

УДК 518.5:66.011

¹ТРИЩ В. Р., асп.; ¹БЕЗНОСИК Ю. О., к.т.н., доц.; ^{2,1}ЯБЛОНСЬКИЙ Г. С., д.х.н.; проф.,
³КОНСТАЛЕС Д., проф.

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

²McKelvey School of Engineering, Department of Energy, Environmental and Chemical Engineering,
Washington University in St. Louis, St. Louis, MO 63130, USA

³Department of Electronics and Information Systems ELIS, Ghent University, B-9000 Ghent, Belgium

ФЕНОМЕН КОНСЕРВАТИВНО-ЗБУРЕНОЇ РІВНОВАГИ В УМОВАХ РІЗНИХ РЕАКТОРІВ

Досліджувався феномен консервативно збуреної рівноваги (*conservatively perturbed-equilibrium – CPE*) в умовах різних типів реакторів (в ациклічній та циклічній системі): реактора ідеального витиснення («*steady-state plug flow reactor, PFR, PIV*») та реактора ідеального змішування («*steady-state continuous stirred tank reactor, CSTR, PIZ*»). Феномен консервативно збуреної рівноваги проявляється, як в *PIV*, так і в *PIZ*. При одних і тих же константах швидкості ациклічна система в *PIV* характеризується великими значеннями «надрівноважного» перетворення (конверсії), ніж ациклічна система в *PIZ*. Аналогічно при одних і тих же константах швидкості циклічна система в *PIV* характеризується великими значеннями «надрівноважного» перетворення (конверсії), ніж циклічна система в *PIZ*.

Ключові слова: консервативно збурена рівновага, екстремум, реактор ідеального витиснення, реактор ідеального змішування, моментальна рівновага, хімічна рівновага.

DOI: 10.20535/2617-9741.1.2021.228137

© Трищ В. Р., Безносик Ю. О., Яблонський Г. С., Констанлес Д., 2021.

Постановка проблеми. Пошук оптимального режиму являється концептуальною проблемою. Найбільш важливим показником, що показує досконалість хімічного реактора, є інтенсивність протікання в ньому процесу.

Двома типовими моделями хімічних реакторів являються [1]:

- 1) реактора ідеального змішування – *PIZ* безперервної дії («*steady-state continuous stirred tank reactor, CSTR*»);
- 2) реактора ідеального витиснення – *PIV* («*steady-state plug flow reactor*»).

В ідеальному трубчатому реакторі *PIV* кожен елемент об'єму зазнає одні і ті ж зміни, перш ніж досягає виходу. Навпаки, в кубовому реакторі неперервної дії *PIZ* елементарний об'єм, що поступає в систему, моментально змішується з усім вмістом реактору. Хід реакції в *PIV* («*steady-state plug flow reactor*») аналогічний плину її в реакторі періодичної дії, але аж ніяк не *PIZ* неперервної дії («*steady-state continuous stirred tank reactor, CSTR*»).

Питання зіставлення ефективності *PIV* та *PIZ* обговорювалися в літературі. Як правило, *PIV* має вищу теоретичну ефективність, ніж *PIZ* того ж обсягу. Тобто, з огляду на той самий простір-час (або час перебування), реакція буде мати більший відсоток завершення в *PIV*, ніж у *PIZ*. Це не завжди справедливо для оборотних реакцій [1].

Для єдиної реакції з позитивним кінетичним порядком *PIV* ефективніший чим *PIZ*. Для єдиної реакції з негативним кінетичним порядком *PIZ* ефективніший чим *PIV* [2]. В [3] доведено, що для послідовних не оборотних реакцій 1-го порядку $A \rightarrow B \rightarrow C$ вибір між *PIV* та *PIZ* залежить від конверсії, але не вказано до якої речовини відноситься це ствердження.

Відповідно нашому аналізу літератури, на сьогоднішній час, загальна теорія для порівняння реакторів *PIV* та *PIZ* відсутня.

Хімічна рівновага являється фінальним станом хімічної реакції.

В оборотній складній хімічній реакції рівновага є детальною, тобто для кожної стадії швидкість прямої реакції дорівнює швидкості відповідної зворотної реакції [4]. Головною властивістю рівноважного складу є його єдиність та стабільність. Це означає, що хімічний склад у закритій хімічній системі при фіксованих кількостях хімічних елементів і заданій температурі, досягає того ж хімічного складу, починаючи з будь-

якого початкового стану. Ця композиція єдина і стабільна. Єдиність рівноважного складу є фундаментальною властивістю фізико-хімічних систем (це було доказано якісно в 1939 році Зельдовичем) [5]. Починаючи з 1960-го року, багато вчених вивчали проблему єдиності і стабільності теоретично, див. Шапіро, Шеплі [6], Аріс [7, 8], Хорн, Джексон [9], Вольперт, Худяєв [10, 11], Горбань [12], Горбань, Яблонський [13, 14]. Сумарний аналіз цих проблем можна знайти в монографіях [15, 16].

