcije karakterističnih dijagrama u hemijskom inženjerstvu primenom diferencijalne geometrije

Branko B. Pejović, Vladan M. Mičić, Milorad V. Tomić, Goran S. Tadić, Milovan B. Jotanović

Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, , Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

## Izvod

Polazeći od eksperimentalnog dijagrama koncentracija–vreme ( $c_A, t$ ), u radu je grafičkom metodom konstruisan dijagram brzina reakcije–vreme ( $r_A, t$ ). Konstrukcija je izvedena na bazi konstruisanih tangenti u proizvoljnim tačkama polaznog dijagrama i povlačenjem potega paralelnih sa istim u unapred zadatom polu. Dokaz konstrukcije izveden je primenom diferencijalne geometrije odnosno glavne teoreme diferencijalnog računa. Pri ovome iskorišćene su diferencijalne osobine između posmatranih veličina. Iz analitičkih zavisnosti  $r_A = r_A(t)$  i  $c_A = c_A(t)$  koje mogu biti vrlo složene (polinomi  $n$ -tog stepena), eliminisanjem vremena  $t$  radi potpunijeg opisivanja procesa, može se dobiti analitička zavisnost  $r_A = r_A(c_A)$  koja se zatim grafički predstavlja. Međutim, ovo eliminisanje vremena, može se izvršiti i grafički, na relativno jednostavan način. Nakon toga, primenom integralnog računa pokazano je da je priraštaj koncentracije u vremenskom razmaku srazmeran površini dijagrama ( $r_A, t$ ). Primenom slične procedure, u nastavku, pokazano je da je priraštaj vremena srazmeran površini dijagrama ( $1/r_A, c_A$ ). Da bi prikazana metoda imala praktičnu primenljivost, u radu su izvedene relacije za odgovarajuće koeficijente razmere. Verifikacija metode prikazana je na dva karakteristična primera iz hemijske kinetike, pri različitoj monotonosti polaznih eksperimentalnih funkcija.

**Ključne reči:** eksperimentalni vremenski dijagrami, brzina hemijske reakcije, koeficijent razmere, kvalitativna analiza.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

U hemijskom inženjerstvu, čest je slučaj određivanja brzine hemijske reakcije na bazi eksperimentalnog dijagrama koncentracija–vreme ( $c_A, t$ ) [1–4].

Pri ovome, u inženjerskoj teoriji i praksi prisutne su različite grafoanalitičke metode. Ukratko će se opisati neke koje su karakteristične.

a) Na osnovu eksperimentalnog dijagrama ( $c_A, t$ ), nekom od aproksimativnih matematičkih metoda, odredi se zakon, odnosno funkcija  $c_A = c_A(t)$ . Zatim se diferenciranjem ove funkcije dobije funkcija brzine reakcije u obliku  $r_A = r_A(t)$ , koja se zatim grafički predstavlja. Funkcija  $c_A = c_A(t)$  obično se pri ovome pretpostavi u obliku polinoma  $n$ -tog stepena [4,5].

b) U nekoliko tačaka eksperimentalnog dijagrama  $c_A = c_A(t)$  konstruišu se tangente. Analitičkim izračunavanjem ugla koje tangente zaklapaju sa pozitivnim smerom  $t$ -ose, odnosno koeficijenta pravca, dobijaju se odgovarajuće brzine reakcije. Na osnovu izračunatih vrednosti konstruiše se dijagram  $r_A = r_A(t)$  [5,6].

c) Primenom Langranžeove teoreme, određuje se diferencijalna kriva, tako što se na apscisi nanose vrednosti  $1/2(t_i + t_{i+1})$ , a na ordinati  $\Delta c_{Ai}/\Delta t_i$ . Svaki par vrednosti:

$$\left[ \frac{1}{2}(t_i + t_{i+1}); \frac{\Delta c_{Ai}}{\Delta t_i} \right]$$

određuje tačke traženog dijagrama  $r_A = r_A(t)$  [4,5].

d) Kod numeričke metode (metoda konačnih odsečaka), apscisa  $t$  se podeli na jednak broj elementarnih intervala  $\Delta t$ . Pri ovome brzina reakcije u proizvoljnoj tački, dobija se kao:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{2\Delta t} [c_{A(i+1)} - c_{A(i-1)}]$$

Na osnovu ovako izračunatih vrednosti, konstruiše se dijagram  $r_A = r_A(t)$  [7].

## Matematički razvoj predložene metode [8–11]

Za razliku od prikazanih metoda, koje uvek zahtevaju određena analitička računanja, koja ponekad mogu biti i komplikovana, u nastavku biće predložena jedna čisto grafička metoda. Ako na  $x$ -osu nanesimo vreme  $t$ , a na  $y$ -osu koncentraciju  $c_A$ , geometrijsko mesto tačaka  $C(x, y)$  predstavlja dijagram koncentracije i vremena ( $c_A, t$ ), slika 1.

Koordinate tačke  $C$  mere se u dužinskim jedinicama:

$$x = \bar{x} [\text{mm}], y = \bar{y} [\text{mm}] \quad (1)$$

Prave vrednosti koncentracije i vremena biće:

$$c_A = u_{c_A} y [\text{kmol/m}^3], t = u_t x [\text{min}] \quad (2)$$

Prepiska: V. Mičić, Tehnološki fakultet Zvornik, Karakaj bb, 75400 Zvornik, Bosna i Hercegovina.

