JEDAN PREDLOG ZA EFIKASNIJI PRORAČUN PARAMETARA KOD SLOŽENIH HEMIJSKIH REAKCIJA

Branko Pejović, Vladan Mićić, Milorad Tomić, Vojislav Aleksić
Univerzitet u Ist.Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, RS, BiH

ISSN 2232-755X UDC 544.344:519.8
DOI: 10.7251/ GHTE1208001P
Naučni rad

U prvom delu rada, za karakterističan primer složene hemijske reakcije, proanalizirano je nekoliko matematičkih metoda za rešavanje sistema diferencijalnih jednačina kojima se opisuje proces, a koje se najčešće koriste u inženjerskoj teoriji i praksi. Analiza je izvršena sa aspekta neophodnog matematičkog znanja, potrebnog vremena za rešavanje problema, mogućnosti greške kao i kontrole dobijenih rezultata.
U drugom delu rada, dat je predlog za efikasnije rešavanje posmatranog problema pri čemu je primenjen princip redukcije sistema na jednu diferencijalnu jednačinu, koju je najpogodnije posmatrati kao nehomogenu jednačinu I reda sa konstantnim koeficijentima, zavisnu od vremena. Pokazano je da je predložena metoda pogodnija u odnosu na postojeće, s obzirom da ima određene prednosti i može se koristiti kao alternativa istim.

Ključne reči*: projektovanje hemijskih reaktora, složene hemijske reakcije, hemijska kinetika, sistemi diferencijalnih jednačina i njihova redukcija, nehomogene i homogene diferencijalne jednačine, matematičke metode u hemiji*

UVOD

U hemijskom inženjerstvu, rešavanje mnogih problema, kako teorijskih tako i praktičnih, postiže se korišćenjem različitih matematičkih metoda. Pri ovome, matematički formalizam iako pomoćno sredstvo, postaje odlučujući za dobijanje ispravnih rezultata koji će se kasnije primenjivati. Matematički prilaz istom problemu može biti različit što se može zapaziti iz literature, [1, 2, 3, 4]. Autori, pri ovome uglavnom ne vrše neku detaljniju analizu postavljenog problema sa aspekta matematike, već uglavnom koriste nekoliko standardnih odnosno uobičajenih metoda koje su često i komplikovane i dugotrajne. Obično, prihvaćene metode se detaljno ne razrađuju, već se nakon postavke problema, odmah daju krajnji rezultati, što nema uvek i opravdanje. Matematički formalizam, ovde treba što je moguće uprostiti, odnosno postupiti racionalno, posebno kod izbora metode za rešavanje. Osnovni cilj, bio bi da se sa što prostijim matematičkim aparatom dobije što više informacija o procesu koji se istražuje. Pri ovome treba težiti da se matematička procedura prikaže kompletno, bez „praznina“ koje su kao što je rečeno često prisutne u literaturi, uglavnom zbog izbora nepodesne metode.

1. Postavka problema

Kao karakterističan primer, [1, 4, 5, 6] koji se javlja u oblasti projektovanja hemijskih reaktora uzećemo uzastopnu reakciju prvog reda, gde se supstanca A postepeno pretvara u prelaznu supstancu R koja se dalje pretvara u supstancu po šemi:

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$$

Korespodentni autor: Mićić Vladan, Tehnološki fakultet Zvornik, Karakaj bb, 75400 Zvornik, BiH
e-mail: micicvladan@yahoo.com

Opis kinetike ove složene reakcije, vrši se preko relacija za brzinu reagovanja supstanci,

$$r_A = \frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A \tag{1}$$

$$r_R = \frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_R \tag{2}$$

$$r_S = \frac{dc_S}{dt} = k_2 c_R \tag{3}$$

Gde je:

r_A - brzina razlaganja reaktanta

r_R - brzina nastajanja međuprodukta

r_S - brzina nastajanja produkta

k_1, k_2 – odgovarajuće konstante brzine

Ako je c_0 početna koncentracija supstance A a c_A, c_R i c_S koncentracije supstanci A, R i S nakon vremena t, tada u svakom trenutku vrijedi da je: $c_A + c_R + c_S = c_0$.

2. Najčešće metode za rešavanje problema

Širom analizom literaturnih informacija koje istražuju i opisuju kinetiku uzastopnih reakcija, [5, 6, 7, 8, 9] zapaža se da se pri rešavanju matematičkog dela problema, gotovo uvek primenjuje nekoliko standardnih metoda, koje će u nastavku biti nešto detaljnije prikazane i analizirane. Nakon kritičkog osvrta na primenjivane metode, u drugom delu rada, poglavlje 4., biće dat predlog jedne efikasnije metode za rešavanje istog problema.

