

На правах рукописи



Митричев Иван Игоревич

**Моделирование и оптимизация
каталитических процессов окисления СО
с использованием детальных кинетических
механизмов реакций**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре информационных компьютерных технологий
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Женса Андрей Вячеславович, доцент кафедры
информационных компьютерных технологий
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Холоднов Владислав Алексеевич, профессор
кафедры системного анализа и информационных
технологий ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)»

доктор технических наук, профессор
Лабутин Александр Николаевич, заведующий
кафедрой технической кибернетики и автоматике
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук**

Защита состоится «29» июня 2017 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного
совета Д 212.204.03 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл.,
д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ
им. Д. И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru/author/192/>

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета Д 212.204.03



Женса А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы обусловлена тем, что детальные кинетические модели, отражающие физико-химическую сущность протекающих на поверхности катализатора явлений, необходимы в задачах оптимизации структуры катализатора, поиска оптимальных режимов, интенсификации и повышения эффективности каталитических процессов. Использование этих моделей в тесной связи с данными экспериментов позволяет установить наиболее вероятный механизм реакции, выявить лимитирующую стадию, ключевые интермедиаты. Из-за высокой сложности задачи разработки детальных кинетических моделей требуется создание специализированного программного обеспечения.

Процесс селективного каталитического окисления СО в водородсодержащих смесях является перспективным методом предотвращения отравления монооксидом углерода катализатора низкотемпературного топливного элемента (ТЭ). ТЭ используются для генерации энергии, имеют высокий КПД и экологичны. В литературе приводятся противоречивые сведения о механизме протекания селективного окисления СО на высокоселективном и недорогом CuO-CeO_2 катализаторе. Поэтому, создание детальной кинетической модели селективного окисления СО на CuO-CeO_2 катализаторе, определение механизма процесса с использованием этой модели являются актуальными для катализа задачами. Поиск параметров реактора и носителя катализатора, обеспечивающих максимальную селективность, необходим для развития технологии компактных топливных процессоров, производящих водород для ТЭ по месту эксплуатации.

В процессах каталитического окисления СО, восстановления NO показана эффективность использования высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) в качестве носителей катализаторов. Для интенсификации процессов окисления СО, снижения издержек важно определение оптимальной макроструктуры ВПЯМ-носителя (число пор на дюйм, порозность) при различных технологических ограничениях (нагрузка смеси на катализатор, перепад давления).

Цель работы – разработать детальные кинетические модели гетерогенно-каталитических процессов одновременного окисления СО и восстановления NO на Pt

катализаторе и селективного окисления CO в водородсодержащей смеси на CuO-CeO₂ катализаторе, и на основе моделей найти оптимальные параметры ВПЯМ-носителя катализатора и реактора с ВПЯМ-носителем.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать программное обеспечение и методологию оценки параметров детальных кинетических механизмов каталитических реакций;
- установить детальный кинетический механизм реакции селективного окисления CO на CuO-CeO₂ катализаторе;
- создать термодинамически непротиворечивые детальные кинетические модели одновременного окисления CO и восстановления NO на Pt катализаторе, селективного окисления CO на CuO-CeO₂ катализаторе;
- исследовать гидродинамику течения в слое ВПЯМ-носителя катализатора;
- определить влияние макроструктуры (порозности и числа пор на дюйм) ВПЯМ-носителя катализатора на величину конверсии в реакции одновременного окисления CO и восстановления NO на платиновом катализаторе;
- найти оптимальную макроструктуру керамического ВПЯМ-носителя и конструкционные параметры реактора с целью обеспечения максимальной селективности процесса при ограниченных размерах реактора селективного окисления CO с CuO-CeO₂ катализатором, а также разработать систему автоматического регулирования температуры для этого реактора.

Научная новизна диссертации

1) Разработана усовершенствованная процедура термодинамического согласования кинетических параметров прямых и обратных стадий реакций для детальных кинетических механизмов гетерогенного катализа. 2) Разработана методология и программный комплекс оценки кинетических параметров, анализа и сокращения детальных кинетических механизмов каталитических реакций с реагентами и продуктами в газовой фазе. 3) Получены термодинамически непротиворечивые детальные кинетические модели для процесса одновременного окисления CO и восстановления NO на Pt катализаторе и процесса селективного окисления CO (катализатор CuO-CeO₂). 4) Подтвержден следующий кинетический

механизм селективного окисления CO на CuO-CeO₂ катализаторе: CO и водород реагируют на границе контакта частиц меди (оксида меди) и CeO₂, кислород адсорбируется на поверхности CeO₂. 5) Установлены зависимости режима течения от числа Рейнольдса для ВПЯМ с различной порозностью и числом пор на дюйм. 6) Найдены каталитические дескрипторы, определяющие величину селективности CuO-CeO₂ катализатора по продукту CO₂ в водородсодержащих смесях: соотношение Ce³⁺/Ce⁴⁺ для активных центров адсорбции кислорода и доля интермедиата Cu⁺CO на поверхности катализатора.

