

УДК 004.94

ТРИЩ В. Р.*, КОВАЛЮК Д. О.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ТРИ-РИФОРМІНГУ МЕТАНУ НА ОСНОВІ ФЕНОМЕНУ КОНСЕРВАТИВНО ЗБУРЕНОЇ РІВНОВАГИ

Розглянуто процес три-риформінгу метану та його перебіг за умови феномену консервативно збуреної рівноваги (CPE). Показано, що екстремум виходу цільового компонента відбувається в певний момент часу, після чого концентрація повертається до свого рівноважного значення. Проведено математичне моделювання процесу, досліджено вплив таких факторів як тиск та температура на положення точки «надрівноважної» концентрації. Виконано порівняння програмних засобів для моделювання процесу за різних початкових умов. Сформульовано задачу оптимізації початкового складу суміші для процесу три-риформінгу метану з використанням CPE: визначено цільову функцію та обмеження, обрано метод розв'язання. Виконано програмну реалізацію задачі оптимізації на основі Optimization Toolbox Matlab. Результати досліджень свідчать про підвищення ефективності процесу (збільшення виходу цільового компонента) та можливість реалізації оптимальних рішень у реальному часі, що відкриває перспективи для впровадження в існуючі системи керування та розробки систем прийняття рішень.

Ключові слова: оптимізація, комп'ютерне моделювання, оптимальне керування, три-риформінг метану, Matlab Optimization Toolbox, ресурсоефективність, екстремум

DOI: 10.20535/2617-9741.2.2024.307354

*Corresponding author: trishch1212@gmail.com
Received 27 May 2024; Accepted 19 June 2024

Постановка проблеми. Найбільш поширеними технологіями виробництва синтез-газу з природного газу є паровий риформінг метану (*steam methane reforming, SMR*), який найбільш широко використовується в промисловості, сухий риформінг метану (*dry reforming of methane, DRM*), парціальне окиснення (*partial oxidation, POX*), автотермічний (*autothermal, ATR*) та три-риформінг метану (*tri-reforming of methane, TRM*) [1,2]. Всі ці процеси здійснюються за допомогою катализаторів. Серед зазначених технологій TRM вважається перспективною, оскільки може безпосередньо використовувати димові гази електростанцій, що працюють на вичерпаному паливі, як сировину без необхідності додаткових процесів уловлювання вуглецю. TRM об'єднує SMR, DRM і POX в одну стадію, роблячи процес з меншим вуглецевим слідом та більш економічно вигідним [2-7]. Схема процесу TRM зображена на рис. 1.

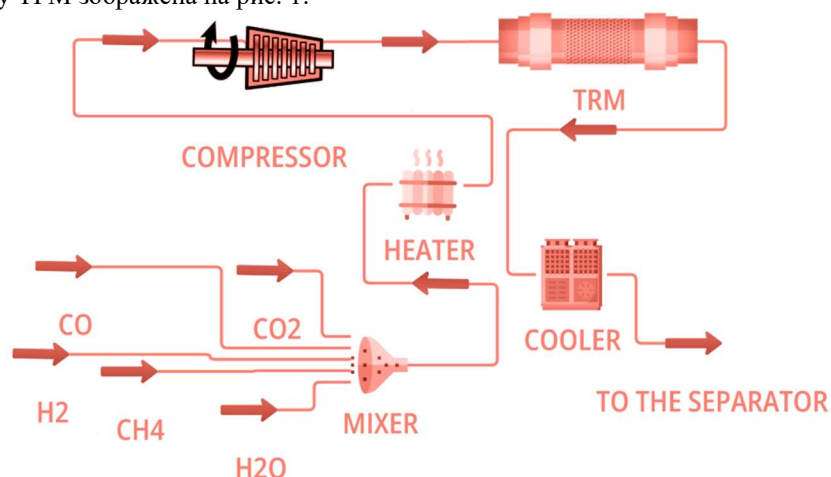


Рис. 1 – Схема три-риформінгу метану

Процес три-риформінгу починається з того, що вхідні компоненти реакції (подані в певному співвідношенні) змішуються в міксері. Після цього єдиний потік підігрівається до температури 873 K, стискається компресором і подається в реактор. У реакторі підтримується відповідний тиск та температура. Після реактора суміш газів поступає до холодильника, а потім на розділення та отримання цільового продукту – водню.

