



ОБЗОР МОДЕЛЕЙ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

УДК 504.7.064.3:614

КОЗУЛЯ Татьяна Владимировна

доктор технических наук, профессор кафедры программной инженерии
и информационных технологий управления НТУ «ХПИ»

E-Mail: kozula@kpi.kh.ua

ВЕДЬ Елена Валерьевна

старший преподаватель кафедры распределенные информационные системы и облачные технологии НТУ «ХПИ».

Научные интересы: математическое моделирование, прикладная экология,
катализ, компьютерное моделирование, имитационное моделирование.

ВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование химических процессов и реакторов в настоящее время сформировалось в систему понятий и методов, применение которых позволило решить ряд важных экологических и научно-технических проблем при разработке технологических процессов и аппаратов. Основой производства большинства химических и нефтехимических продуктов является катализ. Несмотря на многообразие и сложность решаемых задач, методология разработки каталитических процессов и реакторов основана на структурированном, иерархическом подходе, суть которого в последовательном решении задач на различных уровнях: кинетическом, слоя катализатора, реактора, всей химико-технологической схемы в целом. При этом вся полученная информация на предыдущем уровне становится составной частью следующего. Проектирование химических реакторов каталитического типа предусматривает понимание процессов, проходящих в них. В связи с этим можно выделить три уровня описания каталитической реакции. Первый уровень описания относится к каталитической поверхности и описывает химическую кинетику адсорбированных и хемосорбированных частиц. Второй уровень описания относится к гидрогадинамике пограничных слоев – гидродинамического, теплового и диффузионного. Для второго уровня описания для нахождения скорости, температуры, концентраций веществ, образующих газовую смесь используют в качестве гранич-

ных условий, условия на каталитической поверхности условия на границах соответствующих пограничных слоев и ядра потока. Толщины гидродинамического, температурного и диффузионных пограничных слоев не совпадают друг с другом и изменяются по мере продвижения вдоль потока (вдоль каталитической поверхности). Таким образом, изменения скорости, температуры, концентрации веществ в ядре потока доставляет граничные условия для изменений этих величин поперек потока в пограничных слоях. Третий уровень описания относится к описанию процессов проходящих в ядре потока. Также еще одна группа граничных условий сосредоточена на каталитической поверхности и является результатом каталитической реакции, которая происходит на поверхности катализатора.

Для почти всех практических приложений считается, что по температуре в каждый момент времени в каждой точке каталитической среды имеется локальное тепловое равновесие. Это означает, что все вещества, из которых состоит подвергаемая газовой конверсии, газовая смесь, имеют одну и ту же температуру, но разные концентрации.

Существует еще один уровень описания, непосредственно связывающий три уровня с конструкцией реактора. Этот уровень относится к масштабу реактора и описывает гидродинамические, тепловые и концентрационные характеристики ядра потока при течении смеси в реакторе. Для этого уровня описания следует задавать граничные условия по скорости, давлению, темпе-

ратуре, концентрациям на входе в, и выходе из аппарата. Следовательно, все эти уровни описания относятся к открытой системе, которая находится в условиях общего равновесия.

Целью данной статьи является обзор ряда моделей гетерогенного катализа основанных на структурированном, иерархическом подходе, суть которого в последовательном решении задач на различных уровнях описания процессов.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Три уровня описания оказывают различное влияние на поведение каталитической реакции. Наибольшее влияние оказывает первый уровень описания – самой каталитической реакции. Второй уровень описания – уровень пограничных слоев, порождает изменения исходя из многокомпонентного характера диффузии веществ в смеси. Третий уровень описания, охватывает случаи течения с локально постоянной, локально увеличивающейся и локально уменьшающейся скоростями. Конкретная степень постоянства, ускорения или замедления потока определяется структурой каталитического носителя. С этой точки зрения все носители можно разбить на две группы: первая – монолитное пористое тело; вторая – неконсолидированное или слабоконсолидированное дисперсное тело. В обоих случаях катализатор покрывает поверхность пор. Движение газовой смеси, подвергаемой конверсии, представляет собой течение смеси переменного состава в пористой среде. Характер течения в порах определяется геометрией пор, гидравлическим сопротивлением носителя в макромасштабе. Распределение температуры в системе: газовая смесь плюс носитель определяется тепловыми характеристиками смеси и носителя. В целом такая система представляет собой композит, характеристики передачи тепла в котором зависят от устройства его элементарной ячейки.

