

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений (28) при  $\Psi_B = \frac{\sqrt{\tau} W_k}{2\pi\mu U} \sqrt{\frac{\rho_r}{\rho_{ж}} \frac{d_o^2}{(t - d_o) \cdot d_{o.кр}}}$  [9] и  $H_{сл}$  по уравнению (9), показывает, что

коэффициент пропорциональности  $k$  равен 0,12.

На рисунке 2 представлен график зависимости  $f_{сл} = f(W_k)$  при различных плотностях орошения. Как видно, полученное уравнение (28) адекватно описывает характер снижения частоты пульсаций слоя с повышением скорости газа в колонне. При повышении плотностей орошения характер снижения не изменяется. Погрешность составляет не более 11 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Васильева Е. И. Приближённый расчёт турбулентных газовых струй. - Молодой ученый. 2009. № 7 (7). С. 15–19.
2. Айтбаев Е. А., Балабекова М. О., Тапалов Т. Т. О средней высоте газожидкостного слоя в аппаратах с крупноперфорированными противоточными тарелками. *Труды научной конференции "История и современность"*, посвящ. 55-летию Победы в Великой Отечественной войне. Шымкент, 2000. С. 90–93.

#### ЗВ'ЯЗОК МІЖ НАД РІВНОВАГОЮ І ФЕНОМЕНОМ СРЕ (ЦИКЛІЧНИЙ І НЕ ЦИКЛІЧНИЙ МЕХАНІЗМИ)

Трищ В. Р.<sup>1</sup>, Безносик Ю. О.<sup>1</sup>, Яблонський Г. С.<sup>1,2</sup>, Консталес Д.<sup>3</sup>

#### RELATIONSHIP BETWEEN OVER EQUILIBRIUM AND CPE PHENOMENON (CYCLIC AND ACYCLIC MECHANISMS)

Trishch V.<sup>1</sup>, Beznosyk Y.<sup>1</sup>, Yablonsky G.<sup>1,2</sup>, Constales D.<sup>3</sup>

#### СВЯЗЬ МЕЖДУ СВЕРХРАВНОВЕСИЕМ И ФЕНОМЕНОМ СРЕ (ЦИКЛИЧЕСКИЙ И АЦИКЛИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМЫ)

Трищ В. Р.<sup>1</sup>, Безносик Ю. А.<sup>1</sup>, Яблонский Г. С.<sup>1,2</sup>, Консталес Д.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
[trishch1212@gmail.com](mailto:trishch1212@gmail.com)

<sup>2</sup>McKelvey School of Engineering, Department of Energy,  
Environmental and Chemical Engineering,  
Washington University in St. Louis, St. Louis, MO 63130, USA  
[gregoryyablonsky@gmail.com](mailto:gregoryyablonsky@gmail.com)

<sup>3</sup>Department of Electronics and Information Systems ELIS,  
Ghent University, B-9000 Ghent, Belgium  
[denis.constales@ugent.be](mailto:denis.constales@ugent.be)

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, PIB*») та реактора ідеального змішування («*steady-state continuous stirred tank reactor, CSTR, PIЗ*»).

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

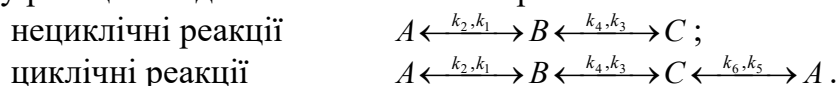
*The phenomenon of conservatively perturbed-equilibrium (CPE) in the conditions of different types of reactors (in acyclic and cyclic systems) was studied: the ideal displacement reactor ("steady-state plug flow reactor, PFR") and the ideal mixing reactor ("steady-state continuous stirred tank reactor,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

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

## ВСТУП

В роботах [1, 2] описано та проаналізовано нове кінетичне явище – консервативно-збурена рівновага (*Conservatively Perturbed Equilibrium – CPE*). Це явище сформульовано в рамках нової парадигми хімічної кінетики, так званої «спільної кінетики», яка була розроблена протягом останнього десятиліття.

