

АВТОМАТИЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

УДК 518.5:66.011

ТРИЩ В. Р.^{1*}, БЕЗНОСИК Ю. О.¹, ЯБЛОНСЬКИЙ Г. С.², КОНСТАЛЕС Д.³

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 БАГАТО-МАРШРУТНИХ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМАХ

Досліджувався феномен консервативно збуреної рівноваги (*conservatively perturbed-equilibrium, CPE*) в багато-маршрутних каталітичних системах: двох-маршрутний механізм із загальним інтермедіатом, багато-маршрутний механізм із загальними стадіями в реакторі ідеального витіснення (*PIB, plug flow reactor, PFR*). Феномен консервативно збуреної рівноваги проявляється в усіх названих багато-маршрутних системах. При заданих константах швидкості механізм із загальним інтермедіатом проявив більший CPE-ефект, ніж механізм з загальними стадіями. Спеціальний комп'ютерний експеримент зіставлення кінетичних характеристик не каталітичної й каталітичної реакції при умові, що вони мають ті ж самі бруто реакції із заданими константами рівноваги показує, що абсолютні значення екстремальних концентрацій в точці CPE практично однакові. Цей факт дає можливість оцінювати CPE-значення концентрацій складних каталітичних реакцій на основі аналогічних характеристик відповідних простих реакцій.

Ключові слова: консервативно збурена рівновага, багато-маршрутні каталітичні системи, екстремум, реактор ідеального витіснення, моментальна рівновага, хімічна рівновага.

DOI: 10.20535/2617-9741.3.2022.265360

* Corresponding author: trishch1212@gmail.com

Received 27 June 2022; Accepted 2 September 2022

Постановка проблеми. Збільшення інтенсивності складної каталітичної реакції являється очевидною задачею хімічної технології. Однією з важливих проблем являється отримання «надрівноважних» кінетичних характеристик (швидкості, концентрації, селективності) в ході складної реакції.

Хімічна рівновага.

Як відомо, хімічна рівновага є кінцевим станом хімічної реакції.

Основними властивостями рівноважної композиції є її єдиність і стабільність. Це означає, що закрита хімічна система при фіксованих кількостях хімічних елементів і заданій температурі досягає того самого хімічного складу, починаючи з будь-якого початкового стану, і цей склад є унікальним і стабільним. Єдиність і стабільність рівноважного складу є фундаментальними властивостями фізико-хімічних систем. Ці властивості були якісно доведені в 1938 р. Зельдовичем [1, 2]. Починаючи з 1960 року багато вчених вивчали проблему більш ретельно, див. Шапіро, Шеплі [3], Аріс [4, 5], Хорн, Джексон [6], Вольперт, Худяев [7, 8], Горбань [9], Горбань, Яблонський [10, 11]. Результати детального аналізу представлені в монографіях [12, 13]. Розрахунок рівноважного складу став основою для вирішення багатьох завдань хімічної та біохімічної інженерії. Такі розрахунки виконуються на основі списку реакцій з відомими константами рівноваги або з використанням списку компонентів з відомими хімічними потенціалами та мінімізацією енергії Гіббса. Температура системи та загальна кількість будь-якого хімічного елемента в системі вважаються постійними.

Аналіз попередніх досліджень. Консервативно збурена рівновага (*Conservatively perturbed equilibrium – CPE*). CPE. Визначення та його властивості.

У [14, 15, 16] описано та проаналізовано нове явище в хімічній кінетиці — консервативно збурену рівновагу (CPE). У цьому явищі деякі, а не всі початкові концентрації замкнутої хімічної системи

замінюються відповідними рівноважними концентраціями при однаковій сумарній кількості кожного хімічного елемента. Температура системи також постійна. Обчислювально явище *CPE* здійснюється наступним чином:

1. Визначено значення рівноважної концентрації всіх видів.
2. Деякі компоненти, принаймні два, підбирають так, щоб їх початкові концентрації відрізнялися від рівноважних.
3. Принаймні один компонент вибирають так, щоб його початкова концентрація дорівнювала рівноважному значенню. Надалі такий компонент будемо називати «не збуреним».
4. Збурення, згадані вище (див. пункт 2), повинні відповідати всім законам збереження, що застосовуються до цієї реакційної системи.
5. Еволюція всіх концентрацій спостерігається, коли вони прагнуть до рівноваги.

Властивості явища *CPE* наступні:

1. Для компонента реакції, початкову концентрацію, якого прийнято за рівноважну, екстремум концентрації на шляху до кінцевої рівноваги неминучий.
2. Якщо цей екстремум є максимальним, то система характеризується «надрівноважною» концентрацією відповідного компонента.
3. Для деяких ступенів хімічного механізму цей екстремум може бути миттєвою частковою рівновагою.

Значення цього екстремуму може представляти важливу інформацію про детальний механізм і кінетичні параметри. Ця інформація про *CPE*-феномен може бути використана для пошуку оптимальних умов роботи складних оборотних хімічних перетворень [17]. Нещодавно метод *CPE* був експериментально випробуваний 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 [18, 19].

CPE. Batch reactor.

В роботі [20] досліджено *CPE* в сукупності реакції $A \xleftarrow{1} B \xleftarrow{2} C$.

Для *CPE* з компонентами *A* і *C*, які беруть участь тільки в одній реакції відповідно *A* тільки в першій реакції та *C* в другій реакції, цей феномен має наступні властивості:

- для *CPE* з компонентом *A* відношення концентрацій компонентів (C_B/C_A) max в точці максимуму дорівнює цьому ж відношенню у фінальній точці рівноваги, тобто рівноважній константі для реакції $A \rightleftharpoons B$. Абсолютні ж значення цих концентрацій відрізняються від відповідних рівноважних. Аналогічний висновок для *CPE* з компонентом *C*.
- Отже, в обох випадках знайдений феномен *CPE* являється миттєвою рівновагою, але не кінцевим рівноважним станом.

Це твердження не виконується для *CPE* з компонентом *B*, тому що цей компонент бере участь у двох реакціях. Ці результати були отримані в [20] для реакцій протікаючі в закритій системі (*batch reactor*).

CPE для PFR, CSTR.

Раніше в роботі [21] ми проаналізували моделі хімічних оборотних реакцій першого порядку (лінійних реакцій) хімічної кінетики в умовах консервативно збуреної рівноваги (*CPE*) для різних реакторів, *CSTR* (*continuously stirred tank reactor*, реактор ідеального змішування) та *PFR* (*plug-flow reactor*, реактор ідеального витіснення). Наш аналіз був проведений для ациклічного механізму $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$, також і для циклічного механізму $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons A$.

Нами було показано, що висновки, отримані в роботі [20] для *batch reactor*, якісно зберігаються для інших реакторів:

- стаціонарного реактора ідеального змішування (*CSTR*);
- стаціонарного реактора ідеального витіснення (*PFR*).

Фактом, не згаданим в статті [20], є те, що для циклічної послідовності $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons A$ феномен *CPE* для любого компонента (*A*, *B* та *C*) не буде миттєвою рівновагою, яка відповідає окремій реакції (першій, другій або третій), тому що у цьому випадку кожний компонент бере участь у двох реакціях. Це буде виконуватися у всіх реакторах (*batch reactor*, *CSTR*, *PFR*).

На рис. 1 та 2 зображені залежності концентрацій механізму $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ для не збуреного компонента *B* у реакторі *PFR* та *CSTR*, відповідно [21].