Для оптимального керування даним процесом у роботі розглянуто дві реакції: *SMR* та *DRM*. Варто зазначити, що три-риформінг також включає ряд вторинних реакцій, пов'язаних з утворенням коксу і горінням. Проте їхні абсолютні швидкості відносно невеликі, і вони використовуються для дослідження наслідків тривалого протікання процесу та його впливу на забруднення каталізатора або навколишнє середовище.

Аналіз попередніх досліджень. В роботах [8,9] було відкрито явище консервативно збуреної рівноваги (*conservatively perturbed equilibrium – CPE*), застосування якого дозволяє підвищити ефективність хімічних реакцій, в тому числі і процесу ТРМ. Умовою виникнення *CPE* є відповідні вхідні концентрації початкового складу суміші для заданого тиску та температури. 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) [10]. В цих перехідних режимах система неминує перейти через екстремальне значення (максимум або мінімум).

Метою статті є підвищення ефективності процесу три-риформінгу метану за рахунок визначення оптимальних вхідних концентрацій компонентів для забезпечення феномену *CPE*. Для розв'язання задачі використано числові методи оптимізації програмного пакету Matlab та комп'ютерне моделювання феномену консервативно збуреної рівноваги.

Моделювання процесу ТРМ та визначення точки «надрівноважної» концентрації. Зазначимо, що настання точки *CPE* – екстремуму «надрівноважної» концентрації відбувається в певний момент часу, після чого концентрація цільового компонента повертається до свого рівноважного значення. Тому однією з задач оптимального керування є розрахунок часу настання цієї точки та визначення впливу температури і тиску на її положення. Моделювання процесу ТРМ виконується для реактора ідеального витіснення (РІВ), який має кращі показники порівняно з іншими типами реакторів [11-14].

В результаті моделювання необхідно отримати профілі концентрацій уздовж довжини реактора та часу перебування в ньому. Кінетичні рівняння сухого та парового риформінгу на нікелевому каталізаторі мають вигляд [9]:

Сухий риформінг

$$r_1 = k_1 P_{CH_4} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{dr}} \right) \quad (1)$$

Паровий риформінг

$$r_2 = k_2 P_{CH_4} \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O} K_{sr}} \right) \quad (2)$$

де K_{dr} , K_{sr} - константи рівноваги для сухого риформінгу та парового риформінгу відповідно; k_1 , k_2 - кінетичні коефіцієнти прямої реакції для сухого риформінгу та парового риформінгу відповідно.

Для моделювання процесу ТРМ використано програмний продукт DWSIM. Кінетичні рівняння (1) та (2) були запрограмовані у вигляді скриптів, наведених у табл. 1.

Для досягнення *CPE* були розраховані рівноважні концентрації компонентів реакції в програмі DWSIM за допомогою методу мінімізації вільної енергії Гіббса. Результати моделювання процесу ТРМ та явища *CPE* в програмному продукті DWSIM наведені на рис. 2.

Таблиця 1 – Реалізація кінетичних рівнянь в *DWSIM*

| Реакція | Реалізація <i>script</i> в <i>DWSIM</i> |
|-------------------|---|
| Паровий риформінг | <pre> import math from System import Array from DWSIM.Thermodynamics import * import clr clr.AddReference("DWSIM.MathOps.DotNumerics") from DotNumerics.ODE import * obj = Flowsheet.GetFlowsheetSimulationObject("input") R = 8.3144 Atm = 101325 k1 = 250 * math.exp(-102000 / (R * T)) Keq = math.exp((-206103 / (R * T)) + (214.6 / R)) r = k1 * (R1 / 1000) * (1 - (((P1 / Atm) * math.pow((P2 / Atm), 3)) / ((R1 / Atm) * (R2 / Atm) * Keq)))) </pre> |
| Сухий риформінг | <pre> import math from System import Array from DWSIM.Thermodynamics import * import clr clr.AddReference("DWSIM.MathOps.DotNumerics") from DotNumerics.ODE import * obj = Flowsheet.GetFlowsheetSimulationObject("input") R = 8.3144 Atm = 101325 k1 = 380 * math.exp(-105000 / (R * T)) Keq = math.exp((-247289 / (R * T)) + (256.7 / R)) r = k1 * (R1 / 1000) * (1 - (((math.pow((P1 / Atm), 2) * math.pow((P2 / Atm), 2)) / ((R1 / Atm) * (R2 / Atm) * Keq)))) </pre> |

