



УДК 536-12+544.47

© 2007

В. В. Андреев, В. И. Грицай, Ю. И. Прилуцкий

Исследование физико-химических параметров неактивных зон пористой гранулы катализатора

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. С. Слободяником)

Under certain conditions, a catalytic reaction in porous catalyst granules used in industrial heterogeneous catalysis is accompanied by the occurrence of a “dead zone” in their central area. Therefore, the active area and the efficiency decrease. For a consecutive chemical reaction, we investigate the influence of various physico-chemical parameters on the occurrence and development of a “dead zone” in porous catalyst granules.

1. Одной из важнейших проблем является исследование влияния различных физико-химических параметров, характеризующих реакционно-диффузионный процесс, на состояние активной зоны пористой среды. Так, при протекании химической реакции в пористой грануле катализатора возможно возникновение “мертвой зоны” в центральной части пористой гранулы катализатора (см., например, [1–8]). Под “мертвой зоной” понимается область в центральной части пористой гранулы катализатора, в которую некоторые или все вещества, участвующие в химической реакции, не поступают вследствие сильного диффузионного торможения реагентов в порах (см., например, [3]). В результате данная область пористой гранулы простаивает в ходе каталитической реакции. Таким образом, исследование проблемы “мертвой зоны” связано с определением размера “неработающей” области в центральной части пористых гранул катализатора и, следовательно, с установлением оптимальных режимов осуществления в них промышленных каталитических процессов. Здесь очень важным является, например, определение для конкретных каталитических реакций таких геометрических размеров пористых гранул, при которых невозможно возникновение “мертвой зоны” в их центральных областях.

Следует отметить, что для простых реакций со степенной кинетикой определены условия существования “мертвой зоны” в сферической [1, 2, 4, 5] и пластинчатой [6] гранулах катализатора. Общий подход, позволяющий определить необходимые, но не достаточные, условия возникновения “мертвой зоны” в неизотермичных гранулах катализатора сферической, цилиндрической и пластинчатой форм в случае протекания в них простых и сложных каталитических реакций, описываемых различными кинетическими уравнениями, дан в работах [7, 8].

Результаты работ [1–8] позволяют получить ответ на вопрос о необходимых условиях возникновения “мертвой зоны” в пористой грануле катализатора практически для любых химических реакций. В то же время вопрос о достаточных условиях зарождения такой зоны требует отдельного исследования для каждой конкретной каталитической реакции. Это связано с тем, что радиус пористой гранулы катализатора, при котором зарождается “мертвая зона” в ее центральной части, является функцией физико-химических параметров (энтальпии реакций, кинетика реакций, интенсивности массо- и теплообмена между пористой гранулой катализатора и ядром обтекающего ее внешней реакционной смеси, форма гранулы и степень ее пористости, эффективные коэффициенты диффузии веществ в порах и теплопроводности самой гранулы и т. д.), характеризующих каждую конкретную химическую реакцию. Кроме того, для повышения эффективности гетерогенные каталитические процессы с использованием пористых гранул часто проводятся в искусственно создаваемом нестационарном или переходном режиме. В этом случае размер “мертвой зоны” является уже функцией времени и для оптимизации каталитического процесса в пористой грануле представляется важным исследование влияния нестационарных режимов на зарождение “мертвой зоны” в ней.

2. Математическая модель. Рассмотрим химическую реакцию, протекающую согласно последовательной схеме



в пористых гранулах катализатора различной геометрической формы. Здесь A_1 , A_2 и A_3 обозначают символы веществ, участвующих в превращениях вида (1). При этом A_1 — исходное вещество; A_2 — целевой продукт реакции; A_3 — побочный продукт реакции. Величины r_1 и r_2 , являющиеся функциями температуры и концентраций веществ, участвующих в соответствующих каталитических реакциях в схеме (1), представляют собой скорости химических превращений в последовательной реакции вида (1).