E-pošta: vlado21micic@ptt.rs

Rad primljen: 21. jul, 2011

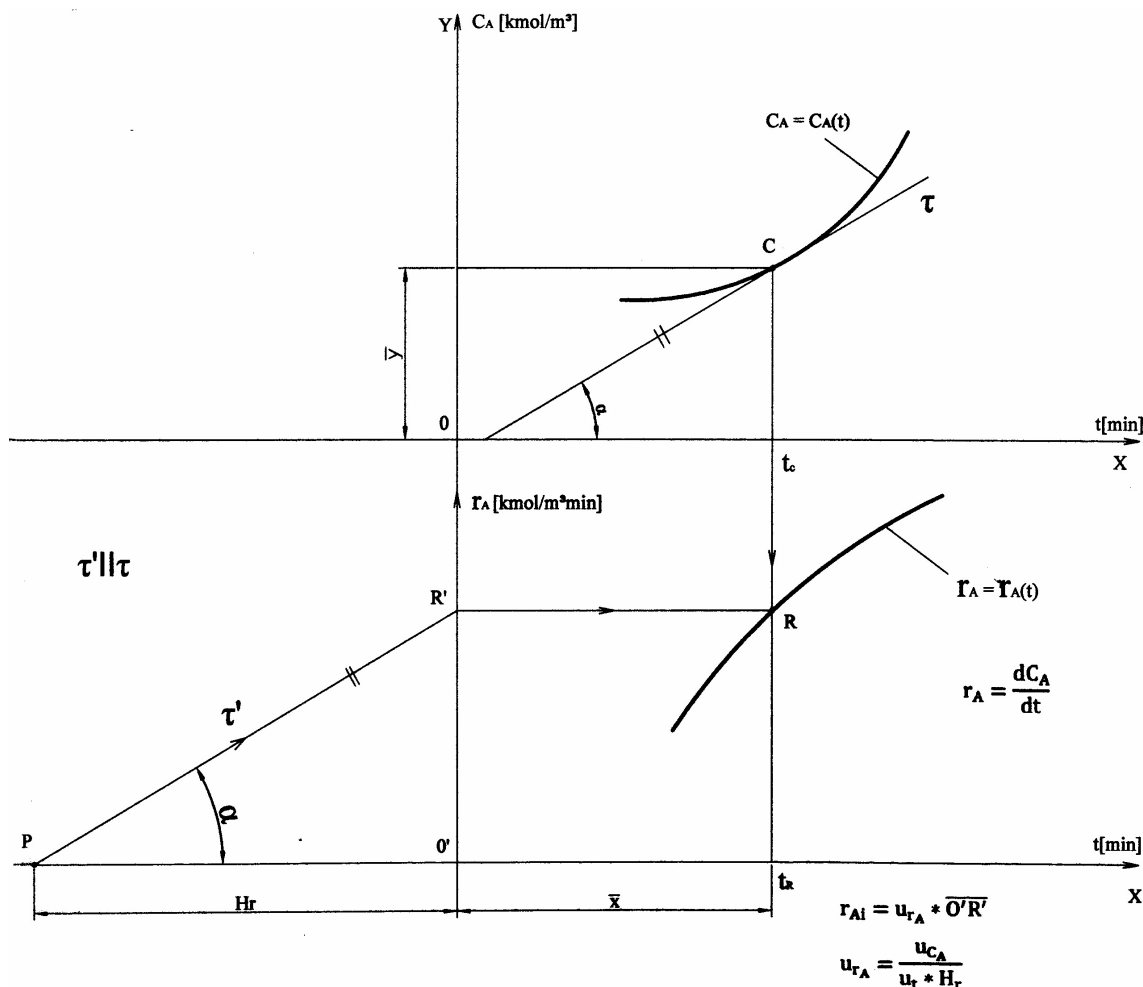
Rad prihvaćen: 21. septembar, 2011

STRUČNI RAD

UDK 66.0:514.7

Hem. Ind. 66 (1) 123–133 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND110721067P



Slika 1. Razvoj metode i dokaz konstrukcije.  
Figure 1. The development of method and the proof of construction.

Pri ovome, usvojeni koeficijenti razmere su:

$$u_{cA} \left[ \frac{\text{kmol/m}^3}{\text{mm}} \right], u_t \left[ \frac{\text{min}}{\text{mm}} \right] \quad (3)$$

Uzimajući u obzir relacije (1) i (2), koncentracija i vreme za proizvoljnu tačku dijagrama mogu se izraziti kao:

$$c_A = u_{cA} \bar{y}, t = u_t \bar{x} \quad (4)$$

Odavde je:

$$\bar{y} = \frac{c_A}{u_{cA}}, \bar{x} = \frac{t}{u_t} \quad (5)$$

Tangenta  $\tau$  povučena u tački C dijagrama  $(c_A, t)$ , gradi sa x-osom ugao  $\alpha$ , pa je prema definiciji prvog izvoda [9,10]:

$$\text{tg} \alpha = \frac{dy}{dx} = \frac{d\bar{y}}{d\bar{x}} \quad (6)$$

Zamenom veličina  $\bar{x}$  i  $\bar{y}$  iz (5) u relaciju (6) dobija se:

$$\text{tg} \alpha = \frac{d\left(\frac{c_A}{u_{cA}}\right)}{d\left(\frac{t}{u_t}\right)} = \frac{\frac{dc_A}{u_{cA}}}{\frac{dt}{u_t}} = \frac{u_t}{u_{cA}} \frac{dc_A}{dt} = \frac{u_t}{u_{cA}} r_A \quad (7)$$

Pri ovome uzeto je u obzir da je brzina reakcije po definiciji [1–4]:

$$r_A = \frac{dc_A}{dt} \quad (8)$$

U relaciji (7) očigledno je da koeficijenti razmere imaju konstantnu vrednost. Iz iste relacije sledi da je brzina reakcije srazmerna nagibnom uglu tangente povučene na dijagram  $(c_A, t)$  i jednaka je:

$$r_A = \frac{u_{cA}}{u_t} \text{tg} \alpha = k \text{tg} \alpha \quad (9)$$

Očigledno da koeficijent:

$$k = \frac{u_{c_A}}{u_t}, [k] = \frac{\frac{\text{kmol/m}^3}{\text{min}}}{\frac{\text{mm}}{\text{min}}} = \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ min}} \quad (10)$$

ima dimenziju brzine reakcije,  $r_A$ . Prema slici 1 usvojimo proizvoljno tačku  $O'$  na istoj vertikali na kojoj je tačka  $O$ , i na rastojanju  $H_r$  od nje označimo sa  $P$  pol, tako da je  $PO' = H_r$ . Kao što je pokazano, tangenta  $\tau$  u tački  $C$  gradi sa  $t$ -osom ugao koji je srazmeran brzini reakcije.

Sada iz pola  $P$  povucimo poteg  $\tau'$  koji je paralelan tangenti  $\tau$ . Poteg će seći ordinatu u tački  $R'$ . Prava povučena iz ove tačke paralelno apscisi i prava povučena iz  $C$  paralelno ordinati seku se u tački  $R$  novog dijagrama ( $r_A, t$ ). Dobijena kriva predstavlja diferencijalnu krivu polaznog dijagrama ( $c_A, t$ ).

### Dokaz konstrukcije

Prema osobini tangente, dokazano je prema (7) da je:

$$\text{tg } \alpha = \frac{u_t}{u_{c_A}} r_A \quad (11)$$

Iz pravouglog trougla  $PR'O'$  (slika 1) sledi da je:

$$\text{tg } \alpha = \frac{\overline{O'R'}}{\overline{O'P}} = \frac{\overline{O'R'}}{H_r} \quad (12)$$

Izjednačavanjem relacija (11) i (12) biće:

$$\frac{u_t}{u_{c_A}} r_A = \frac{\overline{O'R'}}{H_r} \quad (13)$$

Oдавde brzina reakcije za proizvoljnu tačku, odnosno proizvoljan trenutak biće:

$$r_A = \frac{u_{c_A}}{u_t} \frac{\overline{O'R'}}{H_r} = \frac{u_{c_A}}{u_t H_r} \overline{O'R'} = u_{r_A} \overline{O'R'} \quad (14)$$

U relaciji (14)  $u_{r_A}$  prema (10) ima vrednost:

$$u_{r_A} = \frac{u_{c_A}}{u_t H_r} = \frac{k}{H_r}, [u_{r_A}] = \frac{\text{kmol/m}^3 \text{ min}}{\text{mm}} \quad (15)$$

i predstavlja koeficijent razmere za brzinu reakcije.