Розрахунок складу хімічної рівноваги став основою вирішення багатьох проблем хімічної та біохімічної інженерії. Такі розрахунки проводяться на основі списку реакцій з відомими константами рівноваги:



В оборотній складній хімічній реакції рівновага виступає більш детально, тобто для кожного кроку швидкість вперед реакції дорівнює швидкості відповідної зворотної реакції. Головною властивістю рівноважного складу є його унікальність та стабільність. Це означає, що, при обмеженні в певний час, 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 унікальна і стабільна. Унікальність рівноважного складу є фундаментальною властивістю фізико-хімічних систем. В перехідних режимах *CPE* хімічна система переходить від концентрації, спочатку врівноваженої всій системі рівноваги, до неминучого екстремального значення, максимального або мінімального. Це надзвичайне значення може представляти важливу інформацію про детальний механізм та/або кінетичні параметри та використовуватися при оптимізації або керуванні хімічних реакторів різних типів.

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 [3]. Також метод *CPE* може бути застосовано для знаходження оптимальних умов експлуатації каталітичних реакторів, в яких проводяться складні зворотні хімічні перетворення (крекінг, реакції отримання вуглеводного палива) [4].

В ідеальному трубчатому реакторі (реактор витиснення – *PIB*) кожен елемент об'єму зазнає одні і ті ж зміни перш, ніж досягає виходу. Навпаки, в кубовому реакторі неперервної дії (реактор змішування – *PIЗ*) елементарний об'єм, що поступає в систему, негайно змішуються зі всім вмістом реактору, що має склад потому на виході. Отже, хід реакції в *PIB* аналогічний плину її в реакторі періодичної дії, але аж ніяк не *PIЗ* неперервної дії.

Ця відмінність особливо яскраво відображається на якості продукту, що отримується. У випадку складних реакцій розподілення продукту може в значній мірі

залежати від типу використовуваного реактора. Як правило РІВ краще, якщо побічна реакція протікає швидше при високій степені перетворення. РІЗ більш зручний, якщо потрібно «проскочити» зону визначеного складу реакційної суміші.

Вже вказувалося, що склад реакційної суміші в кубовому реакторі рівний складу на виході, тому продуктивність кубового реактора завжди менша продуктивності трубчатого реактору при однакових реакційному об'ємі і режимі. Продуктивність кубового реактора відносно низька, особливо при високих степенях перетворення.

Якщо, однак, для проведення реакції необхідний тривалий час, то реактор, що представляє собою трубу або пучок труб, виявляється технічно і економічно не вигідним. В цьому випадку замість нього необхідно використовувати каскад кубових реакторів. Результати процесу, що протікає в каскаді навіть з трьох реакторів, в багатьох випадках достатньо близькі до результатів процесу в трубчатому реакторі, в той час як на практиці для спеціальних цілей використовують каскади з 5...10 реакторів.

Тому актуальною є задача порівняння РІВ та РІЗ для різних типів нециклічних і циклічних реакцій в умовах консервативно-збуреної рівноваги (*CPE*).

### АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ ТА ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

При дослідженні хімічних процесів зі складною кінетикою розглядають дві рівноваги:

- рівноважну хімічну термодинаміку;
- рівновагу хімічної реакції.

В роботі [1] вперше проаналізовано явище "консервативно збуреної рівноваги" (*CPE*) у хімічній кінетиці. Розрізняють послідовності реакцій першого порядку (лінійний механізм) та нелінійних механізмів. У цьому явищі деякі, не всі початкові концентрації закритої хімічної системи замінюються відповідними рівноважними концентраціями при однаковій загальній кількості кожного хімічного елемента. Також, в роботі [1] описані властивості явища *CPE*:

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

Сам дослід феномена консервативно-збуреної рівноваги проводиться наступним чином [2, 5]:

1. Визначаються значення рівноважної концентрації всіх видів.
2. Деякі компоненти, принаймні два, обрані таким чином, щоб їх концентрація була обумовлена значенням рівноваги.
3. Принаймні один компонент не обраний, його значення концентрації зберігається при рівноважному значенні.
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.