Из литературы известно [9], что процессы реакции и диффузии в пористых гранулах катализатора достаточно хорошо описываются квазигомогенной моделью [1–14]. В случае каталитической реакции, протекающей по схеме (1) в нестационарном режиме, квазигомогенная модель в безразмерной форме запишется так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_1}{\partial t_1} &= x^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ x^\alpha \frac{\partial U_1}{\partial x} \right\} - \varphi^2 \frac{r_1(U_1, \theta)}{\tilde{r}_{01}}, \\ D \frac{\partial U_2}{\partial t_1} &= x^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ x^\alpha \frac{\partial U_2}{\partial x} \right\} + C_0 D \varphi^2 \left\{ \frac{r_1(U_1, \theta)}{\tilde{r}_{01}} - \frac{k_{21} r_2(U_2, \theta)}{\tilde{r}_{02}} \right\}, \\ \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \theta}{\partial t_1} &= x^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ x^\alpha \frac{\partial \theta}{\partial x} \right\} + \varphi^2 \beta \left\{ \frac{r_1(U_1, \theta)}{\tilde{r}_{01}} + \frac{q_{21} k_{21} r_2(U_2, \theta)}{\tilde{r}_{02}} \right\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Начальные условия зададим в виде:

$$t_1 = t_0 : \quad U_1(x, t_0) = U_1^0(x), \quad U_2(x, t_0) = U_2^0(x), \quad \theta(x, t_0) = \theta^0(x). \quad (3)$$

Граничные условия, учитывающие наличие сопротивлений в пограничном слое массо- и теплообмену между потоком внешней реакционной смеси и внешней поверхностью пористой гранулы катализатора, запишутся так:

$$\begin{aligned}
x = 0 : \quad & \frac{dU_1}{dx} = 0, \quad \frac{dU_2}{dx} = 0, \quad \frac{d\theta}{dx} = 0; \\
x = 1 : \quad & \frac{dU_1}{dx} = B_1(U_{01}(t_1) - U_1(1, t_1)), \quad \frac{dU_2}{dx} = B_2(U_{02}(t_1) - U_2(1, t_1)), \\
& \frac{d\theta}{dx} = B_T(\theta_0(t_1) - \theta(1, t_1)).
\end{aligned} \tag{4}$$