Розрахунок складу хімічної рівноваги став основою розв'язання багатьох проблем хімічної та біохімічної інженерії. Такі розрахунки проводяться на основі списку реакцій з відомими константами рівноваги або на основі списку речовин з відомими хімічними потенціалами. Також передбачається задана температура системи і кількість хімічних елементів у системі.

Аналіз попередніх досліджень. В роботах [17, 18] вперше описано та проаналізовано нове кінетичне явище у хімічній кінетиці – консервативно-збурена рівновага (*conservatively perturbed-equilibrium* – *CPE*). У цьому явищі деякі, не всі початкові концентрації закритої хімічної системи замінюються відповідними рівноважними концентраціями при однаковій загальній кількості кожного хімічного елемента. Сам дослід феномена консервативно-збуреної рівноваги проводиться наступним чином:

1. Визначаються значення рівноважної концентрації всіх видів.
2. Деякі компоненти, принаймні два, обрані таким чином, щоб їх початкові концентрації відрізнялися (були відхилені) від рівноважних концентрацій.
3. Принаймні один компонент обраний таким чином, що його початкова концентрація рівна рівноважному значенню.
4. Збурення, зазначені в пункті 2, повинні відповідати всім законам збереження, що застосовуються до реакцій системи.
5. Еволюція всіх видів концентрацій спостерігається, коли вони мають тенденцію до рівноваги.

Описані властивості явища *CPE*:

1. Для речовини, початкову концентрацію якої приймають за рівноважну, екстремум концентрації у шляху до рівноваги неминучий.
2. Якщо цей екстремум – максимум, то система характеризується «надрівноважною» концентрацією відповідної речовини.
3. Цей екстремум може бути миттєвою частковою рівновагою для деяких стадій хімічного механізму.

Метод *CPE* був недавно експериментально перевірений в реакторі періодичної дії для складної реакції етерифікації, в якій етанол і бензиловий спирт реагують з оцтовою кислотою з утворенням двох різних ефірів і води [19, 20].

В перехідних *CPE* – режимах хімічна система переходить від початкового стану, в якому деякі концентрації рівні рівноважним концентраціям системи, до кінцевого стану, в якому всі концентрації рівні рівноважній концентрації (повна рівновага). В цих перехідних режимах система неминуче перейде через екстремальне значення (максимум або мінімум). Екстремум, максимум або мінімум є неминучою ознакою явища *CPE*.

Це значення може представляти важливу інформацію про детальний механізм, кінетичні параметри та використовуватися при оптимізації або керуванні хімічними реакторами різних типів. Тому задача знаходження екстремальних точок кінетичних кривих в умовах *CPE* є актуальною, як для різних реакцій, так і для різних типів реакторів. Також метод *CPE* може бути застосований для знаходження оптимальних умов експлуатації каталітичних реакторів, в яких проводяться складні зворотні хімічні перетворення (крекінг, реакції отримання вуглеводного палива). Тому актуальною є задача порівняння РІВ та РІЗ для різних типів ациклічних (або нециклічних) і циклічних реакцій в умовах консервативно-збуреної рівноваги (*CPE*).

Для речовини, початкову концентрацію якої приймають за рівноважну, екстремум концентрації у шляху до рівноваги неминучий. Цей екстремум може бути миттєвою частковою рівновагою для деяких етапів хімічного механізму. Час виникнення цього екстремуму не залежить від збурень.

Показано, що явище *CPE* характеризується екстремумом на шляху від початкової концентрації до стану фінальної рівноваги [17]. Екстремум, максимум або мінімум, є неминучою ознакою явища *CPE* [4, 17].

В даній роботі буде проведено аналіз моделей хімічної кінетики в умовах консервативно-збуреної рівноваги для різних реакторів ідеального змішування та ідеального витіснення.

Метою статті є задача порівняння РІВ та РІЗ для різних типів ациклічних і циклічних реакцій в умовах консервативно-збуреної рівноваги (*CPE*) на основі отриманих, в результаті комп'ютерних експериментів, даних.

Для досягнення поставленої мети необхідно розв'язати такі задачі:

- побудова моделей кінетики ациклічних реакцій для РІЗ та РІВ;
- побудова моделей кінетики циклічних реакцій для РІЗ та РІВ;
- проведення теоретичного аналізу моделей кінетики для різних типів реакцій та різних типів реакторів;
- проведення обробки отриманих даних комп'ютерного експерименту та порівняння РІЗ і РІВ в умовах консервативно-збуреної рівноваги;
- чисельно проаналізувати феномен *CPE* на прикладі реакторів РІВ та РІЗ.