Теоретическая и практическая значимость

1) Разработана методология оценки кинетических параметров детальных механизмов каталитических реакций, позволяющая сократить область решений задачи оценки кинетических параметров за счет использования критерия термодинамической непротиворечивости, ограничений на значения параметров и теплоемкости интермедиатов. 2) Разработан программный комплекс, включающий программные модули для оценки кинетических параметров (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012660475) и анализа детальных кинетических механизмов (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016618809). 3) Создана детальная кинетическая модель процесса селективного окисления на CuO-CeO₂ катализаторах с содержанием меди 2,8-8,7 масс. %. Модель применима для расчета конверсии при окислении CO кислородом в отсутствие H₂. 4) Показано, что переходный и турбулентный режим течения внутри ячеек ВПЯМ начинаются при низких скоростях потока газа, что можно использовать для интенсификации химико-технологических процессов. 5) Выявлено влияние макроструктуры ВПЯМ на конверсию CO и NO при их взаимодействии на платиновом катализаторе. Найдена оптимальная макроструктура ВПЯМ при различных технологических ограничениях (перепад давления на носителе, нагрузка смеси на катализатор). 6) Определено, что оптимальной с позиций компактности структурой ВПЯМ-носителя для применения в устройствах обезвреживания NO и CO в отходящих газах автомобиля (при ограничении 7 кПа на величину перепада давления) является структура с высоким числом пор на дюйм и высокой порозностью.

7) Рассчитаны оптимальные конструкционные параметры реактора селективного окисления CO с двумя секциями с катализатором CuO-CeO₂/ВПЯМ (порозность 78%, число пор на дюйм 96) и промежуточной теплообменной секцией. При габаритах 73x200x300 мм реактор очищает от CO 1,2 кг H₂/ч, что достаточно для работы низкотемпературного ТЭ мощностью 20 кВт. Разработана система автоматического регулирования температуры для данного реактора.

Достоверность результатов основана на корректном применении методов математического и компьютерного моделирования, сравнении результатов вычислительных экспериментов на разработанных моделях с литературными данными экспериментов из ведущих научных изданий, применении программных средств, имеющих высокую репутацию, тестировании собственного программного комплекса.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на ежегодной Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ», Москва, 2012, 2014-2016 г.; XXVI Международной конференции «Математические методы в технике и технологиях», Нижний Новгород, 2013 г.; Международном конгрессе по химической технологии «CHISA-2014», Прага, 2014 г.; Международной конференции «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии», Екатеринбург, 2016 г.; X Международной конференции «Механизмы каталитических реакций» (MCR-X), Светлогорск, 2016 г.; V Международной конференции-школе по химической технологии ХТ'16, Волгоград, 2016 г.; 19-й конференции по совмещению, моделированию и оптимизации процессов «PRES 2016», Прага, 2016 г.; Российско-Швейцарском семинаре «От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей», Москва, 2016 г.

Личный вклад автора. Автором написана большая часть программного кода, произведена отладка программного комплекса оценки параметров и анализа кинетических механизмов, разработана методология оценки кинетических параметров каталитических реакций, усовершенствована процедура термодинамического согласования, используемая при оценке кинетических параметров. Автор производил вычислительные эксперименты, интерпретацию и анализ их результатов, им сформулированы основные выводы работы, подготовлены материалы для публикаций.

На защиту выносятся

1) Методология оценки параметров детальных кинетических механизмов каталитических реакций с реагентами и продуктами в газовой фазе. 2) Детальная кинетическая модель процесса одновременного окисления СО и восстановления NO на Pt. 3) Детальная кинетическая модель процесса селективного окисления СО на CuO-CeO₂ катализаторах с содержанием меди 2,8-8,7 масс. %. 4) Зависимость от макроструктуры ВПЯМ (порозности и числа пор на дюйм) диапазона значений числа Рейнольдса на основе проницаемости, при которых наблюдается переходный к турбулентности режим течения во ВПЯМ. 5) Оптимальная макроструктура ВПЯМ-носителя Pt катализатора для процесса одновременного окисления СО и восстановления NO при заданной нагрузке смеси на катализатор, при заданном перепаде давления на носителе. 6) Оптимальные конструкционные параметры и система автоматического регулирования температуры для реактора селективного окисления СО с двумя секциями с CuO-CeO₂/ВПЯМ катализатором, позволяющего снижать концентрацию СО в водородсодержащей смеси от 1% до уровня 10 ppm для работы топливного элемента мощностью 20 кВт.