2.1. Metoda integracionog faktora

Integraljenjem izraza (1) u naznačenim granicama:

$$\int_0^t dt = -\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{k_1 c_A} \tag{4}$$

Dobijamo da je koncentracija supstance A poslije vremenskog intervala t:

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 t} \tag{5}$$

Zamenom (5) u (2) dobija se da je:

$$\frac{dc_R}{dt} + k_2 c_R = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t} \tag{6}$$

odnosno:

$$c_R' + k_2 c_R = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t} \tag{7}$$

Ako se izraz (7) pomnoži sa obe strane sa integracionim faktorom $e^{\int k_2 dt}$, biće:

$$c_R' e^{\int k_2 dt} + k_2 c_R e^{\int k_2 dt} = k_1 c_{A0} e^{-k_1 dt} e^{\int k_2 dt} \tag{8}$$

Prvi izvod od c_R je: $c_R' = \frac{dc_R}{dt}$

Prema pravilu za izvod proizvoda složene funkcije je:

$$(c_R e^{\int k_2 dt})' = c_R' e^{\int k_2 dt} + c_R k_2 e^{\int k_2 dt} \tag{9}$$

Ovde je iskorišćeno da je:

$$(e^{\int k_2 dt})' = (\int k_2 dt)' e^{\int k_2 dt} = k_2 e^{\int k_2 dt} \tag{10}$$

Sada će prema (8) biti:

$$(c_R e^{\int k_2 dt})' = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t} e^{\int k_2 dt} \tag{11}$$

Leva strana jednakosti (11), može se napisati kao:

$$\int (c_R e^{\int k_2 dt})' = \int k_1 c_{A0} e^{-k_1 t} e^{\int k_2 dt} dt \tag{12}$$

odnosno prema (11)

$$c_R e^{\int k_2 dt} = \int k_1 c_{A0} e^{-k_1 t} e^{\int k_2 dt} dt + C \tag{13}$$

Iz (13), biće:

$$c_R = e^{-\int k_2 dt} \left(\int k_1 c_{A0} e^{-k_1 t} e^{\int k_2 dt} dt + C\right) \tag{14}$$

Relacija (14) može se zapisati i kao:

$$c_R = e^{-\int k_2 dt} \left(k_1 c_{A0} \int e^{-k_1 t} e^{k_2 t} dt + C\right) \tag{15}$$

tako da je:

$$c_R = e^{-k_2 t} \left(k_1 c_{A0} \int e^{(k_2 - k_1)t} dt + C\right) \tag{16}$$

Što konačno daje:

$$c_R = e^{-k_2 t} \left(k_1 c_{A0} \frac{1}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + C\right) \tag{17}$$

Koristeći početne uslove da je za t=0 i c_R=0, tada prema izrazu(17) imamo da je:

$$e^0 \left(\frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} e^0 + C\right) = 0 \tag{18}$$

Odavde je vrijednost integracine konstante C jednaka:

$$C = -\frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} \tag{19}$$

Zamenom (19) u (17) biće:

$$c_R = e^{-k_2 t} \left(\frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} e^{k_2 t - k_1 t} - \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1}\right) \tag{20}$$

$$c_R = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} e^{k_2 t - k_1 t - k_2 t} - \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \tag{21}$$

ili konačno:

$$c_R = c_{A0} k_1 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2}\right) \tag{22}$$

Pošto se u posmatranoj reakciji ukupan broj molova ne menja, biće:

$$c_{A0} = c_A + c_R + c_S \tag{23}$$

Odavde je:

$$c_S = c_{A0} - c_A - c_R \tag{24}$$

Koristeći dobijene vrednosti prema (5) i (22) za c_s dobija se konačno:

$$c_s = c_{A0} \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}\right) \tag{25}$$

Sa ovim su određene sve nepoznate c_A, c_R, i c_S u zavisnosti od vremena, što je bio i cilj.

Očigledno je da metoda integracionog faktora vremenski dugo traje i zahteva veće znanje iz diferencijalnog i integralnog računa, posebno teorema koje povezuju diferencijal i integral. Isto tako pri primeni metode postoji dosta velika mogućnost da se načini određena greška.