Здесь $x = r/R_S$ — безразмерное расстояние; r — текущее расстояние от центра гранулы; R_S — радиус гранулы; $t_1 = t/\tau_d$ — безразмерное время; $\tau_d = R_S^2/D_1^*$ — характерное время диффузии вещества A_1 в порах гранулы; D_i^* — эффективный коэффициент диффузии вещества A_i в порах гранулы ($i = 1, 2, 3$); $D = D_1^*/D_2^*$; $\Psi = \tau_d/\tau_h$; $\tau_h = (R_S^2 c \rho)/\lambda^*$ — характерное время теплопереноса в грануле; c — эффективная удельная теплоемкость гранулы, а ρ — ее эффективная плотность; λ^* — эффективный коэффициент теплопроводности пористой гранулы катализатора; $U_i = U_i(x, t_1)/\tilde{C}_{0i}$ — текущая безразмерная концентрация вещества A_i ($i = 1, 2, 3$); \tilde{C}_{0i} — постоянное во времени значение концентрации вещества A_i во внешней реакционной смеси вдали от пористой гранулы катализатора ($i = 1, 2, 3$); $\theta = T(x, t_1)/\tilde{T}_0$ — текущая безразмерная температура; \tilde{T}_0 — постоянное во времени значение температуры внешней реакционной смеси вдали от гранулы; $U_{0i} = C_{0i}(t_1)/\tilde{C}_{0i}$, $i = 1, 2, 3$; $\theta_0 = T_0(t_1)/\tilde{T}_0$; $T_0(t_1)$ и $C_{0i}(t_1)$, $i = 1, 2, 3$ — изменяющиеся во времени значения соответственно температуры и концентрации вещества A_i ($i = 1, 2, 3$) во внешней реакционной смеси на таком расстоянии от пористой гранулы, где еще можно пренебречь влиянием самой гранулы на течение смеси; $\beta = (-\Delta H_1)\tilde{C}_{01}D_1^*/(\lambda^*\tilde{T}_0)$; $-\Delta H_i$, $i = 1, 2$, — соответственно энтальпии реакций $A_1 \xrightarrow{r_1} A_2$ и $A_2 \xrightarrow{r_2} A_3$ в схеме (1); $q_{21} = \Delta H_2/\Delta H_1$; $\varphi = \{\tilde{r}_{01}R_S^2/(\tilde{C}_{01}D_1^*)\}^{1/2}$ — параметр Тиле; ϕ — параметр Тиле, соответствующий зарождению “мертвой зоны” в центральной области пористой гранулы катализатора; $\tilde{r}_{01} = r_1(\tilde{C}_{01}, \tilde{T}_0)$; $\tilde{r}_{02} = r_2(\tilde{C}_{02}, \tilde{T}_0)$; $k_{21} = \tilde{r}_{02}/\tilde{r}_{01}$; α — параметр, зависящий от геометрической формы пористой гранулы катализатора ($\alpha = 0$ — пластинчатая, $\alpha = 1$ — цилиндрическая, $\alpha = 2$ — сферическая); $B_1 = R_S\beta_1/D_1^*$; $B_2 = R_S\beta_2/D_2^*$; β_1 и β_2 — коэффициенты массообмена между внешней реакционной смесью и внешней поверхностью пористой гранулы по веществам A_1 и A_2 соответственно; $B_T = R_S\beta_T/\lambda^*$; β_T — коэффициент теплообмена между внешней реакционной смесью и внешней поверхностью пористой гранулы катализатора.

Предположим, что каталитическая реакция (1) осуществляется в искусственно создаваемом нестационарном режиме. При этом во внешней реакционной смеси (на тех расстояниях, где еще можно пренебречь влиянием самой пористой гранулы катализатора на течение реакционной смеси) концентрации веществ A_1 и A_2 , а также температура в общем случае меняются по закону:

$$\begin{aligned}
U_{01}(t_1) = 1 + \widehat{U}_{01}(t_1), \quad & \int_0^{\tau_1} \widehat{U}_{01}(t) dt = 0; \\
U_{02}(t_1) = 1 + \widehat{U}_{02}(t_1), \quad & \int_0^{\tau_2} \widehat{U}_{02}(t) dt = 0; \\
\theta_0(t_1) = 1 + \widehat{\theta}_0(t_1), \quad & \int_0^{\tau_3} \widehat{\theta}_0(t) dt = 0; \quad p_1\tau_1 = p_2\tau_2 = p_3\tau_3 = \tau.
\end{aligned} \tag{5}$$

Здесь p_1 , p_2 и p_3 — произвольные положительные целые числа; τ_1 , τ_2 и τ_3 — периоды изменения функций $\widehat{U}_{01}(t_1)$, $\widehat{U}_{02}(t_1)$ и $\widehat{\theta}_0(t_1)$, измеряемые также в единицах τ_d .

3. Анализ модели и обсуждение результатов. Предположим, что скорости реакций $A_1 \xrightarrow{r_1} A_2$, $A_2 \xrightarrow{r_2} A_3$ в схеме (1) соответственно описываются уравнениями типа Ленгмюра–Хиншельвуда:

$$R_1(U_1, \theta) = \frac{r_1(C_1, T)}{\tilde{r}_{01}} = \frac{U_1^{n_1} (1 + \varepsilon_1)^{l_1} e^{\gamma_{11}(1-1/\theta)}}{(1 + \varepsilon_1 U_1^{m_1} e^{\gamma_{01}(1/\theta-1)})^{l_1}};$$

$$R_2(U_2, \theta) = \frac{r_2(C_2, T)}{\tilde{r}_{02}} = \frac{U_2^{n_2} (1 + \varepsilon_2)^{l_2} e^{\gamma_{12}(1-1/\theta)}}{(1 + \varepsilon_2 U_2^{m_2} e^{\gamma_{02}(1/\theta-1)})^{l_2}}.$$
(6)