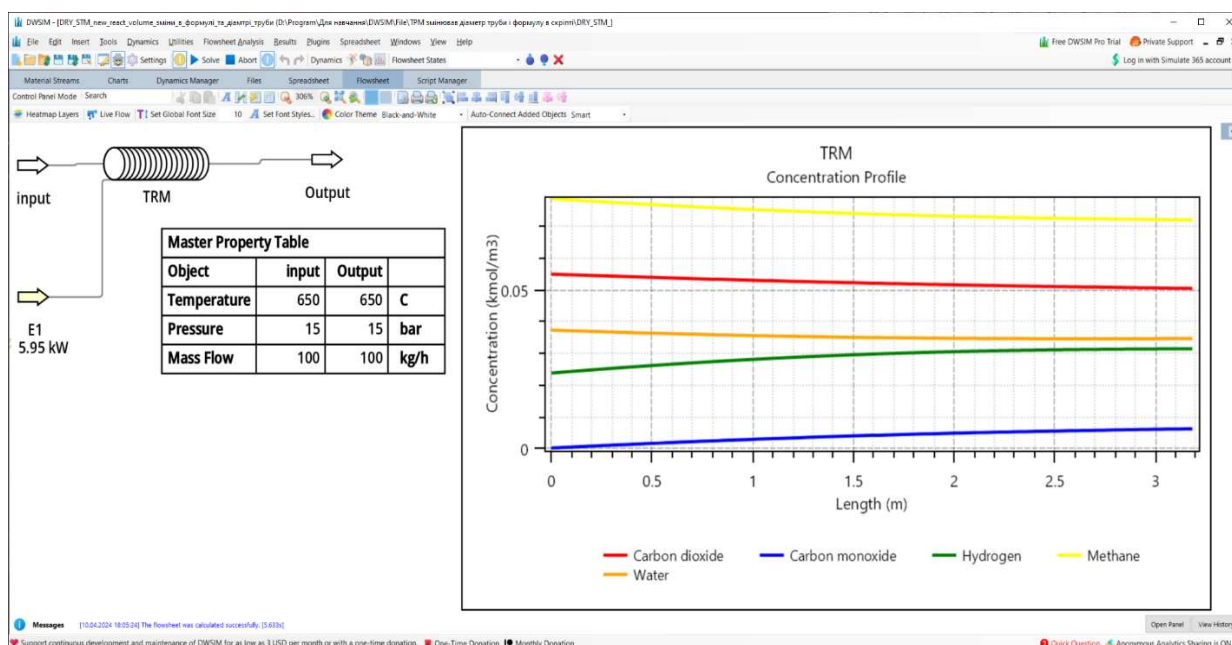


Рис. 2 – Моделювання процесу в програмному продукті *DWSIM* з врахування феномену *CPE*

Також було досліджено положення точки «надрівноважної» концентрації залежно від початкового складу суміші. За результатами моделювання, наведеними на рис. 3, точка *CPE* є сталою для продукту H_2 , на відміну від компонента CO , для якого вона змінюється.