3.2. Metoda supstistucije

Ako uvedemo smenu sa dve promenljive u i v tako da je:

$$c_R = uv \tag{26}$$

Diferenciranjem relacije (26) biće:

$$c_R' = u'v + uv' \qquad u' = \frac{du}{dt} \qquad v' = \frac{du}{dt} \tag{27}$$

Sada je prema (6):

$$u'v + uv' + k_2 uv = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t} \tag{28}$$

Jednačina (28) može se napisati kao:

$$v(u' + k_2 u) + uv' = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t} \tag{29}$$

Jednakost (29) može biti zadovoljena ako je:

$$u' + k_2 u = 0 \text{ i} \tag{30}$$

$$uv' = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t} \tag{31}$$

Sada se relacija (30), može zapisati kao:

$$\frac{du}{dt} = -k_2 u \qquad \frac{du}{u} = -k_2 dt \tag{32}$$

Iz ovoga slijedi da je:

$$\ln\ u = -k_2 t \tag{33}$$

odnosno konačno:

$$u = e^{-k_2 t} \tag{34}$$

Prema (31) biće:

$$e^{-k_2 t} \frac{dv}{dt} = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t} \tag{35}$$

Iz ovoga slijedi da je:

$$\frac{dv}{dt} = k_1 c_{A0} e^{(k_2 - k_1)t} \tag{36}$$

Integraljenjem (36) biće:

$$v = k_1 c_{A0} \int e^{(k_2 - k_1)t} dt + C \tag{37}$$

Odavde se dobija druga promenljiva:

$$v = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1}\ e^{(k_2 - k_1)t} + C \tag{38}$$

Prema smeni (26), s obzirom na (34) i (38) biće:

$$c_R = e^{-k_2 t}\left(\frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + C\right) \tag{39}$$

Koristeći početne uslove da je za t=0 i c_R=0 biće:

$$0 = 1 \cdot \left(\frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot 1 + C\right) \quad \text{tj.} \quad C = -\frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} \tag{40}$$

Sada, prema (39), biće konačno:

$$c_R = c_{A0} k_1 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2}\right) \tag{41}$$

Metoda supstitucije (smene), zahteva nešto manje matematičko znanje od predhodne, međutim rešavanje traje relativno dugo iz razloga što su pri postupku rešavanja uključene dve funkcije, koje je neophodno odrediti. Analizom predhodne dve opisane metode, koje se često susreću u literaturi, može se zapaziti da svođenjem sistema polaznih jednačina na jednu diferencijalnu jednačinu, koja se posmatra kao linearna diferencijalna jednačina prvog reda, jednačina (6), pri rešavanju iste, dolazi do određenih matematičkih poteškoća.

3.3. Svođenje na jednačinu drugog reda (I slučaj)

Diferenciranjem jednačine (3) po t, dobijamo jednačinu II reda:

$$\frac{d^2 c_S}{dt^2} = k_2 \frac{dc_R}{dt} \tag{42}$$

Zamenom (2) u (42), imamo da je:

$$\frac{d^2 c_S}{dt^2} = k_1 k_2 c_A - k_2^2 c_R \tag{43}$$

Ako sa obe strane jednačine (43) dodamo član ($k_1 k_2 c_R$), sa različitim predznacima, dobija se:

$$\frac{d^2 c_S}{dt^2} = k_1 k_2 c_A - k_2^2 c_R + k_1 k_2 c_R - k_1 k_2 c_R \tag{44}$$

Grupisanjem članova, izraz (44) prelazi u:

$$\frac{d^2 c_S}{dt^2} = k_1 k_2 (c_A + c_R) - (k_1 + k_2) k_2 c_R \tag{45}$$

Prema izrazima (23) i (3) biće:

$$c_A + c_R = c_{A0} - c_S \quad \text{i} \tag{46}$$

$$k_2 c_R = \frac{dc_S}{dt} \tag{47}$$

Zamenom (46) i (47) u (45) dobija se:

$$\frac{d^2 c_S}{dt^2} = k_1 k_2 (c_{A0} - c_S) - (k_1 + k_2) \frac{dc_S}{dt} \tag{48}$$

Odavde je:

$$\frac{d^2 c_S}{dt^2} + (k_1 + k_2) \frac{dc_S}{dt} + k_1 k_2 c_S = k_1 k_2 c_{A0} \tag{49}$$

Karakteristična jednačina problema, prema (48), za homogeni deo je:

$$\lambda^2 + (k_1 + k_2)\lambda + k_1 k_2 = 0 \tag{50}$$

Rešenja kvadratne jednačine (50) su:

$$\lambda_1 = -k_1 \qquad \lambda_2 = -k_2$$

Homogeni deo jednačine (49) je:

$$\frac{d^2 c_S}{dt^2} + (k_1 + k_2) \frac{dc_S}{dt} + k_1 k_2 c_S = 0 \tag{51}$$

