

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В ГОМОГЕННЫХ ПРОТОЧНЫХ РЕАКТОРАХ

В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов
(Москва)

Теория теплового взрыва, развитая в работах Н. Н. Семенова, О. М. Тодеса, Д. А. Франк-Каменецкого и других исследователей [1—2], построена для непроточных реакторов. Однако в химической технологии широко распространен и другой тип реакторов — проточных, характеризующихся наличием протока реагентов и ограниченным временем пребывания их в реакционном объеме. Проточные реакторы уже давно привлекают внимание исследователей [3, 4], но особенно большой интерес к ним проявляется в последние годы [1, 5—10]. При этом наибольшее внимание уделяется вопросам моделирования, исследованиям стационарных состояний реактора и их устойчивости, оптимизации процессов.

В данной статье проводится анализ режимов работы некоторых типов гомогенных проточных реакторов с позиций теории теплового взрыва и исследуются их особенности по сравнению с непроточными реакторами.

Рассматриваются в основном реакторы идеального смешения и идеального вытеснения. Отмечаются также некоторые особенности реактора вытеснения с продольным переносом.

Реактор идеального смешения представляется в виде некоторого объема, в котором благодаря перемешиванию реагентов полностью отсутствуют как градиенты концентраций, так и градиенты температур. В реактор с постоянной скоростью поступает исходное вещество и с той же скоростью удаляется частично прореагировавшая смесь.

Реактор идеального вытеснения можно представить в виде некоторого канала, вдоль которого движется реагент, причем диффузионные потоки тепла и вещества в направлении потока пренебрежимо малы. Реактор вытеснения с продольным переносом отличается от предыдущего наличием продольных диффузионных потоков.

СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ

Процессы, протекающие в реакторе идеального смешения, можно описать системой двух уравнений:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{1}{\gamma} e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} f(\tau) - \frac{\theta}{\tau_*} - \frac{\theta - \theta_0}{\gamma x}, \quad (1)$$

(1.1)

скорость
изменения
температуры
вещества

(1.2)

скорость выделе-
ния тепла хими-
ческой реакцией

(1.3)

скорость
отвода
тепла
потоком
реагентов

(1.4)

скорость от-
вода тепла
через стенки
реактора

$$\frac{d\eta}{d\tau} = e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} f(\eta) - \frac{\eta - \eta_{\text{вх}}}{\tau_*} \quad (2)$$

(2.1)
скорость
изменения
концентрации
продуктов
реакции

(2.2)
скорость
реакции

(2.3)
скорость отвода
продуктов реак-
ции потоком

В этих уравнениях $\theta = \frac{E}{RT_{\text{вх}}} (T - T_{\text{вх}})$ — безразмерная температура вещества в реакторе; $\eta = \frac{\rho_{\text{пр}}}{\rho_0}$ — относительная концентрация продуктов реакции (степень превращения); $\tau = k_0 e^{-\frac{E}{RT_{\text{вх}}}} \cdot t$ — безразмерное время; $f(\eta)$ — кинетическая функция, определяющая характер реакции; $\eta_{\text{вх}}$ — содержание продуктов реакции в исходном веществе:

$$\beta = \frac{RT_{\text{вх}}}{E}, \quad \gamma = \frac{C}{Q} \cdot \frac{RT_{\text{вх}}^2}{E}, \quad \tau_* = k_0 e^{-E/RT_{\text{вх}}} t_*,$$

$$\theta = \frac{E}{RT_{\text{вх}}} (T_0 - T_{\text{вх}}), \quad \alpha = \frac{Q\rho_0}{\frac{s}{\alpha} V} \cdot \frac{E}{RT_{\text{вх}}} k_0 e^{-E/RT_{\text{вх}}}$$

— безразмерные параметры, $T_{\text{вх}}$ — температура вещества, входящего в реактор; k_0 , E — предэкспонент и энергия активации реакции; $\rho_{\text{пр}}$ — содержание продуктов реакции в единице объема вещества; ρ_0 — плотность исходного вещества; C — теплоемкость вещества; Q — тепловой эффект реакции, отнесенный к единице массы; t_* — среднее время пребывания реагента в реакторе, равное отношению его объема к объемной скорости потока; T — температура окружающей среды; α — коэффициент теплообмена с окружающей средой; s , V — теплоотдающая поверхность и объем реактора.