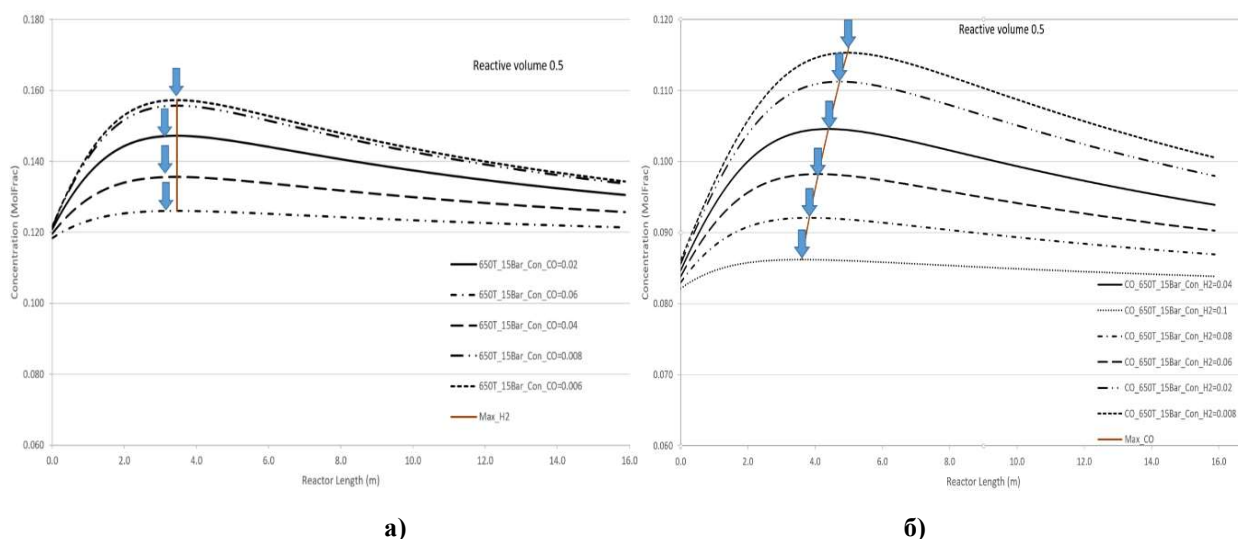


Рис. 3 – Концентраційні залежності продуктів реакції: а) гідроген (H_2), б) монооксид вуглецю (CO) від зміни початкового складу суміші при збереженні по компонентного балансу

Це дозволяє зробити висновок, що в результаті керування можна забезпечити досягнення виходу продукту з максимальною концентрацією. Наприклад, при заданих умовах тиску і температури (973 K та 15 атм), точка *CPE* буде знаходитися на довжині ≈ 3 м.

Розв'язання задачі оптимізації. Задача оптимізації полягає в максимізації цільового продукту триформінгу метану, H_2 .

Нижче наведені змінні, які впливатимуть на вихід продукту в реакторі:

- 1) Початковий склад суміші (концентрації CH_4 , H_2O , CO_2).
- 2) Тиск.
- 3) Температура.

Цільова функція:

$$R_{H_2} = 2k_1 P_{CH_4} \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2} K_{dr}} \right) + 3k_2 P_{CH_4} \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O} K_{sr}} \right) \quad (3)$$

де k_1 і k_2 – це константи швидкості для частин прямої реакції ТРМ: сухого та парового риформінгів відповідно. P - парціальні тиски, відповідних реагентів, а K_{dr} і K_{sr} – рівноважні концентрації сухого та парового риформінгів відповідно.

Запишемо обмеження для пошуку оптимального початкового складу процесу з врахуванням властивостей феномену консервативно збуреної рівноваги. Тиск і температура обмежуються фізико-хімічними властивостями процесу і конструктивними особливостями реактора, елементний баланс має бути збережений, ключовий компонент на вході повинен мати рівноважну концентрацію за заданих тиску та температури, а концентрації інших компонентів мають бути відхилені від їхніх рівноважних значень. Зазначені обмеження описуються формулами (4).

Ці змінні (1) мають функціональну залежність оскільки від них залежать параметри процесу та вихід цільового продукту.

Обмеження:

$$\begin{aligned}
 & \text{По елементному балансі:} \\
 & N_C = CH_4 + CO + CO_2; \\
 & N_H = 4CH_4 + 2H_2 + 2H_2O; \\
 & N_O = CO + 2CO_2 + H_2O. \\
 & \text{По матеріальному балансі (в мольних долях):} \\
 & CH_4 + CO_2 + H_2O + H_2 + CO = 1; \\
 & H_{2_вихід} = H_{2_рівноважне}; \\
 & T = 773 \dots 923 K; \\
 & P = 1 \dots 20 \text{ Атм.}
 \end{aligned} \tag{4}$$

Де N_C , N_H , N_O – показник по елементного балансу рівноважних компонентів реакції. $H_{2_вихід}$ – значення концентрації цільового продукту, після оптимізації має бути рівноважним за заданими тиску та температури. $H_{2_рівноважне}$ – рівноважне значення цільового продукту, водню. CH_4 , CO_2 , H_2O , H_2 та CO – компоненти реакції: метан, вуглекислий газ, вода (пар), водень та монооксид вуглецю, відповідно.

Слід зазначити, що частинним випадком задачі оптимізації буде постановка зі сталими значеннями тиску і температури в реакторі, щоб забезпечити відповідне положення точки рівноваги по довжині.