Rešenje jednačine (51), s obzirom na korene karakteristične jednačine je:

$$c_{sh} = c_1 e^{-k_1 t} + c_2 e^{-k_2 t} \tag{52}$$

Partikularno rešenje jednačine (49), traži se u obliku:

$$c_{Sp} = A, \text{ gde je: } \quad \frac{d^2 c_{Sp}}{dt^2} = \frac{dc_{Sp}}{dt} = 0 \tag{53}$$

Zamenom (53) u (49) biće:

$$0 + (k_1 + k_2) \cdot 0 + k_1 k_2 A = k_1 k_2 c_{A0}$$

Odavde je nepoznata konstanta:

$$A = c_{A0} \qquad c_{Sp} = c_{A0} \tag{54}$$

dok je opšte rešenje jednačine (49) je zbir homogenog i partikularnog dela:

$$c_S = c_{Sh} + c_{Sp} \tag{55}$$

Zamenom (52) i (54) u (55) biće:

$$c_S = c_1 e^{-k_1 t} + c_2 e^{-k_2 t} + c_{A0} \tag{56}$$

Diferenciranjem (56) dobija se:

$$\frac{dc_S}{dt} = -k_1 c_1 e^{-k_1 t} - k_2 c_2 e^{-k_2 t} \qquad (57)$$

Prema početnim uslovima je za t=0:

$$c_S = 0 \quad \text{i} \quad c_R = 0 \quad \text{i} \quad \frac{dc_S}{dt} = 0$$

Sada jednačine (56) i (57) prelaze u sistem jednačina:

$$c_1 + c_2 + c_{A0} = 0 \qquad (58)$$

$$-k_1 c_1 - k_2 c_2 = 0 \qquad (59)$$

Rešavanjem sistema jednačina (58) – (59), dobijamo vrijednosti integracionih konstanti C_1 i C_2:

$$C_1 = \frac{c_{A0} k_2}{k_1 - k_2} \qquad C_2 = \frac{-c_{A0} k_1}{k_1 - k_2} \qquad (60)$$

Zamenom konstanti (60) u (56) dobija se konačno:

$$c_S = \frac{c_{A0} k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \frac{c_{A0} k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} + c_{A0} \qquad (61)$$

Odnosno:

$$c_S = c_{A0} \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \qquad (62)$$

Prema izrazu (46) sledi da je:

$$c_R = c_{A0} - c_A - c_S \qquad (63)$$

Prikazano svođenje na jednačinu drugog reda, koja se često primenjuje u literaturi, traje relativno dugo zbog grupisanja odgovarajućih veličina sistema, u cilju eliminisanja dve nezavisno promenljive. Ovo grupisanje, ponekad nije jednostavno, pa pri primeni metode postoji određena mogućnost greške.

3.4. Svođenje na jednačinu drugog reda (II slučaj)

Slično kao u tački 3.3., ako izraz (2):

$$\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_R \qquad (64)$$

Diferenciramo po t dobija se jednačina II reda:

$$\frac{d^2 c_R}{dt^2} = k_1 \frac{dc_A}{dt} - k_2 \frac{dc_R}{dt} \qquad (65)$$

Prema (5) je:

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 t} \quad \text{i} \quad \frac{dc_A}{dt} = -c_{A0} k_1 e^{-k_1 t} \qquad (66)$$

Zamenom (66) u (65) dobija se:

$$\frac{d^2 c_R}{dt^2} + k_2 \frac{dc_R}{dt} = -c_{A0} k_1^2 e^{-k_1 t} \qquad (67)$$

Opšte rešenje (67) je zbir homogenog i partikularnog dela:

$$c_R = c_{Rh} + c_{Rp} \qquad (68)$$

Karakteristična jednačina homogenog dela, odnosno njena rešenja biće:

$$\lambda^2 + k_2 \lambda = 0$$

$$\lambda_1 = 0 \qquad \lambda_2 = -k_2$$

Rešenje homogenog dela biće:

$$c_{Rh} = C_1 + C_2 e^{-k_2 t} \qquad (69)$$

Partikularno rešenje prema desnoj strani (67), traži se u obliku:

$$c_{Rp} = B \cdot e^{-k_1 t} \tag{70}$$

Odavde je:

$$\frac{dc_{Rp}}{dt} = -k_1 B e^{-k_1 t} \qquad \frac{d^2 c_{Rp}}{dt} = k_1^2 B e^{-k_1 t} \tag{71}$$