Здесь R — универсальная газовая постоянная; $\varepsilon_i = \tilde{C}_{0i}^{m_i} e^{E_{0i}/RT_0}$; $\gamma_{1i} = E_{1i}/(RT_0)$; $\gamma_{0i} = E_{0i}/(RT_0)$; n_i , m_i , l_i , k_{0i} , E_{1i} и E_{0i} ($i = 1, 2$) — параметры, характеризующие каждую конкретную гетерогенную каталитическую реакцию вида (1).

При численном исследовании нестационарной модели (2)–(4) с кинетикой Ленгмюра–Хиншельвуда (6) предположим, что функции $\widehat{U}_{01}(t_1)$, $\widehat{U}_{02}(t_1)$ и $\widehat{\theta}_0(t_1)$ в формулах (5) изменяются во времени так:

$$\widehat{U}_{01}(t_1) = \delta_1 \sin(\omega_1 t_1), \quad \omega_1 = 2\pi \frac{p_1}{\tau};$$

$$\widehat{U}_{02}(t_1) = \delta_2 \sin(\omega_2 t_1), \quad \omega_2 = 2\pi \frac{p_2}{\tau};$$

$$\widehat{\theta}_0(t_1) = \delta_T \sin(\omega_3 t_1), \quad \omega_3 = 2\pi \frac{p_3}{\tau}.$$
(7)

Каталитическая реакция вида (1), протекающая в пористых гранулах катализатора, может сопровождаться возникновением “мертвой зоны” [1–14]. В случае реакции вида (1), скорости которой описываются уравнениями (6), результаты работ [7, 8] дают следующие необходимые условия возникновения “мертвой зоны” в центральной части пористой гранулы катализатора сферической, цилиндрической и пластинчатой форм:

- только по исходному веществу A_1 : $|n_1| < 1$, $|n_2| \geq 1$;
- одновременно по веществам A_1 и A_2 : $|n_1| < 1$, $|n_2| < 1$;
- по веществу A_3 , а также только по веществу A_2 не образуется.

Необходимо отметить, что “мертвая зона” по веществу A_2 зарождается только после того, как аналогичная зона по исходному веществу A_1 в пористой грануле катализатора уже возникла. Так как для промышленных каталитических процессов, осуществляемых с применением пористых гранул катализаторов, важно не допустить возникновения “мертвой зоны”, остановимся на исследовании образования подобной зоны по веществу A_1 .

Рассмотренная математическая модель совместного протекания последовательной реакции (1) и диффузии веществ A_i ($i = 1, 2, 3$) в пористой грануле катализатора была исследована с использованием пакета MATLAB. Моделирование проведено при следующих значениях параметров: $\alpha = 0$, $B_1 = 10$, $B_2 = 10$, $B_T = 10$, $\psi = 1$, $\gamma_{01} = 10$, $\gamma_{02} = 10$, $\gamma_{11} = 10$, $\gamma_{12} = 10$, $l_1 = 1$, $l_2 = 1$, $m_1 = 1$, $m_2 = 1$, $n_1 = 0,5$, $n_2 = 1$, $\varepsilon_1 = 5$, $\varepsilon_2 = 5$, $k_{21} = 0,1$, $C_0 = 1$, $D = 1$, $\beta = 0,1$, $q_{21} = 1$, $\delta_1 = 0$, $\delta_2 = 0$, $\delta_T = 0$, $p_1 = p_2 = p_3 = 1$. В ходе численного анализа указанные параметры поочередно менялись и их значения указаны в подписях к соответствующим рисункам. Результаты численного анализа влияния различных физико-химических параметров на значение параметра Тиле ϕ , при котором