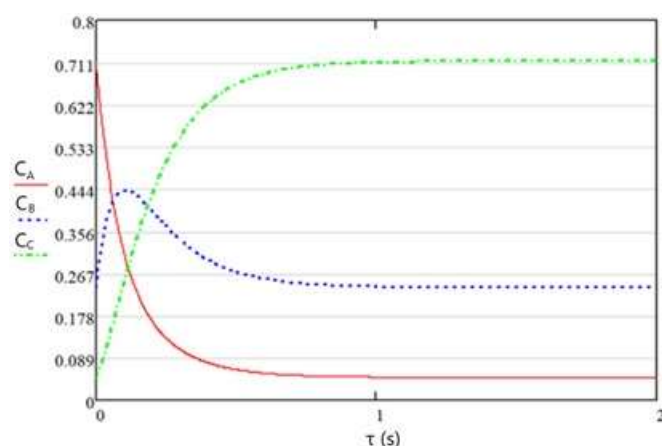


Рис. 1 – Залежності від концентрації для ациклічного механізму $A \longleftrightarrow B \longleftrightarrow C$ [21]

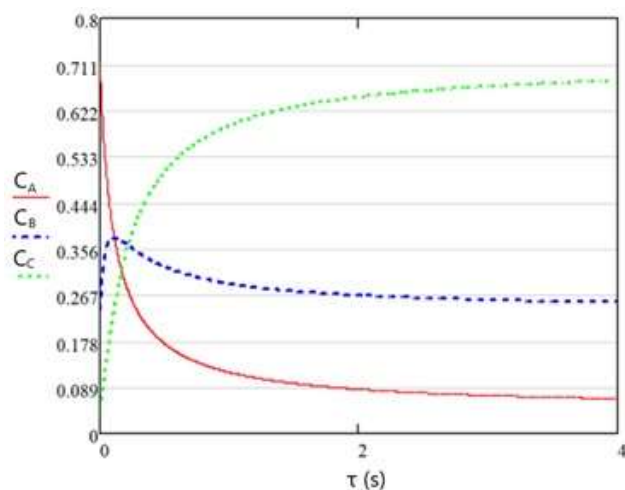


Рис. 2 – Залежності від концентрації для ациклічного механізму $A \longleftrightarrow B \longleftrightarrow C$ [21]

У нашій статті [21] було показано, що при однакових константах швидкості ациклічний механізм у *PFR* характеризується більш високими значеннями «надрівноважної» конверсії, ніж ациклічний механізм у *CSTR*. Аналогічно, при однакових константах швидкості циклічний механізм у *PFR* характеризується більш високими значеннями «надрівноважної» конверсії, ніж циклічний механізм у *CSTR*. При вибраних константах швидкості час настання екстремуму в *CSTR* менший, ніж у *PFR*. Це справедливо як для ациклічних, так і для циклічних механізмів. Чим більша різниця між концентраціями двох компонентів на вході до реактора, тим більшою була «надрівноважна» концентрація третього компонента, початкову концентрацію якого приймали за рівноважну. У всіх цих випадках константи рівноваги відповідних реакцій приймалися постійними.

Метою цієї статті є аналіз *CPE* для різних складних механізмів каталітичних реакцій. Як відомо, каталітичний механізм являється циклічним, який реалізується через активний каталітичний центр. Простішим каталітичним механізмом (одно-маршрутний) являється двостадійний, так званий механізм Тёмкина-Будара.

В одно-маршрутному двостадійному механізмі ізомеризації:



Брутто реакція:



де A – вихідний реагент, B – продукт, а Z, AZ – каталітичні інтермедіати.

Легко довести, що для такого одно-маршрутного механізму CPE -ефекти для квазі-стаціонарного та стаціонарного $CSTR$ -реактора та стаціонарного PFR -реактора не існують. Тому для ілюстрації феномена CPE в складних каталітичних реакціях, в якості прикладу, ми повинні взяти хоча б двоох-маршрутний механізм.

Як приклад багато-маршрутних каталітичних механізмів ми обрали два випадки:

- Двоох-маршрутний механізм з одним загальним інтермедіатом.
- Багато-маршрутний механізм з загальними стадіями, тобто з двома загальними інтермедіатами, ми також розглянули трьох-маршрутний механізм із загальними стадіями і двома інтермедіатами.

Реактором, вибраним для нашого дослідження, став стаціонарний проточний реактор (реактор ідеального витіснення, PFR), який за попередніми розрахунками [21] мав кращі показники ніж реактор ідеального змішування ($CSTR$).

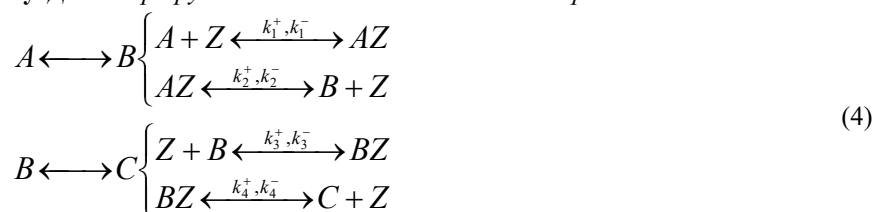
Всі наші механізми будуть належати до складної реакції ізомеризації. Приймається, що процес в PFR (PFR) є стаціонарним.

Балансовим рівнянням буде:

$$C_A + C_B + C_C = C_{A,вх} + C_{B,вх} + C_{C,вх} = 1, \quad (3)$$

де C_A, C_B і C_C – це безрозмірні концентрації (мольні частки) компонентів A, B, C відповідно їм $C_{A,вх}, C_{B,вх}, C_{C,вх}$ – вхідні концентрації компонентів (мольні частки).

Виклад основного матеріалу. Двоох-маршрутний механізм із загальним інтермедіатом



де $k_1^+, k_1^-, k_2^+, k_2^-, k_3^+, k_3^-, k_4^+, k_4^-$ – константи швидкості відповідних прямих і зворотних реакцій. Кінетичні залежності для цього механізму розраховані з константами швидкості:

$$\begin{aligned} k_1^+ &= 9s^{-1}, k_1^- = 3s^{-1}, k_2^+ = 5s^{-1}, k_2^- = 5s^{-1}, \\ k_3^+ &= 8s^{-1}, k_3^- = 4s^{-1}, k_4^+ = 9s^{-1}, k_4^- = 3s^{-1} \end{aligned} \quad (5)$$

Константа рівноваги $A = B \rightarrow K_{eq.I} = (k_1^+ / k_1^-) \cdot (k_2^- / k_2^+) = 3$.

Константа рівноваги $B = C \rightarrow K_{eq.II} = (k_3^+ / k_3^-) \cdot (k_4^- / k_4^+) = 6$.

Відповідно механізму (4) побудований граф на рис. 3.

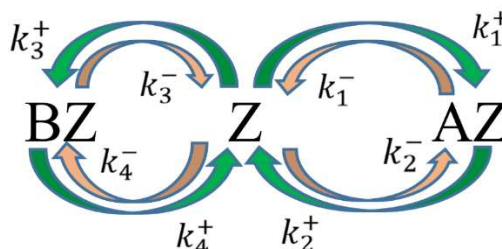


Рис. 3 – Граф механізму із загальним інтермедіатом. 4 стадії

Два маршрути утворюються стадіями: 1 і 2 (маршрут I), 3 і 4 (маршрут II), відповідно. Обидва маршрути незалежні. Користуючись методикою [13], за допомогою графу складної реакції й припущенні квазі-стаціонарності каталітичних інтермедіатів побудовані диференціальні рівняння:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{d\tau} &= -\frac{k_1^+ C_A k_2^+ - k_1^- k_2^- C_B}{(k_1^+ C_A + k_1^- + k_2^+ + k_2^- C_B)(k_3^- + k_4^+) + (k_3^+ C_B + k_4^- C_C)(k_2^+ + k_1^-)} (k_3^- + k_4^+); \\ \frac{dC_B}{d\tau} &= \frac{k_1^+ C_A k_2^+ - k_1^- k_2^- C_B}{(k_1^+ C_A + k_1^- + k_2^+ + k_2^- C_B)(k_3^- + k_4^+) + (k_3^+ C_B + k_4^- C_C)(k_2^+ + k_1^-)} (k_3^- + k_4^+) - \\ &\quad - \frac{k_3^+ C_B k_4^- - k_3^- k_4^+ C_C}{(k_1^+ C_A + k_1^- + k_2^+ + k_2^- C_B)(k_3^- + k_4^+) + (k_3^+ C_B + k_4^- C_C)(k_2^+ + k_1^-)} (k_2^+ + k_1^-); \\ \frac{dC_C}{d\tau} &= \frac{k_3^+ C_B k_4^- - k_3^- k_4^+ C_C}{(k_1^+ C_A + k_1^- + k_2^+ + k_2^- C_B)(k_3^- + k_4^+) + (k_3^+ C_B + k_4^- C_C)(k_2^+ + k_1^-)} (k_2^+ + k_1^-); \end{aligned} \quad (6)$$

де C_A , C_B , C_C – концентрації компонентів A , B і C відповідно; τ – час перебування.
 k_1^+ , k_1^- , k_2^+ , k_2^- , k_3^+ , k_3^- , k_4^+ , k_4^- – константи швидкості відповідних прямих і зворотних реакцій.