Таким чином, задача (3)-(4) є задачею умовної оптимізації з нелінійною цільовою функцією та лінійними обмеженнями у вигляді рівностей і нерівностей. Розв'язком задачі оптимізації є отримання вхідних концентрацій, тиску та температури, які забезпечать максимум концентрації цільового компонента H_2 . Для розв'язання задачі було використано *Matlab Optimization Toolbox*, зокрема функцію мінімізації *fmincon*.

Синтаксис функції *fmincon*:

$x = \text{fmincon}(\text{fun}, x_0, A, b, Aeq, beq, lb, ub)$ визначає набір нижніх і верхніх меж для змінних x , так що розв'язок завжди знаходиться в діапазоні $lb \leq x \leq ub$. Якщо обмежень-рівностей не існує, то $Aeq = []$ і $beq = []$. Якщо $x(i)$ необмежена знизу, то $lb(i) = -Inf$, а якщо $x(i)$ необмежена зверху, $ub(i) = Inf$.

Для більш детальної інформації, щодо роботи функції мінімізації та її результату можна використати наступні значення:

$[x, fval] = \text{fmincon}(_)$, повертає значення цільової функції *fval* для розв'язку x .

$[x, fval, \text{exitflag}, \text{output}] = \text{fmincon}(_)$ додатково повертає значення *exitflag*, яке описує умову закінчення роботи з *fmincon*, і структуру *output* з інформацією про процес оптимізації.

Була написана програма в *Matlab* для пошуку складу суміші. Фрагмент коду для обчислення цільової функції має вигляд (див. табл. 2).

Таблиця 2 – Оптимізація цільової функції в *MATLAB*

| Позначення | Реалізація в <i>MATLAB</i> |
|------------------------|---|
| Цільова функція | $ \begin{aligned} R_1 &= @(x) S/(v*vk)*kDrf(x(7))*x(4)*x(6)/Atm*(1- \\ & ((x(2)*x(6)/Atm)^2*(x(3)*x(6)/Atm)^2)/((x(4)*x(6)/Atm)*(x(1)*x(6)/Atm)*KeqDr(x(7))); \\ R_2 &= @(x) S/(v*vk)*kSmf(x(7))*x(4)*x(6)/Atm*(1- \\ & ((x(2)*x(6)/Atm)*(x(3)*x(6)/Atm)^3)/((x(4)*x(6)/Atm)*(x(5)*x(6)/Atm)*KeqSm(x(7))); \\ \\ x0 &= x; \% \text{- початкова точка} \\ \\ fcH2 &= @(x) -(2*R_1(x)+3*R_2(x)); \end{aligned} $ |
| Функція <i>fmincon</i> | $ \begin{aligned} x &= \text{fmincon}(fcH2, x_0, A, b, Aeq, beq, lb, ub); \\ \% & \text{ виводить рішення} \\ \text{disp} &('Рішення розрахунку оптимума:'); \\ \% & \text{показує final objective;} \\ \text{disp} &(['Final Objective:' num2str(fcH2(x))]) \end{aligned} $ |

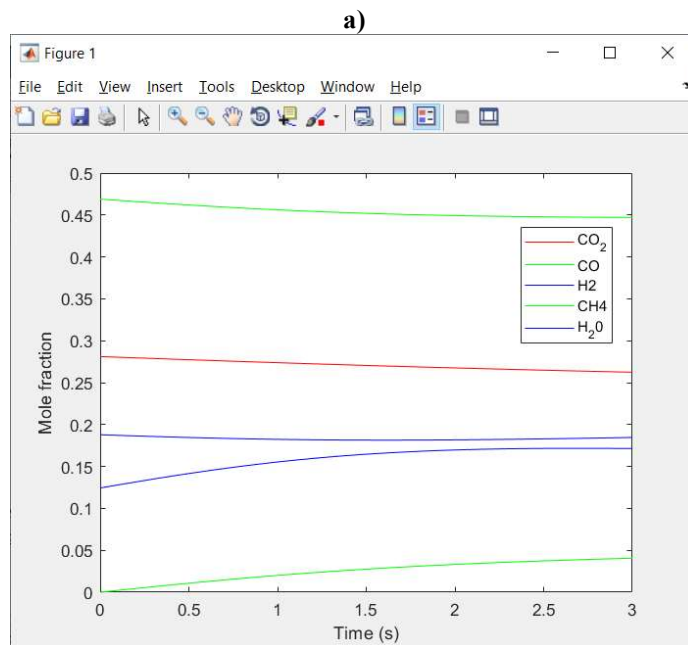
Результати виконання програми подані на рис. 4. Як видно з рис. 4, довжина, на якій настає точка *CPE*, залишається незмінною. Також результати оптимізації показали, що оптимальним складом для процесу ТРМ

при використанні методу *CPE* є збереження компонентного балансу при виключенні або мінімізації в складі суміші компонента *CO*.

