

## КВАЗИИНВАРИАНТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСПРЕДЕЛЕННЫХ СИСТЕМАХ С ДИФфуЗИЕЙ

Н.И. Кольцов

Николай Иванович Кольцов

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: koltsovni@mail.ru

*Для реакций, протекающих в распределенных системах с продольной и радиальной диффузией, найдены соотношения между концентрациями реагентов и температурой, остающиеся практически постоянными во времени и пространстве (пространственно-временные кинетические квазиинварианты). Разработан и апробирован метод определения таких квазиинвариантов для химических реакций, протекающих в реакторе смешения с учетом диффузии реагентов и изменения температуры в продольном и радиальном направлениях. Найденные квазиинварианты связывают неравновесные значения концентраций диффундирующих реагентов и температуры, измеренные в двух или более экспериментах с различными начальными условиями (мульти-экспериментах), и практически не меняются в течение всей реакции как по длине, так и по радиусу реактора. Получены аналитические выражения для квазиинвариантов, позволяющие априори оценить соответствующие им константы (начальные значения). Показано, что число основных квазиинвариантов определяется числом реагентов. Применение метода проиллюстрировано на реакции изомеризации  $A=B$ , протекающей в неизотермической системе с диффузией реагентов. Найденные для этой реакции квазиинвариантные трехмерные зависимости (поверхности) сопоставлены с трехмерными зависимостями изменения концентраций и температуры с учетом диффузии в ходе реакции. Показано, что квазиинварианты изменяются в меньшем пространственном диапазоне, чем соответствующие им концентрации и температуры в разных экспериментах, т.е. остаются практически постоянными во времени и пространстве. Визуально квазиинварианты представляют собой четырехмерные структуры, трехмерные проекции которых похожи на «лежащие» волны, подушки, линзы и т.п. Разработанный метод определения квазиинвариантов химических реакций в системах с диффузией развивает макрокинетические методы Д.А. Франк-Каменецкого для приближенного исследования временных и пространственных характеристик распределенных динамических систем. Полученные результаты могут быть использованы для решения обратных задач и оптимизации режимов работы химических реакторов смешения с продольной и радиальной диффузией реагентов и изменением температуры.*

**Ключевые слова:** макрокинетика, распределенные системы с диффузией, метод мульти-экспериментов, квазиинварианты

## QUASI-INVARIANTS OF CHEMICAL REACTIONS IN DISTRIBUTED SYSTEMS WITH DIFFUSION

N.I. Kol'tsov

Nikolay I. Kol'tsov

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia

E-mail: koltsovni@mail.ru

*For reactions occurring in distributed systems with longitudinal and radial diffusion, the relations between the concentrations of reagents and temperature remaining practically constant in time and space (space-time kinetic quasi-invariants) are found. A method for determining such*

*quasi-invariants for chemical reactions occurring in the mixing reactor taking into account the diffusion of reagents and temperature changes in the longitudinal and radial directions has been developed and tested. The quasi-invariants found relate nonequilibrium concentrations of diffusing reagents and temperatures measured in two or more experiments with different initial conditions (multi-experiments), and practically do not change throughout the reaction both in length and in radius of the reactor. Analytical expressions for quasi-invariants are obtained, allowing a priori to estimate the corresponding constants (initial values). It is shown that the number of basic quasi-invariants is determined by the number of reagents. The application of the method is illustrated by the reaction of isomerization  $A=B$  in a non-isothermal system with diffusion of reagents. Found for this reaction quasiinvariant based on three-dimensional (surface) matched with three-dimensional variations of concentrations and temperature given the diffusivity in the course of the reaction. It is shown that quasi-invariants change in a smaller spatial range than their corresponding concentrations and temperatures in different experiments, i.e. remain practically constant in time and space. Visually, quasi-invariants are four-dimensional structures, three-dimensional projections of which are similar to "recumbent" waves, pillows, lenses, etc. Elaborated method for determining quasi-invariants of chemical reactions in systems with diffusion develops D.A. Frank-Kamenetsky's macrokinetic methods for approximate study of temporal and spatial characteristics of distributed dynamic systems. The obtained results can be used to solve inverse problems and optimize the operation modes of chemical mixing reactors with longitudinal and radial diffusion of reagents and temperature changes.*

