



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИК СО РАН,  
академик РАН  
В.И. Бухтияров

«29» март 2017 г.

**Отзыв ведущей организации  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН)**

на диссертационную работу  
Митричева Ивана Игоревича  
«Моделирование и оптимизация каталитических процессов окисления СО  
с использованием детальных кинетических механизмов реакций»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук,  
специальность 05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий».

Актуальность темы работы

Каталитические процессы играют важнейшую роль в современной химической промышленности. В связи с этим, очень широко ведется поиск новых катализаторов, разработка новых процессов, а также типов и концепций каталитических реакторов. Большое внимание в современном катализе отводится пониманию и объяснению механизмов реакций. Из-за сложности и различия в масштабе явлений, происходящих на поверхности катализатора, в пограничном слое и в реакторе в целом, прогресс в этой области обеспечивается за счет развития современных экспериментальных средств исследования и вычислительных технологий.

Для исследования каталитических процессов весьма эффективно применяется метод математического моделирования. В то же время существует ряд задач, в которых целесообразно использовать концепцию многомасштабного компьютерного моделирования, при котором происходит передача информации с одного уровня на другой между пространственными масштабами. Детальный механизм протекания химических реакций на поверхности катализатора может быть использован при моделировании и поиске оптимальных режимов работы химического реактора.

Диссертационная работа Митричева И.И. посвящена решению двух важных и актуальных с прикладной точки зрения задач. Во-первых, это проблема удаления остаточных концентраций монооксида углерода из водородсодержащей смеси (избирательное окисление СО), предназначенной для работы топливного элемента с протонообменной мембраной. Вторая задача связана с интенсификацией процесса одновременного окисления СО и восстановления NO на платиновом катализаторе за счет использования высокопористых ячеистых материалов.

Цель диссертационной работы Митричева И.И. состояла в разработке математических моделей кинетики реакций, описывающих взаимодействия частиц на поверхности катализатора на микроуровне, а также в использовании этих моделей для поиска оптимальных параметров процессов и реакторов на макроуровне.

Проведенные исследования вносят весомый вклад в развитие технологии компактных и недорогих топливных процессоров, а также систем нейтрализации выхлопных газов бензиновых двигателей внутреннего сгорания.

#### Краткий анализ содержания работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 317 наименований и двух приложений. Работа изложена на 260 страницах, включая приложения, содержит 96 рисунков и 40 таблиц.

*Введение* работы содержит в себе постановку цели и задач диссертационного исследования, раскрывает актуальность, значимость и новизну работы. Также здесь сформулированы основные положения, выносимые на защиту диссертации.

В *Главе 1* проанализированы литературные источники по теме диссертационной работы. Отмечена перспективность процесса избирательного каталитического окисления СО для его удаления из водородсодержащей смеси, используемой в топливных процессорах; проанализирована эффективность CuO-CeO<sub>2</sub> катализатора для избирательного каталитического окисления СО и возможность использования высокопористых ячеистых материалов в качестве носителей для катализаторов очистки выхлопных газов от оксидов азота за счет их реакции с СО, показана необходимость применения специализированного программного обеспечения для оценки параметров детальных моделей

катализа. Обозначен ряд проблем, к которым относятся существующие противоречия в механизме избирательного окисления CO на катализаторе CuO-CeO<sub>2</sub>; отсутствие программного обеспечения для оценки параметров в детальных кинетических моделях с учетом требований термодинамической непротиворечивости; отсутствие данных по влиянию параметров ВПЯМ на конверсию при взаимной нейтрализации NO и CO, отсутствие данных по влиянию внешней диффузии и турбулизации потоков на характер протекания реакций на ВПЯМ-носителе. Глава завершается логической постановкой задач исследования.

*Глава 2* содержит математические модели механики сплошных сред на основе подхода осреднения по Рейнольдсу и моделирования крупных вихрей (LES). Также она включает в себя подробное исследование методом математического моделирования влияния макроструктуры ВПЯМ на режим течения. Выводы, сделанные в этой главе, используются в *главе 5* при моделировании и оптимизации каталитических процессов, протекающих на стенках ВПЯМ-носителя.