Начальные условия запишем в виде $\tau=0$, $\eta = \eta_{\text{н}}$, $\theta = \theta_{\text{н}}$.

Рассмотрим реактор идеального вытеснения, имеющий форму цилиндрического канала. Систему уравнений, описывающую протекающие в таком реакторе процессы, можно представить в виде:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} &= \frac{1}{\gamma} e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} f(\eta) & \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \frac{1}{\gamma \delta} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{\zeta} \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} \right), \\ (1.1) & (1.2) & (1.3) & (1.4) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} f(\eta) - \frac{\partial \eta}{\partial \xi},$$

$$(2.1) \quad (2.2) \quad (2.3)$$

где $\xi = \frac{x}{w} k_0 e^{-E/RT_{\text{вх}}}$ — продольная координата, $\zeta = \frac{r}{r_0}$ — поперечная координата; $\delta = \frac{Q\rho_0}{\lambda} \cdot \frac{E}{RT_{\text{вх}}} r_0^2 k_0 e^{-E/RT_{\text{вх}}}$ — параметр Франк-Каменецкого; x — расстояние от начала реактора; w — линейная скорость потока; r — расстояние до оси реактора; r_0 — радиус реактора, λ — коэффициент теплопроводности вещества.

Начальные и граничные условия запишем в виде:

$$\begin{aligned}\tau &= 0, & \theta &= \theta_n, & \eta &= \eta_n; \\ \xi &= 0, & \theta &= 0, & \eta &= \eta_{вх}; \\ \zeta &= 0, & \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} &= 0; \\ \zeta &= 1, & \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1-0} &= -Bi (\theta - \theta_0),\end{aligned}$$

где $Bi = \frac{\alpha r_0}{\lambda}$ — критерий Био.

Все члены системы уравнений (3) имеют тот же физический смысл, что и соответствующие члены в уравнениях (1), (2).

В частном случае малых значений критерия Био первое уравнение системы (3) можно упростить, записав теплообмен с окружающей средой, как и в случае реактора идеального смешения, в форме закона Ньютона¹.

Системы уравнений (1), (2) и (3) близки к обычно рассматриваемым в теории теплового взрыва и отличаются от них лишь наличием дополнительных членов, выражающих скорость отвода тепла и продуктов реакции потоком. В связи с этим появляется дополнительный параметр — время пребывания реагента — в случае реактора идеального смешения и дополнительная координата — продольная — в случае реактора идеального вытеснения. В последнем случае появляется также дополнительное граничное условие.

СТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ В ПРОТОЧНЫХ РЕАКТОРАХ

Известно, что в зависимости от значения параметров реактор идеального смешения может иметь одно, два или три стационарных состояния (см. например, [4]). Это хорошо видно на рис. 1, где стационарные состояния изображены в виде точек пересечения кривой тепловыделения

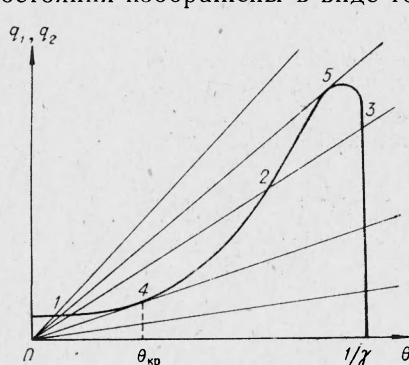


Рис. 1. Возможные стационарные состояния реактора идеального смешения, $\theta_0 = 0$.