Виклад основного матеріалу. Розглянемо зворотну ациклічну (або нециклічну) лінійну реакційну систему з трьома речовинами: A , B та C (де k^+ – константа швидкості прямих реакцій, а з k^- – константа швидкості зворотних реакцій).



Для даної системи підібрані довільні константи швидкості та для зручності обрахунку записані масивом (2):

$$k = \begin{pmatrix} k_1^+ \\ k_1^- \\ k_2^+ \\ k_2^- \end{pmatrix} \quad (2)$$

Для системи (1) рівноважні концентрації $[A]_{eq}$, $[B]_{eq}$ та $[C]_{eq}$ визначаються співвідношеннями, які витікають з умов детальної рівноваги:

$$\begin{aligned} [B]_{eq} &= k_{1,eq} [A]_{eq} \\ [C]_{eq} &= k_{2,eq} [B]_{eq} = k_{1,eq} k_{2,eq} [A]_{eq} \end{aligned} \quad (3)$$

де $k_{1,eq}$ та $k_{2,eq}$ – константи рівноваги відповідних реакцій.

Константа рівноваги для кожного компоненту реакційної системи є відношення швидкості прямої реакції до зворотної: $k = k^+ / k^-$. Далі величини рівноважних концентрацій визначаються з рівняння матеріального балансу:

$$A + \frac{k_1^+}{k_1^-} A + \frac{k_1^+ k_2^+}{k_1^- k_2^-} A = 1 \quad (4)$$

Рівноважні концентрації визначаються тільки константами рівноваги і величиною загальної кількості речовини. За допомогою функцій «Given and Find» (*Mathcad*) та формули (4) знайдено рівноважні концентрації для системи (1). Рівноважні концентрації для компонентів реакційної системи будуть наступними:

$$C_{eq} = \begin{bmatrix} C_A = A \\ C_B = \frac{k_1^+}{k_1^-} A \\ C_C = \frac{k_1^+ k_2^+}{k_1^- k_2^-} A \end{bmatrix} \quad (5)$$

У відповідності закону діючих мас швидкість зміни кількості кожної речовини в реакційній системі (1) виражена диференційними рівняннями (6):

$$D(t, C) = \begin{cases} -k_1^+ C_1 + k_1^- C_2 \\ k_1^+ C_1 - k_1^- C_2 - k_2^+ C_2 + k_2^- C_3 \\ k_2^+ C_2 - k_2^- C_3 \end{cases} \quad (6)$$

де t – деякий час, k_1^+ , k_1^- , k_2^+ , k_2^- – константи швидкості для реакції, а $C_{1..3}$ – дорівнюють концентраціям компонента A , B та C відповідно.

РІЗ буде обрахований використовуючи аналогічну матрицю коефіцієнтів (7).

$$K(\tau) = \begin{bmatrix} 1 + \tau \cdot k_1^+ & -\tau \cdot k_1^- & 0 \\ -\tau \cdot k_1^+ & 1 + \tau \cdot k_1^- + \tau \cdot k_2^+ & -\tau \cdot k_2^- \\ 0 & -\tau \cdot k_2^+ & 1 + \tau \cdot k_2^- \end{bmatrix} \quad (7)$$

де τ – деякий час, а k_1^+ , k_1^- , k_2^+ , k_2^- – константи швидкості для реакції.

При обрахунку РІВ використовуються диференційні рівняння, а при розрахунку РІЗ – алгебраїчні.

Розглянута зворотна лінійна реакційна система (8) при константах швидкості (9) з трьома речовинами: A , B та C :



$$k_1^+ = 10, \quad k_1^- = 2, \quad k_2^+ = 6, \quad k_2^- = 2; \quad (9)$$

Проведений розрахунок РІЗ використовуючи матрицю коефіцієнтів (10).

$$k(\tau) = \begin{bmatrix} 1 + \tau \cdot k_1^+ & -\tau \cdot k_1^- & 0 \\ -\tau \cdot k_1^+ & 1 + \tau \cdot k_1^- + \tau \cdot k_2^+ & -\tau \cdot k_2^- \\ 0 & -\tau \cdot k_2^+ & 1 + \tau \cdot k_2^- \end{bmatrix} \quad (10)$$

Відповідно до матриці коефіцієнтів розраховані концентрації для РІЗ. Були побудовані графічні залежності системи рівнянь (10), а саме зміни концентрацій речовин відносно часу (рис. 1).