Изучено влияние макроструктуры ВПЯМ на перепад давления. Показано, что изменение числа пор на дюйм в 3 раза, от 32 до 96, слабее влияет на перепад давления, чем снижение порозности от 95 до 85%. Порозность также оказывает сильное влияние на интенсивность турбулентности внутри ячеек ВПЯМ. Автор сравнивает несколько методов определения режима течения внутри ВПЯМ, и обосновывает, что использование зависимости коэффициента гидравлического сопротивления от числа Рейнольдса дает непротиворечивые результаты. Результаты моделирования на основе осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье-Стокса хорошо согласуются с результатами моделирования методом крупных вихрей. Показано, что турбулизация потока во ВПЯМ начинается при значениях приведенной на полное сечение скорости потока в сотни раз меньшей, чем в гладких цилиндрических трубах.

*Третья глава* имеет **достаточно высокое теоретическое значение**. В данной главе развита методология оценки параметров детальных кинетических механизмов каталитических реакций. Круг процессов, к которым применима методология, не ограничивается рассмотренными в работе. Методологию можно использовать для процессов с катализатором в твердой фазе и реагирующей смесью в газообразном состоянии. Автор проанализировал значительное количество методов и приемов анализа кинетических механизмов, таких как анализ заполнения поверхности промежуточными веществами, анализ лимитирующей стадии по величине степени управления

скоростью реакции, удаление незначимых реакций и промежуточных веществ на основе техник редукции (или, сокращения) кинетических механизмов. Особо следует отметить применение метода главных компонент для поиска зависимостей между наблюдаемыми в реакции характеристиками и значениями кинетических параметров, а также заполнением поверхности промежуточными веществами. Все методики и приемы не просто собраны автором воедино, но и реализованы в виде программного комплекса, в чем видится его особая заслуга.

Противоречия, имеющиеся в литературе относительно кинетического механизма реакции избирательного каталитического окисления СО на катализаторе состава  $\text{CuO-CeO}_2$ , автор работы старается разрешить в *главе 4*. Для этих целей он использует подробные экспериментальные данные из зарубежных публикаций. Сначала им рассчитывается число активных центров разного типа с опорой на данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и температурно-программируемых экспериментов. Затем, производится поиск кинетических параметров для шести кинетических моделей, в результате чего выбирается модель, которая максимально согласуется с данными экспериментов по конверсии СО и кислорода и степени окисления меди в активных центрах. К *заслуге автора* следует отнести создание модели рассматриваемого процесса, отражающей изменение степени окисления меди в зависимости от температуры. Автором также проведено большое число сопоставлений полученных в результате анализа модели данных о лимитирующей стадии реакции и ключевых маршрутах реакции с экспериментальными данными. Показано, что изменение температуры приводит к изменению лимитирующей стадии процесса. На основании созданной модели делаются выводы, что основным маршрутом окисления СО является его окисление решеточным кислородом после адсорбции на активных центрах  $\text{Cu}^+$ . Основной маршрут окисления водорода также связан с адсорбцией на активных центрах, включающих медь в степени окисления +1. Иными словами, подтвержден механизм конкурентной адсорбции СО и  $\text{H}_2$ . Объяснение данных аспектов механизма реакции, сделанное автором, следует отнести к *теоретически значимым* положениям диссертации.

В *главе 5* автор рассматривает процессы на современных носителях катализаторов – высокопористых ячеистых материалах. В качестве материала носителей выбран корунд. Проведено моделирование каталитических процессов с одновременным учетом движения газа на уровне отдельных ячеек материала. При этом, автором были использованы кинетические модели реакций, полученные в предшествующих главах диссертации. Детальность и

сложность проведенного в главе 5 моделирования процессов говорит о его высоком научном уровне.

Модельная реакция между NO и CO рассматривается в условиях, близких к тем, что реализуются в автомобильных катализаторах. Автором выполнен поиск оптимальных характеристик ВПЯМ-носителя при различных технологических ограничениях. В каждом случае результаты объяснены на основе теории диффузионного переноса с учетом выводов, сделанных в главе 2. Разработана конструкция реактора избирательного окисления CO с двумя секциями с ВПЯМ-катализатором, масштабируемая в зависимости от количества очищаемого водорода. Глава заканчивается разработкой системы автоматического регулирования температуры и подбором параметров для данного реактора.

В *заключении* приведены основные выводы по работе, результаты, имеющие наибольшую значимость и научную новизну.