$q_1 = \frac{1}{\gamma} e^{1+\beta\theta} f(\eta)$ с прямыми теплоотвода $q_2 = \left(\frac{1}{\tau_*} + \frac{1}{\gamma\kappa} \right) \theta$, соответствующими разным значениям комплекса $\left(\frac{1}{\tau_*} + \frac{1}{\gamma\kappa} \right)$. Температура окружающей среды здесь для упрощения принята равной $T_{вх}$. Состояния типа 2 являются неустойчивыми, состояния типа 1 и 3 — устойчивыми². Температура $\theta_m = \frac{1}{\gamma}$ соответствует стационарному состоянию непроточного адиабатического реактора (параметры τ_* и κ бесконечны).

¹ Закон Ньютона можно использовать и при больших значениях критерия Био, усреднив температуры в поперечном направлении. В параметр κ при этом будет входить эффективное значение α [1].

² Здесь не рассматривается колебательная неустойчивость, которая может иметь место в системах с малой теплоемкостью [1, 10, 11].

Подобный вид имеет картина возможных стационарных состояний и для любого элемента объема реактора идеального вытеснения, например, для элемента объема с максимальной температурой («горячей точки»). При этом под θ подразумевается температура данного элемента объема, а наклон прямых теплоотвода определяется значением параметра δ (или κ).

В отличие от непроточных реакторов, где стационарные режимы возможны лишь в случае реакции нулевого порядка, в проточных реакторах они осуществляются при любом кинетическом законе.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

Пусть процесс, протекающий в реакторе, удовлетворяет двум необходимым условиям теплового взрыва [1, 2], т. е. имеет значительный тепловой эффект и сильную зависимость скорости от температуры (параметры β и γ малы). При этом высокотемпературные стационарные состояния, в которых температура достигает значений $\sim \frac{1}{\gamma}$, резко отличаются от низкотемпературных, где $\theta \approx 1$. В таких условиях высокотемпературные режимы следует рассматривать как режимы теплового взрыва. Осуществление таких режимов, особенно в случае жидкофазных реакций, практически невозможно. Критическим условием теплового взрыва является условие касания кривой тепловыделения и прямой теплоотвода в точке 4 (см. рис. 1).

Определить критическое условие можно по способу Н. Н. Семенова [12]. Поскольку в стационарном режиме $\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{d\eta}{d\tau} = 0$, систему уравнений (1), (2) можно свести к одному уравнению исключением одной из переменных, например η . Рассмотрим в качестве примера случай, когда реакция первого порядка протекает в адиабатических условиях. Пусть $\eta_{\text{вх}} = 0$, при этом $\eta = \gamma \theta$, а значение температуры в точке касания

$$\theta_{\text{кр}} = \frac{(1 - 2\beta) - \sqrt{(1 - 2\beta)^2 - 4(\beta^2 + \gamma)}}{2(\beta^2 + \gamma)}. \quad (4)$$

Положительное значение корня соответствует второму касанию (точка 5 рис. 1), которое в данном случае не рассматривается.

Подставив выражение (4) в уравнение теплового баланса, получаем критическое условие теплового взрыва

$$\tau_{* \text{кр}} = \frac{\gamma \theta_{\text{кр}}}{(1 - \gamma \theta_{\text{кр}})} e^{-\frac{\theta_{\text{кр}}}{(1 + \beta \theta_{\text{кр}})}}. \quad (5)$$

Если время пребывания превышает это критическое значение, низкотемпературные стационарные состояния невозможны.