Показано, що явище *CPE* характеризується екстремумом на шляху від початкової концентрації до стану рівноваги [1, 2, 5]. Екстремум, максимальний або мінімальний, є неминучою ознакою явища *CPE* [2]. Тому задача знаходження

екстремальних точок кінетичних кривих в умовах *CPE* є актуальною, як для різних реакцій, так і для різних типів реакторів.

В розглянутих роботах зовсім відсутні рішення математичної моделі хімічної кінетики для нециклічних та циклічних реакції в умовах консервативно-збуреної рівноваги для реакторів ідеального змішування та ідеального витіснення. Тому в даній роботі було запропоновано рішення рівнянь хімічної кінетики в умовах консервативно-збуреної рівноваги для різних реакторів.

### МЕТА ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

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

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- побудова математичної моделі кінетики нециклічних реакцій для РІЗ та РІВ;
- побудова математичної моделі кінетики циклічних реакцій для РІЗ та РІВ;
- проведення теоретичного аналізу математичної моделі кінетики для різних типів реакцій та різних типів реакторів;
- побудова схеми розрахунку моделей кінетики для різних значень констант рівноваги;
- 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.

### ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ КІНЕТИКИ

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 диференціальними 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  $\tau$  – деякий час, а  $k_1^+$ ,  $k_1^-$ ,  $k_2^+$ ,  $k_2^-$  – константи швидкості для реакції.

При обрахунку РІВ використовуються диференціальні 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).

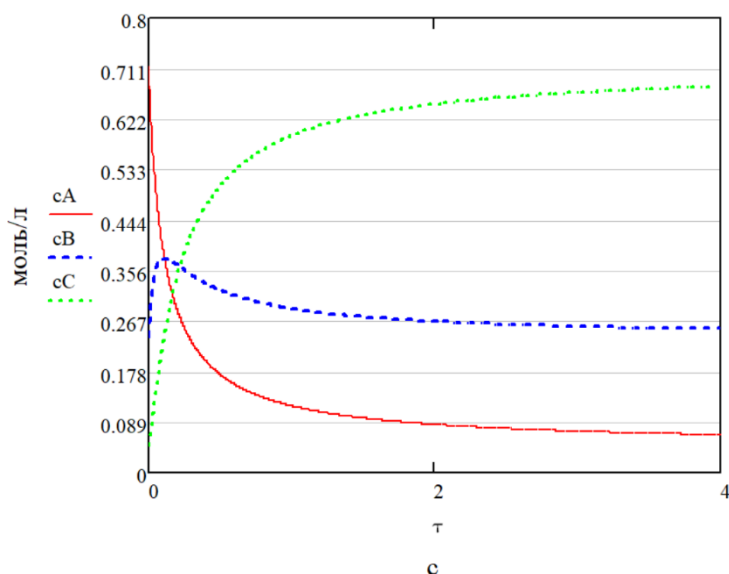


Рис. 1. Концентрації реагуючих речовин за часом проходження для РІЗ (ациклічний механізм)