Наиболее сложным и разнообразным является первый уровень описания. Здесь возможно два взаимодополняющих подхода. Первый подход можно охарактеризовать, как такой, в котором изучаются изменения характеристик атомов и молекул катализатора и адсорбата и взаимодействие адсорбата и носителя. В подавляющем большинстве случаев этот подход носит экспериментальный характер. Результатом такого подхода

являются такие атомно-молекулярные характеристики, которые определяют химическую активность адсорбата. Второй подход состоит в рассмотрении уравнений поверхности химической кинетики с константами скорости, значения которых определены в рамках первого подхода или из кинетических коэффициентов.

Второй подход позволяет выделить два направления, условно их можно обозначить как: «идеальный» химикокинетический подход и «реальный» химикокинетический подход. Если поверхность зеркально ровная, а все активные центры одинаковы и имеют равную каталитическую активность, то кинетика на такой поверхности называется идеальной. Любое отклонение от этого условия принято относить к реальной кинетике. Разделение на два подхода позволяет выделить в многообразии химико-кинетических явлений составляющую, которая обусловлена только законом действия масс.

Химикокинетический аспект каталитических реакций основан на двух механизмах: Илли-Ридела и Лэнгмюра-Хиншельвуда. По первому механизму поверхностная реакция происходит с реагентами, адсорбированными на поверхности. По второму механизму все реагенты находятся на поверхности в адсорбированном состоянии. Совокупность этих двух механизмов и ровная однородная поверхность составляют принцип «идеальной кинетики».

Для главных факторов реальной кинетики введена следующая классификация: неидеальность адсорбированных и хемосорбированных атомов и молекул; поверхностная диффузия адсорбированных и хемосорбированных атомов и молекул; фазовые переходы (газ – жидкость, жидкость – твердое тело) в адсорбате и хемосорбате; неоднородность поверхности катализатора в отношении его химической активности; влияние локального тепловыделения на скорости поверхностных реакций; перестройка структуры поверхности катализатора под влиянием адсорбата и хемосорбата (без фазовых переходов); объемная диффузия адсорбата и хемосорбата в приповерхностном слое катализатора.

В «идеальной кинетике» считается, что молекулы по поверхности не взаимодействуют между собой, то есть образуют смесь идеальных газов. На самом деле между ними имеются латеральные взаимодействия. Реальные адсорбированные и хемосорбированные атомы или

молекулы приобретают в результате взаимодействия поляризацию. Такие атомы и молекулы взаимодействуют электрически как диполи, квадруполь и т.д. Такое взаимодействие дальше, поэтому может простираться на дальних соседей и влечет за собой изменение констант скоростей реакции на поверхности. В Аррениусовском множителе констант скорости появляется зависимость от поверхностных концентраций адсорбированных, хемосорбированных частиц:

$$k_i = k_{i0} e^{-E_i/RT}, \quad (1)$$

$$k_i = k_{i0} e^{-\frac{E_i \pm f(K)}{RT}}, \quad (2)$$

где θ_A, θ_B доли покрытия поверхности частицами A, B

Поверхностная диффузия частиц (A, B, ...) на поверхности происходит со скоростью, на много порядков превышающей скорость объемной диффузии. Различия в величинах коэффициентов поверхностной диффузии приводит к зависимости долей покрытия поверхности частицами (A, B, ...) от положения на поверхности. В результате на каталитической поверхности возникают рельефы (рис 1) соответствует состоянию «идеальности», (рис 2) неидеальность.