Zamenom (71) u (67) dobija se:

$$k_1^2 B e^{-k_1 t} - k_1 k_2 B e^{-k_1 t} = -c_{A0} k_1^2 e^{-k_1 t} \tag{72}$$

Odavde, nepoznata konstanta B biće:

$$B = -\frac{c_{A0} k_1}{k_1 - k_2} \tag{73}$$

Partikularno rešenje, prema (70) biće konačno:

$$c_{Rp} = -\frac{c_{A0} k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} \tag{74}$$

Opšte rešenje, dobijamo zamenom (69) i (74) u (68):

$$c_R = c_1 + c_2 e^{-k_2 t} - \frac{c_{A0} k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} \tag{75}$$

Diferenciranjem (75) po t biće:

$$\frac{dc_R}{dt} = -c_2 k_2 e^{-k_2 t} + \frac{c_{A0} k_1^2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} \tag{76}$$

Koristeći početne uslove prema (75) i (76) dobija se:

$$0 = c_1 + c_2 - \frac{c_{A0} k_1}{k_1 - k_2} \tag{77}$$

$$k_1 c_{A0} = -c_2 k_2 + \frac{c_{A0} k_1^2}{k_1 - k_2} \tag{78}$$

Ovde je iskorišćeno prema (64) da je:

$$\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_R \tag{79}$$

Za $t = 0$ je $c_R = 0$ i $c_{A0} = c_{A0}$

$$\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_{A0} \tag{80}$$

Rešavanjem sistema jednačina (77) – (78), za integracione konstante c_1 ic_2 dobija se:

$$c_1 = 0$$

$$c_2 = \frac{c_{A0} k_1}{k_1 - k_2} \tag{81}$$

Sada, zamenom (81) u (75) dobija se konačno:

$$c_R = \frac{c_{A0} k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} - \frac{c_{A0} k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} \tag{82}$$

Odnosno:

$$c_R = c_{A0} k_1 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2}\right) \tag{83}$$

U odnosu na prethodnu metodu, ovde svođenje na jednačinu drugog reda traje kraće, zbog jednostavnije eliminacije promenljivih. Karakteristična jednačina, kao i u prethodnom slučaju nije linearna već kvadratna pa se javljaju dve integracione konstante koje treba odrediti.

Pored pokazana dva postupka (poglavlje 3.3. i 3.4.) moguće je i prvu jednačinu sistema (1) svesti na jednačinu drugog reda (III slučaj), njenim diferenciranjem po t:

$$\frac{d^2 c_A}{dt^2} = -k_1 \frac{dc_A}{dt} \tag{84}$$

Odnosno:

$$\frac{d^2 c_A}{dt^2} + k_1 \frac{dc_A}{dt} = 0 \tag{85}$$

Za rešavanje dobijene jednačine, može se primeniti isti postupak kao i u dva prethodna slučaja. Očigledno, ovim se, zbog mogućnosti direktnog rešavanja jednačine (1), postupak ne uprošćava. Na kraju treba napomenuti, da je postavljeni sistem diferencijalnih jednačina moguće rešiti i metodom varijacije konstanti (Lagranžeova metoda). Metoda je prilično komplikovana, duga i zahteva veće znanje iz teorije diferencijalnog računa, odnosno diferencijalnih jednačina, [2, 3, 10]. Mogućnost greške pri primeni metode je relativno velika.
Do rešenja sistema može se doći i primenom gotove formule izvedene u teoriji diferencijalnih jednačina, [11, 12, 13, 14]. Korišćenje ovakvih formula u inženjerskoj teoriji i praksi nije preporučeno iz poznatih razloga. Moguće ih je primeniti jedino za eventualnu kontrolu dobijenih rezultata po drugim metodama.

4. Predložena metoda za rešavanje problema

Složenu reakciju u tački 2., napišimo uvodeći matematičke oznake x, y, z:

$$x \xrightarrow{k_1} y \xrightarrow{k_2} z$$

Sa ovim oznakama biće:

$$x + y + z = c_{x0} \tag{86}$$

Diferenciranjem izraza (86) po t, dobija se:

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = 0 \tag{87}$$

Brzine reakcija, odnosno promena koncentracije s vremenom, prema novim oznakama biće:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x \tag{88}$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2 y \tag{89}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y \tag{90}$$

što predstavlja sistem diferencijalnih jednačina postavljenog problema. Jednačina (90) dobijena je s obzirom na (87), (88), (89):

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{dx}{dt} - \frac{dz}{dt} = k_1 x - k_2 y \tag{91}$$