Програмний продукт *DWSIM*, на відміну від написаного скрипту в *MATLAB*, здійснює тільки моделювання процесу при заданих вхідних даних. Скрипт *MATLAB* дозволяє не тільки змоделювати процес залежно від вхідних концентрацій, а й розрахувати оптимальні параметри початкового складу суміші з урахуванням умов *CPE*. Час пошуку оптимального складу суміші в *MATLAB* складає 0.6 с, що дозволяє використовувати його одразу в системі керування в реальному часі.

В результаті оптимізації були знайдені концентрації початкового складу суміші, за яких значення цільового компонента підвищилося на 38%. Ефект *CPE* спостерігається, точка *CPE* є незмінною на довжині 3 м для цільового компонента *H₂*.

```
Command Window
Рішення розрахунку оптимума:
Final Objective: -0.037085
Розрахунок оптимума
Вхід CO2 = 0.216522          вихід CO2 = 0.281074
Вхід CO = 0.086070         вихід CO = 0.000000
Вхід H2 = 0.124296         вихід H2 = 0.124295
Вхід CH4 = 0.447409        вихід CH4 = 0.468926
Вхід H2O = 0.230887        вихід H2O = 0.187852
Вхід P = 15.000000         вихід P = 15.000000
Вхід T = 923.000000        вихід T = 923.289039
Профіль реактора за оптимізованими вхідними концентраціями
Вхід CO2 = 0.281074          вихід CO2 = 0.262412
Вхід CO = 0.000000         вихід CO = 0.040570
Вхід H2 = 0.124295         вихід H2 = 0.171358
Вхід CH4 = 0.468926        вихід CH4 = 0.447018
Вхід H2O = 0.187852        вихід H2O = 0.184606
Вхід P = 15.000000         вихід P = 15.000000
Вхід T = 923.289039        вихід T = 923.289039
Sum x1-5 = 1.0621
Максимальне значення у відносних одиницях (Mole Fraction): 0.171642
Координати максимального значення: довжина реактора = 2.677891, концентрація H2 в цій т. = 0.171642
Приріст продукту у відсотках: 38.091788
fx >>
```



б)

Рис. 4 – Розв’язок задачі оптимізації: а) оптимальні концентрації початкового складу суміші, б) перехідні характеристики реактора за оптимальних умов

Висновки. Сформульовано задачу оптимізації початкового складу суміші процесу три-риформінгу метану з урахуванням феномену консервативно збуреної рівноваги. Обрано метод розв'язання задачі, здійснено програмну реалізацію, знайдено оптимальні параметри процесу, які має підтримувати система керування реактором. Проведено моделювання процесу ТРМ в програмних продуктах *DWSIM* та *Mallab*.

Перспективи подальших досліджень. Задача оптимізації може бути розв'язана в реальному масштабі часу, тому перспективним є її інтеграція в існуючі системи керування. Також маючи математичну модель задачі оптимізації можна отримати всі можливі розв'язки для вхідних даних і на їх основі створити базу даних та систему прийняття рішень.