### Redosled konstrukcije

S obzirom na predhodno, dijagramsku zavisnost brzine reakcije od vremena, dobićemo po sledećem redosledu:

a) na osnovu eksperimentalnih podataka, nacрта se što tačnije zavisnost  $c_A = c_A(t)$ , u određenoj razmeri;

b) izabere se nekoliko karakterističnih tačaka na dobijenom dijagramu i u njima se što preciznije konstruišu tangente  $\tau$ . Na delovima krive gde je veći uspon treba izabrati veći broj karakterističnih tačaka i obrnuto;

c) izabere se nova  $t$ -osa, paralelno sa polaznom osom i u proizvoljnoj tački se izdvoji pol  $P$ , odnosno rastojanje  $H_r$ . Tačnija i preglednija kriva, dobiće se pri većoj vrednosti  $H_r$ ;

d) paralelno sa dobijenim tangentama, povuku se potezi  $\tau'$  u polu  $P$ , do preseka sa ordinatom;

e) iz dobijenih tačaka na ordinati povuku se horizontale, a iz karakterističnih tačaka polaznog dijagrama vertikale;

f) tražene tačke diferencijalne krive  $r_A = r_A(t)$  dobijaju se u preseku odgovarajućih horizontala i vertikala;

g) prema izvedenoj relaciji (15), izračuna se koeficijent razmere za ordinatu odnosno brzinu reakcije. Na osnovu izračunate razmere, nanese se odgovarajuća podela na  $r_A$ -osi. Određivanje trenutne brzine reakcije (za bilo koji interval vremena), vrši se očitavanjem direktno sa dobijenog dijagrama.

### Konstrukcija dijagrama ( $r_A, c_A$ ) pomoću ( $c_A, t$ )

U tački  $D$  dijagrama ( $c_A, t$ ) prema slici 2, tangenta gradi sa  $t$ -osom ugao  $\alpha$ , koji je srazmeran brzini reakcije  $r_A$ .

U tački  $O'$  na osi  $Ot$  konstruišemo sistem  $O'x'y'$  tako da se osa  $O'x'$  poklapa sa  $Ot$  osom, a da je osa  $O'y'$  paralelna osi  $Oy$ , i kroz početak  $O'$  povucimo pravu  $L$  pod uglom  $45^\circ$  prema  $Ot$  osi.

U tački  $O_2$  konstruišemo sistem  $O_2\xi\eta$  paralelan sistemu  $O'x'y'$  koji će biti sistem  $O_2c_A r_A$ . Ulevo od ose  $O_2\eta$  u tački  $B_0''$  konstruišemo vertikalu  $\underline{u}$  i na horizontali usvojimo pol  $P$  sa rastojanjem  $H_{c_A} = PB_0''$ . Sada tačku  $D$  dijagrama ( $c_A, t$ ) projektujemo paralelno osi  $Ot$  na pravu  $L$ , a zatim iz tačke  $L'$  povucimo vertikalu koja seče osu  $O_2\xi$  u tački  $D''$ .

Sada u tački  $D$  povucimo tangentu  $\tau_D$  koja sa osom  $Ot$  gradi ugao  $\alpha$ . Iz pola  $P$  povucimo zrak paralelan tangenti  $\tau_D$  i on će seći vertikalu u tački  $B''$ . Prava povučena paralelno sa  $O_2\xi$  osom seče vertikalu spuštenu iz tačke  $L'$  u tački  $B$ . Geometrijsko mesto ovako konstruisanih tačaka  $B$  je dijagram ( $r_A, c_A$ ).

Dokaz konstrukcije sledi iz osobine tangente dijagrama ( $r_A, c_A$ ) i nagibnog ugla zraka povučenog iz pola  $P$ , slično kao i u tački 2:

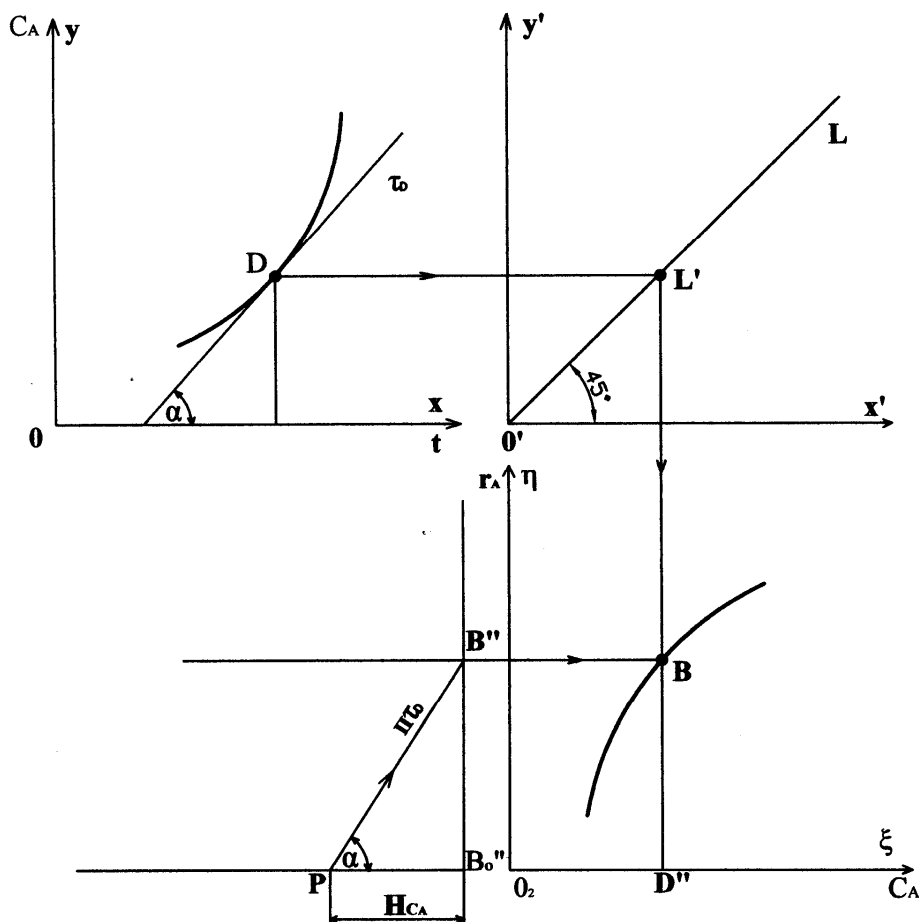
$$\text{tg } \alpha = \frac{dy}{dx} = \frac{u_t}{u_{c_A}} \frac{dc_A}{dt} = \frac{u_t}{u_{c_A}} r_A = \frac{\overline{B_0''B''}}{\overline{PB_0''}} = \frac{\overline{B_0''B''}}{H_{c_A}}$$

Oдавde je:

$$r_A = \frac{u_{c_A}}{u_t H_{c_A}} \overline{B_0''B''} = u_{r_A} \overline{B_0''B''}$$

Ovde je  $u_{r_A}$  koeficijent razmere za brzinu reakcije, i iznosi:

$$u_{r_A} = \frac{u_{c_A}}{u_t H_{c_A}}$$



Slika 2. Dokaz za konstrukciju dijagrama  $(r_A, c_A)$  pomoću  $(c_A, t)$  dijagrama.  
Figure 2. Proof for the construction of the  $(r_A, c_A)$  plot using  $(c_A, t)$  plots.