По закону действия масс неоднородность заполнения порождает неоднородность выхода продукта реакции, который следует на конечном участке площади

катализатора находить интегрированием по этой площади.

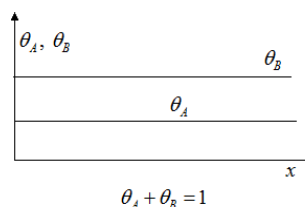


Рисунок 1 – «Идеальное» покрытие поверхности частицами

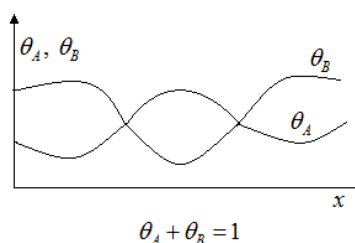


Рисунок 2 – «Неидеальное» покрытие поверхности частицами

Фазовые переходы адсорбированных и хемосорбированных частиц на поверхности, могут приводить к образованию сплошных фаз. В этом случае размерность поверхностной реакции с двух уменьшается до одного. Скорость реакции изменяется во столько раз, во сколько раз число мест сплошной фазы превосходит число мест ее границы (рис.3).

A			B		B	A			
A	A	A	A	A	A	B	A	B	
		B	B	A	B	B	A	B	
			A	B	A	B	B	A	
				B					

(a)

	A	A	A	A					
	A	A	A	A		B	B	B	
	A	A	A			B	B	B	
		A							

(б)

Рисунок 3 – (a) – смесь фаз; (б) – чистые фазы

Неоднородность поверхности катализатора связана с представлением реальной поверхности, которую схематически можно изобразить (рис.4). Цифры означают места на поверхности с различной каталитической активностью. Активности разных мест могут отличаться на порядки. Поэтому следует проводить усреднение по

всем местам. Возможна ситуация, когда слабоактивные места имеют большую долю поверхности, а сильно активные – малую долю поверхности, но вклады в их общую активность будут соизмеримыми. Фактически неоднородность приводит к изменению констант скоростей поверхностных реакций.

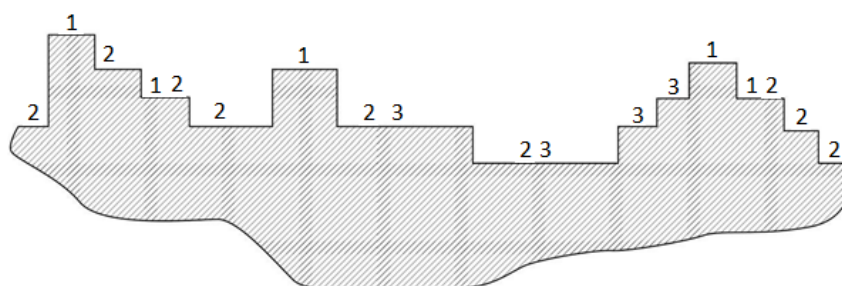


Рисунок 4 – Схематическое изображение неоднородности поверхности катализатора

Влияние локального тепловыделения можно рассматривать с точки зрения значительного теплового эффекта от каталитической реакции. Теплообмен на каталитической поверхности имеет большие значения тепловыделения в местах высокой каталитической активности и меньшие значения в местах низкой активности. Тепловое сопротивление газовой смеси в пограничном слое велико, а в слое катализатора (если он металлической природы) – мало. Часть потока тепла идет в приповерхностный слой катализатора, а заем и в газовую смесь. В этом случае возможны: проплавление наноскопических участков катализатора, повышение свободного объема его атомов и объемная диффузия части адсорбата и хемосорбата в объеме катализатора (приповерхностный слой и носитель). Как следствие – изменение свойств катализатора, появление объемных соединений атомов катализатора и поверхностных частиц. На уровне закона действия масс, в следствии этого изменяются предэкспоненциальные множители и экспоненциальные множители: пороговая энергия и температура поверхностных реакций в Аррениусовской форме коэффициентов скоростей поверхностных реакций.