Концентраційні залежності для механізму із загальним інтермедіатом для компонентів реакції A та B представлені на рис. 4 та 5, відповідно.

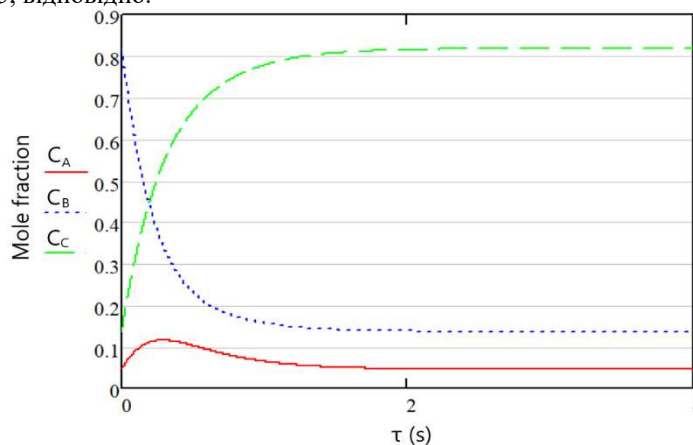


Рис. 4 – Залежності концентрації для механізму із загальним інтермедіатом (компонент A не збурений), $\tau_{ext} \approx 0.244s$, $C_{A_{ext}} \approx 0.116$

«Надрівноважна» концентрація компонента A більша за своє рівноважне значення на $\approx 154\%$.

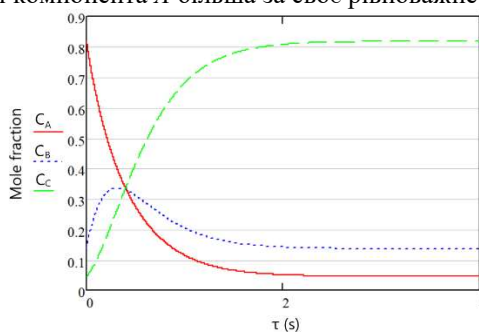


Рис. 5 – Залежності концентрації для механізму із загальним інтермедіатом (компонент B не збурений), $\tau_{ext} \approx 0.285s$, $C_{B_{ext}} \approx 0.335$

«Надрівноважна» концентрація компонента B більша за своє рівноважне значення на $\approx 146\%$.

Зосередимо увагу на максимумі концентрації не збуреного компонента A , показаному у нижній частині рис. 5. У максимумі, очевидно:

$$\left. \frac{dC_A(\tau)}{d\tau} \right|_{\tau=\tau_{ext}} = \left(-k_1^+ k_2^+ C_A(\tau) + k_1^- k_2^- C_B(\tau) \right) \Big|_{\tau=\tau_{ext}} = 0 \quad (7)$$

Рівняння (7) визначає моментну часткову рівновагу першої реакції, і

$$\left. \frac{C_B(\tau)}{C_A(\tau)} \right|_{\tau=\tau_{ext}} = \frac{k_1^+ k_2^+}{k_1^- k_2^-} = \frac{C_{B,eq}}{C_{A,eq}} = K_I, \quad (8)$$

де K_I – константа рівноваги першої реакції $A \xrightleftharpoons{k_1^+, k_1^-} B$. З рис. 5, в момент максимуму, $C_{A_{\tau_{ext}}} = 0.116$ і $C_{B_{\tau_{ext}}} = 0.348$, тому їх співвідношення дорівнює $0.348/0.116 = 3$, що дорівнює рівноважній константі.

Проте абсолютні значення концентрацій в точці максимуму не рівні кінцевим рівноважним.

Для випадку, коли компонент C не збурений, можна зробити подібний висновок, див. рив. (9):

$$\left. \frac{C_C(\tau)}{C_B(\tau)} \right|_{\tau=\tau_{ext}} = \frac{k_3^+ k_4^+}{k_3^- k_4^-} = \frac{C_{C,eq}}{C_{B,eq}} = K_{II} \quad (9)$$

де K_{II} – константа рівноваги другої реакції $B \xrightleftharpoons{k_2^+, k_2^-} C$.

Але це не справедливо, коли не збурений компонент B . З рис. 5, у момент максимуму, $C_{A_{\tau_{ext}}} = 0.424$, $C_{B_{\tau_{ext}}} = 0.336$ і $C_{C_{\tau_{ext}}} = 0.241$, тому співвідношення $C_{C_{\tau_{ext}}} / C_{B_{\tau_{ext}}} = 0.717 \neq (k_2^+ / k_2^- = 6)$ та $C_{B_{\tau_{ext}}} / C_{A_{\tau_{ext}}} = 0.792 \neq (k_1^+ / k_1^- = 3)$.

Причина цієї різниці в тому, що у дослідженому двох-маршрутному (two-route) механізмі із загальним інтермедіатом, так само як в простому ациклічному механізмі ($A = B = C$) є компоненти, які беруть участь тільки в одному маршруті/реакції (A і C) та компоненти, які беруть участь у двох маршрутах/реакціях (B).

Для «не збурених» компонентів, які беруть участь у двох маршрутах (наприклад, компонент B), в точці CPE рівноважні відношення: $C_{B_{\tau_{ext}}} / C_{A_{\tau_{ext}}} = K_I$ та $C_{C_{\tau_{ext}}} / C_{B_{\tau_{ext}}} = K_{II}$ – не виконуються. Це аналогічно ствердженню, зробленому раніше для не каталітичних реакцій першого порядку (ациклічного механізму) $A \xrightleftharpoons{k_1^+, k_1^-} B \xrightleftharpoons{k_2^+, k_2^-} C$ в роботі [21].

Очевидно, що константи швидкості каталітичних реакцій, принаймні багатьох реакцій детального механізму, значно більші ніж константи швидкості відповідних не каталітичних реакцій, при умові, що константи рівноваги бруто-реакцій – не змінні. Проведемо такий комп'ютерний експеримент. Приймемо, що всі константи швидкості для каталітичного механізму (4) на порядок (в 10 раз) вищі ніж при попередніх розрахунках, див. набір констант швидкості (5).

Відповідні значення констант швидкості дані в табл. 1:

Усі константи рівноваги відповідних бруто-реакції каталітичних механізмів зберігають одні й тіж значення. З іншого боку вони рівні відповідним константам рівноваги не каталітичних механізмів.

Таблиця 1 – Константи швидкості

Константи швидкості механізмів	Константи рівноваги	Номер набору констант
<i>Не каталітичний механізм</i> $A \xrightleftharpoons[k_1^-]{k_1^+} B \xrightleftharpoons[k_2^-]{k_2^+} C$		
$k_1^+ = 9s^{-1}, k_1^- = 3s^{-1}, k_2^+ = 12s^{-1}, k_2^- = 2s^{-1}$	$K_I = 3, K_{II} = 6$	(I)
<i>Каталітичний механізм (4)</i>		
$k_1^+ = 90s^{-1}, k_1^- = 30s^{-1}, k_2^+ = 50s^{-1}, k_2^- = 50s^{-1},$ $k_3^+ = 80s^{-1}, k_3^- = 40s^{-1}, k_4^+ = 90s^{-1}, k_4^- = 30s^{-1}$	$K_I = 3, K_{II} = 6$	(II)
$k_1^+ = 90s^{-1}, k_1^- = 30s^{-1}, k_2^+ = 50s^{-1}, k_2^- = 50s^{-1},$ $k_3^+ = 8s^{-1}, k_3^- = 4s^{-1}, k_4^+ = 9s^{-1}, k_4^- = 3s^{-1}$		(III)
$k_1^+ = 9s^{-1}, k_1^- = 3s^{-1}, k_2^+ = 5s^{-1}, k_2^- = 5s^{-1},$ $k_3^+ = 80s^{-1}, k_3^- = 40s^{-1}, k_4^+ = 90s^{-1}, k_4^- = 30s^{-1}$		(IV)

Концентраційні залежності для не каталітичного механізму представлені на рис. 6, а для каталітичного механізму концентраційні залежності для механізму із загальним інтермедіатом для компонента реакції *A* та відповідними константами (див. табл. 1, набори констант II-IV) представлені на рисунку 7, 8 та 9, відповідно.

