

### Отзыв официального оппонента

заведующего кафедрой технической кибернетики и автоматики  
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
доктора технических наук, профессора  
Лабутина Александра Николаевича  
на диссертационную работу Митричева Ивана Игоревича  
«Моделирование и оптимизация каталитических процессов окисления СО  
с использованием детальных кинетических механизмов реакций»,  
представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий.

#### Актуальность темы исследований

Решение глобальной проблемы охраны окружающей среды и улучшения экологической обстановки включает две важные составляющие:

- снижение концентрации СО и NO в выхлопных газах автомобилей;
- использование малоотходных низкотемпературных топливных элементов для производства энергии из водорода, технология получения которого путём риформинга лёгких углеводородов и (или) спиртов предусматривает очистку водородсодержащей газовой смеси от СО.

В связи с этим актуальной является проблема оптимального синтеза эффективных микрореакторов (реакторных блоков) для реализации окислительно-восстановительного процесса очистки выхлопных газов на Pt катализаторе, а также процесса селективного окисления СО в водородсодержащей смеси на CuO–CeO<sub>2</sub> катализаторе.

Системный подход к решению данной проблемы предполагает:

- построение кинетической модели сложной гетерогенно-каталитической реакции (наиболее ответственный этап);
- исследование закономерностей гидродинамики течения газа в слое носителя катализатора (высокопористый ячеичный материал – ВПЯМ);
- определение оптимальной структуры ВПЯМ-носителя катализатора путём исследования влияния характеристик носителя на конверсию реагентов и селективность процесса;
- синтез математической модели реактора;
- решение задачи оптимизации реакторного блока;
- разработка программного обеспечения для решения перечисленных задач.

Изложенное свидетельствует об актуальности темы исследований.

Необходимо подчеркнуть, что рассматриваемые в диссертации вопросы относятся к критическим технологиям Российской Федерации «Технологии мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды, предотвращения и ликвидации ее загрязнения» и «Технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику».



## Новизна исследований и полученных результатов

В рецензируемой диссертационной работе предложены и обоснованы оригинальные положения, методы, алгоритмы, имеющие весомое научное и прикладное значение для решения проблемы оптимального синтеза микрореакторов при реализации каталитических процессов очистки выхлопных газов от CO и NO и селективного окисления CO в водородсодержащих газовых смесях, а именно:

1. Разработана методология и программный комплекс оценки кинетических параметров, анализа и сокращения детальных кинетических механизмов каталитических реакций с реагентами и продуктами в газовой фазе.

2. Получены термодинамически непротиворечивые детальные кинетические модели для процесса одновременного окисления CO и восстановления NO на Pt катализаторе и процесса селективного окисления CO (катализатор CuO-CeO<sub>2</sub>).

3. Определен наиболее вероятный механизм селективного окисления CO и CuO-CeO<sub>2</sub> катализаторе.

4. Установлены зависимости режима течения от числа Рейнольдса для ВПЯМ с различной порозностью и числом пор на дюйм.

5. Оптимальные значения порозности и числа пор на дюйм ВПЯМ-катализатора для реакции между NO и CO на платиновом катализаторе при заданных величинах нагрузки смеси на катализатор, перепада давления и заданной длине носителя. Эти результаты могут быть использованы для интенсификации реакции между NO и CO с применением ВПЯМ-носителей катализаторов.

6. Оптимальные параметры конструкции реактора селективного окисления CO на медноцерийоксидном катализаторе. Данную конструкцию реактора можно использовать для удаления примеси CO из водородсодержащей смеси, поступающей на топливный элемент мощностью 20 кВт.

Конструкция реактора селективного окисления CO рекомендуется к внедрению в существующие топливные процессоры, производящие водород и вырабатывающие электрическую энергию с использованием топливных элементов.

## Обоснованность и достоверность научных положений, результатов и рекомендаций

Научные положения, результаты и выводы диссертационной работы Митричева И.И. обоснованы квалифицированным использованием современной теории гидродинамики и турбулентности, теории химических реакторов и физико-химии процессов адсорбции-десорбции, методов математического моделирования и разработки программных комплексов при решении поставленных задач.

Теоретические положения, задачи и методы исследования, результаты получены автором на основе изучения и критического анализа известных достижений других исследователей, специализирующихся в области кинетики и механизма сложных каталитических реакций окисления CO и восстановления NO, селективного окисления CO в водородсодержащих газовых смесях, в области разработки и применения носителей катализаторов, параметрической идентификации нелинейных кинетических моделей.



Достоверность результатов исследования кинетики процессов доказывается путем сравнения расчетных и экспериментальных значений степени превращения реагентов, взятых из литературы.

Полученные автором результаты прошли апробацию на международных научных конференциях.

#### Теоретическая значимость результатов диссертационной работы

Математическое моделирование кинетики и установления детального механизма сложных химических реакций кинетическими методами развивается как самостоятельное научное направление. В этой связи разработка алгоритма поиска оценок параметров кинетических моделей, включающего процедуру проверки принципа термодинамической непротиворечивости, алгоритма исследования структуры и свойств кинетической модели, позволяющего исключить незначимые стадии механизма реакции и определить лимитирующие стадии, исследовать надежность и построить доверительную область для оценок параметров, программная реализация алгоритмов являются весомым вкладом в методологию данного научного направления и теорию химических реакторов.

