



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. И. Решетников, Е. А. Иванов, Математическое моделирование каталитических процессов с нестационарным состоянием катализатора: двухреакторная система, *Сиб. журн. индустр. матем.*, 2003, том 6, номер 1, 108–117

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением  
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.173

18 января 2025 г., 13:40:24



## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С НЕСТАЦИОНАРНЫМ СОСТОЯНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА: ДВУХРЕАКТОРНАЯ СИСТЕМА\*)

**С. И. Решетников, Е. А. Иванов**

На базе нестационарных кинетических моделей, включающих два типа активных центров, проведено математическое моделирование протекания гетерогенных реакций в двухреакторной системе с циркулирующей катализатора. Исследовано влияние различных параметров таких, как концентрация реагента, соотношение объемов катализатора, скорость циркуляции катализатора. Показано, что проведение процесса в условиях нестационарного состояния катализатора позволяет существенно увеличить выход целевого продукта по сравнению с традиционной одnoreакторной системой.

Одним из способов увеличения эффективности протекания процесса является проведение его в нестационарных условиях путем периодического изменения концентраций реагентов и/или газового потока на входе в неподвижный слой катализатора [1–3]. Были предприняты попытки выделить кинетические схемы и охарактеризовать классы химических реакций, для которых может быть предсказано увеличение эффективности процесса при нестационарных условиях [4–6]. Эти исследования посвящались анализу и оптимизации режимов при периодических воздействиях.

Другой способ проведения реакций основан на перемещении катализатора в поле изменяющейся концентрации реагентов или температуры. К данному способу относится проведение процессов в двухзонном псевдооживленном слое [7] или в двухреакторной системе с циркулирующей катализатора между реакторами с совместной [8] или раздельной [9, 10] подачей реагентов (рис. 1). В отличие от протекания процесса при периодическом воздействии в двухреакторной системе аппарат работает стационарно, т. е. входные и выходные характеристики реактора не меняются во времени, но катализатор находится в нестационарном состоянии. Именно данному способу регулирования состояния катализатора будет уделено в работе основное внимание.

Пространственное регулирование позволяет разделить протекание каталитической реакции на отдельные стадии, например стадию окисления и стадию восстановления. Это представляет особый интерес для катализаторов на основе оксидов металлов, которые в своем большинстве имеют нестехиометрический состав. Отношение металла к кислороду у них зависит от температуры и состава окружающей среды. Поэтому существует зависимость между реакционными условиями и степенью окисленности катализатора и, как следствие, состоянием катализатора, влияющим на его активность и селективность. Например,  $V_2O_x$  можно достаточно легко восстановить до состояния  $x$ , почти равного трем, и так же легко окислить до  $V_2O_5$ . Эта способность к быстрому обратимому окислению оксидов ванадия и ряда других металлов позволяет их использовать в качестве

---

\*) Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01–03–32790).