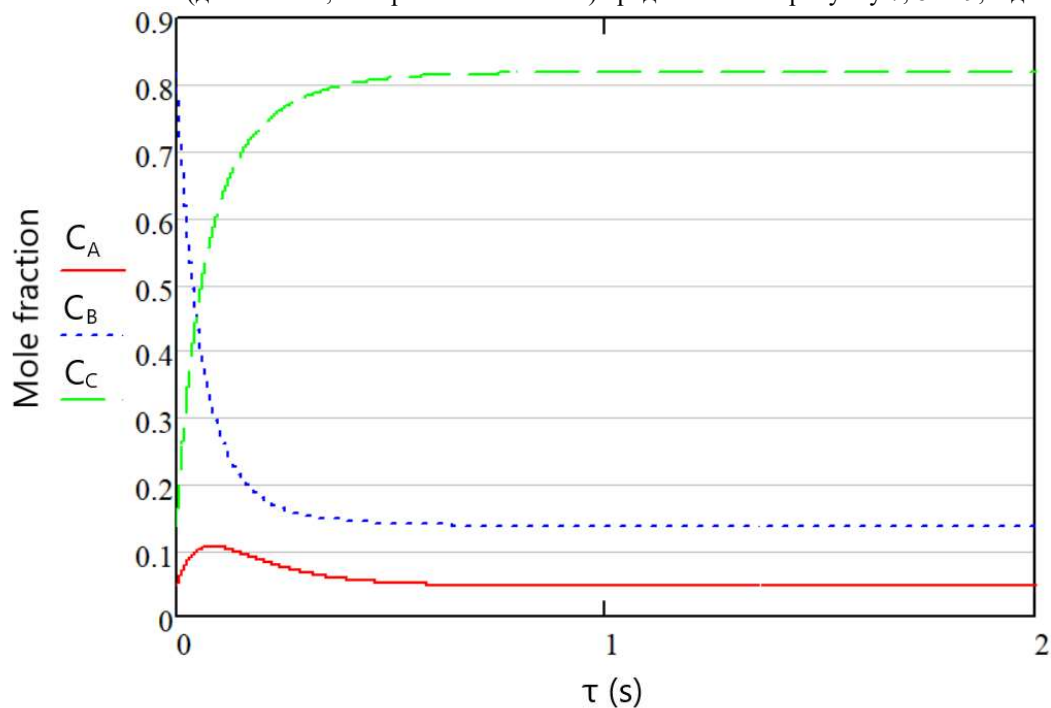


Рис. 6 – Залежності концентрації для не каталітичного механізму (компонент *A* не збурений), $\tau_{ext} \approx 0.069s, C_{A_{ext}} \approx 0.106$

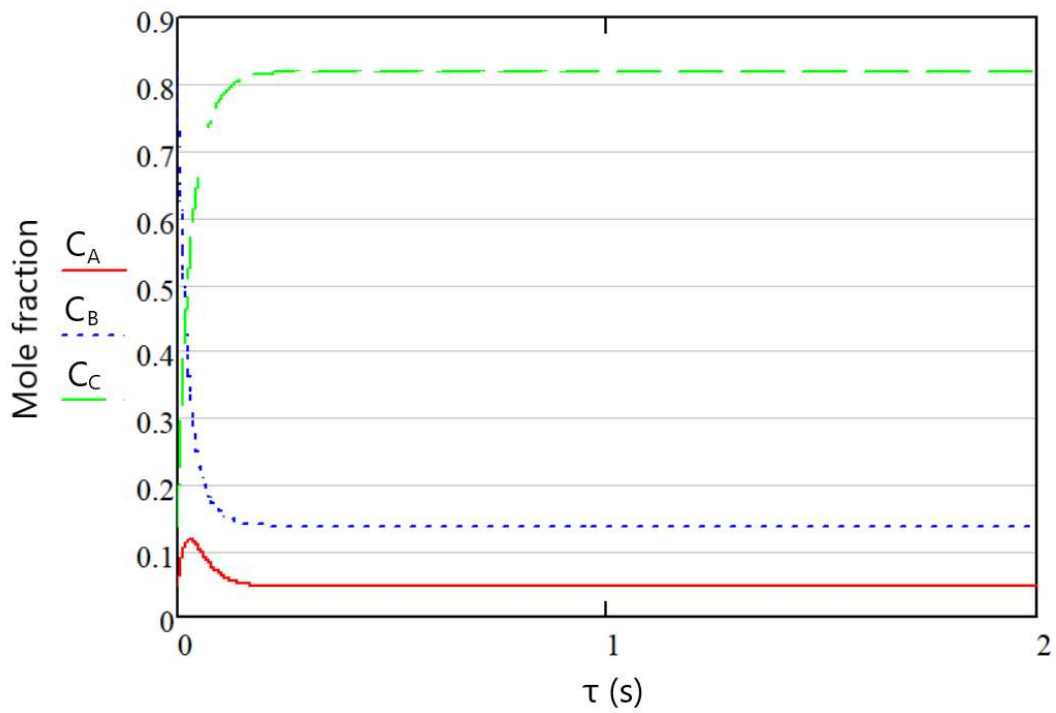


Рис. 7 – Залежності концентрації для механізму із загальним інтермедіатом (компонент A не збурений), $\tau_{ext} \approx 0.024s$, $C_{A_{ext}} \approx 0.116$

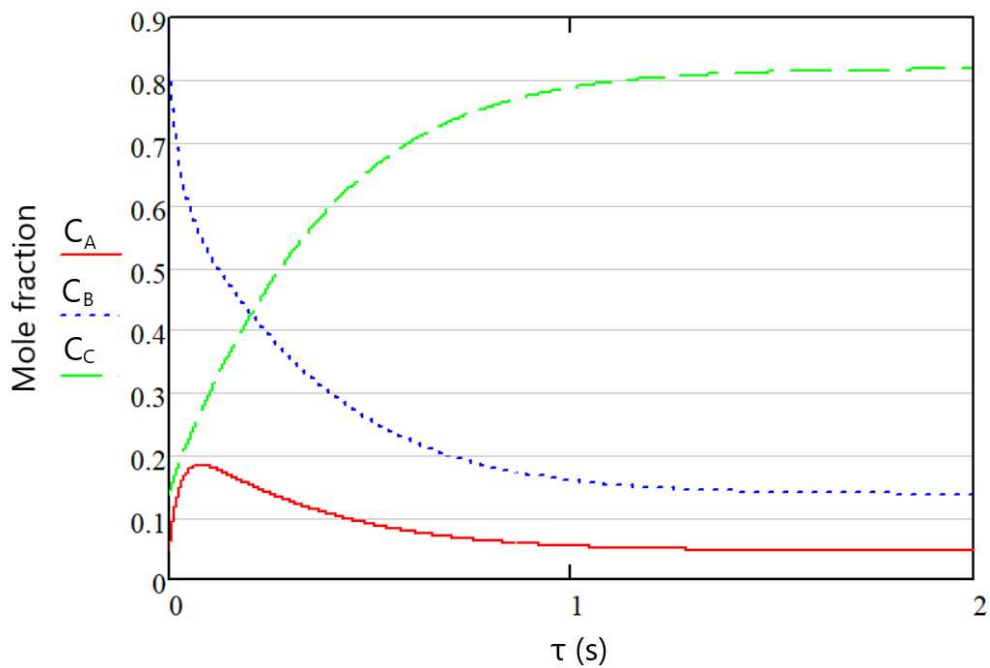


Рис. 8 – Залежності концентрації для механізму із загальним інтермедіатом (компонент A не збурений), $\tau_{ext} \approx 0.066s$, $C_{A_{ext}} \approx 0.184$