Список використаної літератури

1. Wilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook // *Fuel Process Technol.* 2001. Vol. 71(1). P. 139–148.
2. Schmal M., Toniolo F.S., Kozonoe C.E. Perspective of catalysts for (Tri) reforming of natural gas and flue gas rich in CO₂ // *Appl. Catal. Gen.* 2018. Vol. 568. P. 23–42.
3. Amin M.H., Patel J., Sage V., Lee W.J., Periasamy S., Dumbre D., et al. Tri-reforming of methane for the production of syngas: review on the process, catalysts and kinetic mechanism // *Proceedings of the Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, APCCHE Inc. CHEMECA.* 2015. P. 128.
4. Yoo J., Bang Y., Han S.J., Park S., Song J.H., Song I.K. Hydrogen production by tri-reforming of methane over nickel–alumina aerogel catalyst // *J. Mol. Catal. Chem.* 2015. Vol. 410. P. 74–80.
5. Dwivedi A., Gudi R., Biswas P. An improved tri-reforming based methanol production process for enhanced CO₂ valorization // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2017. Vol. 42(36). P. 23227–23241.
6. Chein R.-Y., Hsu W.-H. Analysis of syngas production from biogas via the tri-reforming process // *Energies.* 2018. Vol. 11(5). P. 1075.
7. Ghoneim S.A., El-Salamony R.A., El-Temtamy S.A. Review on innovative catalytic reforming of natural gas to syngas // *World J. Eng. Technol.* 2016. Vol. 4(1). P. 116–139.
8. Zel'dovich Ya.B. A proof of the uniqueness of the solution of the equations for the law of mass action // *Zh. Fiz. Khim.* 1938.
9. Zel'dovich Ya.B. Selected Works of Yakov Borisovich Zel'dovich: Chemical Physics and Hydrodynamics. Princeton University Press, 2014.
10. Shapiro N.Z., Shapley L.S. Mass action laws and the Gibbs free energy function // *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 1965. doi: <https://doi.org/10.1137/0113020>
11. Trishch V.R., Beznosyk Y.O., Constaes D., Yablonsky G.S. Over-Equilibrium as a Result of Conservatively-Perturbed Equilibrium (Acyclic and Cyclic Mechanisms) // *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics.* 2022. Vol. 47(1). P. 103-110. doi: <https://doi.org/10.1515/jnet-2021-0036>.
12. Trishch V.R., Yablonsky G.S., Constaes D., Beznosyk Y.O. Conservatively perturbed equilibrium in multi-route catalytic reactions // *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics.* 2023. Vol. 48(2). P. 229-241. doi: <https://doi.org/10.1515/jnet-2022-0054>.
13. Trishch V.R., Beznosyk Y.O., Yablonsky G.S., Constaes D. The phenomenon of conservative-perturbed equilibrium in conditions different reactors // *Bulletin of NTUU «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute». Series: Chemical Engineering, Ecology and Resource Conservation.* 2021.
14. Trishch V.R., Beznosyk Y.O., Yablonsky G.S., Constaes D. The phenomenon of conservative-perturbed equilibrium in multi-route catalytic systems // *Bulletin of the National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute». Series: Chemical Engineering, Ecology and Resource Conservation.* 2022. doi: <https://doi.org/10.20535/2617-9741.3.2022.265360>.

Vitaliy Trishch, Dmytro Kovaliuk

OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF THE METHANE TRI-REFORMING PROCESS BASED ON THE PHENOMENON OF CONSERVATIVELY PERTURBED EQUILIBRIUM

The most common technologies for the production of synthesis gas from natural gas are analyzed. It is noted that the process of methane tri-reforming is quite promising, since it can directly use flue gases from fossil fuel power plants as a raw material without the need for additional carbon capture processes.

It is noted that it is possible to increase the efficiency of chemical reactions, including the TRM process, using the phenomenon of conservative perturbed equilibrium. The condition for the occurrence of CPE is the appropriate input concentrations of the initial composition of the mixture for a given pressure and temperature. In the transient CPE regimes, a chemical system moves from an initial state in which some concentrations are equal to the equilibrium concentrations of the system to a final state in which all concentrations are equal to the equilibrium concentration (complete equilibrium). In these transitions, the system will inevitably pass through an extreme value.

The process of methane tri-reforming and its course under the condition of the phenomenon of conservative perturbed equilibrium (CPE) are considered. It is shown that the onset of the CPE point - an extremum of the over-equilibrium concentration - occurs at a certain point in time. Therefore, one of the tasks of optimal control is to calculate the time of occurrence of this point and determine the effect of temperature and pressure on its position. The modeling of the TRM process is performed for an ideal displacement reactor. The DWSIM software product was used to model the TRM process. The kinetic equations were programmed in the form of scripts. The position of the over-equilibrium concentration point was also investigated depending on the initial composition of the mixture. According to the modeling results, it was concluded that the position of the CPE point for product H_2 is constant, and depends only on pressure and temperature and does not depend on the initial composition of the mixture. This allows us to conclude that the control can ensure that the product yield with the maximum concentration is achieved.