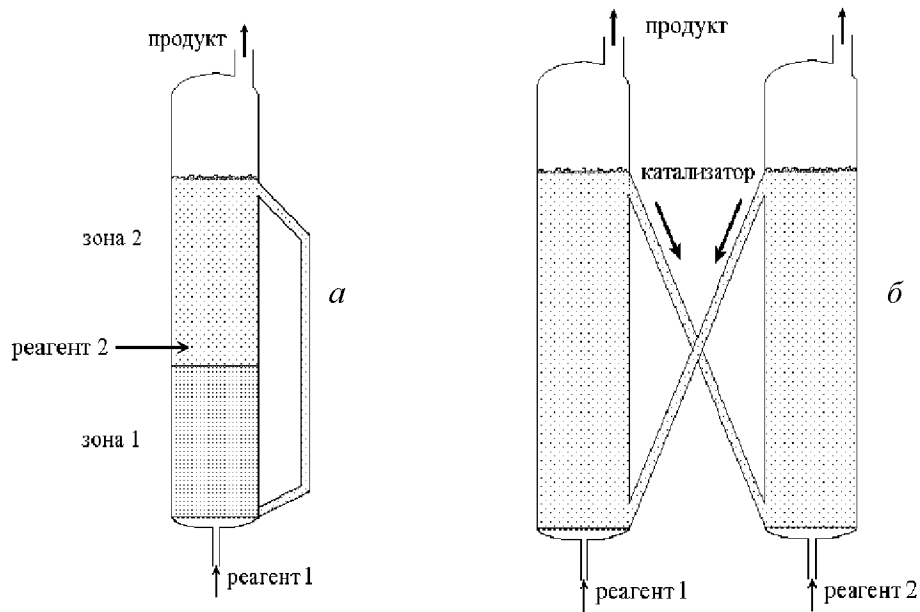


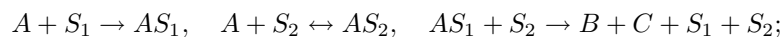
Рис. 1. Принципиальная схема двухзонного реактора с псевдооживленным слоем катализатора (а) и двухреакторной системы с циркулирующей катализатора (б)

носителей кислорода для реакций парциального окисления. При этом сам оксид может доокисляться вне реакционной зоны, например кислородом воздуха. Данный способ проведения реакций окисления позволяет сформировать такое состояние катализатора, которое не образуется в присутствии углеводородно-кислородной смеси.

В работе [11] было проведено моделирование процесса при периодическом воздействии на базе двух концептуальных кинетических моделей. Обе кинетические модели содержат два типа активных центров  $S_1$  и  $S_2$  на поверхности катализатора, участвующих в реакции: модель с блокировкой активных центров и модель с взаимным переходом активных центров.

Целью данной работы является исследование процесса в двухреакторной системе на базе тех же моделей для выявления факторов, позволяющих регулировать состояние катализатора и влияющих на увеличение выхода целевого продукта.

**1. Модель с блокировкой реагентом активных центров.** Данная кинетическая модель [12] была получена для описания процессов со стоп-эффектом, который наблюдался экспериментально для ряда процессов [13]. Протекающие процессы можно описать следующей схемой:



соответствующие кинетические функции скоростей стадий имеют вид

$$r_1 = k_1 C_A (1 - \theta_1), \quad r_2 = k_2 C_A (1 - \theta_2) - k_{-2} \theta_2, \quad R = k_3 \theta_1 (1 - \theta_2),$$

где  $C_A$  — мольная доля реагента  $A$  в смеси;  $\theta_1, \theta_2$  — доля активных центров  $AS_1$  и  $AS_2$  соответственно.

Рассмотрим систему, состоящую из двух реакторов (рис. 1, б). В первый реактор подается реакционная смесь, во второй — инертный газ. Между реакторами осуществляется циркуляция катализатора, продукты десорбируются в обоих реакторах.

Для простоты будем считать, что в реакторах реализуется режим идеального смешения по газу и катализатору. Тогда стационарные балансовые уравнения по катализатору для двухреакторной системы можно записать по аналогии [14] в следующем виде:

$$\begin{aligned} C_{A,0} - C_A + a\tau'_g[k_{-2}\theta'_2 - k_2C_A(1 - \theta'_2) - k_1\theta'_1] &= 0, \\ u_c(\theta_1'' - \theta'_1) + \alpha'[k_1C_A(1 - \theta'_1) - k_3\theta'_1(1 - \theta'_2)] &= 0, \\ u_c(\theta_2'' - \theta'_2) + \alpha'[k_2C_A(1 - \theta'_2) - k_{-2}\theta'_2] &= 0, \\ u_c(\theta'_1 - \theta_1'') - (1 - \alpha')k_3\theta_1''(1 - \theta_2'') &= 0, \\ u_c(\theta'_2 - \theta_2'') - (1 - \alpha')k_{-2}\theta_2'' &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $u_c$  — относительная скорость циркуляции катализатора,  $u_c = u_s/(V_1 + V_2)$ ;  $a$  — нормирующий множитель;  $\tau' = V_1/u_g$ ;  $\alpha' = V_1/(V_1 + V_2)$ ,  $\alpha'' = V_2/(V_1 + V_2)$ ;  $V_i$  — объем катализатора в  $i$ -м реакторе;  $C_A$  — мольная доля реагента  $A$  в газовой фазе реактора;  $u_s$  — объемная скорость циркуляции катализатора; штрих и два штриха соответствуют условиям в первом и во втором реакторах.