**Određivanje priraštaja koncentracije pomoću dijagrama  $(r_A, t)$**

Površina određena dijagramom  $(r_A, t)$  i pravama  $x = x_1, x = x_2$  paralelnim ordinatnoj osi  $Oy$ , koje odgovaraju vremenskim intervalima  $t_1, t_2$  iznosi prema slici 3:

$$A = \int_{x_1}^{x_2} y dx = \int_{t_1}^{t_2} \frac{r_A}{u_{r_A} u_t} dt = \frac{1}{u_{r_A} u_t} \int_{t_1}^{t_2} r_A dt \tag{16}$$

Ovde je:

$$r_A = y u_{r_A}, \quad t = x u_t$$

odnosno:

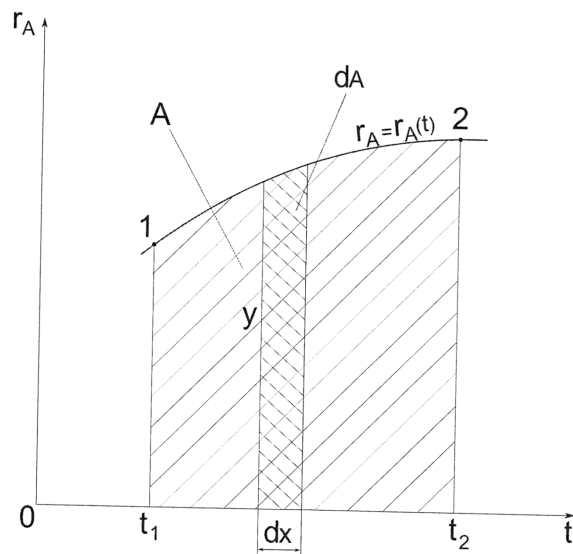
$$dt = u_t dx$$

Uzimajući u obzir relaciju (8), biće:

$$A = \frac{1}{u_{r_A} u_t} \int_{c_{A1}}^{c_{A2}} dc_A = \frac{1}{u_{r_A} u_t} (c_{A2} - c_{A1}) \tag{17}$$

Oдавde sledi da je priraštaj koncentracije u vremenskom razmaku  $t_2 - t_1$  srazmeran površini dijagrama  $(r_A, t)$ :

$$c_{A2} - c_{A1} = u_{r_A} u_t A = p A \tag{18}$$



Slika 3. Određivanje priraštaja koncentracije pomoću dijagrama  $(r_A, t)$ .  
Figure 3. Calculation of the concentration increment using the  $(r_A, t)$  plot.

Uzimajući u obzir dimenzije biće:

$$\Delta c_A = u_{r_A} u_t A, [\Delta c_A] = \frac{\text{kmol/m}^3 \text{ min min}}{\text{mm mm}} \text{mm}^2 = \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

Pri ovome koeficijent:

$$p = u_{r_A} u_t, [p] = \frac{\text{kmol/m}^3 \text{ min min}}{\text{mm mm}} = \frac{\text{kmol/m}^3}{\text{mm}^2}$$

predstavlja koeficijent razmere površine koja se meri u  $\text{mm}^2$ . Ona se određuje nekom od planimetrijskih metoda [5–11].

#### Dijagram recipročne brzine reakcije i koncentracije ( $1/r_A, c_A$ )

Na osnovu poznate matematičke metode, polazeći od poznatog dijagrama ( $r_A, c_A$ ) može se na relativno jednostavan način konstruisati dijagram ( $1/r_A, c_A$ ) [5–11]. Pri ovome, na Oy osu, prema slici 4, nanosi se recipročna vrednost brzine reakcije ( $1/r_A$ ), a na Ox osu koncentracija ( $c_A$ ). Njihove prave vrednosti mogu se dobiti kao:

$$\frac{1}{r_A} = u_r y, \left[ \frac{1}{r_A} \right] = \frac{\text{m}^3 \text{ min}}{\text{kmol mm}} \text{mm} = \frac{\text{m}^3 \text{ min}}{\text{kmol}} \quad (19)$$

Ovde je:

$$u_r \equiv u_{1/r_A}$$

$$c_A = u_{c_A} x, [c_A] = \frac{\text{kmol/m}^3 \text{ mm}}{\text{mm}} = \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \quad (20)$$

Površina ograničena prikazanim dijagramom ( $1/r_A, c_A$ ) i pravama  $x = x_1$  i  $x = x_2$ , koje odgovaraju koncentracijama  $c_{A1}, c_{A2}$ , biće prema slici 4:

$$A = \int_{x_1}^{x_2} y dx = \int_{c_{A1}}^{c_{A2}} \frac{1}{u_r r_A} \frac{dc_A}{u_{c_A}} = \frac{1}{u_r u_{c_A}} \int_{c_{A1}}^{c_{A2}} \frac{dc_A}{r_A} \quad (21)$$

Pri ovome, prema (19 i 20) jeste:

$$y = \frac{1}{u_r r_A}$$

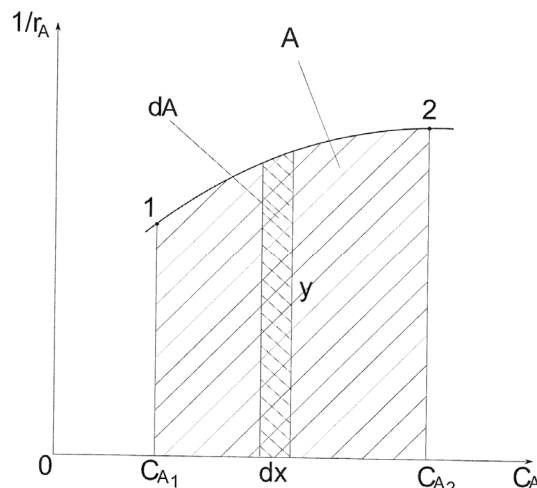
$$x = \frac{c_A}{u_{c_A}}$$

Iz poslednje relacije, diferenciranjem se dobija:

$$dx = \frac{dc_A}{u_{c_A}}$$

Koristeći relaciju za brzinu reakcije,  $r_A = dc_A/dt$ , može se izraziti vremenski interval kao:

$$dt = \frac{dc_A}{r_A} \quad (22)$$



Slika 4. Određivanje vremenskog priraštaja pomoću dijagrama ( $1/r_A, c_A$ ).

Figure 4. Calculation the time increment using the ( $1/r_A, c_A$ ) plot.

Sada zamenom (22) u (21) dobijamo da je:

$$A = \frac{1}{u_r u_{c_A}} \int_{t_1}^{t_2} dt = \frac{1}{u_r u_{c_A}} (t_2 - t_1) \quad (23)$$

Odavde sledi da je priraštaj vremena srazmeran površini dijagrama ( $1/r_A, c_A$ ):

$$t_2 - t_1 = u_r u_{c_A} A = pA \quad (24)$$

Pri ovome, dimenzije su:

$$[t_2 - t_1] = \frac{\text{m}^3 \text{ min}}{\text{mm}} \frac{\text{kmol}}{\text{mm}} \text{mm}^2 = \text{min}$$

Koeficijent  $p = u_r u_{c_A}$  ima jedinicu  $\text{min/mm}^2$ .

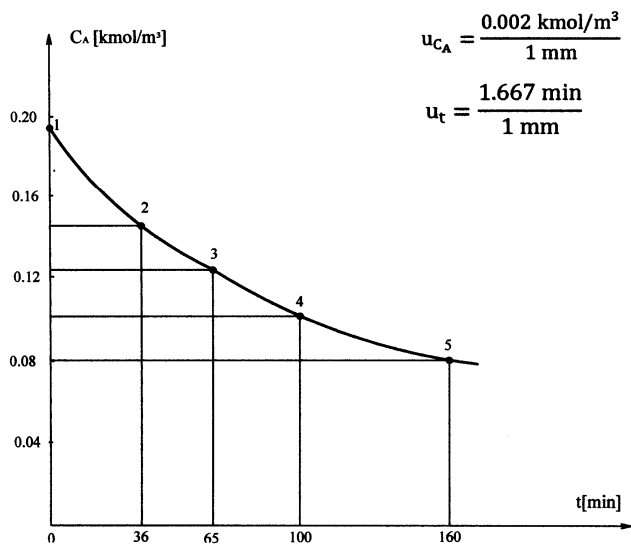
Površina  $A$  određuje se nekom od planimetrijskih metoda [10,11].