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

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

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

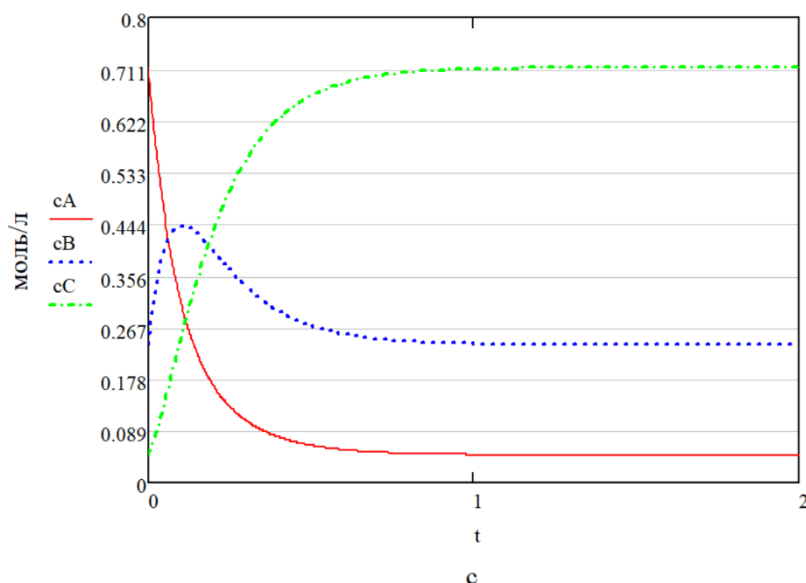
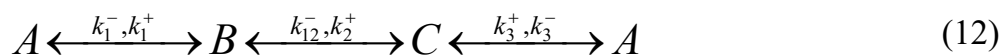


Рис. 2. Концентрації реагуючих речовин за часом проходження для РІВ (ациклічний механізм)

Час настання екстремума був меншим для ациклічної реакції в РІВ на  $\approx 2,6\%$  та концентрація речовини  $B$  в екстремумі була більша на  $\approx 14,6\%$  ніж в РІЗ.

Аналогічно розглянута зворотна циклічна лінійна реакційна система (12) при константах швидкостей (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 оброблено 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).

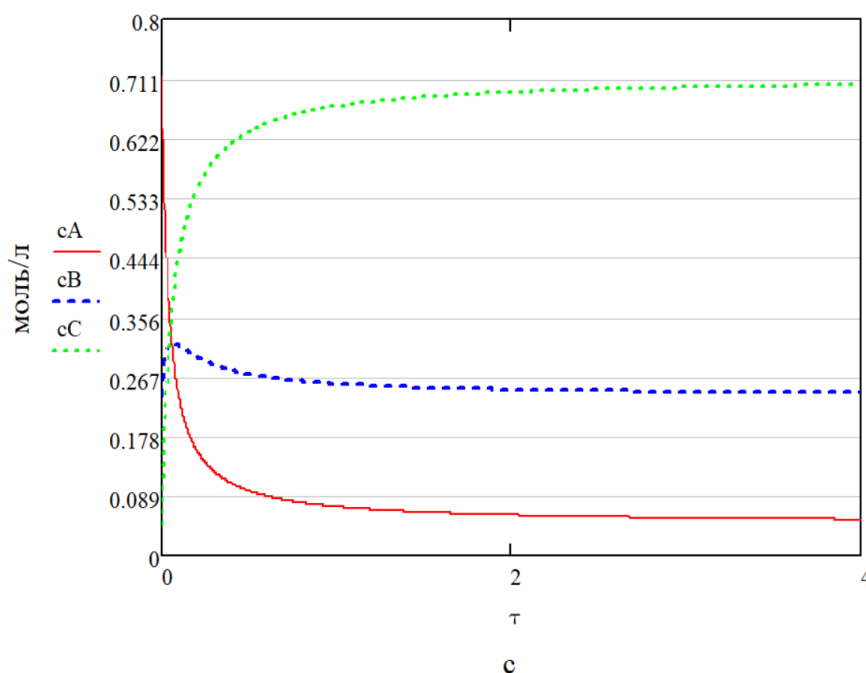


Рис. 3. Концентрації реагуючих речовин за часом проходження для РІЗ (циклічний механізм)

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 РІВ на  $\approx 4,7\%$  та концентрація речовини В в екстремумі була більша на  $\approx 10,4\%$  ніж в РІЗ. Для ациклічної та циклічної реакції в РІВ час настання екстремума ациклічної реакції був меншим на  $\approx 44,2\%$  та мав концентрацію на  $\approx 19,9\%$  більшу ніж в циклічній реакції. Для ациклічної та циклічної реакції в РІЗ час настання екстремума ациклічної реакції був меншим на  $\approx 46,2\%$  та мав концентрацію речовини В в екстремумі на  $\approx 15,9\%$  більшу ніж в циклічній реакції. Ациклічна система показала менший час настання екстремума та більшу концентрацію речовини В в екстремумі в РІВ та РІЗ ніж циклічна реакційна система. Хоч час настання екстремума був найменшим в РІЗ, проте концентрація речовини В в екстремумі була найбільшою в РІВ. Тому (з наших систем і реакторів) ациклічна система в РІВ показує кращі характеристики.