Если предположить, что превращение реагента происходит, как в дифференциальном реакторе, то входные и выходные концентрации должны быть идентичны ( $C_A \cong C_{A,0}$ ). Общая скорость получения продукта  $B$  в двух реакторах задается выражением

$$R = \alpha'k_3\theta'_1(1 - \theta'_2) + (1 - \alpha')k_3\theta_1''(1 - \theta_2''). \quad (2)$$

При наличии циркуляции катализатора между реакторами происходит обмен катализатором с различной концентрацией активных центров на его поверхности. Значение стационарной скорости и доля активных комплексов на поверхности катализатора для первого реактора будут определяться следующими соотношениями:

$$R_s = k_3\theta_{1s}(1 - \theta_{2s}), \quad \theta_{2s} = \frac{K_2C_A}{K_2C_A + 1}, \quad \theta_{1s} = \frac{k_1C_A}{k_1C_A + k_3/(K_2C_A + 1)},$$

где  $K_2 = k_2/k_{-2}$  — константа равновесия стадии 2. На рис. 2, 3 приведены результаты расчетов по модели двухреакторной системы (1) при  $C_A = 0,005$  и значениях констант  $k_1 = 2,5 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 10^4 \text{ с}^{-1}$ ,  $K_2 = 450$ ,  $k_3 = 1,25 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Увеличение скорости циркуляции  $U_c$  ( $U_c = u_c \times 3600 \text{ час}^{-1}$ ) приводит к незначительному уменьшению скорости реакции в первом реакторе (рис. 2) за счет уменьшения концентрации адсорбированных комплексов  $AS_1$ , которые расходуются во втором реакторе. Под скоростью (кратностью) циркуляции в данном случае понимается отношение объема катализатора, циркулирующего между реакторами в час, к его общему объему, загруженному в оба реактора.

Существенное увеличение скорости реакции в реакторе 2 происходит благодаря поступлению в него катализатора с высоким содержанием адсорбированных комплексов  $AS_1$ , а также благодаря высокой концентрации центров  $S_2$ , которая достигается в результате быстрой десорбции исходного реагента.

Другим параметром, влияющим на скорость реакции, является соотношение объемов катализатора в реакторах. Зависимость относительной скорости реакции от соотношения объемов катализатора приведена на рис. 3. С уменьшением  $V_2/V_1$  скорость реакции в первом реакторе возрастает до своего стационарного значения. Во втором реакторе рост скорости реакции связан с тем, что с уменьшением объема катализатора в этом реакторе относительно большее количество катализатора с высоким содержанием комплексов  $AS_1$  поступает в него из первого реактора.

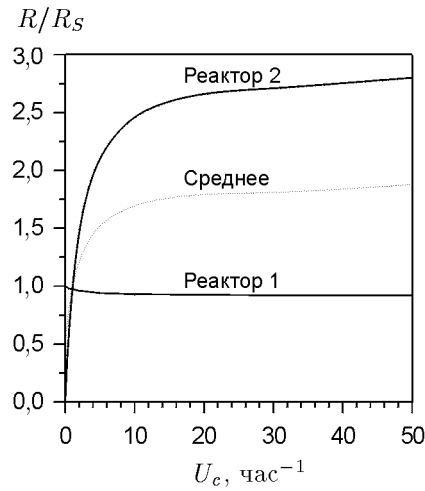


Рис. 2. Относительная скорость реакции в первом и втором реакторах в зависимости от кратности циркуляции катализатора  $V_2/V_1 = 1$ ,  $C_A = 0,005$

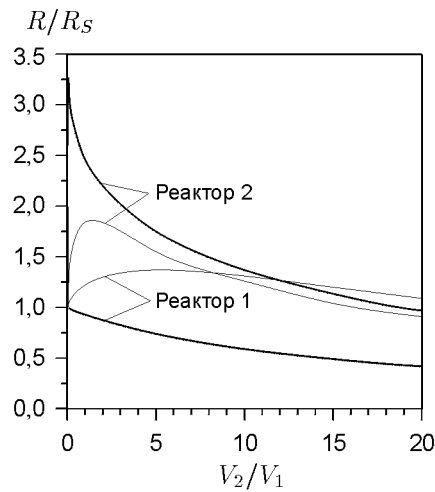


Рис. 3. Зависимость относительной скорости реакции в первом и втором реакторах от отношения объемов катализатора в реакторах при  $U_c = 10 \text{ час}^{-1}$ ,  $C_A = 0,005$ .