#### Karakteristični primeri

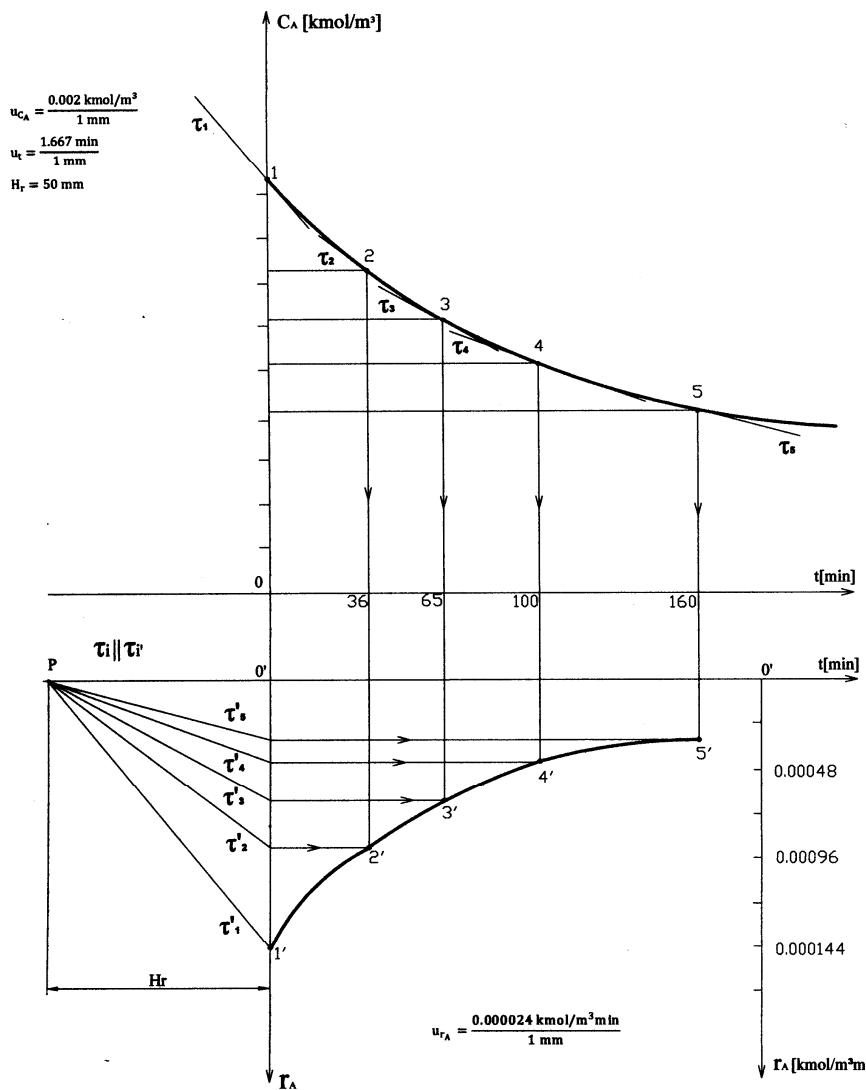
Za verifikaciju prikazane metode uzećemo dva karakteristična primera iz oblasti hemijske kinetike, [11–13]. U prvom slučaju, funkcija  $c_A = c_A(t)$  monotono je opadajuća, a u drugom slučaju monotono rastuća. Nekih posebnih razlika u metodologiji, kao što će se videti, neće biti.

*I primer.* Konstruisana je eksperimentalna kriva koja se odnosi na reakciju u vodenom rastvoru  $A \rightarrow R + S$ , slika 5 [11].

Prema prikazanoj metodologiji i redosledu konstrukcije u tački 4, na slici 6 je konstruisana diferencijalna kriva  $r_A = r_A(t)$  na bazi polazne eksperimentalne krive  $c_A = c_A(t)$ . Zapaža se, da s obzirom na to da tangente  $\tau$  zaklapaju negativan ugao sa apscisom, to ordinata  $r_A$  mora biti okrenuta na dole (negativan smer).



Slika 5. Eksperimentalna kriva  $c_A = c_A(t)$  za reakciju u vodenom rastvoru.  
 Figure 5. The experimental  $c_A = c_A(t)$  curve for the reaction in aqueous solution.



Slika 6. Konstrukcija krive  $r_A = r_A(t)$  za I primer.  
 Figure 6. Construction of  $r_A = r_A(t)$  curve for example I.

Ovde su tangente konstruisane u svakoj eksperimentalnoj tački, kako bi se dobili što tačniji rezultati.

Koeficijent razmere prema (15) je:

$$u_{r_A} = \frac{u_{c_A}}{u_t H_r} = \frac{\frac{0,002 \text{ kmol/m}^3}{1 \text{ mm}}}{\frac{1,667 \text{ min}}{1 \text{ mm}} \cdot 50 \text{ mm}} = \frac{0,000024 \text{ kmol/m}^3 \text{ min}}{1 \text{ mm}}$$

Na osnovu ovog koeficijenta unesena je na slici 6 odgovarajuća podela za  $r_A$  osu.

*II primer.* Konstruisana je eksperimentalna kriva  $c_A = c_A(t)$  koja se odnosi na dobijanje etilen-glikola hidrolizom etilen-oksida, slika 7 [13].

Prema datoj metodologiji, na slici 8 konstruisana je diferencijalna kriva  $r_A = r_A(t)$ , koristeći eksperimentalnu krivu  $c_A = c_A(t)$ . Zbog veće preglednosti tangente nisu konstruisane u svim eksperimentalnim tačkama. Za razliku od I primera, koeficijent pravca tangente ovde je pozitivan, pa ordinata  $r_A$  ima pozitivan smer.

Koeficijent razmere  $u_{r_A}$ , za ordinatnu osu  $r_A$ , računamo prema relaciji (15):

$$u_{r_A} = \frac{u_{c_A}}{u_t H_r} = \frac{\frac{0,01 \text{ kmol/m}^3}{1 \text{ mm}}}{\frac{0,1 \text{ min}}{1 \text{ mm}} \cdot 30 \text{ mm}} = \frac{0,00333 \text{ kmol/m}^3 \text{ min}}{1 \text{ mm}}$$

Na osnovu ovog koeficijenta, na slici 8, nanesena je odgovarajuća podela na  $r_A$  osu.

Prema metodi razrađenoj u tački 5, na slici 9 izvršena je konstrukcija dijagrama  $(r_A, c_A)$  pomoću dijagrama  $(c_A, t)$ . Za ovu konstrukciju uzet je eksperimentalni dijagram prema slici 7.