The problem of optimizing the initial composition of the mixture for the methane tri-reforming process using CPE is formulated: the objective function and constraints are defined, and the solution method is chosen. The optimization problem is to maximize the target product of methane tri-reforming, H_2 . The solution to the problem is the composition of the mixture (concentrations of CH_4 , H_2O , CO_2). As for the constraints, the pressure and temperature are limited by the physicochemical properties of the process and the design features of the reactor, the elemental balance must be maintained, the key component at the input must have an equilibrium concentration at a given pressure and temperature, and the concentrations of other components must be deviated from their equilibrium values.

A software implementation of the optimization problem based on the Optimization Toolbox Matlab was performed. The research results indicate an increase in the efficiency of the process (increase in the output of the target component) and the possibility of implementing optimal solutions in real time, which opens up prospects for implementation in existing control systems and development of decision-making systems.

Keywords: optimization, computer modelling, optimal control, methane tri-reforming, Matlab Optimization Toolbox, resource efficiency, extremum

References

1. Wilhelm, D.J., Simbeck, D.R., Karp, A.D. and Dickenson, R.L. (2001), "Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook", *Fuel Process Technol.*, Vol. 71 No. 1, pp. 139–148.
2. Schmal, M., Toniolo, F.S. and Kozonoe, C.E. (2018), "Perspective of catalysts for (Tri) reforming of natural gas and flue gas rich in CO_2 ", *Appl. Catal. Gen.*, Vol. 568, pp. 23–42.
3. Amin, M.H., Patel, J., Sage, V., Lee, W.J., Periasamy, S., Dumbre, D., et al. (2015), "Tri-reforming of methane for the production of syngas: review on the process, catalysts and kinetic mechanism", in *Proceedings of the Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, APCCChE Inc. CHEMECA*, p. 128.
4. Yoo, J., Bang, Y., Han, S.J., Park, S., Song, J.H. and Song, I.K. (2015), "Hydrogen production by tri-reforming of methane over nickel–alumina aerogel catalyst", *J. Mol. Catal. Chem.*, Vol. 410, pp. 74–80.
5. Dwivedi, A., Gudi, R. and Biswas, P. (2017), "An improved tri-reforming based methanol production process for enhanced CO_2 valorization", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 42 No. 36, pp. 23227–23241.
6. Chein, R.-Y. and Hsu, W.-H. (2018), "Analysis of syngas production from biogas via the tri-reforming process", *Energies*, Vol. 11 No. 5, p. 1075.
7. Ghoneim, S.A., El-Salamony, R.A. and El-Temtamy, S.A. (2016), "Review on innovative catalytic reforming of natural gas to syngas", *World J. Eng. Technol.*, Vol. 4 No. 1, pp. 116–139.
8. Zel'dovich, Ya. B. (1938), "A proof of the uniqueness of the solution of the equations for the law of mass action", *Zh. Fiz. Khim.*
9. Zel'dovich, Ya. B. (2014), *Selected Works of Yakov Borisovich Zeldovich: Chemical Physics and Hydrodynamics*, Princeton University Press.
10. Shapiro, N.Z. and Shapley, L.S. (1965), "Mass action laws and the Gibbs free energy function", *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, doi: <https://doi.org/10.1137/0113020>
11. Trishch, V.R., Beznosyk, Y.O., Constales, D. and Yablonsky, G.S. (2022), "Over-Equilibrium as a Result of Conservatively-Perturbed Equilibrium (Acyclic and Cyclic Mechanisms)", *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, Vol. 47 No. 1, pp. 103–110. doi: <https://doi.org/10.1515/jnet-2021-0036>
12. Trishch, V.R., Yablonsky, G.S., Constales, D. and Beznosyk, Y.O. (2023), "Conservatively perturbed equilibrium in multi-route catalytic reactions", *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, Vol. 48 No. 2, pp. 229–241. doi: <https://doi.org/10.1515/jnet-2022-0054>
13. Trishch, V.R., Beznosyk, Y.O., Yablonsky, G.S. and Constales, D. (2021), "The phenomenon of conservative-perturbed equilibrium in conditions different reactors", *Bulletin of NTUU «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*. Series: Chemical Engineering, Ecology and Resource Conservation, Vol. 1 No. 20.
14. Trishch, V.R., Beznosyk, Y.O., Yablonsky, G.S. and Constales, D. (2022), "The phenomenon of conservative-perturbed equilibrium in multi-route catalytic systems", *Bulletin of the National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*. Series: Chemical Engineering, Ecology and Resource Conservation. doi: <https://doi.org/10.20535/2617-9741.3.2022.265360>