Сплошная линия — вторая стадия в равновесии, пунктирная — константа второй стадии  $k_{-2} = 2,5 \text{ с}^{-1}$

Таким образом, при малых значениях  $V_2/V_1$  скорость реакции во втором реакторе не превосходит некоторого максимального значения скорости

$$R_{\max} \rightarrow (K_2 C_A + 1) R_s,$$

так как значение  $\theta_1''$  меньше  $\theta_{1S}'$ , как это следует из третьего уравнения в (1), а  $\theta_2''$  стремится к нулю при достаточно большой скорости десорбции во второй стадии.

В случае, когда константа десорбции во второй стадии не слишком велика, скорость реакции в обоих реакторах проходит через максимум (пунктирная линия на рис. 3), поскольку концентрация активных комплексов в реакторах имеет

более сложное поведение в зависимости от изменения соотношения  $V_2/V_1$ . Константа скорости десорбции второй стадии в этом случае была выбрана равной константе скорости адсорбции первой стадии (при постоянном значении константы равновесия  $K_2$ ). Интересным является тот факт, что в этом случае относительная скорость реакции выше стационарного значения не только во втором, но и в первом реакторе. Это обусловлено увеличением концентрации активных центров  $S_2$  по сравнению с их стационарным значением, соответствующим концентрации  $C_A$ .

Заметим, что несмотря на то, что в целом двухреакторная система работает стационарно, катализатор находится в нестационарном состоянии, т. е.  $\theta'_1 \neq \theta'_{1S}$  и  $\theta'_2 \neq \theta'_{2S}$ .

На рис. 4 представлена общая скорость (2) в двухреакторной системе от концентрации  $C_A$  для различной доли катализатора во втором реакторе. В отличие от однореакторной схемы в двухреакторной с увеличением концентрации реагента общая скорость реакции при  $\alpha'' > 0,5$  возрастает с ростом концентрации  $C_A$ . Это связано с тем, что центры  $S_2$  быстро освобождаются в инертной атмосфере и скорость реакции возрастает.

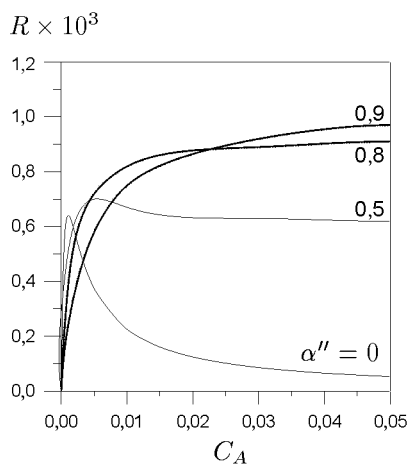
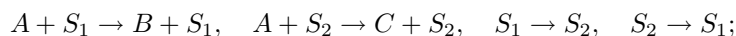


Рис. 4. Зависимость средней скорости реакции в двухреакторной системе от концентрации реагента  $A$  при различной доли катализатора  $\alpha''$  во втором реакторе при  $U_c = 50 \text{ час}^{-1}$ ,  $V_1 = 1$

При  $\alpha'' = 1$  весь объем катализатора снабжается только инертным газом и продукт не образуется, при  $\alpha'' = 0$  работает только первый реактор в стационарном режиме и производительность низкая при высоких концентрациях реагента.

Таким образом, увеличивая кратность циркуляции катализатора и соотношение объемов катализатора в реакторах, можно существенно повысить скорость протекания процесса, подавая в первый реактор реагент, а во второй инерт.

**2. Модель с взаимным переходом активных центров.** Данная модель содержит минимальное число стадий и отражает основные черты реакций парциального окисления углеводородов — наличие стадий мягкого и глубокого окисления, которые идут на разных активных центрах  $S_1$  и  $S_2$  на поверхности катализатора:



скорости стадий будут иметь следующий вид:

$$r_1 = k_1 C_A \theta, \quad r_2 = k_2 C_A (1 - \theta), \quad r_3 = k_3 \theta, \quad r_4 = k_4 (1 - \theta),$$

где  $B$  — продукт парциального окисления,  $C$  — продукт глубокого окисления (побочный продукт),  $C_A$  — мольная доля реагента  $A$  в смеси,  $\theta$  — доля окисленных центров  $S_1$ ,  $k_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$ ,  $S_1 + S_2 = 1$ .

