

## ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора кафедры системного анализа и информационных технологий ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)" Холоднова Владислава Алексеевича 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 работы.

Процессы каталитического окисления СО, рассмотренные в диссертационной работе: окисление СО и одновременное восстановление NO, окисление СО при низких температурах кислородом, селективное каталитическое окисление СО в смесях, насыщенных водородом, удачно иллюстрируют концепцию развития химии в интересах устойчивого развития.

Концепция развития химии в интересах устойчивого развития – это новый подход к химии, который невозможен без создания новых технологий, внедрения новой техники, экономного расходования сырья и всех видов энергии, создания малоотходных производств. Устойчивое развитие удовлетворяет нужды нынешнего поколения и не ставит под угрозу возможности будущих поколений удовлетворять собственные потребности. Ключевую роль в устойчивом развитии играет зеленая химия.

Основное внимание в работе уделено «сердцу» химического процесса – химическому реактору. Построение математических моделей, компьютерное моделирование и оптимизация процессов в химических реакторах является важным путем к усовершенствованию и повышению эффективности химико-технологических процессов и систем.

Создание кинетических моделей, учитывающих элементарные стадии протекания реакций, выполненное в работе, является актуальным, поскольку использование этих моделей предоставляет возможность предсказывать каталитическую активность и селективность катализатора при различных соотношениях реагентов, различном содержании активного компонента в составе катализатора, повышать на практике показатели процессов (конверсия, селективность).

### Основное содержание работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, двух приложений. Общее число страниц – 260, текст работы содержит 40 таблиц и 96 рисунков.

*Во введении* приведены цели и задачи диссертационного исследования, показана новизна, практическая значимость работы. Указан личный вклад автора, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе работы проведен обзор литературы по теме диссертационного исследования, выявлены проблемы в рассматриваемой предметной области. В начале главы рассмотрена реакция окисления СО и восстановления NO на катализаторе Pt. Отмечено, что существующая детальная кинетическая модель не удовлетворяет условию детального баланса при равновесии, то есть, в состоянии равновесия прямые и обратные элементарные стадии реакции оказываются неуравновешенными. Поэтому, требуется создание новой, улучшенной модели. Далее, приводятся сведения о процессе селективного каталитического окисления СО, обоснован выбор CuO-CeO<sub>2</sub> катализатора. Выполнено подробное рассмотрение гипотез о кинетическом механизме указанного процесса. Представлено описание конструкций реакторов селективного каталитического окисления СО из патентной литературы и других публикаций. Рассмотрены современные структурированные носители катализаторов. Отмечается возможность использования недорогого керамического высокопористого ячеистого материала (ВПЯМ) в качестве носителя катализатора при селективном каталитическом окислении СО. Обсуждается роль внешней диффузии в процессах, протекающих при использовании ВПЯМ-носителей катализаторов, необходимость учитывать гидродинамическую обстановку в подобных носителях. Глава заканчивается постановкой задач исследования.

Вторая глава посвящена исследованию гидродинамической обстановки внутри ВПЯМ-носителей катализаторов. В этой главе записана математическая модель течения газовых смесей при наличии химической реакции на стенках носителя катализатора. Объяснено, как производится решение уравнений математической модели в современных программных средствах вычислительной гидродинамики. Производится выбор наилучшей геометрической модели структуры высокопористого материала на основе сравнения с данными экспериментов зависимости перепада давления газа от его скорости и величины удельной поверхности ВПЯМ. Показано, что в качестве гидравлического диаметра ВПЯМ следует использовать  $\sqrt{K}$ , где K – проницаемость материала. Получены зависимости границ диапазона значений числа Рейнольдса, относящегося к переходному режиму течения, от порозности ВПЯМ. Получены контурные графики течения для различных режимов течения газовой смеси: ламинарного, турбулентного, переходного.