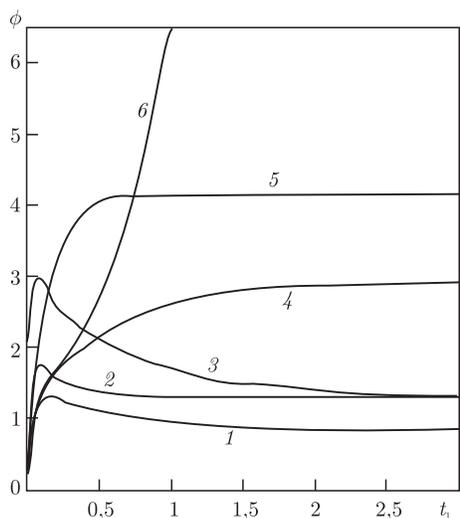


Рис. 1. Зависимость от безразмерного времени t_1 параметра Тиле ϕ , при котором зарождается “мертвая зона” по веществу A_1 в центральной части пористой гранулы катализатора, для параметров: 1 — для исходных значений параметров; 2 — $\alpha = 2$; 3 — $n_1 = 0,8$; 4 — $\beta = -0,1$; 5 — $\beta = -0,1$, $\alpha = 2$; 6 — $\beta = -0,1$, $B_T = 1$

зарождается “мертвая зона” по веществу A_1 в центральной части пористой грануле катализатора в ходе реакции вида (1), представлены на рис. 1–4. Начальные условия (3) при численном моделировании заданы в виде:

$$t_1 = t_0: U_1(x, t_0) = 0, \quad U_2(x, t_0) = 0, \quad \theta(x, t_0) = 1. \quad (8)$$

На рис. 1, 2 исходным значениям параметров модели соответствуют кривые 1. Если в последовательной схеме (1) как основная, так и побочная реакции являются экзотермическими, то при более высоких скоростях превращений r_1 и r_2 в каждой из указанных реакций будет разогреваться в большей степени и сама пористая гранула катализатора. Следовательно, исходное вещество A_1 в центральной области пористой гранулы расходуется более высокими темпами. В результате “мертвая зона” по веществу A_1 в пористой грануле возникает при меньших значениях параметра Тиле ϕ , чем в случае, когда, например, скорость r_2 побочной реакции мала по сравнению со скоростью r_1 основной реакции в последовательной схеме (1). Это, в частности, демонстрируют кривые 1 и 6 на рис. 2. Здесь кривая 6 соответствует значению параметра $k_{21} = 1$. Следовательно, при этом величины скоростей основной и побочной реакций в схеме (1) соизмеримы в отличие от случая кривой 1 на рис. 2, которая получена при $k_{21} = 0,1$.

Кривые 1 и 4 на рис. 2 показывают, что в установившемся режиме (горизонтальный участок на указанных кривых) снижение интенсивности массообмена по веществу A_1 между внешней поверхностью пористой гранулы катализатора и окружающей ее внешней средой практически не влияет на значение параметра Тиле ϕ , соответствующее зарождению “мертвой зоны”. Это означает, что для заданных параметров модели снижение величины B_1 не является определяющим, например, по сравнению со степенью разогрева пористой гранулы катализатора, в возникновении “мертвой зоны”. Следует также отметить, что уменьшение интенсивности массообмена по целевому продукту реакции A_2 практически не сказывается на значении параметра Тиле ϕ (например, кривая зависимости $\phi(t_1)$ при $B_2 = 1$ совпадает на рис. 1 и 2 с кривыми 1, полученными для $B_2 = 10$).