Публикации. По теме работы опубликовано 23 научных работы, из них 7 – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, определенного Высшей аттестационной комиссией, 2 – свидетельства о регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, двух приложений. Объем работы составляет 260 страниц машинописного текста, в том числе, 40 таблиц и 96 рисунков. Список литературы включает 317 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** производится обоснование актуальности работы, формулировка цели и задач, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, личный вклад автора, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен обзор литературы. Показан ряд противоречий в сведениях о механизме селективного окисления СО на CuO-CeO₂ катализаторе. Отмечено отсутствие программного обеспечения, подходящего для оценки параметров

детальных кинетических моделей с учетом требований термодинамической непротиворечивости. Приведены известные варианты реакторов селективного окисления CO, обсуждаются возможные преимущества применения керамических ВПЯМ-носителей. Указано отсутствие систематических исследований влияния макроструктуры ВПЯМ на режим течения газа и на каталитические процессы, идущие при наличии внешнедиффузионных ограничений. Ставятся задачи исследования.

Во второй главе производится составление математического описания гидродинамики внутри ВПЯМ на основе осредненных уравнений Навье-Стокса RANS и $k-\varepsilon$ realizable модели турбулентности с учетом возможного протекания реакций на стенке носителя (табл. 1). Для описания геометрии ВПЯМ выбирается fcc модель на основе гранцентрированной упаковки сфер, соответствующая экспериментальным данным по гидравлическому сопротивлению и удельной площади поверхности. Исследуются режимы течения газовой смеси внутри ВПЯМ (рис. 1) различной порозности ε (первая цифра в обозначении) и числа пор на дюйм (PPI, вторая цифра).

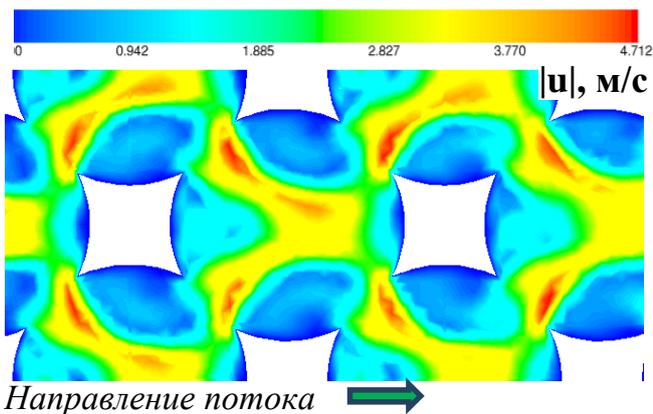


Рис. 1. Контурный график модуля скорости $|u|$ в сечении fcc модели, ВПЯМ 85-34, $u_{ср.} = 1$ м/с. Переходный режим течения

Формулировка гидравлического диаметра $d_h = \sqrt{K}$, где K – проницаемость, оказалась применимой для ВПЯМ различной макроструктуры. При этой формулировке зависимости коэффициента гидравлического сопротивления f от числа Рейнольдса $Re_K = \rho u_{ср.} \sqrt{K} / \mu$ в ламинарном режиме ложатся на одну прямую при различных

значениях порозности (рис. 2), как это наблюдается для других пористых сред.

По графикам $f(Re_K)$ для ВПЯМ с $\varepsilon=75-97\%$ и PPI от 32 до 96 найдена зависимость критического числа Рейнольдса, при котором начинается переходный режим течения во ВПЯМ, от порозности, $Re_{K,кр.} = 27,081\varepsilon^2 - 38,715\varepsilon + 13,814$. Турбулентный режим реализуется при Re_K свыше $Re_{K,турб.} = 1110,3\varepsilon^2 - 1592,1\varepsilon + 569,54$. Причины роста интенсивности турбулентности (рис. 3) с уменьшением ε при заданном значении Re_K объясняются по аналогии с диффузор-конфузорными аппаратами.

Математическая модель стационарного течения и реакций внутри ВПЯМ-носителя

<p>Уравнения RANS</p> $\frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial (\rho u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial \bar{\tau}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho \overline{u'_i u'_j})$ $\bar{\tau} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right)$ $-\rho \overline{u'_i u'_j} = \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \delta_{ij} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij}$	<p>k-ε realizable модель турбулентности</p> $\frac{\partial (\rho u_i k)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) + G_k - \rho \varepsilon - Y_M$ $\frac{\partial (\rho u_i \varepsilon)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) +$ $+ \rho C_1 S \varepsilon - C_2 \rho \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{\mu \varepsilon / \rho}}$
<p>Перенос тепла в газовой смеси и носителе</p> $\nabla \cdot (\bar{u}(\rho E + P)) = \nabla \cdot \left(\lambda_{eff} \nabla T - \sum_k h_k \bar{J}_k + (\tau_{eff} \cdot \bar{u}) \right) -$ $- \sum_k \frac{h_k^0 R_k}{M_k} + S_h$ $\nabla \cdot (\lambda_s \nabla T) = 0$	<p>Граничные условия</p> <p>Стенка: $\bar{u} = 0, q = h_f (T_w - T) + q_{rad},$ $-\bar{n} \cdot \bar{J}_k + \eta (F_{cat} / F_{geo}) M_k R_k = 0$</p> <p>Вход потока: $T = T_0, u_i = u_{i,0}, I = I_0,$ $d_h = d_{pore}, Y_k = Y_{k,0}$</p> <p>Выход потока: $P_{out} = 101325$ Па</p>
<p>Уравнение переноса k-го компонента смеси</p> $\nabla \cdot (\rho \bar{u} Y_k) = \nabla \cdot \bar{J}_k, \quad \bar{J}_k = \left(\rho D_{k,m} + \frac{\mu_t}{Sc_{t,k}} \right) \nabla Y_k + \rho D_{T,k} \frac{\nabla T}{T}$	<p>Периодические граничные условия:</p> $\bar{u}(\bar{x}) = \bar{u}(\bar{x} + \bar{l}), p(\bar{x}) = p(\bar{x} + \bar{l}),$ $T(\bar{x}) = T(\bar{x} + \bar{l}), Y_k(\bar{x}) = Y_k(\bar{x} + \bar{l})$