#### Новизна работы

1. Получены зависимости значения критического числа Рейнольдса для ВПЯМ от порозности.
2. Объяснено влияние угла выхода потока из поры на турбулизацию потока внутри ячеек ВПЯМ.
3. Создана методология оценки параметров детальных кинетических механизмов каталитических реакций.
4. Предложены методики обеспечения согласованности стандартной энтропии и энтальпии реакции и значений кинетических параметров.
5. Получена новая, непротиворечащая термодинамике и хорошо согласующаяся с данными экспериментов, кинетическая модель процесса взаимной нейтрализации NO и CO на катализаторе Pt.
6. Показано, что увеличение длины носителя с нанесенным платиновым катализатором приводит к снижению концентрации N<sub>2</sub>O после прохождения его газовым потоком, содержащим NO и CO.
7. Установлена зависимость лимитирующей стадии процесса избирательного окисления CO от температуры на катализаторе CuO-CeO<sub>2</sub>.
8. Подтвержден механизм реакции с конкурентной адсорбцией CO и H<sub>2</sub> при избирательном окислении CO на катализаторе CuO-CeO<sub>2</sub>.

9. Разработана конструкция реактора избирательного окисления СО с катализатором  $\text{CuO-CeO}_2$  на ВПЯМ-носителе.

#### Практическая значимость результатов работы

1. Показано, что турбулизация потока во ВПЯМ начинается при значениях скорости потока, приведенной на полное сечение, в сотни раз меньшей, чем в гладких цилиндрических трубах, что можно использовать для интенсификации химико-технологических процессов.
2. Создан программный комплекс для детальной оценки кинетических параметров и механизмов каталитических реакций с газофазными реагентами и продуктами на твердом катализаторе. Комплекс может быть использован в научных исследованиях в области кинетики каталитических реакций и для решения промышленных задач.
3. Создана детальная кинетическая модель избирательного окисления СО на катализаторе  $\text{CuO-CeO}_2$  (Cu до 8,7 масс. %), которая отражает изменение степени окисления меди в зависимости от температуры и может быть использована для оптимизации процесса окисления СО.
4. Установлено влияние макроструктуры ВПЯМ на конверсию СО и NO при ограничениях на величину нагрузки на катализатор, перепад давления на носителе, при заданной длине носителя и при варьировании линейной скорости смеси, подаваемой в каталитический блок.
5. Установлено, что для взаимной нейтрализации NO и СО при очистке отходящих газов легкового автомобиля с бензиновым двигателем следует применять катализатор на ВПЯМ с высокой порозностью и высоким числом пор на дюйм по причине небольшого перепада длины и небольшой длины носителя с катализатором.
6. Определены оптимальные характеристики носителя на основе ВПЯМ для избирательного окисления СО на катализаторе  $\text{CuO-CeO}_2$ .
7. Разработана масштабируемая конструкция реактора избирательного каталитического окисления СО, технологическая схема с регулировкой величины температуры для минимальных потерь водорода в ходе окислительно-восстановительных реакций.

Достоверность результатов работы подтверждается:

– подробным изложением материала;

– наличием в мировой научной и технической литературе подтверждений выводов, сделанных автором в каждой главе работы;

– корректным применением методов математического моделирования, вычислительной математики, разработки компьютерных программ;

– обсуждением основных положений работы на всероссийских и международных научных мероприятиях и их публикацией в российских и международных рецензируемых научных журналах.

Логичность изложения не нарушена, сформулированные автором выводы следуют из контекста.

Следует также отметить, что автором получены 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ (в соавторстве).

Вместе с тем по представленной работе имеются некоторые замечания.

#### Замечания по работе

1. В главе 5 при оптимизации структуры носителя катализатора для обезвреживания выхлопных газов автор не рассматривал смеси, содержащие углеводороды, которые присутствуют в реальных выхлопных газах и также принимают участие в обезвреживании NO. С чем связан выбор модельной смеси для данного этапа исследования?

2. В работе не были использованы экспериментальные данные, отражающие изменение температуры, концентрации реагентов и активности катализаторов во времени.

3. Использование термина «селективное окисление CO» не совсем удачно, поскольку в рассмотренном процессе отсутствует реагент, который бы превращался в два и более продуктов. Корректнее говорить об «избирательном окислении CO».

4. При моделировании процесса избирательного окисления CO автор предполагает равномерное распределение активного компонента на ВПЯМ-носителе. Вместе с тем, на практике активный компонент может быть распределен неравномерно, что существенно сказывается на параметрах процесса. Более того, в ходе эксплуатации катализаторов, особенно при повышенных температурах, активный компонент способен мигрировать по поверхности носителя, что приводит к перераспределению и частичной агломерации.