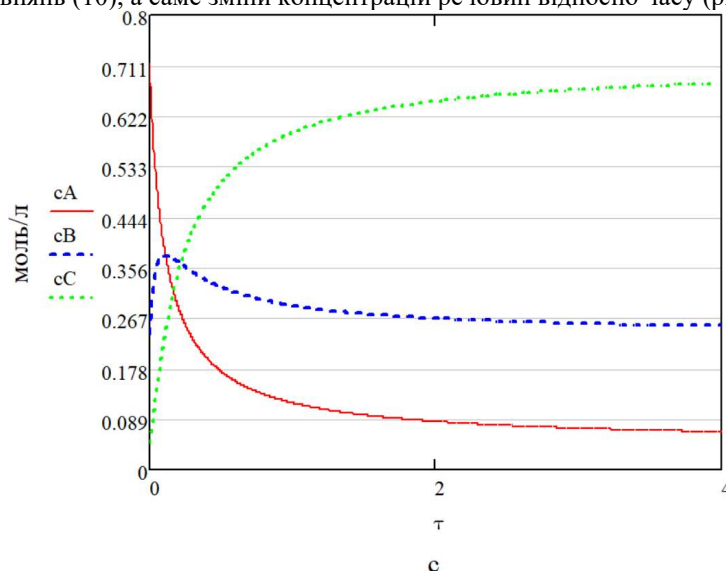


Рис. 1 – Концентрації реагуючих речовин за часом проходження для РІЗ (ациклічний механізм)

Аналогічно для зворотної лінійної ациклічної реакційної системи (8) при константах швидкості (11):

$$k_1^+ = 10, k_1^- = 2, k_2^+ = 6, k_2^- = 2; \quad (11)$$

Побудовані графічні залежності для РІВ, а саме зміни концентрацій речовин відносно часу (рис. 2).

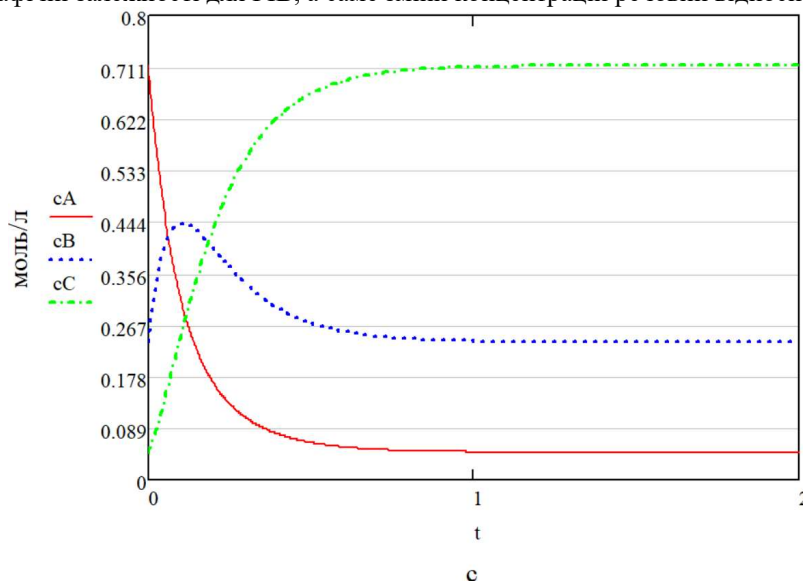
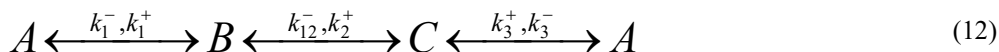


Рис. 2 – Концентрації реагуючих речовин за часом проходження для РІВ (ациклічний механізм)

Час настання екстремума був меншим для ациклічної реакції в РІЗ на $\approx 2.1\%$, але концентрація речовини *B* в екстремумі в РІВ була більша на $\approx 17.2\%$ ніж в РІЗ.

Аналогічно розглянута зворотна циклічна лінійна реакційна система (12) при константах швидкості (13) з трьома речовинами: *A*, *B* та *C*.



$$k_1^+ = 10, k_1^- = 2, k_2^+ = 6, k_2^- = 2, k_3^+ = 15, k_3^- = 1; \quad (13)$$

РІЗ буде обраховано використовуючи матрицю коефіцієнтів (14).

$$K(\tau) = \begin{bmatrix} 1 + \tau \cdot k_1^+ + \tau \cdot k_3^+ & -\tau \cdot k_1^- & -\tau \cdot k_3^- \\ -\tau \cdot k_1^+ & 1 + \tau \cdot k_1^- + \tau \cdot k_2^+ & -\tau \cdot k_2^- \\ -\tau \cdot k_3^+ & -\tau \cdot k_2^+ & 1 + \tau \cdot k_2^- + \tau \cdot k_3^- \end{bmatrix} \quad (14)$$

Відповідно до матриці коефіцієнтів (14) розраховані концентрації для РІЗ. Були побудовані графічні залежності системи рівнянь (12), а саме зміни концентрацій речовин відносно часу (рис. 3).