Система уравнений, которой описывается стационарное состояние реактора идеального вытеснения (система уравнений (3) при $\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial \eta}{\partial \tau} = 0$) совпадает с нестационарной системой уравнений для непроточного реактора (см., например, [13—16]), и критическое условие здесь имеет такой же вид. Так, в случае реакции первого порядка при $\theta_0 = 0$ (см., например, [14])

$$\tau_{\text{кр}} = \frac{1}{e} (1 + \beta) (1 + 2,4 \gamma^{2/3}) \quad (6)$$

или

$$\delta_{кр} = 2(1 + \beta)(1 + 2,4\gamma^{2/3})\varphi(Bi), \quad (7)$$

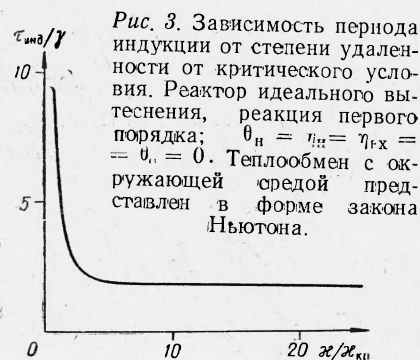
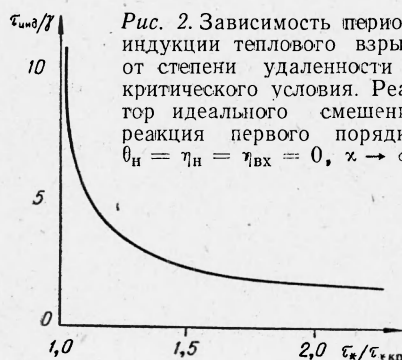
где $(1 + 2,4\gamma^{2/3})$ — поправка на выгорание вещества; $(1 + \beta)$ — поправка в случае, когда не проводится преобразование экспоненты по Франк-Каменецкому; $\varphi(Bi)$ — функция, характеризующая зависимость критического условия от характера теплообмена с окружающей средой [17].

Если параметр κ (или δ) превышает критическое значение, то в начальном участке реактора процесс протекает с небольшим разогревом, который плавно увеличивается по мере удаления от входного сечения. В некотором сечении $\xi_{взр}$ разогрев резко увеличивается до очень больших значений, т. е. происходит тепловой взрыв. Координата $\xi_{взр}$ является аналогом фигурирующего в теории теплового взрыва периода индукции. Определить величину $\xi_{взр}$ можно либо численными [13, 14], либо приближенными аналитическими методами [16, 18, 19].

Интересно отметить, что в реакторе идеального смешения критическое условие теплового взрыва имеет место даже в адиабатическом режиме. В адиабатическом реакторе идеального вытеснения теплового взрыва можно избежать лишь при условии, что длина реактора меньше $\xi_{взр}$. Однако вследствие невозможности получения больших степеней превращения вещества адиабатические реакторы для осуществления процессов с хорошо выраженными взрывчатыми свойствами непригодны.

ПЕРИОД ИНДУКЦИИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

Как уже отмечалось выше, переход реактора из некоторого начального низкотемпературного состояния в высокотемпературное следует рассматривать как тепловой взрыв. Время установления стационарного состояния бесконечно, однако тепловое ускорение процесса и достижение температуры, близкой к стационарной, осуществляется за ограниченный отрезок времени. Поэтому за период индукции теплового взрыва целесообразно принять, как это сделано в работе [14], время теплового ускорения реакции.



Определение периода индукции возможно либо численными, либо приближенными аналитическими методами. Зависимость периода индукции от параметров системы для реакторов идеального смешения и идеального вытеснения приведена на рис. 2 и 3. Эти данные получены в результате численного решения нестационарных систем уравнений, проведенного нами совместно с Т. М. Мартемьяновой и Н. И. Озерковской

на электронной вычислительной машине. Как видно из рисунков, с удалением от взрывного предела наблюдается вначале резкое уменьшение периода индукции, а затем асимптотическое приближение его к адиабатическому значению, определенному О. М. Тодесом для непроточного реактора [13].

Вблизи критического условия период индукции теплового взрыва в реакторе идеального смешения значительно превышает время пребывания реагента в зоне реакции. Взрыв в этом случае развивается в результате постепенного накопления тепла в реакторе от каждого прошедшего через него элемента объема реагента. При больших временах пребывания $\tau_{\text{инд}} < \tau_*$.