где $u_i, i = 1..3$ – компонента вектора скорости, м/с, μ, μ_t – молекулярная и турбулентная вязкость, Па×с, P – давление, Па, k – кинетическая энергия турбулентности, м²/с², ε – диссипация k , м²/с³, S – модуль тензора средних скоростей деформации, G_k – производство k , кг/(м×с³), Y_M – поправка на сжимаемость, кг/(м×с³), $\sigma_k, \sigma_\varepsilon, C_1, C_2$ – параметры модели, E – полная энергия Дж/кг, $\lambda_{eff} = \lambda + c_p \mu_t / Pr_t$ – эффективный коэффициент теплопроводности, Вт/(м×К), c_p – теплоемкость смеси, (Дж/кг×К), h_k^0 – энтальпия образования k -го компонента, Дж/кг, M_k – молярная масса k -го компонента смеси, кг/кмоль, S_h – перенос излучением, λ_s – коэффициент теплопроводности носителя, Вт/(м×К), Y_k – массовая доля k -го компонента, $D_{k,m}, D_{T,k}, D_{t,k}$ – коэффициенты молекулярной, термо- и турбулентной диффузии k -го компонента, м²/с, $Sc_{t,k} = \mu_t / (\rho D_t)$, q, q_{rad} – общий и лучистый тепловой поток, Вт/м², h_f – локальный конвективный коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²×К), T_w – температура поверхности стенки, К, \bar{n} – единичная внутренняя нормаль, R_k – скорость изменения концентрации компонента k , кмоль/(м²×с), η – фактор эффективности диффузии в покрытии, F_{cat} / F_{geo} – коэффициент разветвленности каталитического покрытия, \bar{l} – вектор смещения, \bar{x} – координатный вектор, d_{pore} – диаметр поры, м, d_h – гидравлический диаметр, м.

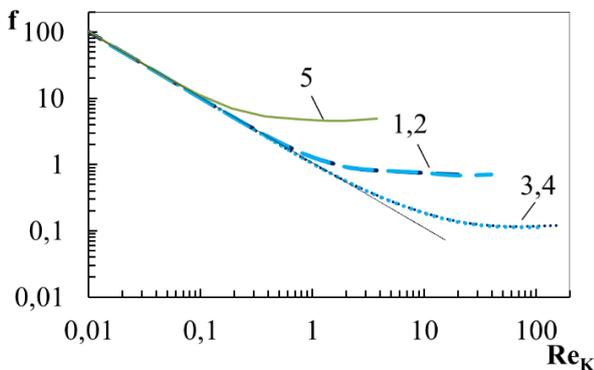


Рис. 2. Зависимость коэффициента гидравлического сопротивления f от Re_k для ВПЯМ 85-96, 85-48 (1, 2, совпадают), 95-96, 95-48 (3, 4, совпадают), 78-96 (5)

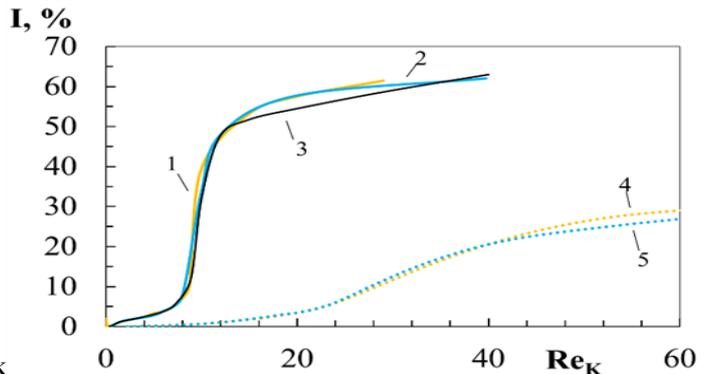


Рис. 3. Зависимость интенсивности турбулентности I в слое ВПЯМ от числа Рейнольдса Re_k . ВПЯМ: 1 – 85-96, 2 – 85-48, 3 – 85-32, 4 – 95-96, 5 – 95-48

В третьей главе описан алгоритм работы, математическая модель и структура программного комплекса mech_optimiz[©], разработанного для оценки параметров и анализа детальных кинетических моделей катализа. Оценка кинетических параметров производится как задача минимизации целевой функции

$$\Phi = \Phi_{conv} + w_{tc} \Phi_{tc} \rightarrow \min . \quad (1)$$

Критерий согласованности данных эксперимента и вычислений на модели

$$\Phi_{conv} = \frac{\sum_{i=1}^{N_i} \sum_{u=1}^{N_u} (Y_{iu, exp} - Y_{iu, sim})^2}{N_i N_u}, \quad (2)$$

где N_i – число опытов, N_u – число откликов (конверсия реагентов в %), $Y_{iu, exp}$, $Y_{iu, sim}$ – экспериментальное и полученное на модели значение u -го отклика в i -м опыте.