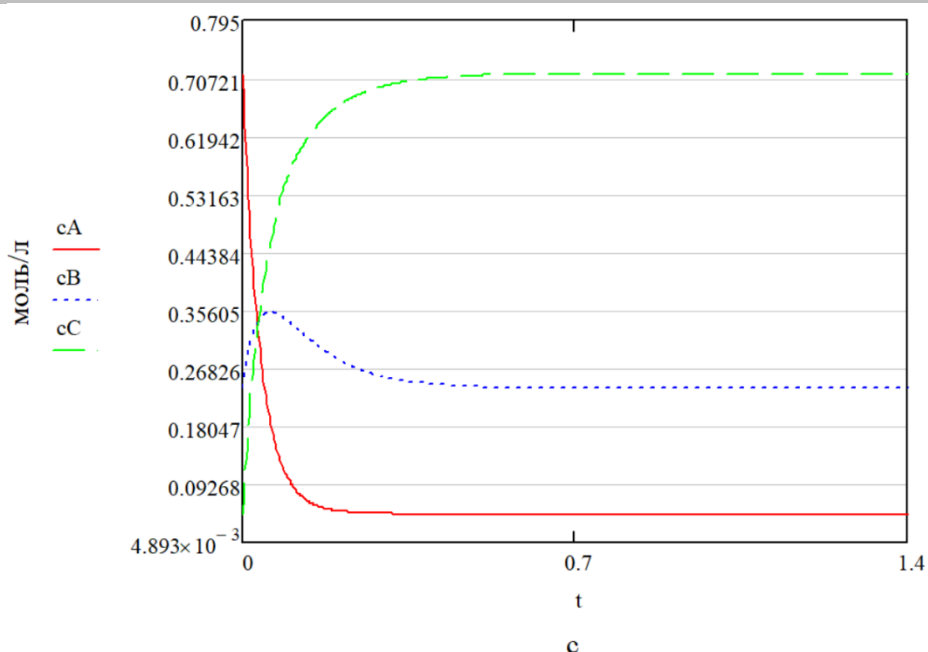


Рис. 4. Концентрації реагуючих речовин за часом проходження для РІВ (циклічний механізм)

## 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 РІВ спостерігається швидший час настання екстремумів. 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. Чутливість часу настання екстремума однієї і тої самої реакції в різних реакторах (РІВ та РІЗ) незначна, а при різних реакціях (ациклічних і циклічних), але в одному типі реактора (РІВ чи РІЗ) – значна.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Yablonsky G. S., Constales D., Marin G. B. Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependencies. // *Chemical Engineering Science*. 2011. №66. P. 111–114.
2. Yablonsky G. S., Branco D. P., Marin G. B., Constales D. Conservatively Perturbed Equilibrium (CPE) in chemical kinetics. // *Chemical Engineering Science*. 2019. №196. P. 384–390.
3. Peng, B.; Zhu, X.; Constales, D.; Yablonsky, G. S. Experimental verification of conservatively perturbed equilibrium for a complex non-linear chemical reaction. *Chem. Eng. Sci.* 2020, 229.
4. 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). С. 60–70. ISSN 1729-3774. DOI: 10.15587/1729-4061.2018.134165
5. Тріщ В. Р., Безносик Ю. О., Яблонський Г. С., Консталес Д. Феномен консервативно-збуреної рівноваги в умовах різних реакторів. *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження»*. 2021. №1 (20). С. 38–46. DOI: 10.20535/2617-9741.1.2021.228137.