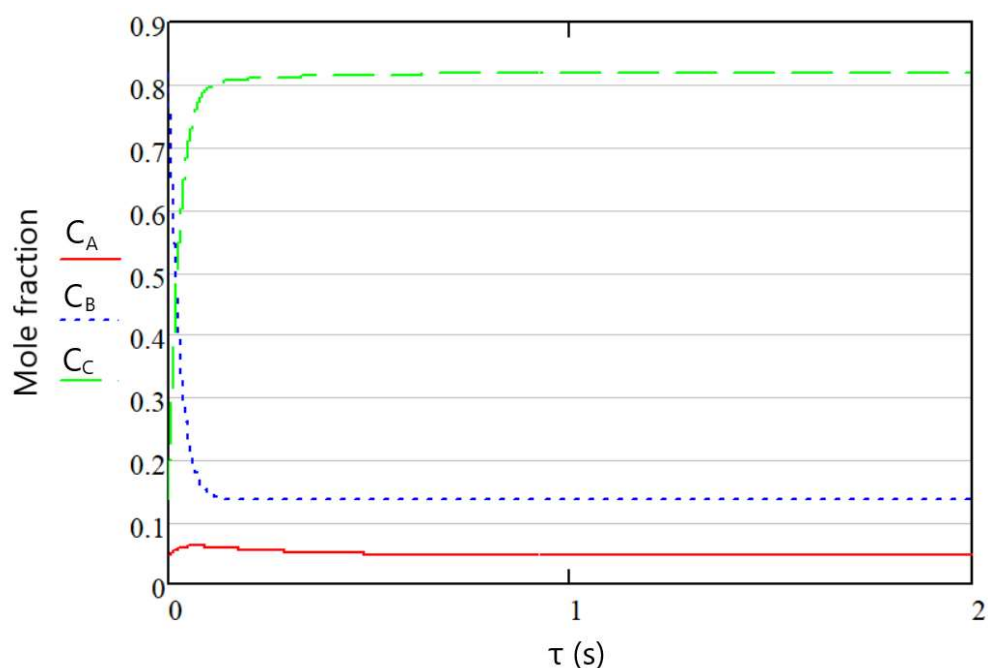
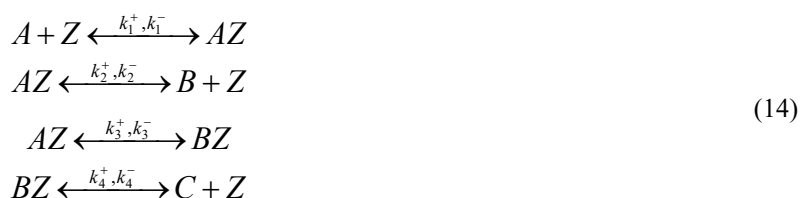


Рис. 9 – Залежності концентрації для механізму із загальним інтермедіатом (компонент A не збурений), $\tau_{ext} \approx 0.044s$, $C_{A_{ext}} \approx 0.061$

В результаті, зіставлення характеристик CPE -ефектів для каталітичної та не каталітичної реакції показує, що абсолютні значення компонентів в точці екстремуму близькі, а час настання в каталітичних реакцій набагато швидший. Нагадуємо, що це зіставлення зроблено при однакових константах рівноваги бруто-реакцій, відповідно. Цей цікавий факт, отриманий в комп'ютерних обчисленнях, буде предметом окремого аналітичного дослідження.

Багато-маршрутний механізм із загальними стадіями



де $k_1^+, k_1^-, k_2^+, k_2^-, k_3^+, k_3^-, k_4^+, k_4^-$ – константи швидкості відповідних прямих і зворотних реакцій.

Порівнюючи цей механізм з попереднім, $A + Z \rightleftharpoons AZ$; $AZ \rightleftharpoons B + Z$; $Z + B \rightleftharpoons BZ$; $BZ \rightleftharpoons C + Z$, спостерігаємо різницю в одержанні BZ . У механізмі (4) він генерується шляхом взаємодії B -компоненти з активним центром. У механізмі (14) BZ виробляється з інтермедіату AZ . Кінетичні залежності концентрації для механізму із загальними стадіями розраховані з аналогічними до механізму із загальним інтермедіатом константами швидкості (5).

Відповідно механізму (14) побудований граф на рис. 10.

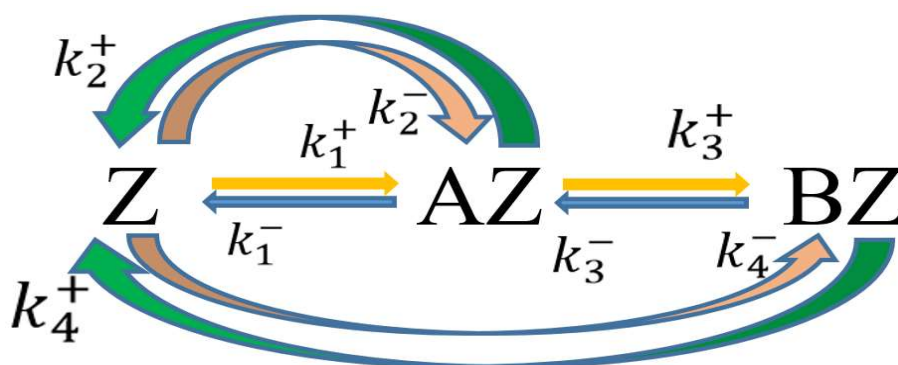


Рис. 10 – Граф механізму із загальними стадіями. 4 стадії

В попередньому механізмі із загальним інтермедіатом (4) кожна стадія входила тільки в один маршрут, компоненти A і C брали участь тільки в одній стадії, а компонент B у двох стадіях (див. рис. 3). В цьому механізмі із загальними стадіями (рис. 10) кожна стадія бере участь у двох маршрутах, а компоненти A , B і C входять тільки в одну стадію.

В цьому випадку маршрутами є стадії:

- 1, 2 з брутто-реакцією $A \leftrightarrow B$ (маршрут I);
- 1, 3, 4 з брутто-реакцією $A \leftrightarrow C$ (маршрут II);
- -2, 3, 4 з брутто-реакцією $B \leftrightarrow C$ (маршрут III).

По графу (рис. 10), припускаючи квазі-стаціонарність інтермедіатів, побудовані диференційні рівняння:

$$\begin{aligned} \text{denominator} &= (k_1^+ C_A + k_1^- + k_2^+ + k_2^- C_B)(k_3^- + k_4^+) + (k_1^- + k_2^+) k_4^- C_C + \\ &+ (k_1^+ C_A + k_2^- C_B) k_3^+ + k_3^+ k_4^+ + k_3^- k_4^- C_C + k_3^+ k_4^- C_C; \\ \frac{dC_A}{d\tau} &= - \frac{(k_1^+ C_A k_2^- - k_1^- k_2^- C_B)(k_3^- + k_4^+) + (k_1^+ C_A k_3^+ k_4^+ - k_1^- k_3^- k_4^- C_C)}{\text{denominator}}, \\ \frac{dC_B}{d\tau} &= \frac{(k_1^+ C_A k_2^+ - k_1^- k_2^- C_B)(k_3^- + k_4^+) - (k_2^- C_B k_3^+ k_4^+ - k_2^+ k_3^- k_4^- C_C)}{\text{denominator}}, \\ \frac{dC_C}{d\tau} &= \frac{(k_1^+ C_A + k_2^- C_B)(k_3^+ k_4^+) - (k_2^+ C_C + k_1^- C_C)(k_3^- k_4^-)}{\text{denominator}}, \end{aligned} \quad (15)$$

де C_A , C_B , C_C – концентрації компоненти A , B і C відповідно; τ – час перебування.
 k_1^+ , k_1^- , k_2^+ , k_2^- , k_3^+ , k_3^- , k_4^+ , k_4^- – константи швидкості відповідних прямих і зворотних реакцій.

Концентраційні залежності для механізму із загальними стадіями для компонентів реакції A та B представлені на рисунку 11 та 12, відповідно.