Как показали результаты проведенных исследований, при малых значениях параметров β и γ (расчеты проводились в области $0 < \beta \leq 0,03$, $0 < \gamma < 0,1$) зависимость периода индукции от параметров системы довольно хорошо представляется одной универсальной кривой в координатах $\frac{\tau}{\gamma}$ и $\frac{\tau_*}{\tau_{*кр}}$ (или $\frac{\chi}{\chi_{кр}}$).

При больших значениях параметров δ или χ в реакторе идеального вытеснения помимо режимов теплового взрыва возможны режимы зажигания [20], однако в данной работе режимы мы рассматривать не будем.

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В РЕАКТОРЕ ВЫТЕСНЕНИЯ С ПРОДОЛЬНЫМ ПЕРЕНОСОМ

Как уже отмечалось выше, этот реактор характеризуется наличием диффузионных потоков тепла и вещества в направлении потока, что отражается введением в правые части уравнений (3) дополнительных членов $\frac{1}{\chi} \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2}$ и $\frac{1}{\chi_*} \cdot \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2}$, где параметры χ и χ_* представляют собой отношение скоростей конвективных и диффузионных потоков ($\chi = \frac{w^2}{ak_0} e^{E/RT_{\text{вх}}}$, $\chi_* = \frac{w_*^2}{Dk_0} e^{E/RT_{\text{вх}}}$, здесь a — коэффициент температуропроводности, D — коэффициент диффузии). Введение в уравнения членов второго порядка требует дополнительных граничных условий на конце реактора. Если рассматривать достаточно длинный реактор, в конце которого реакция протекает со скоростью, значительно меньшей, чем в средней части, эти условия можно записать в виде

$$\xi \rightarrow \infty, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = 0.$$

Как показали проведенные нами совместно с Н. И. Озерковской исследования на ЭВМ, критическое условие теплового взрыва в таком реакторе в очень широком диапазоне изменения параметров χ и χ_* (от 10^{-10} до 10^{+3}) не зависит от этих параметров и совпадает с критическим условием, полученным для реактора идеального вытеснения. Это свидетельствует о том, что в области невзрывного разложения продольные диффузионные потоки не играют существенной роли, и при описании процесса можно пользоваться моделью реактора идеального вытеснения.

В области теплового взрыва ($\chi > \chi_{кр}$), когда разогрев вещества достигает больших значений, диффузионные потоки приводят к некоторому изменению картины протекания процесса. Об этом свидетельствуют, в частности, исследования режимов работы такого реактора в адиабатических условиях.

В адиабатических условиях при равенстве коэффициентов диффу-

зии и температуропроводности стационарная система уравнений, описывающая режимы работы реактора вытеснения с продольным переносом, сводится к одному уравнению, широко исследуемому в теории горения (см., например, [21—23]). В таком реакторе всегда происходит тепловой взрыв, однако, как показано в работах [22, 23], характер его определяется величиной параметра $\delta_* = \gamma \chi$. При малых значениях этого параметра процесс протекает в режиме горения, в котором имеет место плавное увеличение температуры вдоль оси реактора и существенную роль играют продольные диффузионные потоки. Малость параметра означает, что скорость течения реагентов мала по сравнению со скоростью химической реакции, и фронт горения располагается вблизи входа реактора.

При больших значениях параметра δ_* процесс протекает в режиме теплового взрыва, который характеризуется резким увеличением температуры в некоторой точке $\xi_{взр}$. Этот режим осуществляется в случае, когда скорость течения реагентов превышает скорость распространения пламени, пламя не в состоянии двигаться против потока и поддерживается за счет теплового самовоспламенения все новых и новых порций реагента. Зона пламени в этом случае находится на значительном расстоянии от начала реактора.

По данным работы [22] режим теплового взрыва осуществляется при $\delta_* > \sim 10^3$. В этом режиме, как и в случае $\kappa < \kappa_{кр}$ диффузионные потоки в продольном направлении не играют существенной роли, и при описании процесса здесь также можно пользоваться моделью реактора идеального вытеснения.