В двухреакторной системе реагент  $A$  поступает только в первый реактор, работающий при температуре  $T'$ . Второй реактор, работающий при более низкой температуре, служит для регенерации катализатора, в котором центры  $S_2$  переходят в  $S_1$ . Между двумя реакторами постоянно циркулирует катализатор, который находится в нестационарном состоянии по отношению к условиям в реакционных зонах.

В обоих реакторах предполагается идеальное перемешивание газа и катализатора. При стационарных условиях получаются следующие материальные балансы в газовой фазе и по катализатору:

$$\begin{aligned} C_A^0 - C_A - \tau'_g a [k_1(T')C_A\theta' + k_2(T')C_A(1 - \theta')] &= 0, \\ u_c(\theta'' - \theta') - \alpha' [k_3(T')\theta' - k_4(T')(1 - \theta')] &= 0, \\ u_c(\theta' - \theta'') - \alpha'' [k_3(T'')\theta'' - k_4(T'')(1 - \theta'')] &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

При решении уравнений системы (3) для концентрации центров парциального окисления  $S_1$  в двух реакторах получим следующие функции:

$$\theta' = \{\alpha' k_4(T') [u_c + \alpha'' [k_3(T'') + k_4(T'')]] - u_c \alpha'' k_4(T'')\} / \sigma, \quad (4)$$

$$\theta'' = \{\alpha'' k_4(T'') [u_c + \alpha' [k_3(T') + k_4(T')]] - u_c \alpha' k_4(T')\} / \sigma, \quad (5)$$

где  $\sigma = -u_c^2 + \{u_c + \alpha' [k_3(T') + k_4(T')]\} \{u_c + \alpha'' [k_3(T'') + k_4(T'')]\}$ .

Определим селективность реакции по отношению к целевому продукту на выходе из первого реактора как отношение первой скорости стадии к сумме скоростей первой и третьей стадий. Подставив  $\theta$  из (4), получим выражение

$$S = [1 + (1/\theta' - 1)k_2(T')/k_1(T')]^{-1}. \quad (6)$$

Конверсия исходного вещества  $A$  определяется из первого уравнения системы (3) и соотношений (4), (5):

$$X = 1 - \{1 + \tau'_g a [k_1(T')\theta' + k_2(T')(1 - \theta')]\}^{-1}.$$

Рассмотрим случаи нулевой, конечной и бесконечной скорости циркуляции катализатора между реакторами.

1. При отсутствии циркуляции катализатора между реакторами ( $u_c = 0$ ) концентрация центров парциального окисления в каждом реакторе находится из равенства  $k_3(T)\theta - k_4(T)(1 - \theta) = 0$ :

$$\theta = \left(1 + \frac{k_3(T)}{k_4(T)}\right)^{-1}. \quad (7)$$

При  $E_3 > E_4$  значение  $\theta$  уменьшается с ростом температуры. Подставив (7) в (6), получим следующую формулу для селективности на выходе из первого реактора:

$$S = \left(1 + \frac{k_2(T')k_3(T')}{k_1(T')k_4(T')}\right)^{-1}. \quad (8)$$

Заметим, что  $S$  не зависит ни от концентрации исходных реагентов, так как скорости соответствующих стадий описываются уравнениями первого порядка по исходному реагенту, ни от температуры, если для энергий активации

стадий выполняется соотношение  $E_2 + E_3 - E_1 - E_4 = 0$ . Подставив в формулу (8) значение параметров, приведенных в [11], получим стационарное значение селективности, равное 0,667.

Одним из способов повышения селективности реакции, как следует из формулы (6), может служить подача в реактор катализатора, содержащего повышенную долю центров  $S_1$ . Из формулы (7) следует, что при  $E_3 > E_4$  с уменьшением температуры значение  $\theta$  будет возрастать. Следовательно, для увеличения доли центров парциального окисления катализатор перед подачей в зону реакции нужно выдержать при более низкой температуре.

**2.** Рассмотрим теперь случай конечной скорости циркуляции катализатора между реакторами ( $u_c > 0$ ). При наличии циркуляции катализатора селективность на выходе из первого реактора будет зависеть как от температуры в первом реакторе, так и от температуры во втором, где происходит подготовка высокоселективного состояния катализатора (формулы (4), (6)).