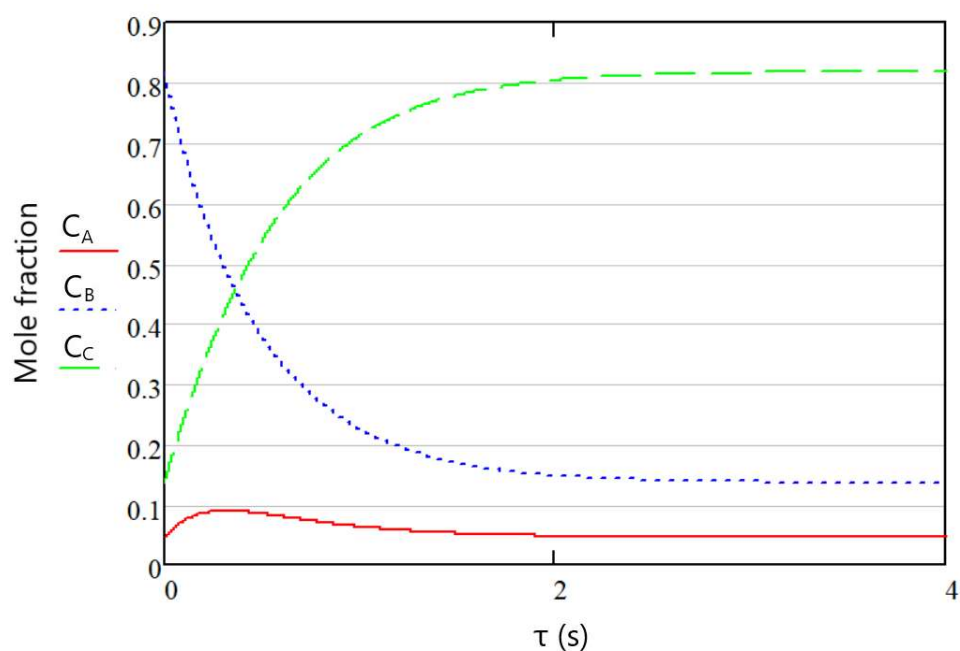


Рис. 11 – Залежності концентрації для механізму із загальними стадіями (компонент *A* не збурений), $\tau_{ext} \approx 0.251s$, $C_{A_{ext}} \approx 0.090$

«Надрівноважна» концентрація компонента *A* більша за своє рівноважне значення на $\approx 100\%$.

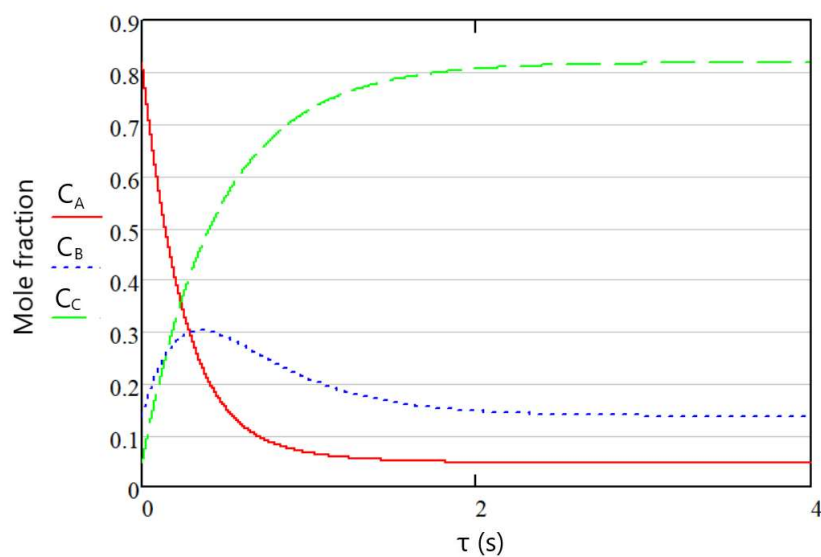


Рис. 12 – Залежності концентрації для механізму із загальними стадіями (компонент *B* не збурений), $\tau_{ext} \approx 0.317s$, $C_{B_{ext}} \approx 0.301$

«Надрівноважна» концентрація компонента *B* більша за своє рівноважне значення на $\approx 122\%$.

Для цього багато-маршрутного каталітичного механізму із загальними стадіями (14), так само як і в попередньому випадку (двох-маршрутний механізм із загальним інтермедіатом (4)) проводимо зіставлення з не каталітичним механізмом, а саме $A \longleftrightarrow B \longleftrightarrow C$. При цьому рівноважні константи бруто-реакцій

для обох механізмів, каталітичного та не каталітичного, залишаються незмінними, а константи швидкості каталітичного механізму значно більші ніж не каталітичні (див. табл. 2, набори констант I і II).

Таблиця 2 – Константи швидкості

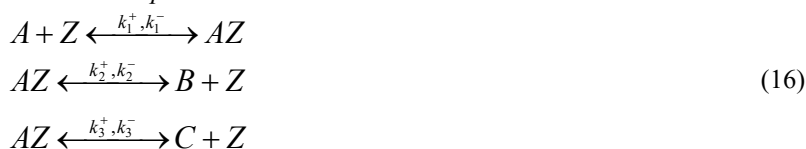
Константи швидкості механізмів	Рівноважні константи	Номер набору констант
<i>Не каталітичний механізм $A \xleftarrow{k_1^-, k_1^+} B \xleftarrow{k_2^-, k_2^+} C$</i>		
$k_1^+ = 9s^{-1}, k_1^- = 3s^{-1}, k_2^+ = 12s^{-1}, k_2^- = 2s^{-1}$	$K_I = 3, K_{II} = 6$	(I)
<i>Каталітичний механізм (4)</i>		
$k_1^+ = 90s^{-1}, k_1^- = 30s^{-1}, k_2^+ = 50s^{-1}, k_2^- = 50s^{-1},$ $k_3^+ = 80s^{-1}, k_3^- = 40s^{-1}, k_4^+ = 90s^{-1}, k_4^- = 30s^{-1}$	$K_I = 3, K_{II} = 6$	(II)

Як і в попередньому випадку, зіставлення характеристик *CPE*-ефектів для каталітичної та не каталітичної реакції показує, що абсолютні значення компонентів в точці екстремуму близькі, а час настання в каталітичних реакцій набагато швидший.

Порівнюючи *CPE*-ефекти для різних багатомаршрутних каталітичних механізмів, було виявлено певну різницю для компонента *C*. Комп'ютерні експерименти демонструють, що механізм (4) із загальним інтермедіатом характеризується *CPE*-мінімумом, тоді як механізм (14) із загальними стадіями характеризується *CPE*-максимумом.

Однак цей висновок не можна узагальнити, оскільки наші комп'ютерні результати були отримані для заданих констант швидкості.

Механізм із загальними стадіями і двома інтермедіатами



де $k_1^+, k_1^-, k_2^+, k_2^-, k_3^+, k_3^-$ – константи швидкості відповідних прямих і зворотних реакцій. Кінетичні залежності концентрації для механізму з загальними стадіями і двома інтермедіатами розраховані з константами швидкості:

$$\begin{aligned}
 k_1^+ &= 9s^{-1}, k_1^- = 3s^{-1}, k_2^+ = 5s^{-1}, k_2^- = 5s^{-1}, \\
 k_3^+ &= 8s^{-1}, k_3^- = 4s^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

Відповідно механізму (16) побудований граф, рис. 13.

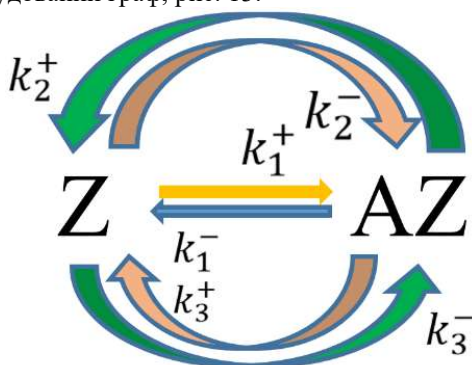


Рис. 13 – Граф механізму з загальними стадіями і двома інтермедіатами. 3 стадії

Цей механізм є найпростішим двох-маршрутним механізмом з загальними стадіями.