В третьей главе описаны методы и подходы, применяемые для оценки кинетических параметров и анализа детальных механизмов каталитических реакций. Приведена структура, блок-схема алгоритма функционирования программного обеспечения для оценки кинетических параметров и анализа детальных механизмов реакций, которое разработал автор диссертационной работы. Предложена методология оценки параметров для детальных кинетических механизмов каталитических реакций. Описана новая процедура модификации кинетических параметров элементарных стадий, выбранных в качестве обратных в обратимых реакциях, для удовлетворения принципу детального баланса при равновесии. С использованием разработанного программного обеспечения автор выполняет подбор кинетических параметров для реакции окисления СО и восстановления NO на Pt катализаторе. Полученная кинетическая модель сопоставляется с известной из литературы. Показано превосходство полученной автором модели как в отношении качества подбора, так и в отношении соответствия принципу детального баланса при равновесии (термодинамическая непротиворечивость).

*Четвертая глава* посвящена исследованию механизма селективного каталитического окисления СО на катализаторе состава  $\text{CuO-CeO}_2$ . Выдвигается несколько гипотез о механизме протекания реакции, составляется 6 вариантов кинетической схемы процесса. Дискриминация гипотез осуществляется с использованием разработанной в третьей главе методологии по величине суммарной ошибки подбора с учетом соответствия полученных моделей требованию термодинамической непротиворечивости кинетических параметров. В результате выявлена наиболее вероятная гипотеза о механизме протекания процесса: СО и  $\text{H}_2$  конкурируют за активные центры на границе контакта, а кислород переносится к этим активным центрам после адсорбции на поверхности диоксида церия.

*Пятая глава* содержит результаты оптимизации каталитических процессов, рассматриваемых в работе, при использовании ВПЯМ-носителей катализатора. Математическая модель включает в каждом случае кинетическую модель процесса, разработанную диссертантом ранее, в главах 3 и 4, соответственно. В этой главе содержится ряд важных выводов и результатов, имеющих возможность практического использования. Например, предложена конструкция реактора с двумя адиабатическими секциями с керамическим ВПЯМ-катализатором и промежуточным теплообменником для селективного каталитического окисления СО с использованием катализатора состава  $\text{CuO-CeO}_2$ , показана ее гораздо более низкая стоимость в сравнении с каталитическим микрореактором из нержавеющей стали.

### **Научная новизна исследования и полученных результатов**

В диссертации получен ряд оригинальных результатов. Новизна работы заключается в следующем.

1. Разработана усовершенствованная процедура для согласования кинетических параметров прямых и обратных стадий обратимых каталитических реакций в соответствии с принципом детального баланса при равновесии (термодинамической непротиворечивости).
2. Предложена методология оценки кинетических параметров, анализа детальных кинетических механизмов каталитических реакций с газофазными реагентами и продуктами, а также твердым катализатором. Методология позволяет исключить нефизические решения обратной кинетической задачи за счет использования принципа детального баланса при равновесии, получить доверительные интервалы для оценок кинетических параметров.
3. Получена детальная кинетическая модель реакции окисления СО и восстановления NO на Pt катализаторе, удовлетворяющая принципу детального баланса при равновесии. Модель согласуется с результатами экспериментов при различных соотношениях реагентов.
4. Установлено, что наиболее вероятный механизм селективного окисления СО на  $\text{CuO-CeO}_2$  катализаторе включает реакции окисления СО и  $\text{H}_2$  на активных центрах на границе контакта, а также адсорбцию кислорода на поверхности диоксида церия и перенос его к границе контакта.
5. Получена детальная кинетическая модель селективного окисления СО на катализаторе состава  $\text{CuO-CeO}_2$ , удовлетворяющая принципу детального баланса при равновесии. Модель согласуется с результатами экспериментов при различном содержании меди в составе катализатора (до 9%), и она также пригодна для описания

процесса низкотемпературного окисления СО при отсутствии в составе исходной смеси водорода.

6. Найдены зависимости границ диапазона значений числа Рейнольдса, относящегося к переходному режиму течения, от порозности ВПЯМ.

7. Объяснено, что увеличение угла выхода потока из поры является причиной повышения турбулизации при снижении порозности ВПЯМ.

8. Выявлено, что избирательность CuO-CeO<sub>2</sub> катализатора в смесях, содержащих СО и водород, определяется соотношением ионов Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> для активных центров адсорбции O<sub>2</sub> и долей покрытия поверхности карбонилем.