Суть перестройки структуры поверхности катализатора под влиянием адсорбата и хемосорбата заключается в том, что если поверхностных частиц достаточно много, то они способны изменить характер поверхностного распределения атомов катализатора. Без поверхностных частиц грани катализатора, выходящие на его свободную поверхность имеют поверхностное расположение одной структуры и плотности, а с присутствием поверхностных частиц – другие. При этом может измениться число мест и их активность. Это явление приводит к изменению предэкспоненциальных и экспоненциальных величин в константах скоростей поверхностных реакций, а именно, к зависимости предэк-

споненциальных множителей от долей заполнения поверхности, а также зависимости энергии реакции от долей заполнения по аналогии с неидеальностью поверхностных частиц.

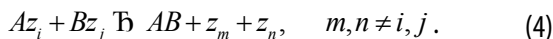
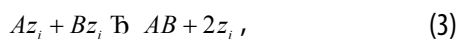
Объемная диффузия адсорбата и хемосорбата в приповерхностном слое катализатора происходит по механизмам твердотельной диффузии-внедрения, если атомы адсорбата и катализатора сильно отличаются по размерам; замещения, если размеры атомов адсорбата и катализатора близки. В последнем случае важную роль играют вакантные места на поверхности. Диффузия в объеме происходит, в основном, по границам зерен (поликристаллитов), где она на порядки превосходит объемную. Попадая в глубину слоя катализатора часть диффузионного потока возвращается в приповерхностный слой из глубины. Причины объемной диффузии могут быть различны: высокоэнергетические молекулы газовой смеси; локальный перегрев каталитической поверхности; выход границ зерен на каталитическую поверхность.

Различные модели в рамках формально-кинетического подхода можно разделить на изотермические модели и неизотермические [1]. В работах изотермического катализа основные исследования посвящены критическому поведению. При этом в основном, изучаются сосредоточенные каталитические системы. Уравнения кинетики формируются с использованием механизмов Илли-Ридела и Лэнгмюра –Хиншельвуда [2]. Эти уравнения бывают дополнены формальными уравнениями предассорбционной стадии (диссоциация), стадий адсорбции и десорбции. Для таких моделей характерным является очень низкое давление газовой смеси. Целью этих работ является определение множественности состояний равновесия и их устойчивости и, по возможности, построения фазового портрета

уравнений кинетики как конкретной динамической системы [2].

Все модели можно разделить на сосредоточенные и распределенные (т.е. зависящие от координат точки на каталитической поверхности). Распределенные модели представляют интерес в разрезе моделирования диффузионной подвижности адсорбированных и хемосорбированных атомов и молекул на каталитической поверхности, а так же с точки зрения описания каталитического процесса на уровне реактора идеального вытеснения. То есть причиной появления пространственной дисперсии есть моделирование на разных уровнях описания, при этом касательно сосредоточенных моделей, они могут включать первый и четвертый уровни описания. Касательно распределенных моделей, то они могут включать в себя все как все четыре уровня описания, так и только первый, и четвертый; первый и второй уровни описания.

Наиболее активно в настоящее время исследуются модели с автокатализом и модели с реакциями или стадиями окисления [1]. В последние два десятилетия сосредоточенные модели подвергались усложнению. Моделирование каталитических реакций на многоцентровых поверхностях, каждый из которых отличается от других величиной своей активности [1]. При этом допускается взаимное превращение различных центров друг в друга. Моделирование такого взаимного превращения можно осуществлять двумя путями: первый – прямое превращение одного центра в другой по схеме $z_i \rightleftharpoons z_j$, а второй – в результате поверхностной реакции:



С точки зрения промежуточных продуктов модели можно разделить на такие, в которых цепочка реакций с данным продуктом сосредоточена только на центрах одного вида, и на такие, в которых промежуточные продукты, получены на разных центрах взаимодействуют друг с другом.