Два не залежних маршрути утворених маршрутами 1 і 2 (маршрут I), 3 і 4 (маршрут II), відповідно. Глобальне рівняння (рівняння бруто-реакції) для цих маршрутів (1 і 2), можна представити, як $A \longleftrightarrow B$ та $A \longleftrightarrow C$, відповідно.

Третій маршрут, залежний, утворений стадіями -2, +3 (маршрут III). Його глобальне рівняння: $B \longleftrightarrow C$.

По графу (рис. 13) побудовані диференційні рівняння при допущенні квазі-стаціонарності інтермедіатів:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{d\tau} &= -\frac{(k_1^+ C_A k_2^+ - k_1^- k_2^- C_B) + (k_1^+ C_A k_3^+ - k_1^- k_3^- C_C)}{k_1^+ C_A + k_1^- + k_2^+ + k_2^- C_B + k_3^+ + k_3^- C_C}, \\ \frac{dC_B}{d\tau} &= \frac{(k_1^+ C_A k_2^+ - k_1^- k_2^- C_B) - (k_2^- C_B k_3^+ - k_2^+ k_3^- C_C)}{k_1^+ C_A + k_1^- + k_2^+ + k_2^- C_B + k_3^+ + k_3^- C_C}, \\ \frac{dC_C}{d\tau} &= \frac{(k_1^+ C_A k_3^+ - k_1^- k_3^- C_C) + (k_2^- C_B k_3^+ - k_2^+ k_3^- C_C)}{k_1^+ C_A + k_1^- + k_2^+ + k_2^- C_B + k_3^+ + k_3^- C_C}, \end{aligned} \quad (18)$$

де C_A, C_B, C_C – концентрації компонентів A, B і C відповідно; τ – час перебування. $k_1^+, k_1^-, k_2^+, k_2^-, k_3^+, k_3^-$ – константи швидкості відповідних прямих і зворотних реакцій.

Концентраційні залежності для механізму з загальними стадіями і двома інтермедіатами (16) для компонента B представлені на рисунку 14. Порівнюючи даний каталітичний механізм з розглянутими раніше (4) та (14), можна зробити висновок, що він являється найпростішим щодо числа стадій та інтермедіатів: тільки три стадії та два інтермедіати, на відміну від чотирьох стадій та трьох інтермедіатів.

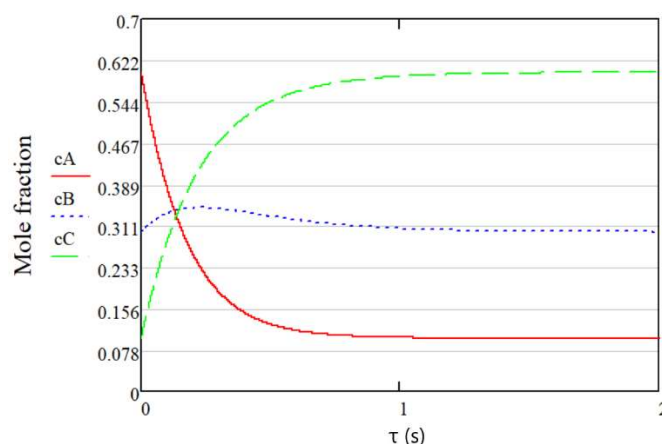


Рис. 14 – Залежності від концентрації для механізму з загальними стадіями і двома інтермедіатами (рівноважний компонент B), $\tau_{ext} \approx 0.181s, C_{B_{ext}} \approx 0.346$

«Надрівноважна» концентрація компонента B більша за своє рівноважне значення на $\approx 15\%$.

Аналогічно, як для механізму (4) і механізму (14), для механізму (16) було збільшені константи швидкості (17) у десять раз. Отримані аналогічні результати, як для попередніх механізмів:

- склад екстремуму для компонента B з константами швидкості (17) каталітичної реакції з загальними стадіями були такі самі, як при константах швидкості (17) збільшених у 10 раз;
- час настання екстремуму з константами швидкості (17) збільшених у 10 раз – швидший.

Порівняння характеристик механізмів, каталітичних і не каталітичного

В табл. 3 наведені характеристики кінетичних залежностей, які розраховані для різних механізмів.

Таблиця 3 – порівняння характеристик всіх каталітичних і не каталітичних механізмів, які розглядалися в цій роботі

Каталітичний механізм (4)						
$C_{A, extr.}$	$t_{A, extr.}$	$C_{B, extr.}$	$t_{B, extr.}$	$C_{C, extr.}$	$t_{C, extr.}$	
0.11551 <i>max</i>	0.24362 <i>max</i>	0.33548 <i>max</i>	0.28456 <i>max</i>	0.79059 <i>min</i>	0.16412 <i>min</i>	I
0.11552 <i>max</i>	0.02436 <i>max</i>	0.33550 <i>max</i>	0.02846 <i>max</i>	0.79058 <i>min</i>	0.01641 <i>min</i>	II
Каталітичний механізм (14)						
$C_{A, extr.}$	$t_{A, extr.}$	$C_{B, extr.}$	$t_{B, extr.}$	$C_{C, extr.}$	$t_{C, extr.}$	
0.08945 <i>max</i>	0.25124 <i>max</i>	0.30099 <i>max</i>	0.31652 <i>max</i>	0.82881 <i>max</i>	0.17669 <i>max</i>	I
0.08945 <i>max</i>	0.02512 <i>max</i>	0.30101 <i>max</i>	0.03165 <i>max</i>	0.82881 <i>max</i>	0.01767 <i>max</i>	II
Не каталітичний механізм $A \xleftarrow{k_1^-, k_1^+} B \xleftarrow{k_2^-, k_2^+} C$						
$C_{A, extr.}$	$t_{A, extr.}$	$C_{B, extr.}$	$t_{B, extr.}$	$C_{C, extr.}$	$t_{C, extr.}$	
0.10565 <i>max</i>	0.68551 <i>max</i>	0.29555 <i>max</i>	0.74049 <i>max</i>	0.78608 <i>min</i>	0.63515 <i>min</i>	I
0.10565 <i>max</i>	0.06855 <i>max</i>	0.29556 <i>max</i>	0.07405 <i>max</i>	0.78608 <i>min</i>	0.06352 <i>min</i>	II

$C_{A_{ext}}, C_{B_{ext}}, C_{C_{ext}}$ – концентрації компонентів A, B та C в точці CPE -екстремуму відповідно.

$t_{A_{ext}}, t_{B_{ext}}, t_{C_{ext}}$ – час настання CPE -екстремумів по компонентах A, B та C відповідно.

$C_{A_{ext}} = 0.045, C_{B_{ext}} = 0.136, C_{C_{ext}} = 0.818$ – кінцеві рівноважні концентрації, які не залежать від механізмів реакцій, каталітичних або не каталітичних.

Індекси *max* та *min* відповідають максимальному та мініимальному значенню екстремуму відповідно.

I – базовий набір констант швидкості (5).

II – усі константи швидкості (5) базового набору збільшуються на порядок.

При наших константах швидкості за таблицею 3 бачимо, що час настання екстремуму концентрацій всіх компонентів найшвидший серед механізмів в механізмі із загальним інтермедіатом. В тому ж механізмі (4) абсолютні значення екстремумів концентрацій компонентів A та B – найбільші. Що стосується компонента C , в механізмі (14) його екстремум концентрації є максимумом.

Висновки:

Теоретично показано, що феномен консервативно збуреної рівноваги (CPE) проявляється в багато-маршрутних каталітичних реакціях. Екстремум концентрації завжди спостерігається, як для двох-маршрутного механізму (4) із загальним інтермедіатом, так і для багато-маршрутного механізму з загальними стадіями (14). Компоненти, які беруть участь тільки в одній реакції, характеризуються CPE -складом (відношення концентрації компонентів в CPE -екстремумі), тотожним хімічному складу в кінцевому рівноважному стані, але абсолютні величини відрізняються від кінцевого стану. Для компонентів, які беруть участь у двох реакціях, в CPE -стані ні хімічний склад, ні їх абсолютні величини концентрацій компонентів не співпадають.