Ako prema dijagramu na slici 10 usvojimo proizvoljne tačke 5' i 7', onda prema izvedenoj relaciji (18), promena koncentracije za ove eksperimentalne tačke biće:

$$\begin{aligned} \Delta c_A = c_{A_7} - c_{A_5} &= u_{r_A} u_t A = \\ &= \frac{0,0047 \text{ kmol/m}^3 \text{ min}}{1 \text{ mm}} \frac{0,13 \text{ min}}{1 \text{ mm}} \cdot 355 \text{ mm}^2 = \\ &= 0,22 \text{ kmol/m}^3 \end{aligned}$$

Ovde je površina  $A = 355 \text{ mm}^2$ , ispod krive 5'7', dobijena Simpsonovom formulom [9,10].

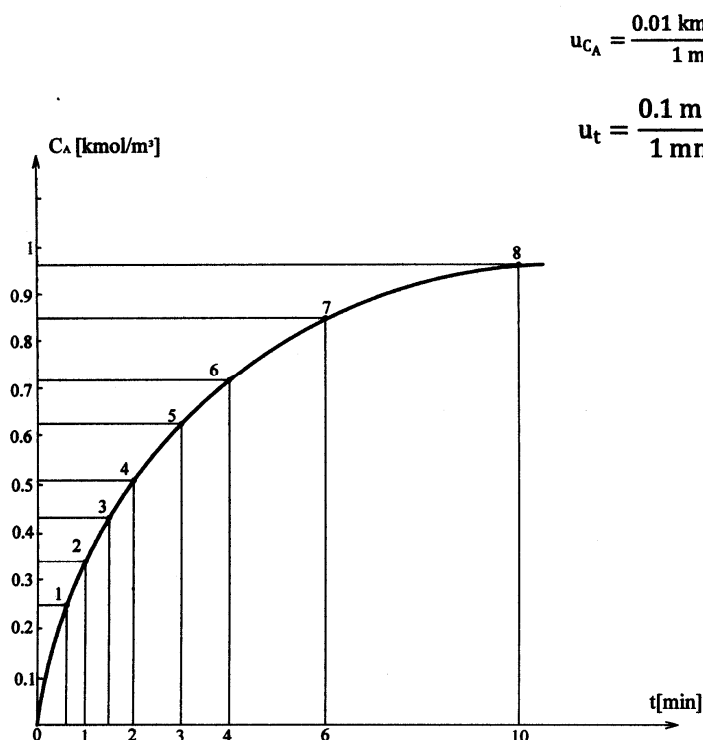
Sa dijagrama na slici 8 direktno se očitava da je:

$$\Delta c_A = c_{A_7} - c_{A_5} = 0,26 \text{ kmol/m}^3$$

Odavde sledi da razlika između dobijenih vrednosti za  $\Delta c_A$  nije suviše velika.

Ako prema dijagramu na slici 11, koji je konstruisan na bazi dijagrama na slici 10, usvojimo proizvoljne eksperimentalne tačke 2 i 7, onda prema izvedenoj relaciji (24), vremenski interval za iste tačke biće:

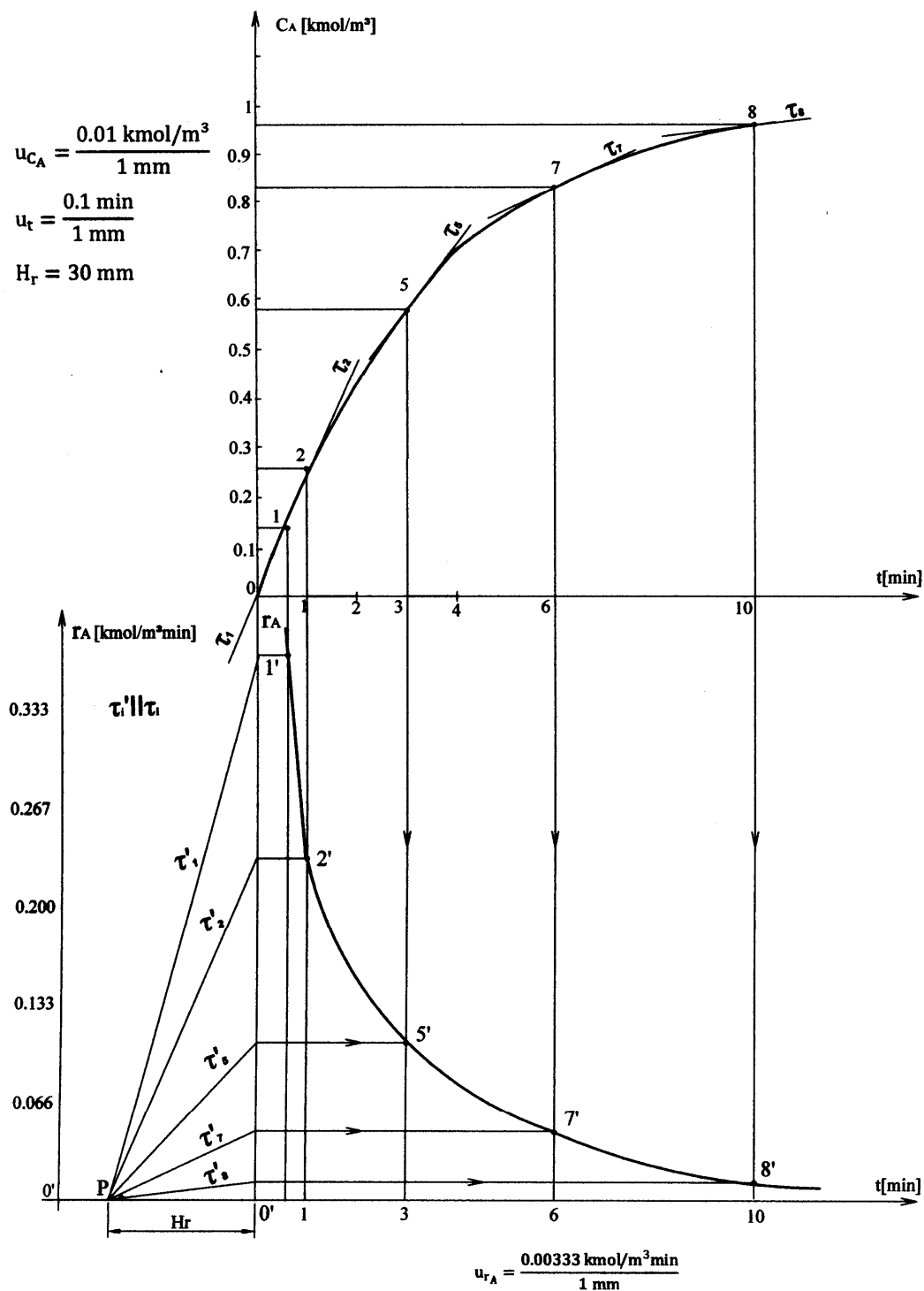
$$\begin{aligned} \Delta t = t_7 - t_2 &= u_{1/r_A} u_{c_A} A = \\ &= \frac{0,15 \text{ m}^3 \text{ min/kmol}}{1 \text{ mm}} \frac{0,013 \text{ kmol/m}^3}{1 \text{ mm}} \cdot 2710 \text{ mm}^2 = \\ &= 5,3 \text{ min} \end{aligned}$$



Slika 7. Eksperimentalna kriva  $c_A = c_A(t)$  za II primer.  
Figure 7. Experimental  $c_A = c_A(t)$  curve for example II.

$$u_{c_A} = \frac{0,01 \text{ kmol/m}^3}{1 \text{ mm}}$$

$$u_t = \frac{0,1 \text{ min}}{1 \text{ mm}}$$



Slika 8. Konstrukcija krive  $r_A = r_A(t)$  za II primer.  
 Figure 8. Construction of  $r_A = r_A(t)$  curve for example II.