Модели химической каталитической кинетики, которые учитывают неидеальность сорбированных атомов и молекул, основаны на использовании химическо-

го потенциала μ , общий вид которого представляется следующим образом [3]:

$$\mu_i = \mu_{i0}(P, T) + \ln x_{si} + f(x_{sj}), \quad (5)$$

где первые два слагаемых описывают химический потенциал i -го вещества как идеального газа; индекс « s » означает принадлежность к каталитической поверхности; последнее слагаемое описывает латеральные взаимодействия. Это можно осуществить двумя способами. Первый способ заключается в том, что величину $f(x_{sj})$ представляют в виде полинома следующего вида:

$$f(x_{sj}) = \sum a_{f_{mn}} x_{ms} x_{ns} + \sum a_{f_{pqr}} x_{ps} x_{qs} x_{rs} + K, \quad (6)$$

где каждая сумма описывает двойные, тройные, и т.д. взаимодействия между молекулами. Все взаимодействие сосредоточено в коэффициентах $a_{f(K)}$, значения которых определяют по экспериментальным данным. Второй способ заключается в том, что величину $f(x_{sj})$ строят на основании теории межмолекулярных взаимодействий. Здесь требуется привлечение данных о строении сорбированных атомов и молекул.

Распределенные модели, основанные на учете поверхностной диффузии, представляют собой системы уравнений Тьюринга-Пискунова-Петровского и содержат помимо кинетических слагаемых диффузионный оператор, который имеет следующий вид [5]:

$$D \frac{d^2(K)}{dx^2}, \quad (6)$$

или его двухмерный аналог:

$$D \left(z \frac{d^2(K)}{dx^2} - (K) \frac{d^2 z}{dx^2} \right), \quad (7)$$

где D – коэффициент поверхностной диффузии; (K) – означает концентрацию поверхностного вещества [6]. Одномерное выражение формально не

учитывает наличие или отсутствие свободных мест для диффузионных скачков и относится к случаям очень малых степеней покрытия каталитической поверхности. Двухчленное выражение относится к большим степеням покрытия [7].

К распределенным моделям, основанным на диффузии на поверхности примыкают так называемые «островковые модели» [8]. В этих моделях сорбированные атомы и молекулы, все или некоторая их часть, образует сплошные фазы так, что их можно рассматривать как результат фазового перехода сорбированного газа в жидкое или твердое состояния [9]. Химическое взаимодействие между островками осуществляется диффузионным путем с использованием одного или двух механизмов: диффузионного перераспределения островков как целого и взаимодействия островков и сорбированных атомов и молекул в состоянии поверхностного газа. Основной задачей островкового моделирования является не столько исследование свойств моделей, сколько построение убедительного механизма их образования из газовой фазы, которая находится в состоянии идеального перемешивания.

Неизотермические модели представляют собой расширение моделей изотермической кинетики путем добавления уравнения для теплообмена каталитической поверхности с окружающей средой. В качестве окружающей среды используется газовая фаза, примыкающая к каталитической поверхности, и бислойная система, состоящая из слоя катализатора и носителя иной некаталитической природы. Носитель также другим своим краем контактирует с газовой фазой. Если система катализатор плюс носитель имеет металлическую природу, то ее тепловое сопротивление можно считать малым. В системе катализатор – носитель – газовая фаза, поток тепла, выделяющийся на каталитической поверхности, распределяется на две части, примерно, поровну. Если же носитель является теплоизолятором, то тепловые потоки в газовую фазу и носитель неодинаковы. В этом случае используют соответствующий коэффициент распределения. В целом исследование моделей неизотермической кинетики направлено на изучение влияния неизотермичности на число, характер и устойчивость состояний равновесия, которые получаются в рамках сосредоточенных изотермических моделей [8].

Большое число моделей, которые называются макрокинетическими, устанавливают связь между реальным поведением каталитических реакторов и моделями поверхностной кинетики. Эти модели получаются из моделей изотермической и неизотермической кинетик добавлением слагаемых, из которых состоит субстанциональная производная [9]. Объектами субстанциональной производной являются макрокинетические скорость, температура, концентрации газовой смеси. Модели, связанные с поверхностью, формируют для описания с помощью субстанциональной производной источники массы, температуры и концентраций. Такие модели способны учитывать реальную структуру потока. В силу большой вычислительной сложности эти модели фактически исследуются в приближении идеального перемешивания и идеального вытеснения.