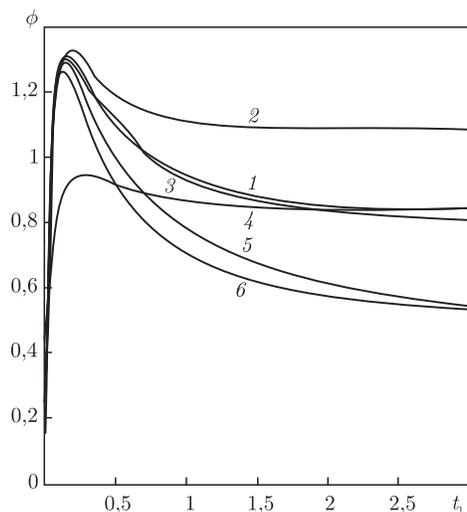


Рис. 2. Зависимость от безразмерного времени t_1 параметра Тиле ϕ , при котором зарождается “мертвая зона” по веществу A_1 в центральной части пористой гранулы катализатора, для параметров: 1 — для исходных значений параметров; 2 — $q_{21} = -2$; 3 — $C_0 = 100$; 4 — $B_1 = 1$; 5 — $B_T = 1$; 6 — $k_{21} = 1$

Изменение интенсивности теплообмена между внешней поверхностью пористой гранулы катализатора и окружающей ее внешней средой сказывается на значениях параметра Тиле ϕ , соответствующих зарождению “мертвой зоны” по исходному веществу A_1 , различным образом в зависимости от того, выделяется или поглощается тепло в ходе последовательной каталитической реакции (1). Если последовательная реакция (1) идет с выделением тепла, то по мере снижения интенсивности теплообмена между внешней поверхностью пористой гранулы и обтекающей ее внешней реакционной смесью (т. е. при уменьшении величины B_T) происходит общий разогрев гранулы. Вследствие этого возрастают скорости основной и побочной реакций в последовательной схеме (1). Это приводит к тому, что “мертвая зона” по исходному веществу A_1 возникает при меньших значениях параметра Тиле ϕ (см. кривые 1 и 5 на рис. 2). Однако, если последовательная реакция (1) идет с поглощением тепла ($\beta < 0$ и $q_{21} > 0$), то при уменьшении величины B_T вследствие плохого теплообмена с внешней средой происходит общее охлаждение пористой гранулы катализатора. Следовательно, снижаются скорости основной и побочной реакций в схеме (1). В результате повышаются значения параметра Тиле ϕ , соответствующие зарождению “мертвой зоны” по исходному веществу A_1 в центральной области пористой гранулы катализатора (кривые 4 и 6 на рис. 1).

Следует отметить, что в последовательной схеме (1) одна из каталитических реакций может идти, например, с выделением тепла, а другая — с его поглощением. В этом случае будет ли происходить разогрев пористой гранулы или ее охлаждение зависит от соотношения между скоростями основной и побочной реакций и от значений параметров β и q_{21} . При одинаковых положительных значениях параметра β снижение величины q_{21} приводит, однако, в любом случае к некоторому общему уменьшению температуры по глубине пористой гранулы катализатора. Вследствие этого уменьшаются скорости основной и побочной реакций в схеме (1). Поэтому “мертвая зона” по исходному веществу A_1 возникает при более высоких значениях параметра Тиле ϕ (см. кривые 1 и 2 на рис. 2). Аналогичный результат будет при одинаковых значениях параметра q_{21} по мере снижения величины β , что демонстрируют кривые 1 и 4 на рис. 1.

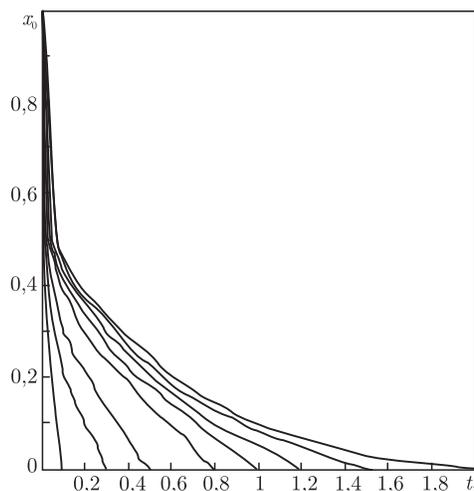


Рис. 3. Зависимости от безразмерного времени t_1 размера x_0 “мертвой зоны” по веществу A_1 в центральной части пористой гранулы катализатора $\beta = -0,1$ для параметров Тиле ϕ , равных 1,3257; 1,8252; 2,1286; 2,4575; 2,6010; 2,6972; 2,7844; 2,8492 соответственно