При заданих константах швидкості механізм (4) із загальним інтермедіатом проявив більший CPE -ефект, ніж механізм (14) з загальними стадіями.

Спеціальний комп'ютерний експеримент зіставлення кінетичних характеристик не каталітичної й каталітичної реакцій при умові, що вони мають ті ж самі брутто реакції, з даними константами рівноваги показує, що абсолютні значення екстремальних концентрацій в точці CPE практично однакові.

Цей факт дає можливість оцінювати CPE -значення концентрацій складних каталітичних реакцій на основі аналогічних характеристик відповідних простих реакцій.

Перспективи подальших досліджень:

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

Список використаної літератури

1. Zeldovich Y.B. A proof of the uniqueness of the solution of the equations for the law of mass action // *Zh. Fiz. Khim.*, 1938. Vol. 11(5). P. 685–687.
2. Zeldovich Y.B. *Selected Works of Yakov Borisovich Zeldovich: Chemical Physics and Hydrodynamics*. Princeton University Press, 2014. P. 144–147.
3. 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. doi: <https://doi.org/10.1137/0113020>
4. Aris R. Prolegomena to the rational analysis of systems of chemical reactions. *Arch. Ration. Mech. Anal.* 1965. Vol. 19. P. 81–99.
5. 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.
6. Horn F., Jackson R. General mass action kinetics. *Arch. Ration. Mech. Anal.* 1972. Vol. 47. P. 81–116.
7. Vol'pert A.I. Differential equations on graphs. *Math. USSR Sbornik*. 1972. Vol. 17. P. 571–582.
8. Vol'pert A.I., Khudyaev S.I. *Analysis in Classes of Discontinuous Functions and Equations of Mathematical Physics*. Martinus Nijhous: Dordrecht. The Netherland. 1985. P. 704.
9. Gorban A.N. On the problem of boundary equilibrium points. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1980. Vol. 15. P. 315–319.
10. Gorban A.N., Yablonsky, G.S. Extended detailed balance for systems with irreversible reactions. *Chem. Eng. Sci.* 2011. Vol. 63. P. 5388–5399. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.07.054>
11. Gorban A.N., Yablonsky, G.S. Three Waves of Chemical Dynamics. *Math. Model. Nat. Phenom.* 2015. Vol. 10. P. 1–5.
12. 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.
13. Marin G.B., Yablonsky G.S.; Constaes D. *Kinetics of Chemical Reactions: Decoding Complexity*, 2nd ed.. John Wiley–VCH: Weinheim. Germany. 2019. P. 13.
14. 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>
15. 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>.
16. 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, №1(20). P. 38–46. doi: <https://doi.org/10.20535/2617-9741.1.2021.228137>
17. Gorban A.N., Constaes D., Yablonsky G.S. Transient Concentration Extremum and Conservatively Perturbed Equilibrium. // *Chem. Eng. Sci.* 2020. Vol. 231. P. 116295. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116295>
18. 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>
19. 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>
20. Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependencies. // *Chem. Eng. Sci.* 2011. Vol. 66, Issue 1. P. 111–114. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.10.014>
21. 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, Issue 1. P. 103–110. doi: <https://doi.org/10.1515/jnet-2021-0036>

Vitaliy Trishch, **Yurii Beznosyk**, Gregory Yablonsky, Denis Constales

CONSERVATIVELY PERTURBED EQUILIBRIUM PHENOMENON IN MULTI-ROUTE CATALYTIC SYSTEMS

Increasing the intensity of a complex catalytic reaction is an obvious task of chemical technology, and one of the important problems is obtaining the over-equilibrium kinetic characteristics (rate, concentration, yield, selectivity) in the transient non-steady-state regime.

As known, for a closed system or an open system of infinite length, the chemical equilibrium is the final state of the chemical reaction, simple or complex.

The fundamental properties of the equilibrium composition are its uniqueness and stability. For the closed chemical system, it means that at fixed amounts of chemical elements and at the given temperature, the system reaches the same chemical composition starting from any initial state, and the equilibrium chemical composition is unique and stable. The calculation of the equilibrium composition has become the basis for solving many problems of chemical and biochemical engineering. Such calculations are made based on a list of reactions with known equilibrium constants, or using a list of components with known chemical potentials and minimizing the Gibbs energy of chemical system. In this phenomenon, some initial concentrations of components are replaced by corresponding equilibrium concentrations. The temperature of the system and the total amount of any given chemical element in the system are assumed to be constant.

In this paper, the phenomenon of conservatively perturbed-equilibrium (CPE) in multi-route complex catalytic reactions was studied.

The computational phenomenon of the CPE is carried out as follows:

- 1) The values of equilibrium concentrations of all components are determined.
- 2) Some components are selected so that their initial concentrations differ from the equilibrium concentrations.
- 3) At least one component is selected so that its initial concentration is equal to the equilibrium value.
- 4) Perturbations referred above (see item 2) shall comply with all conservation laws of chemical elements which are applicable to this reaction system.
- 5) The evolution of all concentrations is observed when they tend to the final chemical equilibrium.

The following multi-route catalytic mechanisms have been studied:

- the two-route mechanism with the single common intermediate;
- the multi-route mechanisms with common steps.

The kinetic model of plug-flow reactor (PFR) was chosen. The phenomenon of CPE was demonstrated for all indicated mechanisms. At given rate constants, the mechanism with a single common intermediate exhibited a CPE-effect which is more pronounced than for the mechanism with common steps. In comparing the kinetic characteristics of non-catalytic and catalytic reactions, a special computer experiment shows that the absolute values of extreme concentrations at the CPE-point are almost the same. It was assumed that non-catalytic and catalytic reaction have the same the overall reaction with same equilibrium constants.

This fact makes it possible to estimate the CPE value of the concentrations of complex catalytic reactions based on similar characteristics of the corresponding simple reactions.

Keywords: chemical equilibrium, plug-flow reactor, conservatively perturbed equilibrium, instantaneous equilibrium, extremum, multi-route catalytic reactions.

References

1. Zeldovich, Y.B. (1938), "A proof of the uniqueness of the solution of the equations for the law of mass action", Zh. Fiz. Khim., Vol. 11 No 5, pp. 685–687.
2. Zeldovich, Y.B. (2014), Selected Works of Yakov Borisovich Zeldovich: Chemical Physics and Hydrodynamics, Princeton University Press, pp. 144-147. Chapter 12.
3. 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. doi: <https://doi.org/10.1137/0113020>
4. Aris, R. (1965), "Prolegomena to the rational analysis of systems of chemical reactions", Arch. Ration. Mech. Anal., Vol. 19, pp. 81–99.
5. 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.
6. Horn, F. and Jackson, R. (1972), "General mass action kinetics", Arch. Ration. Mech. Anal., Vol. 47, pp. 81–116.

7. Vol'pert, A. I. (1972), "Differential equations on graphs", *Math. USSR Sbornik.*, Vol. 17, pp. 571–582.
8. Vol'pert, A.I. and Khudyaev, S. I. (1985), "Analysis in Classes of Discontinuous Functions and Equations of Mathematical Physics", *Martinus Nijhous: Dordrecht, The Netherland*, p. 704.
9. Gorban, A.N. (1980), "On the problem of boundary equilibrium points", *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 15, pp. 315–319.
10. Gorban, A.N. and Yablonsky, G.S. (2011), "Extended detailed balance for systems with irreversible reactions", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 63, pp. 5388–5399. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.07.054>
11. Gorban, A.N. and Yablonsky, G.S. (2015), "Three Waves of Chemical Dynamics", *Math. Model. Nat. Phenom.*, Vol. 10, pp. 1–5.
12. 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.
13. 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.
14. 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>
15. 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>
16. Trishch, V.R., Beznosyk, Y.O., Yablonsky, G.S. and Constaes, 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, pp. 38-46. doi: <https://doi.org/10.20535/2617-9741.1.2021.228137>
17. Gorban, A.N., Constaes, D. and Yablonsky, G.S. (2020), "Transient Concentration Extremum and Conservatively Perturbed Equilibrium", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 231. P. 116295. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116295>
18. 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>
19. 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>
20. 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>
21. Trishch, V.R., Beznosyk, Y.O., Constaes 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>.