Аналогічно для зворотної циклічної лінійної реакційної системи (12) при константах швидкостей (15):

$$k_1^+ = 10, k_1^- = 2, k_2^+ = 6, k_2^- = 2, k_3^+ = 15, k_3^- = 1; \quad (15)$$

Побудовані графічні залежності для РІВ, а саме зміни концентрацій речовин відносно часу (рис. 4).

Час настання екстремума був меншим для циклічної реакції в РІЗ на $\approx 5.6\%$, але концентрація речовини *B* в екстремумі в РІВ була більша на $\approx 11.6\%$ ніж в РІЗ. Для ациклічної та циклічної реакції в РІВ час настання екстремума циклічної реакції був меншим на $\approx 44.2\%$ ніж в ациклічній, але концентрація речовини *B* в екстремумі при ациклічній реакції була більша на $\approx 24.8\%$ ніж в циклічній реакції. Для ациклічної та циклічної реакції в РІЗ час настання екстремума циклічної реакції був меншим на $\approx 46.2\%$ ніж в ациклічній, але

концентрація речовини *B* в екстремумі при ациклічній реакції була більша на $\approx 18.9\%$ ніж в циклічній реакції. Циклічна система показала менший час настання екстремума, але більшу концентрацію речовини *B* в екстремумі в РІВ та РІЗ показала ациклічна реакційна система. Хоч час настання екстремума був найменшим в РІЗ при циклічній системі, проте концентрація речовини *B* в екстремумі була найбільшою в РІВ при ациклічній системі. Тому (з наших систем і реакторів) ациклічна система в РІВ показує кращі характеристики.

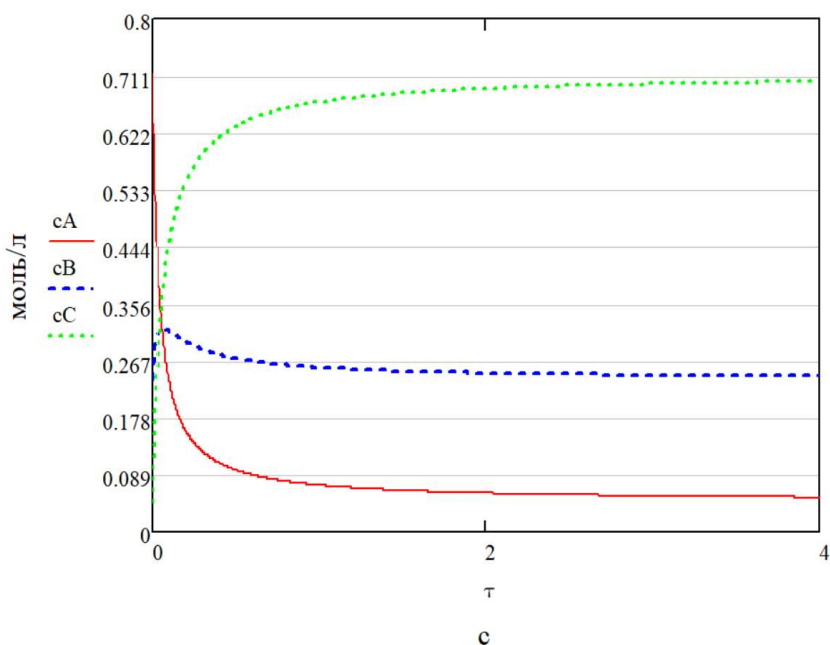


Рис. 3 – Концентрації реагуючих речовин за часом проходження для РІЗ (циклічний механізм)