Iz (88) sledi da je:

$$dt = -\frac{dx}{k_1 x} \tag{92}$$

$$\int_0^t dt = \frac{1}{k_1} \int_{c_{x0}}^{x} \frac{dx}{x} \tag{93}$$

Integraljenjem u datim granicama iz (93) sledi da je:

$$t = -\frac{1}{k_1} ln \frac{x}{c_{x0}} \tag{94}$$

Odavde je konačno:

$$x = c_{x0} e^{-k_1 t} \tag{95}$$

Nepoznata x, po svim metodama dobija se na jednostavan način s obzirom da se može svesti na diferencijalnu jednačinu sa razdvajanjem promenljivih.
Zamenom rešenja (95) u (90), dobija se jednačina koju možemo posmatrati kao diferencijalnu nehomogenu jednačinu I reda sa konstantnim koeficijentima, [11, 12, 13, 14].

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = c_{x0} k_1 e^{-k_1 t} \tag{96}$$

Očigledno, svođenje na jednačinu I reda ovde je dosta jednostavno. Karakteristična jednačina homogenog dela (sa leve strane) je linearna pa se jednostavno rešava:

$$\lambda + k_2 = 0 \tag{97}$$

$$\lambda = -k_2$$

Rešenje λ je realan broj, pa je opšte rešenje homogene jednačine:

$$y_h = C_1 e^{\lambda t} = C_1 e^{-k_2 t} \tag{98}$$

Rešenje partikularnog dela, s obzirom na oblik funkcije desnog dela jednačine (96), tražimo u obliku:

$$y_p = C_2 e^{-k_1 t} \tag{99}$$

Oblik (99) važi samo ako eksponent $(-k_1)$ nije koren karakteristične jednačine levog dela $(k_1 \neq k_2)$, a što je u praksi najčešće.

Diferenciranjem eksponencijalne funkcije (99) dobija se:

$$\frac{dy_p}{dt} = -C_2 k_1 e^{-k_1 t} \tag{100}$$

Zamenom (99) i (100) u (96) dobija se:

$$-C_2 k_1 e^{-k_1 t} + C_2 k_2 e^{-k_1 t} = c_{x0} k_1 e^{-k_1 t} \tag{101}$$

Odavde se jednostavno dobija integraciona konstanta:

$$C_2 = \frac{c_{x0} k_1}{k_2 - k_1} \tag{102}$$

Prema (99), partikularno rešenje, biće konačno:

$$y_p = \frac{c_{x0} k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \tag{103}$$

Opšte rešenje jednačine (96), dobija se superponiranjem rešenja homogenog i partikularnog dela (98), (103):

$$y = y_h + y_p \tag{104}$$

Odnosno:

$$y = C_1 e^{-k_2 t} + \frac{c_{x0} k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \tag{105}$$

Koristeći početne uslove (za t = 0 i y = 0) prema (105), dobija se:

$$C_1 + \frac{c_{x0} k_1}{k_2 - k_1} = 0 \qquad C_1 = -\frac{c_{x0} k_1}{k_2 - k_1} = \frac{c_{x0} k_1}{k_1 - k_2} \tag{106}$$

Sada je prema (105), konačno rešenje jednačine (96)

$$y = \frac{c_{x0} k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} + \frac{c_{x0} k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \tag{107}$$

Odnosno

$$y = c_{x0} k_1 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2}\right) \tag{108}$$

Lako se proverava zamenom, da rešenje (108), zadovoljava jednačinu (96).

S obzirom da je prema (95) i (108), potpuno određeno *x* i *y*, to iz (86) sledi da je i z određeno. Iz razloga kontrole postupka, *z* će se odrediti na drugi način, zamenom (108) u (89):

$$\frac{dz}{dt} = c_{x0} k_1 k_2 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2}\right) \tag{109}$$

Odavde je:

$$dz = \frac{c_{x0} k_1 k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} dt + \frac{c_{x0} k_1 k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} dt) \tag{110}$$

Integraljenjem (110) biće:

$$z = \frac{c_{x0}k_1k_2}{k_2-k_1}\int e^{-k_1t}\,dt + \frac{c_{x0}k_1k_2}{k_1-k_2}\int e^{-k_2t}\,dt + C_3 \qquad (111)$$

odnosno:

$$z = \frac{c_{x0}k_2}{k_1-k_2}e^{-k_1t} + \frac{c_{x0}k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2t} + C_3 \qquad (112)$$