Ovde je površina  $A = 2710 \text{ mm}^2$ , ispod krive 2–7, dobijena Simpsonovom formulom.

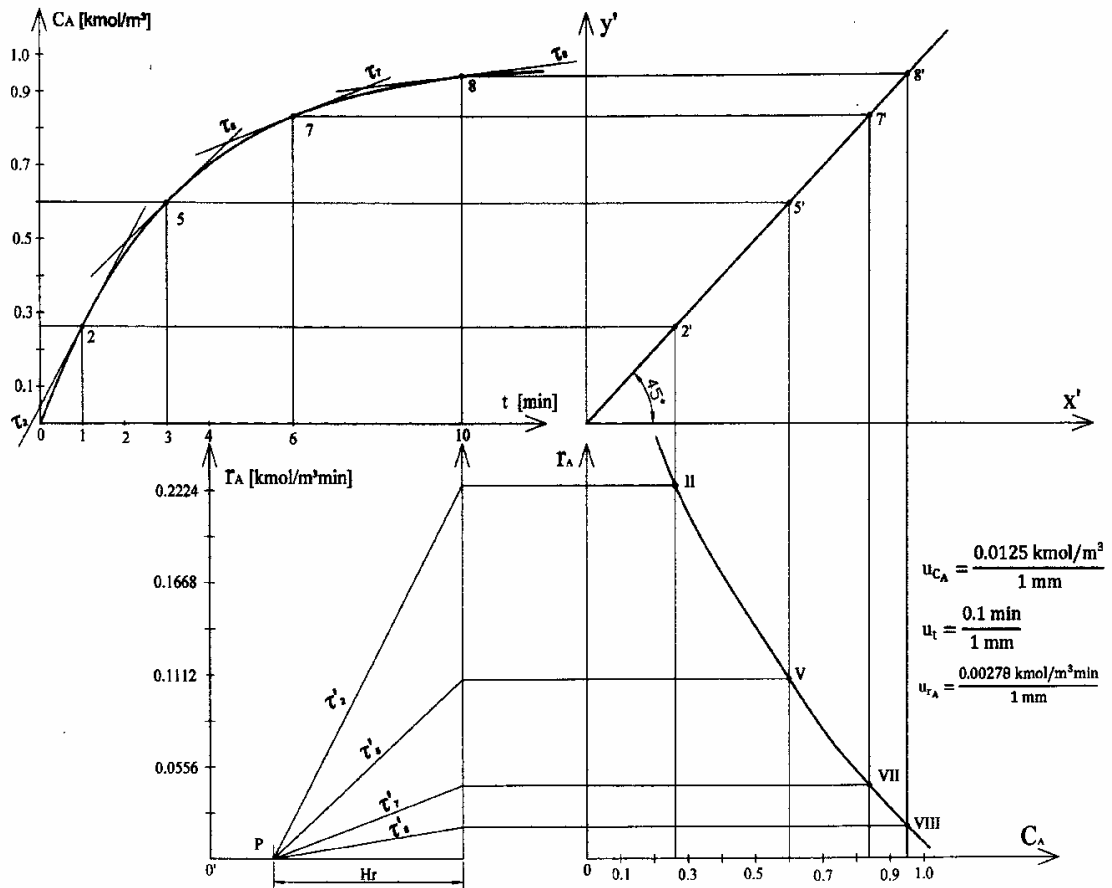
Sa dijagrama na slici 10 direktno se očitava da je:

$$\Delta t = t_7 - t_2 = 6 - 1 = 5 \text{ min}$$

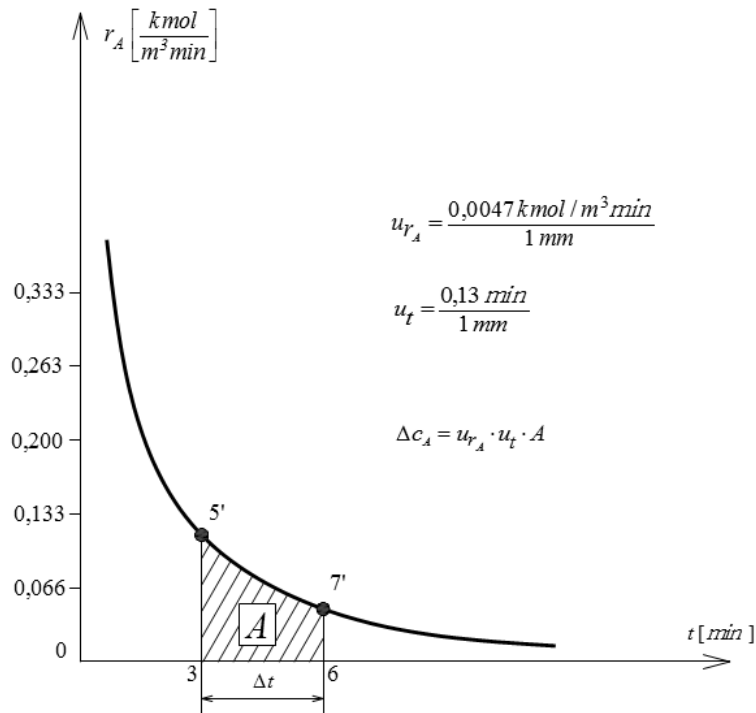
Odavde sledi da razlika za dobijeni vremenski interval  $\Delta t$  nije suviše velika.

Tačnost prikazane metode, može se utvrditi ako eksperimentalnu zavisnost  $C_A = C_A(t)$  predstavimo u analitičkom obliku, na primer koristeći metodu najmanjih kvadrata. Diferenciranjem dobijene zavisnosti po vremenu dobija se brzina reakcije  $r_A$ , koja se može predstaviti dijagramski i uporediti sa dobijenim grafičkim rešenjem.