Периоды индукции теплового взрыва, по нашим данным, не зависят от параметров χ и χ_* даже в области горения.

Если реактор имеет небольшую длину и скорость реакции достигает наибольшего значения в его конце, продольные диффузионные потоки, по-видимому, играют более существенную роль. В этом случае чрезвычайно большое значение приобретает и вопрос о выборе граничных условий.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ГИДРОПЕРЕКИСИ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА В КУБЕ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ

На основании изложенных выше представлений проведем анализ условий теплового взрыва гидроперекиси изопропилбензола (ГП ИПБ), являющейся промежуточным продуктом в процессе производства фенола и ацетона [24]. Проведенные нами совместно с Л. Т. Абрамовой и Е. Д. Александровской исследования показали, что термическое разложение технической ГП ИПБ описывается законом автокатализа

$$\frac{d\eta}{dt} = 10^{8,63} e^{-\frac{22000}{RT}} (1 - \eta)^2 \left(0,023 + \frac{\eta}{1 - 0,5\eta} \right), \quad (8)$$

а тепловой эффект реакции имеет величину около 250 кал/г.

Рассмотрим наиболее опасный в смысле возможности возникновения теплового взрыва узел — куб ректификационной колонны первой ступени укрепления ГП ИПБ, в котором вещество значительное время содержится при температуре 90° С, и побочный процесс термического разложения гидроперекиси протекает с заметной скоростью. Учитывая интенсивную циркуляцию жидкости в системе куб — кипятильник, будем считать, что куб удовлетворяет модели реактора идеального смешения

и может быть описан системой уравнений (1), (2). Пусть температура жидкости на входе в куб равна 90°C и ее концентрация — 82%. При этом $\beta=0,033$ и $\gamma=0,027$, т. е. «взрывчатые» свойства системы выражены довольно хорошо. Пусть содержание продуктов распада ГП ИПБ во входящем потоке равно нулю ($\eta_{\text{вх}}=0$). Решив систему уравнений (1), (2) в стационарном режиме с использованием кинетического уравнения (8) и пренебрегая теплотерями в окружающую среду, получаем зависимости стационарного разогрева и степени разложения вещества от времени пребывания (рис. 4).

Из рисунка видно, что разогрев и степень разложения плавно увеличиваются с увеличением времени пребывания вплоть до значений, близких к $\tau_{* \text{кр}}$. Если время пребывания даже незначительно превышает критическое, то низкотемпературный стационарный режим оказывается невозможным, а осуществляется высокотемпературный режим, в котором степень разложения гидроперекиси близка к 100%, а разогрев имеет величину $\sim 400^\circ\text{C}$.

Критическое значение времени пребывания ($\tau_{* \text{кр}}$) в данном случае равно 0,235, или в размерном виде $t_{* \text{кр}}=130$ мин.

Если в узел укрепления направляется гидроперекись, содержащая некоторое количество продуктов распада (например, в случае повторной ректификации), критическое значение времени пребывания вследствие автокаталитического механизма ее разложения уменьшается. Так, при $\eta_{\text{вх}}=0,02$ $t_{* \text{кр}}=90$ мин.

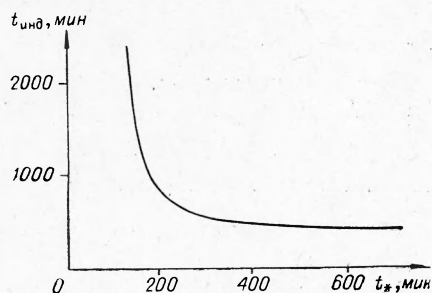


Рис. 5. Зависимость периода индукции теплового взрыва ГП ИПБ от времени пребывания в реакторе.