9. Установлено, что при температуре до 470 К лимитирующей стадией в процессе селективного окисления СО на CuO-CeO<sub>2</sub> катализаторе является окисление СО на активных центрах Cu<sup>2+</sup>, при более высоких температурах – окисление ионов Ce<sup>3+</sup> на поверхности катализатора кислородом.

10. Найдены оптимальная порозность и число пор на дюйм ВПЯМ-носителя катализатора для проведения реакций: а) окисления СО и восстановления NO на Pt катализаторе при различных ограничениях, б) селективного окисления СО на катализаторе состава CuO-CeO<sub>2</sub>.

### **Практическая значимость полученных автором результатов**

Автором диссертационной работы получен ряд важных для практики выводов. Эти выводы можно использовать для интенсификации каталитических процессов и подбора нужной структуры высокопористого носителя катализатора:

1. При заданном числе Рейнольдса на основе проницаемости интенсивность турбулентности растет с уменьшением порозности ВПЯМ и не зависит от величины числа пор на дюйм. При заданной линейной скорости потока интенсивность турбулентности растет с уменьшением порозности ВПЯМ, а также с уменьшением величины числа пор на дюйм.

2. При заданной нагрузке смеси на каталитический носитель в процессе окисления СО и восстановления NO конверсия реагентов максимальна при низкой порозности и высокой величине числа пор на дюйм ВПЯМ-носителя. Аналогичный вывод справедлив и при заданной длине носителя катализатора при фиксированной линейной скорости подачи смеси. Однако гидравлическое сопротивление для носителей с низкой порозностью и высоким числом пор на дюйм – велико, что ограничивает их применение в автомобильных каталитических преобразователях.

3. При заданной величине перепада давления на каталитическом ВПЯМ-носителе в процессе окисления СО и восстановления NO конверсия реагентов максимальна при высокой порозности носителя и числе пор на дюйм, равном 43.

4. При ограничении 7 кПа на величину перепада давления на ВПЯМ-носителе с катализатором – платиной при нейтрализации отходящих газов автомобиля, содержащих NO и СО, носитель с наибольшей порозностью и наибольшим числом пор на дюйм является наиболее компактным. Эти носители могут быть использованы при обезвреживании отходящих газов автомобилей по причине одновременного невысокого гидравлического сопротивления.

Также получены следующие практически и теоретически значимые результаты:

1. Разработана методология оценки параметров детальных механизмов каталитических реакций, в которой используется взаимосвязь кинетических параметров и термодинамических функций.

2. Создан программный комплекс для оценки кинетических параметров и анализа детальных механизмов каталитических реакций.
3. Разработана масштабируемая конструкция реактора селективного окисления СО с адиабатическими секциями с катализатором, нанесенным на ВПЯМ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рассчитаны оптимальные параметры этой конструкции для обеспечения водородом низкотемпературного топливного элемента мощностью 20 кВт.

### **Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов**

При решении поставленных в работе задач использованы известные методы математического и компьютерного моделирования, вычислительной гидродинамики, теории численной оптимизации с использованием методов параллельного программирования. В тексте диссертации присутствует ряд сравнений полученных результатов с литературными данными экспериментов российских и зарубежных исследователей. Выдвинутые гипотезы о механизме реакций подкреплены большим числом ссылок на литературные источники. Научные положения апробированы на международных и российских конференциях, опубликованы в рецензируемых научных изданиях. Сделанные выводы основаны на полученных в диссертации результатах.

### **Рекомендации к практическому использованию результатов**

В диссертации найдены оптимальные параметры структуры (порозность, число пор на дюйм) для процесса нейтрализации отходящих газов автомобиля, содержащих NO и СО (катализатор Pt), и селективного окисления СО в водородсодержащей смеси, а также оптимальные параметры реактора селективного окисления СО. Эти результаты могут быть использованы в сфере транспорта и водородной энергетики. Заинтересованы в разработках могут быть производители автомобилей (в нашей стране – концерны «АвтоВАЗ» и «КамАЗ»).

Разработанная методология оценки кинетических параметров детальных моделей каталитических реакций и программный комплекс могут быть использованы при проведении научных исследований, направленных на повышение эффективности каталитических процессов путем создания математических моделей, имеющих высокую предсказательную способность.