На рис. 5 тонкая линия соответствует оптимальной температуре в первом реакторе, при которой достигается максимальный выход целевого продукта  $B$  при заданной температуре  $T''$  во втором реакторе. Кроме того, показано изменение селективности и конверсии на выходе из первого реактора при оптимальной температуре в нем в зависимости от температуры во втором реакторе. Из данных рис. 5 следует, что существует оптимальная температура  $T''$  предварительной подготовки катализатора во втором реакторе. Наибольшая селективность наблюдается при температуре 640 и 500 К соответственно в первом и во втором реакторах. Селективность при этом возрастает до 86 %. Это почти на 20 % превышает ее значение при отсутствии циркуляции катализатора ( $u_c = 0$ ), которое равно 66,7 %.

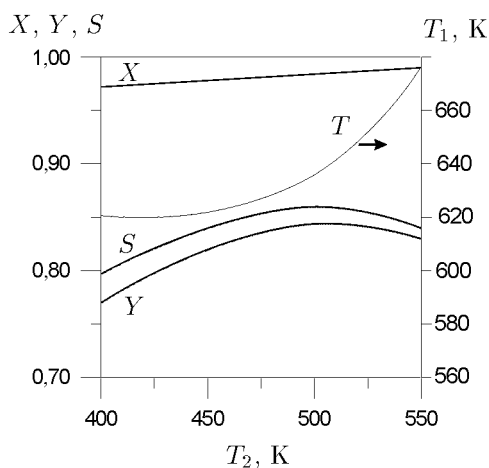


Рис. 5. Зависимость конверсии  $X$ , селективности  $S$  и выхода ( $Y = S \times X$ ) в первом реакторе от температуры во втором реакторе при  $\tau'_g = 1$  с,  $V_2/V_1 = 10$ ,  $U_c = 10$  час $^{-1}$

Другим параметром, влияющим на селективность, является соотношение объемов катализатора в реакторах (рис. 6). Увеличение объема катализатора во втором реакторе, в котором происходит его предварительная подготовка, приводит к увеличению доли центров парциального окисления в первом реакторе и, как следствие, к увеличению селективности.

Следует заметить, что увеличение соотношения  $V_2/V_1$  в данном случае приводит к повышению степени переработки исходного сырья в полезные продукты, но при этом снижается производительность в расчете на весь объем катализатора, содержащегося в обоих реакторах. Поэтому при оптимизации параметров



процесса необходимо учитывать стоимость катализатора, сырья и затраты на стадии его переработки.

Повышение селективности происходит и при увеличении кратности циркуляции  $U_c$ . Причем достаточно быстрый рост наблюдается до  $U_c = 3 \text{ час}^{-1}$  (рис. 7, сплошные линии). Увеличение констант скоростей взаимного перехода центров парциального и глубокого окисления приводит к более медленному повышению селективности с ростом  $U_c$ . Другими словами, при увеличении констант  $k_3$  и  $k_4$  в пять раз для достижения заданной селективности требуется более высокая кратность циркуляции (рис. 7, пунктирные линии).

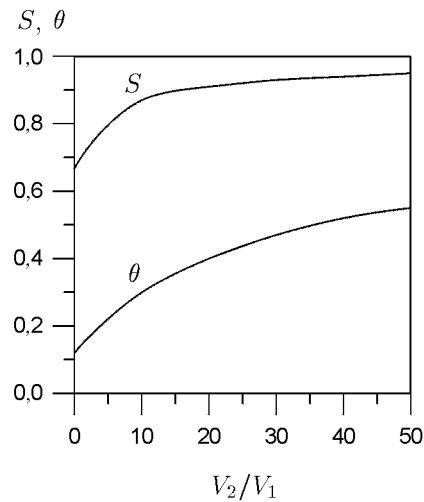


Рис. 6. Зависимость  $X$ ,  $S$  и  $\theta$  на выходе из первого реактора от  $V_2/V_1$  при  $\tau'_g = 1 \text{ с}$ ,  $T' = 640 \text{ К}$ ,  $T'' = 500 \text{ К}$ ,  $U_c = 10 \text{ час}^{-1}$