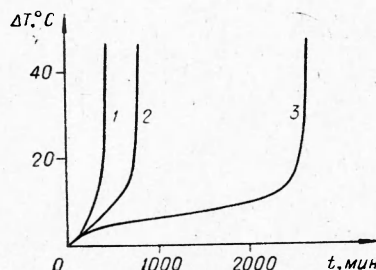


Рис. 6. Развитие разогрева ГП ИПБ во времени при некоторых значениях времени пребывания в реакторе.

$t_*, \text{ мин: } 1 - 700; 2 - 200; 3 - 140.$

Эти расчеты показывают, что процесс ректификации при температуре 90°C необходимо вести в условиях, когда время пребывания гидроперекиси в кубе колонны не превышает, по крайней мере, 1 часа, а направление в колонну вещества с повышенным содержанием продуктов распада недопустимо.

На рис. 5 приведена зависимость периода индукции теплового взрыва ГП ИПБ от времени пребывания, рассчитанная нами совместно с Т. М. Мартемьяновой на ЭВМ для случая $\theta_{\text{н}} = \eta_{\text{н}} = 0$. Эта зависимость аналогична кривым, приведенным на рис. 2 и 3. Минимальный период

индукции в данном случае имеет величину ~ 8 час. Знание периода индукции позволяет оценить запас времени, которым можно располагать для останова процесса, если он по той или иной причине вышел из низкотемпературного режима. Свидетельством выхода процесса из низкотемпературного режима является увеличение разогрева всего на несколько градусов, поскольку значительная часть периода индукции проходит при небольшом разогреве вещества, не превышающем 10°C . Это видно из рис. 6, где представлены кривые, показывающие, как изменяется разогрев ГП ИПБ со временем при некоторых значениях времени пребывания.

ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ режимов работы некоторых типов гомогенных проточных реакторов с позиций теории теплового взрыва. Определены критические условия и периоды индукции теплового взрыва для реакторов идеального смешения, идеального вытеснения и реактора вытеснения с продольным переносом.

2. Проведены оценки критического условия и периодов индукции теплового взрыва ГП ИПБ — промежуточного продукта в процессе производства фенола и ацетона — в кубе ректификационной колонны.

Поступила в редакцию
20/VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
2. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. хим., 1966, 35, 1.
3. R. В. Мас-Mullin, M. Weber. Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., 1935, 31, 409.
4. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1941, 11, 493.
5. Л. М. Письмен, И. И. Иоффе. Инженерная химия гетерогенного катализа. М., «Химия», 1965.
6. Р. Арис. Анализ процессов в химических реакторах. Л., «Химия», 1967.
7. С. Вэйлас. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М.—Л., «Химия», 1964.
8. Г. М. Островский, Ю. М. Волин. Методы оптимизации химических реакторов. М., «Химия», 1967.
9. В. В. Кафаров. Усп. хим., 1967, 36, 329.
10. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько. Теор. основы хим. технологии, 1967, 1, 5; М. Г. Слинько. Кинетика и катализ, 1960, 1, 153.
11. И. Е. Сальников, Б. В. Вольтер. Докл. АН СССР, 1963, 152, 171.
12. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимиздат, 1934.
13. О. М. Тодес. П. В. Мелентьев. ЖФХ, 1939, 13, 1594; 1940, 14, 1026; О. М. Тодес. ЖФХ, 1939, 13, 868.
14. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская и др. ПМТФ, 1964, 3, 118.
15. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. ЖФХ, 1960, 34, 2235.
16. С. И. Худяев. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1, 70.
17. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1958, 120, 1271.
18. P. Gray, M. J. Harper. Trans. Far. Soc., 1959, 55, 581.
19. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев. Докл. АН СССР, 1967, 176, 1344; ФГВ, 1967, 3, 3.
20. В. Г. Абрамов, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР, ОХН, 1966, 429; 1966, 823; 1967, 26.
21. Р. М. Зайдель, Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1962, 4—5.
22. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 1.
23. С. А. Каганов. ПМТФ, 1965, 4, 160.
24. Б. Д. Кружалов, Б. И. Голованенко. Совместное получение фенола и ацетона. М., Госхимиздат, 1963.