**Key words:** Macrokinetics, distributed systems with diffusion, method of multi-experiments, quasi-invariants

**Для цитирования:**

Кольцов Н.И. Квазиинварианты химических реакций в распределенных системах с диффузией. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 1. С. 41–46

**For citation:**

Kol'tsov N.I. Quasi-invariants of chemical reactions in distributed systems with diffusion. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 1. P. 41–46

## ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение новых нестационарных закономерностей химических реакций вплоть до их полного декодирования (*decoding complexity*) является одной из приоритетных задач современной химической кинетики [1-6]. Одними из наиболее интересных закономерностей являются инварианты, т.е. различные функции от концентраций реагентов, сохраняющие свои значения в ходе реакции. Так, в реакции  $A \leftrightarrow B \rightarrow C$  в реакторе идеального смешения (РИС) обнаружены такие «сюрпризы» как пересечения (*intersections*), совпадения (*coincidences*) и максимумы (*maxima*) на кривых концентраций и показано, например, что время пребывания веществ В и С, соответствующее пересечению их концентраций, не зависит от начальных условий (инвариантно) [2-3]. Другой, более сложный тип инвариантов (временной, *time*) для простых реакций в закрытых системах описан, например, в [4-6], где приведен метод дуал-экспериментов (МДЭ) для их определения. Метод мульти-экспериментов (ММЭ) для определения приближенных инвариантов (квазиинвариантов)

первого порядка точности более сложных нелинейных многостадийных реакций в сосредоточенных системах описан в [7-13]. Однако, временные (или более общие) инварианты или квазиинварианты химических реакций в распределенных системах в настоящее время не найдены.

Первые работы по моделированию динамики неоднородных систем показали возможность существования диссипативных структур (стационарных неоднородных распределений концентраций реагентов) и позволили предсказать колебательные химические реакции БЖ-типа [14-15]. В работах [16-21] показано, что модели типа «реакция+диффузия», при описании их дифференциальными уравнениями в частных производных, могут демонстрировать стоячие, бегущие, квазистохастические, синхронные и др. волны. Целью данной работы является описать и исследовать новую характеристику распределенных систем – кинетические квазиинварианты, которые можно «наблюдать» в неизотермическом реакторе неполного смешения (РНС), с учетом влияния диффузии. Такие квазиин-

варианты представляют собой комбинации неравновесных концентраций реагентов или температур, остающиеся почти постоянными не только в течение всей реакции, но и во всем пространстве реактора. Найдем пространственно-временные кинетические квазиинварианты в распределенных системах типа «реакция+диффузия».

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим реакцию с участием реагентов  $A_j$ , включающую стадии

$$a_{i1}A_1 + a_{i2}A_2 + \dots + a_{in}A_n = b_{i1}A_1 + b_{i2}A_2 + \dots + b_{in}A_n, \quad (1)$$

где  $a_{ij} \geq 0$ ,  $b_{ij} \geq 0$  – стехиометрические коэффициенты стадий;  $i = 1, \dots, s$  – номер стадии;  $j = 1, \dots, n$  – номер реагента. Динамика реакции (1) в реакторе смешения с учетом диффузии реагентов и изменения температуры в продольном и радиальном направлениях описывается уравнениями массо- и теплопередачи [14-21]:

$$\partial A_j / \partial t + q \partial A_j / \partial l = \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i + D_{Lj} \partial^2 A_j / \partial l^2 + D_{Rj} (\partial^2 A_j / \partial r^2 + 1/r \partial A_j / \partial r), \quad (2)$$

$$\partial T / \partial t + q \partial T / \partial l = \beta \sum_i r_i Q_i + \gamma (T_x - T) + D_T \partial^2 T / \partial l^2 + D_R (\partial^2 T / \partial r^2 + 1/r \partial T / \partial r), \quad (3)$$