Для расчета конверсии используется математическая модель изотермического реактора неподвижного слоя катализатора из N ячеек идеального смешения с учетом диффузионных ограничений за счет фактора эффективности. Константа скорости рассчитывается по модифицированному уравнению Аррениуса с учетом изменения энергии активации стадии r ε_{rj} при полном заполнении поверхности j -м адсорбатом ($\theta_j=1$) по сравнению с незанятой поверхностью

$$k_r = A_r T^{\beta_r} \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \prod_{j=1}^{N_j} \left[\exp\left(\frac{-\varepsilon_{rj} \theta_j}{RT}\right)\right]. \quad \text{Для стадий адсорбции вместо}$$

предэкспоненциального множителя используется коэффициент аккомодации γ_0 .

Критерий термодинамической непротиворечивости

$$\Phi_{tc} = \frac{\sum_{\rho} w_{\rho} \sum_t^{N_t} \left((\Delta H^0_{\rho}(T_t) - \Delta \tilde{H}^0_{\rho}(T_t))^2 + T_t^2 (\Delta S^0_{\rho}(T_t) - \Delta \tilde{S}^0_{\rho}(T_t))^2 \right)}{2 N_{\rho} N_t}, \quad (3)$$

где w_{ρ} – весовой коэффициент для реакции ρ , $t = 1..N_t$ – индекс для значений температуры T .

Критерий отражает среднюю квадратичную ошибку по значениям стандартного изменения энтальпии и энтропии реакции, рассчитанных через константу равновесия ρ -й реакции (ΔH^0_{ρ} , ΔS^0_{ρ}) и через значения термодинамических функций для участников

реакции, записанных в виде полиномов температуры $\Delta \tilde{S}^0_{\rho}(T) = \sum_{k=1}^{N_{sp}} v_{\rho,k} \sum_{l=1}^L t_l^s(T) a_{lk}$,

$\Delta \tilde{H}^0_{\rho}(T) = \sum_{k=1}^{N_{sp}} v_{\rho,k} \sum_{l=1}^L t_l^h(T) a_{lk}$, где $\sum_{l=1}^L t_l(T) a_{lk}$ – термодинамические полиномы NASA.

Коэффициенты a_{lk} известны из термодинамических таблиц для газофазных веществ.

В качестве метода оптимизации использован генетический алгоритм (ГА). Оцениваются параметры A , E , γ_0 кинетических стадий. На каждой итерации ГА для всех наборов кинетических параметров перед вычислением (1) выполняется процедура термодинамического согласования. Методом наименьших квадратов выражение

$$\sum_{\rho} w_{\rho} \sum_j \left((\Delta H^0_{\rho}(T_j) - \Delta \tilde{H}^0_{\rho}(T_j))^2 + T_j^2 (\Delta S^0_{\rho}(T_j) - \Delta \tilde{S}^0_{\rho}(T_j))^2 \right), \quad (4)$$

минимизируется относительно неизвестных коэффициентов a_{lk} при неизменных значениях кинетических параметров, а затем – относительно кинетических параметров стадий, выбранных в качестве обратных, при фиксированных значениях a_{lk} . Процедура применяется несколько раз, пока она приносит уменьшение значения выражения (4). Процедура усовершенствована по сравнению с работами О. Deutschmann: за счет использования (4) достигается согласованность по энтропии и энтальпии реакции в отдельности. Число неизвестных при оценке кинетических параметров уменьшается за счет того, что независима лишь часть коэффициентов a_{lk} , и за счет наличия ограничений на диапазон поиска для каждого из параметров и на стандартную теплоемкость интермедиатов ($c^0_{p,j} > 0$).

На рис. 4 показана методология оценки кинетических параметров. Диапазон поиска кинетических параметров для каждой стадии реакции формируется на основе записей из базы данных. Путем многократной оценки кинетических параметров с помощью ГА получают множество наборов параметров (рис. 4). Это множество анализируется с помощью метода главных компонент (МГК) для выявления ключевых кинетических параметров и интермедиатов реакции. Для различных экспериментальных условий с помощью анализа чувствительности выявляются лимитирующие стадии. Доверительные интервалы для оценок кинетических параметров составляются на основе множества наборов параметров с 5%-ным отклонением значения целевой функции от наилучшего. Также выполняется сокращение детального механизма на основе анализа чувствительности к изменению параметров, анализа производства энтропии.