Существенным теоретическим результатом является обоснование и выбор наиболее вероятного механизма процесса селективного окисления СО на  $\text{CuO} - \text{CeO}_2$  катализаторе.

#### Практическая значимость результатов

Прикладное применение имеют следующие результаты:

- зависимости критерия Рейнольдса от порозности и числа пор на дюйм для ВПЯМ-носителя, позволяющие на стадии проектирования определить режим течения газа и интенсивность турбулентности;
- программный комплекс для оценки кинетических параметров сложных каталитических реакций;
- оптимальные значения порозности и числа пор на дюйм ВПЯМ-катализатора для реакции между NO и СО на платиновом катализаторе при заданных величинах нагрузки смеси на катализатор, перепада давления и заданной длине носителя. Эти результаты могут быть использованы для интенсификации реакции между NO и СО с применением ВПЯМ-носителей катализаторов;
- оптимальные параметры конструкции реактора селективного окисления СО с медноцерийоксидным катализатором. Данную конструкцию реактора можно использовать для удаления примеси СО из водородсодержащей смеси, поступающей на топливный элемент мощностью 20 кВт.

Конструкция реактора селективного окисления СО рекомендуется к введению в существующие топливные процессоры, производящие водород и вырабатывающие электрическую энергию с использованием топливных элементов.



### Замечания по диссертационной работе

1. Почему в работе использовалось геометрическая модель ВПЯМ с уровнем разрешения до отдельных ячеек, а не модель фильтрации в пористой среде?

2. При определении настроек линейного ПИ-регулятора (глава 5) необходимы значения параметров передаточной функции объекта, характеризующих его динамические свойства ( $K_{об}$ ,  $T_{об}$ ,  $\tau_{зап}$ ). В диссертации они не приведены.

3. Изменится ли процедура идентификации модели кинетики и ее анализ, если имеется одна большая выборка экспериментальных данных при постоянной температуре и различных концентрациях реагентов?

4. Одной из проблем при решении обратной кинетической задачи является неединственность её решения. Эффективным средством анализа наличия взаимосвязи между параметрами модели и возможности сокращения механизма реакции является анализ структуры собственных векторов, соответствующих малым собственным числам матрицы  $H=S^T \cdot S$ , где  $S$  – матрица Якоби (матрица чувствительности). Поскольку алгоритм анализа кинетических моделей, разработанный в диссертации, предполагает вычисление коэффициентов чувствительности было бы полезно определение собственных чисел матрицы  $H$  и проведение анализа собственных векторов.

5. В работе имеется ряд опечаток и неточностей.

### Заключение по диссертационной работе

1. Несмотря на вышеизложенные замечания, диссертационное исследование заслуживает общей положительной оценки.

2. Диссертация грамотно структурирована, исследования и результаты удовлетворительно проиллюстрированы, оформление в основном соответствует требованиям ГОСТ 7.0.11-2011. Автореферат отражает основное содержание работы и личный вклад автора в проведенное исследование.

3. Цель и задачи диссертации обусловлены потребностями практики и науки.

4. Поставленная цель диссертационного исследования достигнута и сформулированные задачи решены на высоком научно-техническом уровне.

5. Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, направленную на оптимальный синтез каталитического реактора с ВПЯМ-носителем с использованием разработанных кинетических моделей на базе детального механизма сложных химических реакций.

6. Разработки практической направленности, содержащиеся в диссертации рекомендуются к использованию в топливных процессах производства водородсодержащей газовой смеси.

7. Основные научные положения и результаты диссертации апробированы на международных и российских конференциях и опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК (7 публикаций).

8. Объект, предмет и методы исследования, результаты работы полностью соответствуют паспорту специальности 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий как по формуле специальности, так и области исследований.



На основании изложенного можно сделать следующее заключение: диссертация Митричева И.И. представляет завершённую научно-квалификационную работу, направленную на разработку детальных многостадийных механизмов и соответствующих моделей кинетики гетерогенно-каталитических процессов окисления СО и восстановления NO на Pt катализаторе и селективного окисления СО в водородсодержащей смеси на CuO – CeO<sub>2</sub> катализаторе, определение оптимальных режимно-конструктивных параметров реакторов с ВПЯМ-носителем катализатора. Полученные результаты решения сформулированных задач имеют существенное значение для развития методологических основ моделирования кинетики сложных каталитических реакций и оптимального синтеза реакторов.

По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа «Моделирование и оптимизация каталитических процессов окисления СО с использованием детальных кинетических механизмов реакций» соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Митричев Иван Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий.

Официальный оппонент -  
заведующий кафедрой технической  
кибернетики и автоматике Ивановского  
государственного химико-технологического  
университета,  
д. т. н., профессор

13.06.2017

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»  
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.  
т. 8-(4932)-32-72-26; e-mail: lan@isuct.ru

*13.06.17*

А.Н. Лабукин

Подпись *А.Н. Лабукин*

Ученый секретарь