где  $A_j$  – текущие концентрации реагентов, мол. доли;  $t$  – время, с;  $q$  – линейная скорость потока, м/с;  $r_i = k_i \prod A_j^{a_{ij}} - k_{-i} \prod A_j^{b_{ij}}$  – скорости стадий, 1/с;  $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$  – константы скоростей стадий, 1/с;  $k_{\pm i0}$  и  $E_{\pm i}$  – предэкспоненты и энергии активации стадий;  $R$  – газовая постоянная;  $l$  и  $r$  – текущие длина и радиус реактора, безразмерные;  $D_{Lj}$  и  $D_{Rj}$  – коэффициенты продольной и радиальной диффузии реагентов, 1/с;  $D_T$  и  $D_R$  – коэффициенты продольной и радиальной термодиффузии, 1/с;  $T$  – текущая температура, К;  $T_x$  – температура стенки реактора, К;  $Q_i$  – тепловые эффекты стадий, Дж;  $\beta \equiv 1/(S\rho C_p)$ , К·с<sup>2</sup>/(кг·м);  $\gamma \equiv \alpha\beta F/L$ , 1/с;  $S$  – площадь поперечного сечения потока, м<sup>2</sup>;  $\rho$  – плотность теплоносителя, кг/м<sup>3</sup>;  $C_p$  – удельная теплоемкость теплоносителя, Дж/(кг·К);  $\alpha$  – коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $F$  – площадь поверхности теплообмена, м<sup>2</sup>. Определим следующие начальные условия (н.у.) при  $t = 0$ :

$$A_{j0} = A_{j0}(0, l, r), \quad T_0 = T_0(0, l, r), \quad (4)$$

$$\partial A_j / \partial l = \partial^2 A_j / \partial l^2 = \partial A_j / \partial r = \partial^2 A_j / \partial r^2 = 0.$$

$$\partial T / \partial l = \partial^2 T / \partial l^2 = \partial T / \partial r = \partial^2 T / \partial r^2 = 0, \quad (5)$$

где  $A_{j0}$ ,  $T_0$  – заданные функции. Эти условия означают, что в начальный момент времени на левой границе и горизонтальной оси реактора концентрации и температура известны, а диффузионный поток – отсутствует (стенки непроницаемы). Система (2)–(5) не решается аналитически и ее точные инварианты не известны. Найдем временные (по  $t$ ) и пространственные (по  $l$  и  $r$ ) квазиинварианты.

Временные квазиинварианты. Разложим решения системы (2)–(3) в ряд по всем переменным:

$$A_j(t, l, r) \approx A_{j0}(0, 0, 0) + t \partial A_j(0, 0, 0) / \partial t + l \partial A_j(0, 0, 0) / \partial l + r \partial A_j(0, 0, 0) / \partial r, \quad (6)$$

$$T(t, l, r) \approx T_0(0, 0, 0) + t \partial T(0, 0, 0) / \partial t + l \partial T(0, 0, 0) / \partial l + r \partial T(0, 0, 0) / \partial r. \quad (7)$$

Перепишем эти соотношения с учетом (2)–(5):

$$A_j \approx A_{j0} + t \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i, \quad (8)$$

$$T \approx T_0 + t [\beta \sum_i r_i Q_i + \gamma (T_x - T)]. \quad (9)$$

Вычислим полученные выражения (8)–(9) для двух н.у.  $A_{j01}$ ,  $T_{01}$  и  $A_{j02}$ ,  $T_{02}$ :

$$A_{j1} - A_{j01} \approx t \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_{i01},$$

$$A_{j2} - A_{j02} \approx t \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_{i02}. \quad (10)$$

$$T_1 - T_{01} \approx \gamma (T_x - T_{01}) t + t \beta \sum_i Q_i r_{i01},$$

$$T_2 - T_{02} \approx \gamma (T_x - T_{02}) t + t \beta \sum_i Q_i r_{i02}. \quad (11)$$