### **Замечания**

1. К сожалению, в списке литературы и в диссертации не отражены в достаточной мере классические исследования по решению обратных задач химической кинетики, по оптимизации. В стороне от автора остались работы оппонентов в этом направлении, где предложены интервальные методы решения обратных задач в условиях неопределенности исходной информации, существующие программные продукты решения этих задач. Отсутствуют ссылки и на работы, которые проводились по этому направлению в Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН.

Из этого первого замечания вытекают и следующие замечания.

2. В работе автор использует традиционные параметры для оценки процессов: конверсия, выход, селективность. Однако этих параметров недостаточно для оценки экологичности процессов. Для убедительности связи работы с экологией автору следовало бы для оценки рассматриваемых процессов с точки зрения «зеленой химии» воспользоваться критериями Роджера Артура Шелдона - атомной эффективностью и E- фактором.

3. Используемый автором генетический алгоритм – это скорее дань моде. В настоящее время существуют универсальные мощные свободно распространяемые программные продукты, которые дают широкий доступ к решению задач нелинейного программирования и позволяют с использованием хорошей квалификации с предоставлением пользователю вычислительных ресурсов, решать задачи с меньшими затратами сил. Речь идет, например, о NEOS Server: State-of-the-Art Solvers for Numerical Optimization.

4. Замечания по эксперименту и адекватности. Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнений. Но... вот четкое обоснование в виде конкретных цифр отсутствует. Не всегда указывается погрешность экспериментальных данных. Слово адекватность встречается один раз в диссертации. Указано, что сравниваются результаты вычислительных экспериментов на разработанных моделях с литературными данными экспериментов из ведущих научных изданий, применении программных средств, имеющих высокую репутацию, тестировании собственного программного комплекса. Если автору принципиально не нравится слово адекватность, можно заменить его на слово валидация.

5. Есть замечания и по разделу оптимизации. Следует отметить большую полезную работу и квалификацию диссертанта в этом направлении. Однако, отсутствие классических литературных источников по вопросам оптимизации привело автора не к математической постановке задачи, а к допустимой понятной специфической описательной формулировке. Вместе с этим в постановке задачи в ограничениях типа равенств нужно добавлять и математическое описание объекта, где есть кинетические параметры, для которых автор строил доверительные области. Получается, что для получения надежных результатов «при детальном исследовании механизма реакций» нужно было решать задачи оптимизации в условиях параметрической неопределенности, что обеспечило бы высокую предсказательную способность.

6. Украшением работы были бы акты внедрения не только программных продуктов, что, безусловно, представляет большой вклад автора, но и акты внедрения разработанных в диссертации реакторов.

Несмотря на эти замечания, общая положительная высокая оценка работы не снижается.

### **Заключение**

По тематике, содержанию, методам исследования диссертационная работа соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий, а именно, *формуле специальности* «интегрированная научная дисциплина, сформированная из отдельных областей знаний, содержание которой базируется на физических и химических явлениях (перенос энергии и массы, химические превращения, катализ), физической химии (в

наибольшей мере – термодинамике)», «совершенствование аппаратного оформления технологических процессов с позиций энерго- и ресурсосбережения», «научное решение проблем создания процессов и аппаратов, разработку технологических схем, формирующих предпосылки эффективного управления и автоматизации»

и областям исследования «способы, приемы и методология исследования гидродинамики движения газов», «методы изучения химических процессов и аппаратов», «методы изучения и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов, и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности, обеспечивающие минимизацию газовых выбросов».

В списке публикаций автора присутствует 23 работы, из них 7 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых Высшей Аттестационной Комиссией.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Работа является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, актуальной, обладающей новизной и практической значимостью.

Таким образом, диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), а автор работы, Митричев Иван Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий».

Официальный оппонент,  
доктор технических наук,  
профессор кафедры системного анализа  
и информационных технологий  
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский  
государственный технологический  
институт (технический университет)" Холоднов Владислав Алексеевич

подпись



дата 29.05.2017

Адрес: 190013, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

Тел. 8(812)494-93-02 (2554)

E-mail: holodnov@sa.lti-gti.ru

Подпись д.т.н., профессора  
Холоднова В.А. удостоверяю