При последовательном переходе от пластинчатой формы гранулы ($\alpha = 0$) к цилиндрической ($\alpha = 1$) и к шарообразной ($\alpha = 2$) распределения концентраций веществ и температуры по глубине пористой гранулы катализатора становятся более однородными. Вследствие выравнивания по глубине пористой гранулы концентрации произойдет общее увеличение скоростей превращения исходного вещества A_1 в продукты по параллельной схеме (1). В то же время выравнивание температуры по глубине пористой гранулы может привести к общему снижению скоростей превращения по последовательной схеме (1). В зависимости от того, какой из этих двух факторов является преобладающим, “мертвая зона” по веществу A_1 в центральной области пористой гранулы будет зарождаться при более высоких либо при более низких значениях параметра Тиле ϕ при последовательном переходе от пластинчатой формы к цилиндрической, а затем к шарообразной форме гранулы. Например, при заданных выше значениях параметров модели в случае шарообразной формы пористой гранулы “мертвая зона” по веществу A_1 возникает при более высоких значениях параметра Тиле ϕ , чем в пористой грануле пластинчатой формы (см. кривые 1 и 2, а также кривые 4 и 5 на рис. 1). Из этого следует, что при последовательном переходе от пластинчатой к цилиндрической и шарообразной форме пористой гранулы происходит на ее внешних слоях снижение скоростей превращений в параллельной схеме (1) вследствие выравнивания температуры по глубине гранулы.

Сравнение кривых 1 и 3 на рис. 1 показывает, что рост величины n_1 также ведет к возрастанию значений параметра Тиле ϕ , при котором зарождается “мертвая зона” по исходному веществу A_1 в центральной части пористой гранулы катализатора.

Как видно из сравнения кривых 1 и 3 на рис. 2, увеличение величины C_0 в 100 раз (при этом в ядре потока внешней реакционной смеси средняя концентрация вещества A_1 в 100 раз выше средней концентрации вещества A_2) также слабо сказывается на значениях параметра Тиле ϕ , соответствующего зарождению “мертвой зоны” по веществу A_1 в центральной области пористой гранулы катализатора.

Если зависимость параметра Тиле ϕ от времени t_1 является монотонно возрастающей, то, очевидно, “мертвая зона” по веществу A_1 , однажды возникнув, будет продолжать даль-

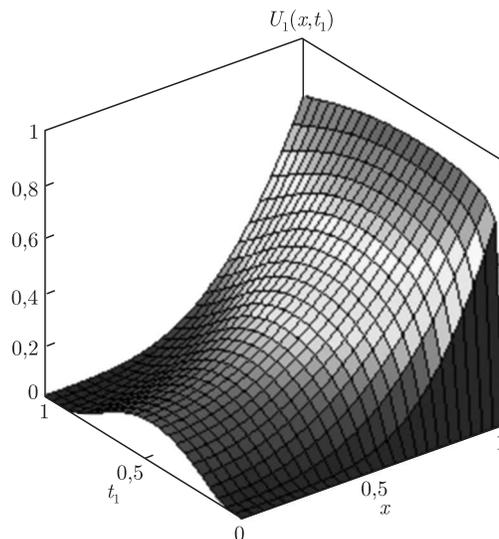


Рис. 4. Распределение концентрации вещества A_1 в пористой грануле катализатора для параметра Тиле $\phi = 0,7805$, соответствующего зарождению “мертвой зоны” по веществу A_1 в центральной части пористой гранулы катализатора в момент времени $t_1 = 1$ в случае $B_T = 1$

ше развиваться в центральной области пористой гранулы катализатора (см. рис. 3). Из этого следует, что в пористой грануле катализатора центральная область радиуса x_0 будет простаивать в ходе каталитической реакции. Если же зависимость параметра Тиле ϕ от времени t_1 не является монотонной, то возникшая вначале “мертвая зона” по веществу A_1 может исчезнуть, а затем появиться вновь (см. рис. 4).