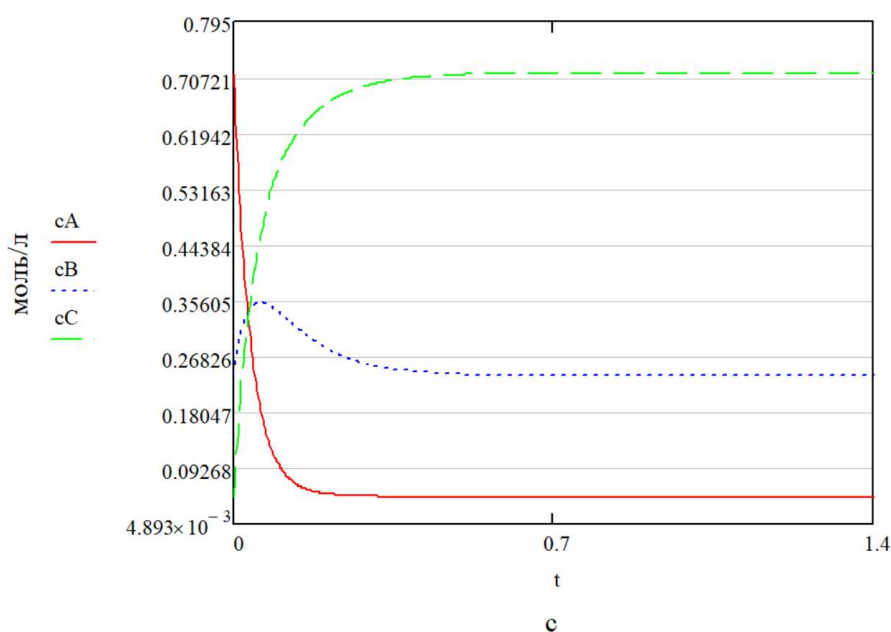


Рис. 4 – Концентрації реагуючих речовин за часом проходження для РІВ (циклічний механізм)

Висновки:

- екстремум в перехідних режимах спостерігається завжди – для ациклічних і циклічних складних реакцій в умовах обох реакторів, як в РІВ так і в РІЗ. При одних і тих же константах швидкості (9) ациклічна система в РІВ характеризується великими значеннями «надрівноважного» перетворення (конверсії), ніж ациклічна система в РІЗ. Аналогічно при одних і тих же константах швидкості (13) циклічна система в РІВ характеризується великими значеннями «надрівноважного» перетворення (конверсії), ніж циклічна система в РІЗ;
- в РІЗ спостерігається швидший час настання екстремуму. Це справедливо для ациклічних та циклічних систем;
- чим більша різниця між початковими концентраціями двох речовин, тим більша «надрівноважна» концентрація третьої речовини, початкова концентрація, якої була рівноважна;
- при наших значеннях кінетичних параметрів чутливість часу настання екстремуму однієї і тої самої реакції в різних реакторах (РІВ та РІЗ) невелика (до $\approx 5.6\%$), а при різних реакціях (ациклічних і циклічних), але в одному типі реактора (РІВ чи РІЗ) – значна, досягаючи $\approx 46.2\%$.

Перспективи подальших досліджень:

- Аналіз *CPE* для більш складних схем лінійних механізмів і для нелінійних механізмів.
- Оптимізація початкового складу для отримання маскимальних «надрівноважних» кінетичних характеристик.
- Додавання розвиненої методології для оптимізації конкретних каталітичних процесів.

Список використаної літератури

1. Austin R. Enzyme Immobilization. Waltham Abbey Essex: ED-Tech Press, 2018. 348 с.
2. Multiple Reactions. URL: <http://umich.edu/~elements/course/lectures/six/index.htm#top1> (дата звернення: 23.01.2021).
3. Lecture 9: Reactor Size Comparisons for PFR and CSTR. URL: https://ocw.mit.edu/courses/chemical-engineering/10-37-chemical-and-biological-reaction-engineering-spring-2007/lecture-notes/lec09_03072007_w.pdf (дата звернення: 23.01.2021).
4. Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependencies // Chemical Engineering Science. 2011. 66(1). P. 111–114. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.10.014>
5. Zeldovich Y.B. Selected Works of Yakov Borisovich Zeldovich: Chemical Physics and Hydrodynamics. Princeton University Press, 2014. P. 144–147.
6. Shapiro N.Z., Shapley L.S. Mass action laws and the Gibbs free energy function. J. Soc. Ind. Appl. Math.. 1965. Vol. 13, No 2. P. 353–375.
7. Aris R. Prolegomena to the rational analysis of systems of chemical reactions. Arch. Ration. Mech. Anal.. 1965. Vol. 19. P. 81–99.
8. Aris R. Prolegomena to the rational analysis of systems of chemical reactions II. Some addenda. Arch. Ration. Mech. Anal.. 1968. Vol. 27. P. 356–364.
9. Horn F., Jackson R. General mass action kinetics. Arch. Ration. Mech. Anal.. 1972. Vol. 47. P. 81–116.
10. Vol’pert A.I. Differential equations on graphs. Math. USSR Sbornik. 1972. Vol. 17. P. 571–582.
11. Vol’pert A.I., Khudyaev S.I. Analysis in Classes of Discontinuous Functions and Equations of Mathematical Physics. Martinus Nijhoff: Dordrecht. The Netherland. 1985. P. 704.
12. Gorban A.N. On the problem of boundary equilibrium points. React. Kinet. Catal. Lett. 1980. Vol. 15. P. 315–319.
13. Gorban A.N., Yablonsky, G.S. Extended detailed balance for systems with irreversible reactions. Chem. Eng. Sci. 2011. Vol. 63. P. 5388–5399.
14. Gorban A.N., Yablonsky, G.S. Three Waves of Chemical Dynamics. Math. Model. Nat. Phenom. 2015. Vol. 10. P. 1–5.
15. Yablonskii G.S., Bykov V.I., Gorban A.N., Elokhin V.I. Kinetic Models of Catalytic Reactions. In Comprehensive Chemical Kinetics; Compton, R.G., Ed.. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. 1991. Vol. 32. P. 396.
16. Marin G.B., Yablonsky G.S.; Constaes D. Kinetics of Chemical Reactions: Decoding Complexity, 2nd ed.. John Wiley–VCH: Weinheim. Germany. 2019. P. 13.