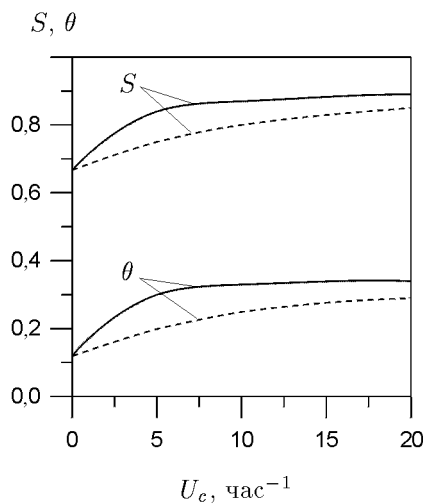


Рис. 7. Изменение  $X$ ,  $S$  и  $\theta$  на выходе из первого реактора в зависимости от кратности циркуляции катализатора  $U_c$  при  $\tau'_g = 1 \text{ с}$ ,  $V_2/V_1 = 10$ ,  $T' = 640 \text{ К}$ ,  $T'' = 500 \text{ К}$

3. Увеличение кратности циркуляции катализатора заставляет сближаться значения  $\theta'$  и  $\theta''$  до их совпадения при  $u_c \rightarrow \infty$ . В этом случае из (4), (5) можно получить предельную формулу для  $\theta'$  и  $\theta''$ , которая имеет следующий вид:

$$\theta_{\text{lim}} = [\alpha' k_4(T') + \alpha'' k_4(T'')] \{ \alpha' [k_3(T') + k_4(T')] + \alpha'' [k_3(T'') + k_4(T'')] \}^{-1}. \quad (9)$$

Подставив (9) в (6), получим следующую формулу для вычисления селективности на выходе из первого реактора:

$$S_{\text{lim}} = \left( 1 + \frac{k_2(T') k_3(T')}{k_1(T') k_4(T')} \varphi \right)^{-1}, \quad (10)$$

где

$$\varphi = \left( 1 + \frac{\alpha'' k_3(T'')}{\alpha' k_3(T')} \right) \left( 1 + \frac{\alpha'' k_4(T'')}{\alpha' k_4(T')} \right)^{-1}. \quad (11)$$

Формула (10) для  $u_c \rightarrow \infty$  отличается от формулы расчета селективности (8) для  $u_c = 0$  множителем  $\varphi$  во втором слагаемом. Из выражения (11) следует, что неравенство  $\varphi < 1$  выполняется при условии  $E_3 > E_4$  и  $T' > T''$ . В этом случае значение селективности  $S$  при  $u_c \rightarrow \infty$  будет выше полученного при  $u_c = 0$ . На рис. 8 приведено изменение селективности в зависимости от температуры в зоне реакции  $T'$  и отношения  $V_2/V_1$  при  $T'' = 500$  К. Из рисунка видно, что селективность монотонно возрастает с ростом отношения  $V_2/V_1$ , а зависимость от температуры  $T'$  имеет экстремальный характер. Из приведенных выше формул (9)–(11) для  $u_c \rightarrow \infty$  можно получить верхнюю оценку возможного выигрыша в селективности при циркуляции катализатора.

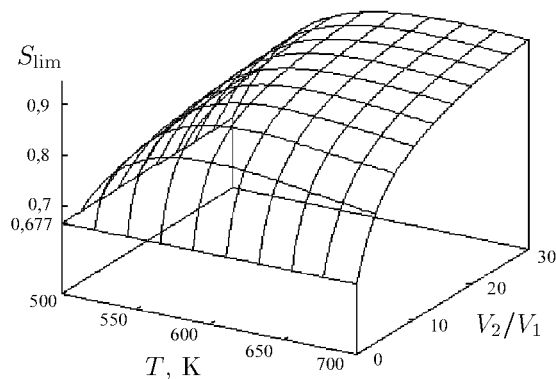


Рис. 8. Изменение селективности в зависимости от температуры в зоне реакции и отношения  $V_2/V_1$ ,  $T'' = 500$  К,  $u_c \rightarrow \infty$

Таким образом, на основании проведенных исследований для двух кинетических схем, содержащих два типа активных центров, показано, что соотношение активных центров на катализаторе в реакционной зоне, от которого зависит скорость и селективность реакции, можно регулировать с помощью организации циркуляции катализатора между двумя зонами. При протекании реакции по кинетической схеме со стоп-эффектом подготовка катализатора проводилась путем изменения состава реагентов, а по схеме с взаимным переходом центров — путем температурного воздействия на катализатор. Определены оптимальные температуры в реакторах.