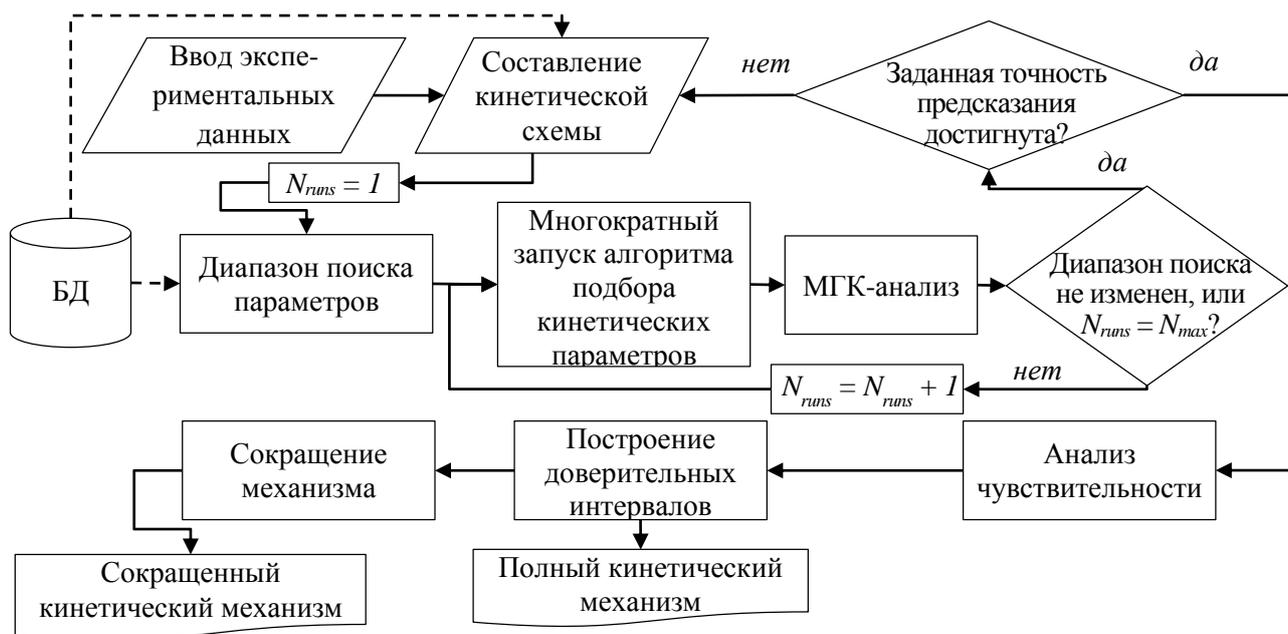


Рис. 4. Блок-схема методологии оценки кинетических параметров

Предложенная методология была применена для оценки параметров детального кинетического механизма одновременного окисления СО и восстановления NO на Pt катализаторе. С помощью метода главных компонент было выявлено, что значения энергии активации стадий 4 (152,6 – 215,7 кДж/моль), 6 (136,3 – 186,6 кДж/моль), 12 (101,4 – 125,9 кДж/моль), 13 (153,9 – 204,2 кДж/моль), 16 (25,0 – 81,2 кДж/моль) определяют ту область оценок кинетических параметров, где лимитирующая стадия совпадает с известной из литературы (стадия 13 диссоциации NO, табл. 2). В этой области был произведен дополнительный поиск, найдена наилучшая оценка (набор) кинетических параметров (табл. 2) и доверительные интервалы для оценок.

Полученный набор параметров обеспечивает значительно лучшее согласование с данными экспериментов Sant и соавт. по сравнению с набором параметров из статьи Mantri и Aghalayam, авторов кинетической схемы процесса (рис. 5,а), может применяться при различных соотношениях реагентов (рис. 5). Средняя абсолютная ошибка модели по конверсии составляет 1,71% для СО, 1,41% для NO. Среднее относительное рассогласование между значениями стандартного изменения энергии Гиббса, вычисленного через индивидуальные свойства участников реакции и через кинетические параметры, снизилось по сравнению с набором параметров Mantri и Aghalayam с 50,6% до 1,87 %.