17. Yablonsky G.S., Branco D.P., Marin G.B., Constaes D. Conservatively Perturbed Equilibrium (CPE) in chemical kinetics. // Chemical Engineering Science. 2019. №196. P. 384-390. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.11.010>
18. Yiming X., Xinquan L., Constaes D., Yablonsky G.S. Perturbed and Unperturbed: Analyzing the Conservatively Perturbed Equilibrium (Linear Case). // Entropy 2020, №22(10). P. 1160. doi: <https://doi.org/10.3390/e22101160>.
19. Peng B., Zhu X., Constaes, D., Yablonsky G.S. Experimental verification of conservatively perturbed equilibrium for a complex non-linear chemical reaction. Chem. Eng. Sci. 2020. №229. P. 116008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116008>
20. Zakharchuk Yu., Beznosyk Yu., Bugaieva L. Mathematical Model of Obtaining Hydrocarbon Fuel Under the Scheme Fischer-Tropsch in the Stationary Layer of Catalyst on the Cobalt Basis. Eastern European journal of Enterprise Technologies. 2018. № 3/6 (93). P. 60-70. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.134165>

Надійшла до редакції 27.01.2021

Trishch V. R., Beznosyk Y. O., Yablonsky G. S., Constaes D.

THE PHENOMENON OF CONSERVATIVE-PERTURBED EQUILIBRIUM IN CONDITIONS DIFFERENT REACTORS

Finding the optimal mode is a conceptual problem. The most important indicator that reflects the perfection of a chemical reactor is the intensity of the process in it.

The phenomenon of conservatively perturbed-equilibrium (CPE) in the conditions of different types of reactors (in acyclic and cyclic systems) was studied: the ideal displacement reactor ("steady-state plug flow reactor, PFR") and the ideal mixing reactor ("steady-state continuous stirred tank reactor, CSTR").

For the acyclic reaction, the time of extremum onset was less in CSTR by $\approx 2.1\%$, but the concentration of substance B in the extremum in PFR was greater by $\approx 17.2\%$ than in CSTR. For the cyclic reaction, the time of extremum onset was less in CSTR by $\approx 5.6\%$, but the concentration of substance B in the extremum in PFR was greater by $\approx 11.6\%$ than in CSTR. For the acyclic and cyclic reaction in PFR, the time of occurrence of the extremum of the cyclic reaction was lower by $\approx 44.2\%$ than in the acyclic, but the concentration of substance B in the extremum of the acyclic reaction was greater by $\approx 24.8\%$ than in the cyclic reaction. For the acyclic and cyclic reaction in CSTR, the time of occurrence of the extremum of the cyclic reaction was lower by $\approx 46.2\%$ than in the acyclic, but the concentration of substance B in the extremum in the acyclic reaction was greater by $\approx 18.9\%$ than in the cyclic reaction. The cyclic system showed a shorter time for the onset of the extremum, but the acyclic reaction system showed a higher concentration of substance B at the extremum in PFR and CSTR. Although the time of extremum onset was the lowest in CSTR in the cyclic system, the concentration of substance B in the extremum was highest in the PFR in the acyclic system. Therefore (from our systems and reactors) the acyclic system in PFR shows the best characteristics.

The extremum in transient modes is always observed for acyclic and cyclic complex reactions in both reactors, both in PFR and in CSTR. The phenomenon of conservatively perturbed-equilibrium is manifested in both PFR and CSTR. With the same rate constants, the acyclic system in PFR is characterized by higher values of "over equilibrium" conversion than the acyclic system in CSTR. Similarly, with the same rate constants, the cyclic system in PFR is characterized by higher values of "over equilibrium" conversion than the cyclic system in CSTR.

The time of extremum onset is less in CSTR. This is true for acyclic and cyclic systems.

The greater the difference between the initial concentrations of the two substances, the greater the "over equilibrium" concentration of the third substance, the initial concentration of which was equilibrium.