5. При исследовании процесса взаимной нейтрализации CO и NO автором был выбран платиновый катализатор, наиболее детально описанный в литературе. Традиционно, для нейтрализации выхлопных газов бензиновых двигателей внутреннего сгорания используют кордиеритовые блоки сотовой структуры, а активный компонент (Pt, Pd и т.д.) наносят на вторичный носитель с развитой удельной поверхностью, закрепленный на кордиерите. Насколько кинетические параметры, полученные на поликристаллическом платиновом катализаторе, применимы для анализа реальных каталитических систем, в частности, на основе ВПЯМ-носителя.

Указанные замечания, впрочем, не снижают ценности работы, не ставят под сомнение справедливости приводимых автором выводов и полученных результатов.

#### Общая характеристика работы

*Диссертация содержит совокупность научных положений и результатов, вносящих весомый вклад*

1. в решение проблемы получения чистого от CO водорода для топливных элементов;
2. в решение проблемы выбора оптимальной макроструктуры высокопористого катализатора для процесса взаимной нейтрализации NO и CO при различных технологических ограничениях;
3. в понимание механизма избирательного окисления CO на катализаторе CuO-CeO<sub>2</sub>;
4. в область моделирования каталитических реакций и реакторов с использованием детальных кинетических моделей.

Полученные результаты имеют существенное значение для химической промышленности, интенсификации и повышения экономичности рассмотренных автором процессов. Результаты могут быть использованы при создании новых каталитических устройств по обезвреживанию NO и CO, а также топливных процессоров на основе водорода, производящих электрическую энергию. Созданный программный комплекс может быть использован для разработки детальных кинетических моделей каталитических процессов, изучения, анализа механизмов каталитических реакций.

Весь текст работы выдержан на хорошем научном уровне, что показывает о достаточной квалификации автора, умении грамотно излагать свои мысли. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.



Соискатель ученой степени имеет 23 публикации по теме работы, из которых 7 – в журналах, рекомендованных ВАК. Он также выступал на международных конференциях и конгрессах с докладом по тематике диссертационной работы. Это показывает востребованность работ автора научным сообществом.

Работа **соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.08** – «Процессы и аппараты химических технологий» по своему содержанию, теме, методам и приемам исследования. Работа удовлетворяет 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)» – поскольку все перечисленные явления и области знаний были использованы при моделировании и оптимизации каталитических реакций в данной работе;
- «совершенствование аппаратного оформления технологических процессов с позиций энерго- и ресурсосбережения» – поскольку в работе осуществляется поиск конструкции реактора очистки водорода для топливного элемента, которая бы минимизировала потери водорода, требовала бы малых затрат металла на реализацию, была бы малогабаритной;
- «научное решение проблем создания процессов и аппаратов, разработку технологических схем, формирующих предпосылки эффективного управления и автоматизации» – поскольку в работе разрабатывается технологическая схема узла реактора избирательного окисления СО с системой автоматического регулирования температуры.

Работа также удовлетворяет областям исследования из паспорта специальности:

- «способы, приемы и методология исследования гидродинамики движения ... газов» – поскольку в работе производится математическое описание движения смеси газов на уровне пористой ячеистой структуры ВПЯМ;
- «исследование тепловых процессов в технологических аппаратах и технологических схемах» – поскольку производится оптимизация профиля температуры в реакторе избирательного окисления СО (глава 5);
- «методы изучения и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности,

обеспечивающие минимизацию ... газовых выбросов» – поскольку в работе производится моделирование и оптимизация процесса удаления NO и CO при очистке выхлопных газов автомобиля на основе современных методов – вычислительной гидродинамики и детального кинетического моделирования.

Диссертация заслуживает высокой оценки и полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842. Ее автор, **Митричев Иван Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий».**

Отзыв заслушан и утвержден на расширенном семинаре лаборатории исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов ИК СО РАН (протокол № 8 от 5 мая 2017 г.).

Заместитель директора по научной работе ИК СО РАН,  
заведующий лабораторией исследования  
наноструктурированных катализаторов  
и сорбентов, кандидат химических наук, доцент

Ведягин Алексей Анатольевич

Ученый секретарь ИК СО РАН,  
доктор химических наук, профессор РАН



Козлов Денис Владимирович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИК СО РАН).

Адрес: 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 5.

Контактные телефоны: +7 (383) 330-67-71, +7 (383) 330-87-67.

Электронная почта: [bic@catalysis.ru](mailto:bic@catalysis.ru). Веб-сайт <http://catalysis.ru>