где  $r_{i01} = k_i \prod A_{j01}^{a_{ij}} - k_{-i} \prod A_{j01}^{b_{ij}}$ ,  $r_{i02} = k_i \prod A_{j02}^{a_{ij}} - k_{-i} \prod A_{j02}^{b_{ij}}$ . Исключим  $t$  из каждой пары (10)–(11) и получим  $n+1$  основных временных  $t$ -квазиинвариантов

$$I_j \equiv A_{j1} - A_{j2} R_{j0} \approx A_{j01} - A_{j02} R_{j0} \equiv K_{j0}, \quad (12)$$

$$T \equiv T_1 - T_2 R_{T0} \approx T_{01} - T_{02} R_{T0} \equiv K_{T0}, \quad (13)$$

где  $R_{j0} \equiv \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_{i01} / r_{i02}$ ,  $R_{T0} \equiv [\gamma (T_x - T_{01}) + \beta \sum_i Q_i r_{i01}] / [\gamma (T_x - T_{02}) + \beta \sum_i Q_i r_{i02}]$ . Очевидно, линейные комбинации выражений (12)–(13) также являются квазиинвариантами. Квазиинварианты (12)–(13) можно «улучшить» (сжать по вертикальной оси) с помощью критерия «улитки» [7-8]:

$$K_{j\infty} \equiv A_{j\infty} (1 - R_{j0}) \approx K_{j0}, \quad (14)$$

$$K_{T\infty} \equiv T_{\infty} (1 - R_{T0}) \approx K_{T0}, \quad (15)$$

где  $A_{j\infty} = A_{j1\infty} = A_{j2\infty}$  и  $T_{\infty} = T_{1\infty} = T_{2\infty}$  – стационарные значения. Если соотношения (14)–(15) выполнимы, то они определяют наилучшие условия для проведения пар экспериментов и «наблюдения» квазиинвариантов.

Пространственные квазиинварианты. Зададим вместо (4)–(5) н.у. на левой границе реактора  $l = 0$ :  $A_{j0} = A_j(t, 0, r)$ ,  $T_0 = T(t, 0, r)$ ,  $\partial A_j / \partial t = \partial A_j / \partial r = \partial^2 A_j / \partial l^2 = \partial^2 A_j / \partial r^2 = 0$ ,  $\partial T / \partial t = \partial T / \partial r = \partial^2 T / \partial l^2 = \partial^2 T / \partial r^2 = 0$  и подставим их в (6)–(7). Тогда равенства (8)–(9) запишутся:

$$A_j \approx A_{j0} + (l/q) \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i, \quad (16)$$

$$T \approx T_0 + (l/q) [\beta \sum_i r_i Q_i + \gamma (T_x - T)]. \quad (17)$$

Вычислим эти выражения для тех же двух н.у.  $A_{j01}$ ,  $T_{01}$  и  $A_{j02}$ ,  $T_{02}$ , исключим  $l$  и найдем  $n+1$  пространственных продольных  $l$ -квазиинвариантов, которые не зависят явным образом от длины реактора и совпадают по форме с (12)–(13).

Зададим вместо (4)–(5) н.у. на горизонтальной оси реактора  $r = 0$ :  $A_{j0} = A_j(t, l, 0)$ ,  $T_0 = T(t, l, 0)$ ,  $\partial A_j / \partial t = \partial A_j / \partial l = \partial^2 A_j / \partial l^2 = \partial^2 A_j / \partial r^2 = 0$ ,  $\partial T / \partial t = \partial T / \partial l = \partial^2 T / \partial l^2 = \partial^2 T / \partial r^2 = 0$  и подставим их в (6)–(7), тогда равенства (8)–(9) примут вид:

$$A_j \approx A_{j0} - (r/D_{Rj}) \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) r_i \quad (18)$$

$$T \approx T_0 - (r/D_R) [\beta \sum_i r_i Q_i + \gamma (T_x - T)]. \quad (19)$$