К последним достижениям в области математического моделирования каталитических процессов следует отнести: модели, учитывающие корреляции при поверхностной диффузии сорбированных атомов и молекул [10]; модели, учитывающие все отклонения от реальной кинетики с помощью использования моделей присоединения и отражения молекул на каталитической поверхности степени их аккомодации [11]. Последнее время начинают развиваться исследования стохастических моделей, использующие представления о «шуме». В таких моделях возможен учет и вычисление флуктуаций. К самым новым исследованиям стоит отнести и модели, в которых учитывается взаимодействие между сорбированными на поверхности молекулами и атомами и приповерхностным слоем катализатора [12].

Анализ моделей каталитических превращений показывает наличие большого числа моделей, которые можно классифицировать как сосредоточенные и распределенные; изотермические и неизотермические макрокинетические и макрокинетические. Наблюдаемая тенденция к усложнению касается, в подавляющем большинстве случаев, макрокинетических моделей. Вызвано это стремлением приблизить макрокинетические модели к реальности. Сложившаяся на сегодняшний день ситуация свидетельствует о том, что одним из недостатков формально-кинетических моделей является использование при моделировании данных глубокого вакуума и слишком приближенное описание ситуа-



ции при нормальном или высоком давлении. Другим недостатком является существующих моделей можно отнести использование на макроскопическом уровне описания бесструктурных моделей идеального перемешивания вытеснения, а также не учет взаимодействия: сорбат – поверхностный или приповерхностный слой катализатора.

Современные катализаторы, используемые в промышленности, представляют собой или пористое, пронизанное сплошное тело, или совокупность неконсолидированных или слабо консолидированных частиц с межчастичными порами [12]. Способы расположения катализатора отличаются большим разнообразием, которое можно упорядочить следующим образом: это или пленка на поверхности носителя, или нанометрические кристаллические включения, стабилизированные носителем [12]. Исходя из организации, каталитические среды можно различать по тому, состоят ли они из одинаковых элементов или различных. С этой точки зрения каталитические среды, сформированные одинаковым образом из одинаковых элементов можно назвать регулярными. Такие среды, как правило, являются слабо консолидированными. Каталитические среды, состоящие из одинаковых или различных элементов, расположенных в случайном порядке, можно назвать нерегулярными. Нерегулярные среды обычно – неконсолидированные. Модели каталитических реакций третьего и четвертого уровней описания чувствительны к форме и размерам элементов каталитической среды и формируемому или поровому пространству. Имеется очень большое число моделей порового пространства [12]. Все эти модели можно разделить на два больших класса: детерминированные и стохастические модели. Детерминированные модели можно разделить на поровые и капиллярные. Поровые модели обычно используют для описания фильтрующих свойств гранулированных тел с разной степенью консолидации [12]. Капиллярные модели используют для описания сплошных тел [12]. При этом поперечное сечение и форма капилляров могут быть любыми. С целью приблизить капиллярные модели к реальности, вводят понятие извилистости, сужений и расширений. Четких границ между поровыми и капиллярными моделями нет, так как одни могут быть получены из других путем непрерывной деформации элементов, из

которых состоит каталитическая среда. К основному топологическому отличию между поровым описанием каталитической среды и капиллярным описанием каталитической среды следует отнести то, что поры сообщаются между собой, а капилляры в большей степени изолированы друг от друга. Учет анизотропии проникновения пористых сред существенен только для сред, состоящих из элементов с сильно различающимися характерными размерами. При этом эти элементы должны быть расположены регулярным образом. В противном случае внутреннее пространство все равно будет изотропным.