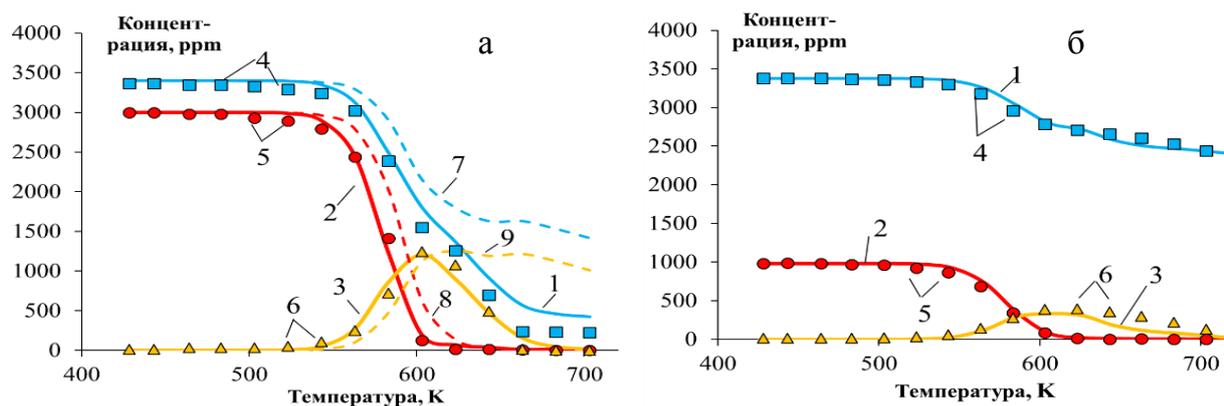


Рис. 5. Зависимости концентрации веществ на выходе из реактора от температуры. 1,4,7 – CO, 2,5,8 – NO, 3,6,9 – N₂O. Моделирование: 1,2,3 – набор параметров из табл. 2; 7,8,9 – набор параметров из статьи Mantri и Aghalayam. 4,5,6 – экспериментальные данные Sant и соавт. Соотношение реагентов NO и CO: а – 3:3,4; б – 1:3,4

Таблица 2

Детальный кинетический механизм реакции между NO и CO на Pt

Реакция	Прямая стадия (f)			Обратная стадия (b)		
	№	A, с ⁻¹ (γ ₀)	E, кДж/моль	№	A, с ⁻¹ (γ ₀)	E, кДж/моль
CO + * ⇌ CO*	1	(0,996)	0,0	6	4,36×10 ¹⁶	155,13
CO ₂ + * → CO ₂ *	2	(0,414)	0,0	7	9,31×10 ¹¹	0,60
NO + * → NO*	3	(0,765)	0,0	8	5,96×10 ¹⁵	104,74
N ₂ + 2* → 2N*	4	(0,103)	178,24	9	4,37×10 ¹¹	117,53
N ₂ O + * → N ₂ O*	5	(3,08×10 ⁻⁴)	0,0	10	4,17×10 ¹²	17,78
CO* + O* → CO ₂ * + *	12	3,34×10 ¹²	102,72	11	1,27×10 ¹³	194,08
NO* + * → N* + O*	13	6,53×10 ¹⁶	176,89	14	3,11×10 ¹²	168,14
NO* + N* → N ₂ O* + *	15	2,72×10 ¹²	112,89	16	2,76×10 ¹⁴	69,73

В четвертой главе производится определение наиболее вероятного варианта механизма реакции селективного окисления CO на CuO-CeO₂ катализаторе. Использовались экспериментальные данные Avgouropoulos и соавт. для катализаторов с 2,8-8,7 масс. % Cu, по ним определены доли активных (α) и менее активных (β) в окислении CO атомов Cu на поверхности катализатора, а также части поверхности CeO₂, способной адсорбировать кислород (активные центры γ). Было составлено 6 вариантов кинетической схемы, отличающихся механизмом поступления O₂ к активным центрам α и β и центрами адсорбции H₂ (α или β). Производилась оценка параметров по методологии (рис. 4). Наилучшее совпадение с данными экспериментов (рис. б) дает вариант кинетической схемы (табл. 3), где CO и H₂ конкурируют за активные центры типа α, а O₂ адсорбируется на активных центрах типа γ (Ce₂O₃).