Вычислим эти выражения для тех же н.у.  $A_{j01}, T_{01}$  и  $A_{j02}, T_{02}$ , исключим  $r$  и вновь получим те же  $n+1$  пространственных радиальных  $r$ -квази-инвариантов, которые не зависят явным образом от радиуса реактора и совпадают по форме с (12)-(13). Таким образом, соотношения (12)-(13) являются кинетическими квазиинвариантами по времени, длине и радиусу реактора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применим полученные соотношения к реакции изомеризации

$$\mathbf{A} = \mathbf{B}. \tag{1.1}$$

Для этой реакции система (2)-(3) примет вид:

$$\begin{aligned} \partial A/\partial t + q\partial A/\partial l = -r_1 + D_{LA}\partial^2 A/\partial l^2 + \\ + D_{RA}(\partial^2 A/\partial r^2 + 1/r\partial A/\partial r), \end{aligned} \tag{1.2}$$

$$\begin{aligned} \partial B/\partial t + q\partial B/\partial l = r_1 + D_{LB}\partial^2 B/\partial l^2 + \\ + D_{RB}(\partial^2 B/\partial r^2 + 1/r\partial B/\partial r), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial T/\partial t + q\partial T/\partial l = \beta Q_1 r_1 + \gamma(T_x - T) + \\ + D_L\partial^2 T/\partial l^2 + D_R(\partial^2 T/\partial r^2 + 1/r\partial T/\partial r), \end{aligned} \tag{1.3}$$

где  $A$  и  $B$  – концентрации исходного вещества  $A$  и продукта  $B$ ;  $r_1 = k_{+1}A - k_{-1}B$ ;  $k_{\pm 1} = k_{\pm 10}\exp(-E_{\pm 1}/RT)$ . Функции н.у.  $A_{j0}, T_{j0}$  в (4)-(5) примем постоянными. Квазиинварианты (12)-(13) для этой системы запишутся:

$$I_A \equiv A_1 - A_2 R_{A0} \approx A_{01} - A_{02} R_{A0} \equiv K_{A0}, \tag{1.4}$$

$$I_B \equiv B_1 - B_2 R_{B0} \approx B_{01} - B_{02} R_{B0} \equiv K_{B0}, \tag{1.5}$$

$$I_T \equiv T_1 - T_2 R_{T0} \approx T_{01} - T_{02} R_{T0} \equiv K_{T0}, \tag{1.6}$$

где  $R_{A0} = r_{101}/r_{102}$ ,  $R_{B0} = r_{101}/r_{102}$ ,  $R_{T0} = [\gamma(T_x - T_{01}) + \beta Q_1 r_{101}] / [\gamma(T_x - T_{02}) + \beta Q_1 r_{102}]$ ,  $r_{101} = k_{+101}A_{01} - k_{-101}B_{01}$ ,  $r_{102} = k_{+101}A_{02} - k_{-101}B_{02}$ ,  $k_{\pm 101} = k_{\pm 10}\exp(-E_{\pm 1}/RT_{01})$ ,  $k_{\pm 102} = k_{\pm 10}\exp(-E_{\pm 1}/RT_{02})$ . Условия (14)-(15) соответственно примут вид:

$$K_{A\infty} \equiv A_{\infty}(1 - R_{A0}) \approx A_{01} - A_{02} R_{A0}. \tag{1.7}$$

$$K_{B\infty} \equiv B_{j\infty}(1 - R_{B0}) \approx B_{01} - B_{02} R_{B0}. \tag{1.8}$$

$$K_{T\infty} \equiv T_{\infty}(1 - R_{T0}) \approx T_{01} - T_{02} R_{T0}. \tag{1.9}$$

Рассчитаем условия экспериментов для установления квазиинвариантов. Пусть  $k_{+10} = 2$ ,  $k_{-10} = 1$  и  $E_1 = E_{-1} = 2$ ,  $R = 2$ ,  $T_x = 200$ ,  $\beta = 1$ ,  $\gamma = 1$ ,  $q = 1$ ;  $Q_1 = 1$ ,  $D_{LA} = D_{LB} = D_L = D_{RA} = D_{RB} = D_R = 10^{-4}$  (для газов  $10^{-5} < D_{газ} < 10^{-4}$ , для жидкостей  $10^{-10} < D_{жид} < 10^{-9}$ ). Выберем для пары экспериментов н.у., например  $A_{01} = 1$ ,  $B_{01} = 0$ ,  $T_{01} = 300$  и  $A_{02} = 0$ ,  $B_{02} = 1$ ,  $T_{02} = 310$ , тогда  $K_{A0} = 1$ ,  $K_{B0} = 2$ ,  $K_{T0} \approx 26$  и  $K_{A\infty} = 1$ ,  $K_{B\infty} = 2$ ,  $K_{T\infty} \approx 36$ . Изменения концентраций реагента  $A$  во времени и по длине реактора для этой пары экспериментов показаны на рис. 1.