Prema početnim uslovima (za t = 0 i z = 0), iz (112) sledi da je:

$$0= \frac{c_{x0}k_2}{k_1-k_2} + \frac{c_{x0}k_1}{k_2-k_1} + C_3 \qquad (113)$$

$$C_3 = c_{x0}$$

Zamenom integracione konstante C_3 u (112), konačno se dobija da je:

$$z = c_{x0}\left(1 + \frac{k_2}{k_1-k_2}e^{-k_1t} + \frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2t}\right) \qquad (114)$$

Brzina reakcija, dobijaju se diferenciranjem izraza (95), (108) i (104) po t:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1c_{x0}e^{-k_1t} \qquad (115)$$

$$\frac{dy}{dt} = c_{x0}\left(\frac{-k_1k_2}{k_1-k_2}e^{-k_2t} + \frac{k_1^2}{k_1-k_2}e^{-k_1t}\right) \qquad (116)$$

$$\frac{dz}{dt} = c_{x0}\frac{k_1k_2}{k_1-k_2}\left(e^{-k_2t} - e^{-k_1t}\right) \qquad (117)$$

Jednačine (86) i (87) nisu korišćene kod ovog postupka pa mogu služiti za jednostavnu kontrolu dobijenih rezultata, zamenom (95), (108), (114), (115), (116), (117), u istim.
Ovde je dat predlog za otkrivanje eventualne greške, što nije neophodno. Prethodno izvođenje, u tački 4., dato je nešto u širem obliku ali ga je moguće prikazati i skraćeno.

5. Analiza prikazanih matematičkih metoda

Poređenje postojećih i predloženog postupka, prema usvojenim kriterijumima, može se izvesti prema tabeli T.1. Na ovaj način, može se odrediti optimalna metoda za rešavanje postavljenog problema.

Tabela T.1. Komparacija primenjenih matematičkih metoda
Table T. 1. Comparison of applied mathematical methods

Redni broj Number	Poglavlje Section	Metoda Method	Naziv Name	Matematičko znanje Mathematical knowledge	Vreme rešavanja The time of solving	Mogućnost greške The possibility of error	Kontrola rezultata The control of results
1.	3.1	uobičajene (standardne) standard	integracioni faktor Integrating factor	veliko high	dosta veliko quite high	dosta velika quite high	delimična partial
2.	3.2		supstitucija Substitution	srednje medium	veliko high	srednja medium	delimična partial
3.	3.3		svođenje na II red (I slučaj) Reduction to II order (I case)	solidno solid	srednje medium	velika high	delimična partial

4.	3.4		svođenje na II red (II slučaj) Reduction to II order (I case)	srednje medium	srednje medium	srednja medium	delimična partial
5.	4.		nehomogena I reda Inhomogeneous I order	elementarno elementary	malo low	minimalna minimal	potpuna total

ZAKLJUČAK

Kinetika složenih hemijskih reakcija najčešće se opisuje sa *n* diferencijalnih jednačina sa isto toliko nepoznatih. Dobijeni sistem jednačina najefikasnije se rešava svođenjem na jednu diferencijalnu nehomogenu jednačinu najnižeg mogućeg reda, po mogućnosti prvog reda, zavisnu od vremena. U tom slučaju opšte rešenje se dobija na najjednostavniji način, superponiranjem rešenja homogenog i partikularnog dela jednačine. Pri ovome, karakteristična jednačina je takođe najnižeg reda dok je broj integracionih konstanti najmanji, što ubrzava proces rešavanja. Isto tako korišćenje početnih uslova u ovom slučaju je uprošćeno. Problem uvek treba posmatrati kao čisto matematički, uključujući i izmenu oznaka, jer je tada mogućnost greške najmanja, dok se rezultati najlakše kontrolišu. Kao što je pokazano ista diferencijalna jednačina se može posmatrati na različite načine. Od toga zavisi postupak a time i efikasnost rešavanja. Od više raspoloživih postupaka za rešavanje problema uvek treba usvojiti najefikasniji, odnosno optimalan prema usvojenim kriterijumima (Tabela T.1.). Kao što je pokazano, optimalni postupak ne mora biti jedan od klasičnih koji se najčešće primenjuju. Na ovaj način, matematički formalizam, može se potpuno prikazati, s obzirom da neće zauzimati suviše prostora.

Predložena metoda, u odnosu na najčešće primenjene, kao što je pokazano je brža, jednostavnija i preglednija i ne zahteva neko veće matematičko znanje. Svođenje na jednačinu I stepena je relativno jednostavno. Isto tako, kontrola dobijenih rezultata sa stanovišta otkrivanja eventualne greške je potpuna, posredstvom nezavisnih jednačina. Rešavanje problema se ne komplikuje u odnosu na ostale metode, čak i u slučaju kada se sistem jednačina ne može svesti na jednačinu prvog, već drugog ili višeg reda.