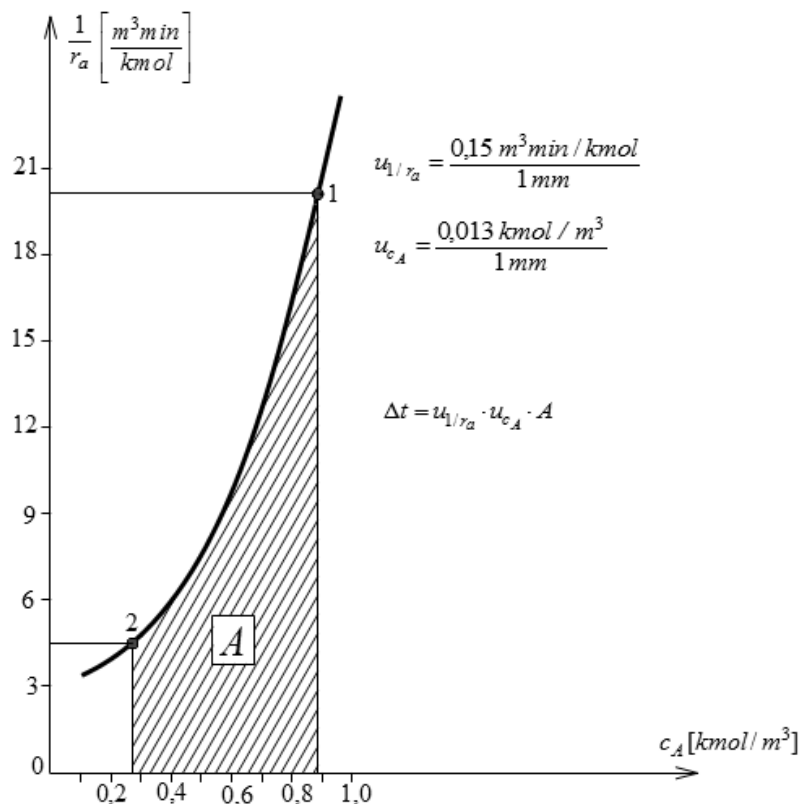




Slika 9. Konstrukcija dijagrama  $(r_A, c_A)$  pomoću dijagrama  $(c_A, t)$  za eksperimentalni primer.  
 Figure 9. The construction of the  $(r_A, c_A)$  plot by using  $(c_A, t)$  plot for an experimental example.



Slika 10. Određivanje prirasta koncentracije pomoću dijagrama  $(r_A, t)$  za eksperimentalni primer.  
 Figure 10. Calculation the concentration increment by using the  $(r_A, t)$  plot for an experimental example.



Slika 11. Određivanje vremenskog intervala u dijagramu  $(1/r_A, c_A)$  za eksperimentalni primer.  
Figure 11. Calculation the time interval in the  $(1/r_A, c_A)$  plot for an experimental example.

## ZAKLJUČAK

Za razliku od uobičajenih grafoanalitičkih, prikazana metoda spada u čisto grafičke metode, i može se efikasno primeniti za rešavanje postavljenih problema. U odnosu na ostale, metoda je relativno jednostavnija i brža i spada u ekspresne metode. Tačnost metode u odnosu na druge je nešto manja i može zadovoljiti u mnogim slučajevima eksperimentalne prakse u oblasti hemijskog inženjstva, posebno kod kvalitativnih analiza procesa, odnosno kvantitativnih proračuna gde se ne traži visoka tačnost, odnosno kod dizajna i upravljanja procesom i preliminarne analize kinetike.

Tačnost najviše zavisi od preciznosti konstruisanja tangenti. Povećanjem broja tangenti, tačnost raste.

Primena metode, posebno je pogodna za slučaj kada je empirijska, zavisnost  $c_A = c_A(t)$  vrlo složena s obzirom na to da je tada numerička odnosno analitička procedura nalaženja zavisnosti  $r_A = r_A(t)$  dugotrajna i komplikovana, a samim tim neracionalna.

Kao što je pokazano, sa aspekta monotonosti polazne eksperimentalne zavisnosti nekih posebnih ograničenja u primeni metode nema, tako da je metodu moguće primeniti i kod funkcija sa ekstremumom. Isto tako metodu je moguće primeniti i u drugim oblastima hemijskog inženjstva gde postoje diferencijalne zavisnosti između posmatranih veličina. Koristeći prikazanu

metodu, na bazi samo jednog eksperimentalnog dijagrama, dobijena su još dva dijagrama kao i dve zavisnosti dobijene planimetrijski, što sa stanovišta ekonomije eksperimenta može imati značaj. Na taj način uz minimalne troškove eksperimenta dobija se veći broj informacija o istraživanom procesu. Isto tako, metodu je moguće primeniti i u drugim oblastima hemijskog inženjstva gde postoje diferencijalne zavisnosti između posmatranih veličina.

Može se na jednostavan način pokazati da je greška primenjene metode u odnosu na analitičku manja od 12%, pod uslovom da se ispravno sprovodi.

Pri primeni metode, posebnu pažnju treba obratiti na koeficijente razmere za sve veličine, sa kojima se operiše.

## LITERATURA

- [1] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [2] M. Smith, Chemical Engineering Kinetics, 3<sup>rd</sup> ed., Mc Graw – Hill, New York, 1981.
- [3] W. Benson, The Foundations of Chemical Kinetics, 3<sup>rd</sup> ed., Mc Graw – Hill, New York, 1980.
- [4] V. Spiridonov, Matematicheskaya obrabotka fiziko – himicheskikh dannih, MON, Moskva, 1985.
- [5] B. Allendoerfer, Principles of Mathematics, MGH, London, 1983.

- [6] A. Coulson, *Mathematics in Modern Chemistry*, Chem. Britain 10, London, 1984.
- [7] S. Martin, *Essential Mathematics for Chemists*, MGH, London, 1986.
- [8] N. Bronshteyn, *Sprovochnik po matematike*, GIFML, Moskva, 1982.
- [9] S. Mitrinović, *Matematika II, Građevinska knjiga*, Beograd, 1998.
- [10] F. Ovchinnikov, *Visshaya matematika*, VSH, Kiev, 1998.
- [11] D. Skala, M. Sokić, *Zbirka zadataka iz osnove teorije i projektovanja hemijskih reaktora*, TMF, Beograd, 1978.
- [12] O. Levenspiel, *Osnovi teorije i projektovanja hemijskih reaktora*, prevod: G. Jovanović, N. Čatipović, TMF, Beograd, 1991.
- [13] S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall, New York, 2006.

## SUMMARY

### GRAPHIC CONSTRUCTIONS OF CHARACTERISTIC DIAGRAMS IN CHEMICAL ENGINEERING AND THE APPLICATION OF DIFFERENTIAL GEOMETRY

Branko B. Pejović, Vladan M. Mičić, Milorad V. Tomić, Goran S. Tadić, Milovan B. Jotanović

*Faculty of Technology Zvornik, University of East Sarajevo, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina*

(Professional paper)

Starting from the experimental concentration–time ( $c_A, t$ ) diagram, this work gives the construction of the rate of reaction–time ( $r_A, t$ ) diagram using the pure graphic method. The diagram was constructed based on the constructed tangents in arbitrary points of the starting diagram by drawing lines parallel to them in the predetermined pole. The evidence of the construction was derived using differential geometry, *i.e.*, the main theorem of differential calculus. Differential properties between the observed values were used in the method. Starting from the analytic relations  $r_A = r_A(t)$  and  $c_A = c_A(t)$ , which can be very complex (polynomials of the  $n$ -th order), and, eliminating time  $t$  in order to give a full description of the process, we obtain the analytical relation  $r_A = r_A(c_A)$ , which is then presented graphically. However, this elimination of time can also be done graphically, in a relatively simple way. After that, through the use of the integral calculus, it was shown that concentration increase in a time interval is proportional to the ( $r_A, t$ ) diagram surface area. Using a similar procedure, further in the paper, it was shown that the time increase is proportional to the ( $1/r_A, c_A$ ) diagram surface area. In order for the method to be applicable in practice, we have derived relations for appropriate coefficients of proportionality. Verification of the method is illustrated by the two characteristic examples from chemical kinetics at different monotonicities of the starting experimental functions.

**Keywords:** Experimental time diagrams • Rate of a chemical reaction • Coefficient of proportionality • Qualitative analysis