Продольно-временные квазиинварианты для исходного реагента (1.4) и температуры (1.6) для этой пары экспериментов показаны на рис. 2.

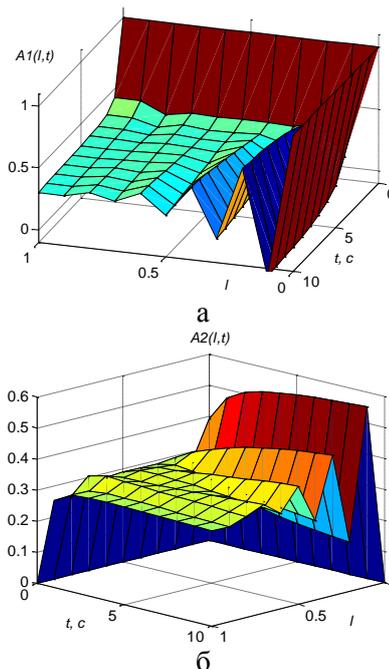


Рис. 1. а) Зависимость  $A_1(t,l)$  для первого эксперимента при н.у.  $A_{01}=1, B_{01}=0, T_{01}=300$ ; б) Зависимость  $A_2(t,l)$  для второго эксперимента при н.у.  $A_{02}=0, B_{02}=1, T_{02}=310$   
Fig. 1. а) Dependence  $A_1(t,l)$  for the first experiment under normal conditions.  $A_{01} = 1, B_{01} = 0, T_{01} = 300$ ; б) Dependence  $A_2(t,l)$  for the second experiment under normal conditions.  $A_{02} = 0, B_{02} = 1, T_{02} = 310$

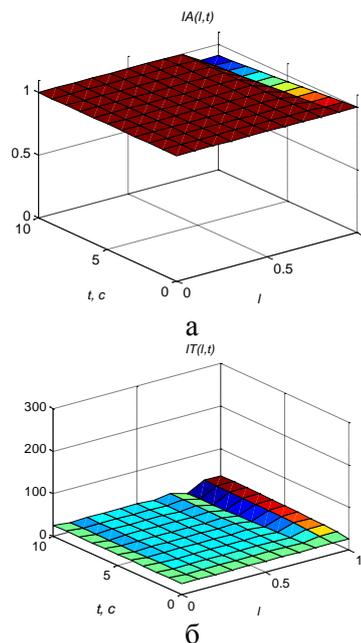


Рис. 2. а) Концентрационный квазиинвариант. Зависимость  $I_A(t,l)$  для пары экспериментов с н.у.  $A_{01}=1, B_{01}=0, T_{01}=300, A_{02}=0, B_{02}=1, T_{02}=310$ ; б) Температурный квазиинвариант. Зависимость  $I_T(t,l)$  для пары экспериментов с н.у.  $A_{01}=1, B_{01}=0, T_{01}=300, A_{02}=0, B_{02}=1, T_{02}=310$   
Fig. 2. а) Concentration quasi-invariant. Dependence  $I_A(t,l)$  for a pair of experiments with n.o.  $A_{01} = 1, B_{01} = 0, T_{01} = 300, A_{02} = 0, B_{02} = 1, T_{02} = 310$ ; б) Temperature quasi-invariant. Dependence  $I_T(t,l)$  for a pair of experiments with n.o.  $A_{01} = 1, B_{01} = 0, T_{01} = 300, A_{02} = 0, B_{02} = 1, T_{02} = 310$

Из этих рисунков видно, что пространственно-временные квазиинварианты изменяются меньше, чем соответствующие неравновесные концентрации реагентов и температура. Эти квазиинварианты почти постоянны как во времени, так и в пространстве реактора. При учете радиальной диффузии подобные квазиинварианты представляют собой различные четырехмерные структуры, трехмерные проекции которых (с учетом диффузии только в одном направлении) напоминают различные сплюснутые объекты (лежачие волны, линзы, подушки, холмы и т.д.). Отметим, что описанный метод является приближенным и, следовательно, при определенных значениях параметров может приводить к росту погрешностей вычислений, что необходимо учитывать на практике.