Основными параметрами, влияющими на состояние катализатора, являются температура и соотношение объемов катализатора в реакторах, а также кратность циркуляции катализатора между реакторами, которая определяется стадиями блокировки центров в первой кинетической схеме и стадиями взаимного перехода центров во второй схеме.

Анализ протекания процесса в нестационарных условиях, создаваемых периодическим воздействием на вход в реактор [11] и пространственным регулированием в двухреакторной системе для двух различных типов кинетических моделей, показал, что в обоих случаях возможно увеличение скорости реакции почти в два раза (модель с блокировкой центров) и селективности на 23–25% (модель с переходом центров) по сравнению со стационарным протеканием реакции.

Следовательно, использование целенаправленного регулирования нестационарного состояния катализатора позволяет существенно увеличить выход целевого продукта и может рассматриваться в качестве перспективного пути при разработке новых технологий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Matros Yu. Sh.* Catalytic processes under unsteady state conditions. Amsterdam: Elsevier, 1989.
2. *Silveston P., Ross R. R., Renken A.* Periodic operation of catalytic reactors—introduction and overview // *Catalysis Today*. 1995. V. 25. P. 91–112.
3. *Golay S., Doepper R., Renken A.* Reactor performance enhancement under periodic operation for the ethanol dehydration over gamma-alumina, a reaction with a stop-effect // *Chem. Engrg. Sci.* 1998. V. 54. P. 4469–4474.
4. *Matros Yu. Sh.* Forced unsteady-state processes in heterogeneous catalytic reactors // *Canad. J. Chem. Engrg.* 1996. V. 74, № 3. P. 566–578.
5. *Van Neer F. J. R., Kodde A. J., Den Uil H., Bliet A.* Understanding of resonance phenomena on a catalyst under forced concentration and temperature oscillation // *Canad. J. Chem. Engrg.* 1996. V. 74. P. 664–673.
6. *Klusacek K., Hudgins R. R., Silveston P. L.* Dynamic and pseudodynamic modelling of transient and periodic CSTR operation // *Canad. J. Chem. Engrg.* 1989. V. 67. P. 516–520.
7. *Ivanov A. A., Balzhinimaev B. S.* Control of unsteady state of catalysts in fluidized bed // *Unsteady State Processes in Catalysis*. Utrecht: VSP, 1990. P. 91–111.
8. *Pan H. Y., Minet R. G., Benson S. W., Tsotsis T. T.* Process for converting chloride to chlorine // *Industrial Engrg. Chem. Res.* 1994. V. 33, № 9. P. 2996–3003.
9. *Contractor R. M., Sleight A. W.* Selective oxidation in riser reactor // *Catalysis Today*. 1988. V. 3, № 2–3. P. 175–184.
10. *Pannek U., Mleczko L.* Reaction engineering simulations of oxidative coupling of methane in a circulating fluidized-bed reactor // *Chem. Engrg. Technology*. 1998. V. 21. P. 811–821.
11. *Решетников С. И., Иванов Е. А.* Математическое моделирование каталитических процессов с нестационарным состоянием катализатора: периодические воздействия // *Сиб. журн. индустр. математики*. 2002. V. 5, № 4. С. 128–138.
12. *Novobilski P. J., Takoudis Ch. G.* Periodic operation of chemical reactor systems: are global improvements attainable? // *Chem. Engrg. Communication*. 1986. V. 40. P. 249–255.
13. *Koubek J., Pasek J., Ruzicka V.* Stationary and nonstationary deactivation of alumina and zeolites in elimination reaction // *Catalyst Deactivation*. Amsterdam: Elsevier, 1980. P. 251–260.
14. *Иванов Е. А., Решетников С. И., Фадеев С. И., Березин А. Ю., Гайнова И. А.* Математическое моделирование каталитических процессов с периодическим воздействием // *Сиб. журн. индустр. математики*. 1999. V. 2, № 2. С. 94–105.