At our values of kinetic parameters, the sensitivity of the time of occurrence of the extremum of the same reaction in different reactors (PFR and CSTR) is small (up to $\approx 5.6\%$), and at different reactions (acyclic and cyclic), but in one type of reactor (PFR or CSTR) - significant, reaching $\approx 46.2\%$.

Keywords: conservative-perturbed equilibrium, extremum, ideal displacement reactor, ideal mixing reactor, instantaneous equilibrium, chemical equilibrium.

References

1. Austin, R. (2018), Enzyme Immobilization, ED-Tech Press, ED-Tech Press, Waltham Abbey Essex.
2. Multiple Reactions (2008), "Multiple Reactions", available at: <http://umich.edu/~elements/course/lectures/six/index.htm#top1> (accessed 23 January 2021).

3. Lecture 9: Reactor Size Comparisons for PFR and CSTR (2007), "Lecture 9: Reactor Size Comparisons for PFR and CSTR", available at: https://ocw.mit.edu/courses/chemical-engineering/10-37-chemical-and-biological-reaction-engineering-spring-2007/lecture-notes/lec09_03072007_w.pdf (accessed 23 January 2021).
4. Yablonsky, G.S., Constaes, D. and Marin, G.B. (2011), "Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependencies", *Chemical Engineering Science*, no 66 (1), pp. 111-114. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.10.014>
5. Zeldovich, Y.B. (2014), *Selected Works of Yakov Borisovich Zeldovich: Chemical Physics and Hydrodynamics*, Princeton University Press, pp. 144-147. Chapter 12.
6. Shapiro, N.Z. and Shapley, L. S. (1965), "Mass action laws and the Gibbs free energy function", *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, Vol. 13 No. 2, pp. 353-375.
7. Aris, R. (1965), "Prolegomena to the rational analysis of systems of chemical reactions", *Arch. Ration. Mech. Anal.*, Vol. 19, pp. 81-99.
8. Aris, R. (1968), "Prolegomena to the rational analysis of systems of chemical reactions II", Some addenda. *Arch. Ration. Mech. Anal.*, Vol. 27, pp. 356-364.
9. Horn, F. and Jackson, R. (1972), "General mass action kinetics", *Arch. Ration. Mech. Anal.*, Vol. 47, pp. 81-116.
10. Vol'pert, A. I. (1972), "Differential equations on graphs", *Math. USSR Sbornik.*, Vol. 17, pp. 571-582.
11. Vol'pert, A.I. and Khudyaev, S. I. (1985), "Analysis in Classes of Discontinuous Functions and Equations of Mathematical Physics", *Martinus Nijhoff: Dordrecht, The Netherland*, P. 704.
12. Gorban, A.N. (1980), "On the problem of boundary equilibrium points", *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 15, pp. 315-319.
13. Gorban, A.N. and Yablonsky, G.S. (2011), "Extended detailed balance for systems with irreversible reactions", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 63, pp. 5388-5399.
14. Gorban, A.N. and Yablonsky, G.S. (2015), "Three Waves of Chemical Dynamics", *Math. Model. Nat. Phenom.*, Vol. 10, pp. 1-5.
15. Yablonskii, G.S., Bykov, V.I., Gorban, A.N. and Elokhin, V.I. (1991), "Kinetic Models of Catalytic Reactions. In *Comprehensive Chemical Kinetics*", Compton, R.G., Ed., Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, Vol. 32, P. 396.
16. Marin, G.B., Yablonsky, G.S. and Constaes, D. (2019), *Kinetics of Chemical Reactions: Decoding Complexity*, 2nd ed., John Wiley-VCH: Weinheim, Germany, P. 13.
17. Yablonsky, G.S., Branco, D.P., Marin, G.B. and Constaes D. (2019), "Conservatively Perturbed Equilibrium (CPE) in chemical kinetics", *Chemical Engineering Science*, Vol. 196, pp. 384-390. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.11.010>
18. Yiming, X., Xinquan, L., Constaes, D. and Yablonsky G.S. (2020), "Perturbed and Unperturbed: Analyzing the Conservatively Perturbed Equilibrium (Linear Case)", *Entropy*, Vol. 22, No. 10, P. 1160. doi: <https://doi.org/10.3390/e22101160>
19. Peng, B., Zhu, X., Constaes, D. and Yablonsky, G.S. (2020), "Experimental verification of conservatively perturbed equilibrium for a complex non-linear chemical reaction", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 229, P. 116008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116008>
20. Zakharchuk, Yu., Beznosyk, Yu. and Bugaieva L. (2018), "Mathematical Model of Obtaining Hydrocarbon Fuel Under the Scheme Fischer-Tropsch in the Stationary Layer of Catalyst on the Cobalt Basis", *Eastern European journal of Enterprise Technologies*, № 3/6 (93), pp. 60-70. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.134165>