В детерминированных моделях внутренняя поверхность может считаться гладкой или шероховатой. В последнем случае влияние шероховатости учитывается специальными поправками, как это принято в гидравлике [12]. При моделировании течения в порах и капиллярах используют следующие приемы: внутреннее пространство считают неоднородным; или в каждой точке внутреннего пространства пора или капилляр являются результатом усреднения пор и капилляров [12]. В последнем случае внутреннее пространство является однородным, но усредненным в каждой точке.

Стохастические модели предполагают источником стохастичности внутренние поверхности пористой среды [12]. Из-за этого газовая смесь может течь через поры и капилляры турбулентно. Такой режим течения называется псевдо турбулентным. Такое движение можно моделировать, таким образом, будто бы газ течет в случайно изменяющихся от точки к точке границах. При описании используется аппарат и понятия теории турбулентности [12]. Другой модельный подход состоит в том, что течение газа можно рассматривать как поведение легкого газа в тяжелом. В роли тяжелого газа выступают внутренние поверхности пористой среды [12]. Считается, что масса частиц тяжелого газа настолько велика, что при соударении с легким газом он практически неподвижен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе сделан обзор моделей гетерогенного катализа по состоянию на сегодняшний день. Гетерогенный катализ представляет собой очень обширную область, лежащую на пересечении таких обла-

стей науки, как химическая кинетика, физическая и химическая адсорбции, теплофизика, гидрогазодинамика, механика сплошной среды и прочее. При выполнении анализа публикаций был дан обзор совокупности физических механизмов, присутствующих при реальном осуществлении каталитических реакций и способы моделирования этих механизмов. Наибольшее число работ посвящено сосредоточенным моделям, в которых изучается структура пространства параметров на предмет определения границ устойчивости и множе-

ственности стационарных состояний, а так же изучаются характеристики колебательных режимов. Значительно число работ отведено распределенным моделям стационарного характера, меньшее – нестационарным распределенным моделям. За последние десять лет растет число работ, основанных на многомерных моделях на по поверхности. Также последнее время появились исследования малоразмерных моделей в подповерхностном объеме.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Bikov V. I. Nelineynye modeli khimicheskoy kinetiki. – М.: Krasand, 2011. – 400 s.
2. Yablonsky G. S., Bikov V. I., Elokhin V. I. Kinetika modelnikh reaktsiy geterogennoyo kataliza. – М.: Nayka, 1986. – 224s.
3. Gorban A. N. Bikov V. I., Yablonsky G. S. Ocherki j khimicheskoy relaksatsii.–H.: Nayka, 1986. – 320s.
4. Kaplan I. G. Vvedenie v teoriu megmolekulyarnih vzaimodeystviy. – М.: Nayka, 1982. – 312s.
5. Bikov V. I. Modelirovanie kriticheskikh yavleniy v khimicheskoy kinetiki. – М.: Nayka, 1988. – 263s.
6. Chebotin V. N. Fizicheskaya khimiya tverdogo tela. – М.: Khimiya, 1982 – 320s.
7. Chebotin V. N. Khimicheskaya diffuziya v tverdiy telah. – М.: Khimiya, 1982 – 315s.
8. Kirillov V. A. Gas-Liquid-Solid reactors with Cocurrent Up- and Down Flow Operations. – Novosibirsk: Publishing House of Siberian Branch of the Russian Academy of Science, 1997 – 485s.
9. Grigorios C. K., Anastasios M. S. Catalytic automotive exhaust aftertreatment // Energy Combustion Science.–1997. – Vol. 23. – PP.1–40
10. Deutschmann O. Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalytic Reactions: From the Molecular Process to the Technical System. – Wiley, 2013. – 370p.
11. Dixon A., Deutschmann O. Spatially Resolved Operando Measurements in Heterogeneous Catalytic Reactors, Volume 50 (Advances in Chemical Engineering) 1st Edition. – Academic Press, 2017 – 302p.
12. James J. S., Mayank G. Catalysis: Volume 24 (Specialist Periodical Reports). – Royal Society of Chemistry, – 2012. – 357p.

*Рецензент: д.т.н., проф. Марсанов В. В.
Херсонський національний технічний університет*