#### ВЫВОДЫ

Разработано обобщение метода мультиэкспериментов для химических реакций, протека-

ющих в реакторе смешения с учетом диффузии реагентов и изменения температуры в продольном и радиальном направлениях. Метод позволяет определять приближенные пространственно-временные кинетические инварианты (квазиинварианты) химических реакций в неизотермических распределенных системах. Формально квазиинварианты представляют собой комбинации неравновесных значений концентраций реагентов и температуры, измеренных в двух или более экспериментах, остающиеся практически постоянными в течение реакции по всему объему реактора. В трехмерном пространстве такие квазиинварианты можно «наблюдать» как объемные структуры, напоминающие по форме подушки, ракушки, черепашки и т.д. Разработанный метод развивает макрокинетические подходы приближенного исследования временных и пространственных характеристик химических реакций в распределенных нелинейных динамических системах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B.** Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependences. *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 111-114. DOI: 10.1016/j.ces.2010.10.014.
2. **Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B.** Thermodynamic time invariances for dual kinetic experiments: Nonlinear single reactions and more. *Chem. Eng. Sci.* 2012. V. 73. N 4. P. 20–29. DOI: 10.1016/j.ces.2012.01.017.
3. **Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B.** Intersections and coincidences in chemical kinetics: linear two-step reversible-irreversible reaction mechanism. *Comp. Math. Applic.* 2013. V. 65. N 10. P. 1614-1624. DOI: 10.1016/j.camwa.2012.11.005.
4. **Yablonsky G.S.** Decoding complexity of chemical reactions. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. N 5. P. 608–613. DOI: 10.1134/S004057951405025X.
5. **Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B.** New types of complexity in chemical kinetics: intersections, coincidences and special symmetric relationships. *Adv. Chem. Phys.* 2014. V. 157. N 1. P. 69-73. DOI: 10.1002/9781118959602.ch6.
6. **Branco D.P., Yablonsky G., Marin G., Constales D.** New patterns in steady-state chemical kinetics: intersections, coincidences, map of events (two-step mechanism). *Entropy.* 2015. V. 17. N 10. P. 6783-6800. DOI: 10.3390/e17106783.
7. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Термодинамические временные квазиинварианты для нелинейных химических реакций. Математическое моделирование процессов и систем. Уфа: БашГУ. 2015. С. 138-143.
8. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Метод определения квазиинвариантов в кинетике химических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 72-76.
9. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Приближенные автономные инварианты динамических систем. *Вестн. техн. ун-та.* 2018. Т. 21. № 9. С. 113-118.

#### REFERENCES

1. **Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B.** Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependences. *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 111-114. DOI: 10.1016/j.ces.2010.10.014.
2. **Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B.** Thermodynamic time invariances for dual kinetic experiments: Nonlinear single reactions and more. *Chem. Eng. Sci.* 2012. V. 73. N 4. P. 20–29. DOI: 10.1016/j.ces.2012.01.017.
3. **Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B.** Intersections and coincidences in chemical kinetics: linear two-step reversible-irreversible reaction mechanism. *Comp. Math. Applic.* 2013. V. 65. N 10. P. 1614-1624. DOI: 10.1016/j.camwa.2012.11.005.
4. **Yablonsky G.S.** Decoding complexity of chemical reactions. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. N 5. P. 608–613. DOI: 10.1134/S004057951405025X.
5. **Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B.** New types of complexity in chemical kinetics: intersections, coincidences and special symmetric relationships. *Adv. Chem. Phys.* 2014. V. 157. N 1. P. 69-73. DOI: 10.1002/9781118959602.ch6.
6. **Branco D.P., Yablonsky G., Marin G., Constales D.** New patterns in steady-state chemical kinetics: intersections, coincidences, map of events (two-step mechanism). *Entropy.* 2015. V. 17. N 10. P. 6783-6800. DOI: 10.3390/e17106783.
7. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Thermodynamic time quasi-invariants for nonlinear chemical reactions. Mathematical modeling of processes and systems. Sterlitamak: SF BSU. 2015. P. 138-143 (in Russian).
8. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Method for determining quasiinvariants in the kinetics of chemical reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 72-76 (in Russian).
9. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Approximate autonomous invariants of dynamical systems. *Vestn. Tekhnol. Univ.* 2018. V. 21. N 9. P. 113-118 (in Russian).

10. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Кинетические квазиинварианты химических реакций в закрытых системах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 47-52. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5881.
11. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Кинетические квазиинварианты химических реакций в открытых системах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 8. С. 76-80. DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5891.
12. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Квазиинварианты химических реакций с неидеальной кинетикой. *Хим. физика*. 2019. Т. 38. № 4. С. 23-27. DOI: 10.1134/S0207401X19040046.
13. **Кольцов Н.И.** Квазиинварианты химических реакций в реакторе идеального вытеснения. *Теор. основы хим. технол.* 2020. Т. 54. № 5. С. 643-648.
14. **Turing A.M.** The Chemical Basis of Morphogenesis. *Philosoph. Transact. Royal Soc. London. Ser. B. Biolog. Sci.* 1952. V. 237. N 641. P. 37-72. DOI: 10.1098/rstb.1952.0012.
15. **Жаботинский А.М.** Концентрационные автоколебания. М.: Наука. 1974. 180 с.
16. **Франк-Камеицкий Д.А.** Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект. 2008. 408 с.
17. **Бесков В.С.** Общая химическая технология. М.: ИКЦ Академкнига. 2005. 452 с.
18. **Ванэг В.К.** Диссипативные структуры в реакционно-диффузионных системах. М.-Ижевск: ИКИ-РХД. 2008. 300 с.
19. **Быков В.И., Цыбенкова С.Б.** Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS. 2011. 400 с.
20. **Быков В.И.** Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS. 2014. 328 с.
21. **Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.** Chemical complexity via simple models. Berlin, New York: De Gruyter. 2018. 364 p. DOI: 10.1515/9783110464948.
10. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Kinetics quasi-invariants of chemical reaction in closed systems. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 6. P 47-52 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5881.
11. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Kinetic quasi-invariants of chemical reactions in open systems. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 8. P. 76-80 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5891.
12. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Quasi-Invariants of Chemical Reactions with Nonideal Kinetics. *Rus. Journ. Phys. Chem. B.* 2019. V. 13. N 2. P. 262-266. DOI: 10.1134/S1990793119020155.
13. **Kol'tsov N.I.** Quasi-invariants of chemical reactions in the ideal displacement reactor. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. N 5. P. 913-918.
14. **Turing A.M.** The Chemical Basis of Morphogenesis. *Philosoph. Transact. Royal Soc. London. Ser. B. Biolog. Sci.* 1952. V. 237. N 641. P. 37-72. DOI: 10.1098/rstb.1952.0012.
15. **Zhabotinsky A.M.** Concentration auto-oscillations. М.: Nauka. 1974. 180 p. (in Russian).
16. **Frank-Kamenetsky D.A.** Fundamentals of macrokinetics. Diffusion and heat transfer in chemical kinetics. Dolgoprudny: Intellect. 2008. 408 p. (in Russian).
17. **Beskov V.S.** General chemical technology. М.: Akademkniga. 2005. 452 p. (in Russian).
18. **Vanag V.K.** Dissipative structures in reaction-diffusion systems. М.-Izhevsk: IKI-RKhD. 2008. 300 p. (in Russian).
19. **Bykov V.I., Tsybenova S.B.** Nonlinear models of chemical kinetics. М.: URSS. 2011. 400 p. (in Russian).
20. **Bykov V.I.** Modeling of critical phenomena in chemical kinetics. М.: URSS. 2014. 328 p. (in Russian).
21. **Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.** Chemical complexity via simple models. Berlin, New York: De Gruyter. 2018. 364 p. DOI: 10.1515/9783110464948.

Поступила в редакцию 05.07.2020  
Принята к опубликованию 11.11.2020

Received 05.07.2020  
Accepted 11.11.2020