Kao što je pokazano metoda je uspešno primenjena u oblasti projektovanja hemijskih reaktora u industriji. Pored ovoga, metodu je moguće primeniti u mnogim oblastima hemijske tehnologije, odnosno fizičke hemije.

LITERATURA

1. Levenspiel, O.: Chemical reaction engineering, John Wiley, New York (1982) p. 58-83.

2. Gorbačev, S.V.: Praktikum po fizičeskoj himii, SKL, Moskva (1994) p. 48–56.

3. Spiridonov, A.A.: Matematičeskoja abrabotka fiziko-himičeskih danih, Moskva (1980) p. 126–142.

4. Coulson, C. A.: Mathematics in modern chemistry, Chem.Britain 10, London (1984) p. 18–24.

5. Skala, D, M. Sokić: Zbirka zadataka iz osnova teorije i projektovanja hemijskih reaktora, TMF, Beograd (1979) str. 32–43.

6. Fogler, H.S: Elements of chemical reaction engineering, fourth edition, Pearson education International, Westford, Massachusetts (2008) p.138–216.

7. Martin, R.E.S.: Essential mathematics for chemists, John Wiley, London (1986) p.110–116.

8. Steinfeld, J.I., J.S. Francisco, W.L.Hase: Chemical Kinetics and Dynamics, 2nd ed. New Jersey, Prentice Hall (1999) p. 142-149.

9. Masel, R.: Chemical Kinetics, New York, Mc Graw Hill (2002) p.36–76.

10. Hardy, G. H.: A course of pure mathematics, VDI, Cambridge (1980) p.11–16.

11. Banax, S.: Differencialnoe i integralnoe isčislenie, Mašinoskroenie, Moskva (1986) p. 26–32.

12. Ponomarev, K.K.:Coctavlenie differencialnih uravnenij, PST, Minsk (1983) p. 93–106.

13. Allendoerfer, S.O.: Principles of mathematics, SV, New York (1983) p. 23–26.

14. Mitrinović, D. S.: Diferencijalne jednačine, Naučna knjiga, Beograd (1993) p.56–58.

ONE SUGESSTION FOR A MORE EFFICIENT CALCULATION OF PARAMETERS AT COMPLEX CHEMICAL REACTIONS

Branko Pejović, Vladan Mićić, Milorad Tomić, Vojislav Aleksić
University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska, B&H

In the first part of the paper, for the purpose of giving a characteristic example of complex chemical reactions, several mathematical methods for solving systems of differential equations, that describe the process and are most commonly used in engineering practice, have been analyzed. This analysis was performed in terms of the necessary mathematical knowledge, the time required for solving problem solving, the possibility of error and the control of obtained results.
In the second part we offer a proposal for a more efficient solving of the given problem, in which we apply the principle of reducing the system of equations to one differential equation, which is best to be observed as an inhomogeneous equation of the first order with constant coefficients, depending on time. This method is better than the existing methods, and has some preferences because of which it can be used as an alternative method. The kinetics of complex chemical reactions in engineering theory and practice is usually described by n differential equations. This system can be solved by various mathematical methods which are characteristic for the analyzed method. The obtained system equations can be solved efficiently by reducing to one differential inhomogeneous equation. It is the differential equation in the function of time by minimum order, if possible first order. Also, using initial conditions in this case is simplified. The problem should be seen as a purely mathematical. It is shown that the same differential equation can be viewed in different ways. This has influence on process and efficiency solving. When we have more available methods for solving problems we should always be using the most efficient method in accordance with the accepted criteria (Table T.1.). As shown, the optimal procedure may not be a classic one that is most often used. The proposed method is faster, simpler and clearer, and does not require a greater knowledge of mathematics. Reduction to an equation of the first order is relatively simple. Also, checking the results from the point of discovering errors is total, by using independent equations. The problem solving is not complicated in comparison to other methods, even if the system of equations can be reduced to an equation of the first, second or higher order. As shown, the method was successfully applied in the design of chemical reactors in industry. In addition, the method can be applied in many fields of chemical technology, and physical chemistry, where chemical processes describe a number of differential equations of the first order and second order.

Key words*: chemical reactors design, complex chemical reactions, chemical kinetics, chemical rate law, differential equation systems and their reduction, homogeneous and inhomogeneous differential equation, mathematical methods in chemistry*

Rad primljen: 12. 07. 2012.

Rad prihvaćen: 06. 12. 2012.