Это связано с тем, что в переходном режиме распределения температуры и концентраций веществ в пористой грануле катализатора являются более неоднородными, чем в установившемся режиме. Однако с течением времени диффузия исходного вещества A_1 в порах в некоторых случаях может привести к выравниванию его концентрации в пористой грануле катализатора. В результате и возникает явление исчезновения “мертвой зоны”. Повторно такая зона возникает с течением времени уже при больших значениях параметра Тиле ϕ (см. рис. 4).

Характерной особенностью всех зависимостей $\phi(t)$ является то, что все они выходят с течением времени на горизонтальную асимптоту.

Полученные результаты представляют значительный интерес при подборе оптимальных пористых гранул катализаторов, а также наиболее эффективных режимов осуществления в них каталитических процессов, протекающих в соответствии с последовательной схемой (1).

1. Thiele E. W. Relation between catalyst activity and size of particle // Ind. Eng. Chem. – 1939. – 31, No 7. – P. 916–921.
2. Уилер Э. Скорость реакций и избирательность в порах катализатора // Катализ. Вопросы теории и методы исследования / Под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1955. – С. 479–563.
3. Темкин М. И. Диффузионные эффекты при реакции на поверхности пор сферического зерна катализатора // Кинетика и катализ. – 1975. – 16, № 2. – С. 504–511.
4. Темкин М. И. О реакции дробного порядка в шарообразном пористом зерне катализатора // Там же. – 1981. – 22, № 4. – С. 1072–1075.

5. Темкин М. И. Фактор эффективности катализатора при реакции нулевого порядка в сферическом пористом зерне // Там же. – 1983. – **24**, № 5. – С. 1270–1273.
6. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – Москва: Наука, 1987. – 502 с.
7. Андреев В. В., Кольцов Н. И. “Мертвая зона” в пористых зернах катализатора для реакций с произвольной кинетикой // Докл. АН. – 1993. – **332**, № 5. – С. 581–584.
8. Андреев В. В., Кольцов Н. И., Возяков В. И. Условия возникновения “мертвой зоны” в зернах катализатора для реакций с произвольной кинетикой // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1993. – **36**, вып. 11. – С. 61–66.
9. Satterfield C. N., Sherwood T. K. The role of diffusion in catalysts. – London: Addison-Wesley, 1963. – 260 p.
10. Aris R. The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalyts. – Oxford: Clarendon Press, 1975. – Vol. 1. – 443 p.
11. Андреев В. В., Грицай В. И. Исследование нестационарных режимов гетерогенных каталитических процессов // Вестн. Чуваш. ун-та. – 2002. – № 2. – С. 43–53.
12. Андреев В. В., Грицай В. И. Моделирование неактивных зон в пористых гранулах катализатора и в биосенсоре // Мат. моделирование. – 2005. – **17**, № 2. – С. 57–64.
13. Андреев В. В., Грицай В. И. Влияние неоднородности протекания диффузионно-реакционного процесса на формирование структур в пористой среде // Там же. – № 6. – С. 3–12.
14. Grytsay V. I., Andreev V. V. Unsteady conditions in a mathematical model of reaction-diffusive porous media // 8th Roman. Bioph. Conf. with Internat. participation “Advanced Biomaterials and Biophysical Techniques”. – Abstracts, Iasi, Romania, May, 26–28, 2005. – P. 119–120.

Чувашский государственный университет

им. И. Н. Ульянова, Чебоксары

Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова

НАН Украины, Киев

Киевский национальный университет

им. Тараса Шевченко

Поступило в редакцию 07.12.2006