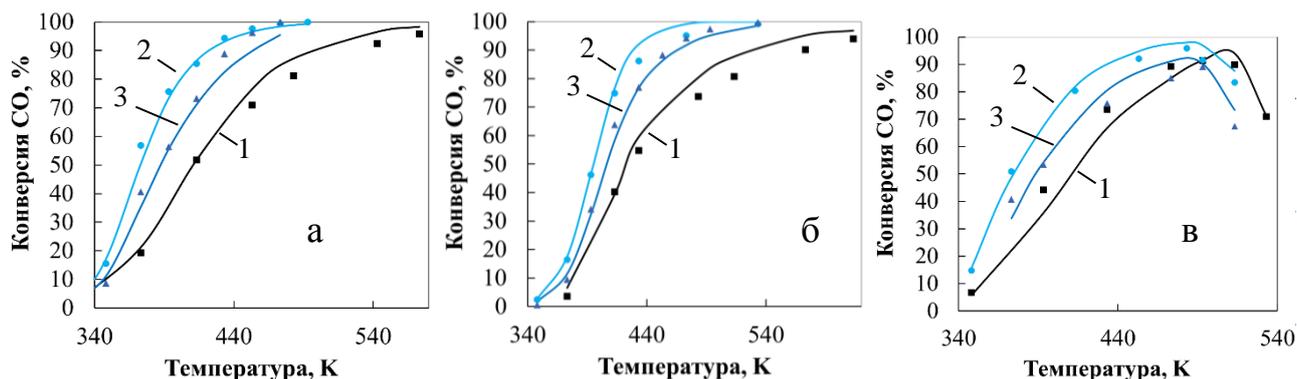


Рис. 6. Зависимости конверсии СО от температуры: а – низкотемпературное окисление СО (1% СО, 0,5% О₂), б – низкотемпературное окисление СО в присутствии СО₂ (1% СО, 0,5% О₂, 15% СО₂), в – селективное окисление СО (1% СО, 1,25% О₂, 50% Н₂). Не до 100%, 50 мг катализатора, расход 100 мл/мин (н.у.). Точки – экспериментальные данные Avgouropoulos и соавт., линии – результаты моделирования. Массовая доля Си в катализаторе: 1 – 2,8 %, 2 – 5,7 %, 3 – 8,7 %

С помощью МГК было выявлено, что получение при моделировании значений селективности, близких к экспериментальным, наблюдается, если величина соотношения $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ для активных центров адсорбции кислорода и значение доли покрытия поверхности интермедиатом Cu^+CO ($\theta_{\text{OZ}+\text{CO}}$) больше определенных значений для CuO-CeO_2 катализатора в процессе низкотемпературного окисления. При температуре 453 К эти значения удовлетворяют неравенствам $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+} > 0,13$, $\theta_{\text{OZ}+\text{CO}} > 10^{-6}$.

Таблица 3

Детальный механизм селективного окисления СО на CuO-CeO_2 катализаторе

№ реакции	Реакция	Найденные кинетические параметры			
		прямых стадий		обратных стадий	
		$A, \text{c}^{-1} (\gamma_0)$	$E, \text{кДж/моль}$	$A, \text{c}^{-1} (\gamma_0)$	$E, \text{кДж/моль}$
1	$\text{OZ}^{2+}\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{OZ}^{2+}\text{OCO}$	(0,01905)	0,0 ^b	$1,235 \times 10^{14}$	26,83
2	$\text{OZ}^{2+}\text{OCO} \rightleftharpoons \text{OZ}^+\text{CO}_2$	$8,49 \times 10^{13}$	55,30	$2,079 \times 10^{13}$	184,55
3	$\text{OZ}^+\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{OZ}^+ + \text{CO}_2$	$8,37 \times 10^{13}$	59,27	(0,3270)	0,0 ^b
4	$\text{OZ}^+ + \text{CO} \rightleftharpoons \text{OZ}^+\text{CO}$	(0,4388)	0,0 ^b	$7,99 \times 10^{13}$	77,31
5	$\text{OZ}^+\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Z}^{2+}\text{CO}_3$	$3,85 \times 10^{13}$	3,91	$3,48 \times 10^{13}$	35,82
6	$\text{OZ}^+\text{CO} + 2 \text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{OZ}^{2+}\text{OCO} + \text{Ce}_2\text{O}_3$	$3,63 \times 10^{13}$	39,86	$1,89 \times 10^{14}$	35,27
7	$\text{OZ}^+ + 2 \text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{OZ}^{2+}\text{O} + \text{Ce}_2\text{O}_3$	$6,49 \times 10^{13}$	98,74	$9,50 \times 10^{12}$	144,63
8	$\text{Z}^0 + 2 \text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{OZ}^+ + \text{Ce}_2\text{O}_3$	$8,74 \times 10^{12}$	51,33	$1,49 \times 10^{14}$	39,78
9	$2 \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4 \text{CeO}_2$	$(3,663 \times 10^{-5})$	15,31	$8,23 \times 10^{13}$	291,70
10	$\text{OZ}^+ + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Z}^+\text{OHH}$	(0,851)	24,80	$2,86 \times 10^{13}$	90,65
11	$\text{OZ}^{2+}\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OHZ}^{2+}\text{OH}$	(0,01114)	44,40	$3,04 \times 10^{12}$	42,68
12	$\text{Z}^+\text{OHH} + 2 \text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{OHZ}^{2+}\text{OH} + \text{Ce}_2\text{O}_3$	$3,75 \times 10^{13}$	98,81	$4,01 \times 10^{13}$	76,92

№ реакции	Реакция	Найденные кинетические параметры			
		прямых стадий		обратных стадий	
		$A, c^{-1} (\gamma_0)$	$E, кДж/моль$	$A, c^{-1} (\gamma_0)$	$E, кДж/моль$
13	$Z^+OH \rightleftharpoons Z^0H_2O$	$4,32 \times 10^{14}$	105,40	$1,89 \times 10^{13}$	139,90
14	$Z^0H_2O \rightleftharpoons Z^0 + H_2O$	$1,11 \times 10^{14}$	5,94	(0,1393)	22,34
15	$OHZ^{2+}OH \rightleftharpoons OZ^+H_2O$	$4,23 \times 10^{13}$	84,12	$5,81 \times 10^{13}$	252,03
16	$OZ^+H_2O \rightleftharpoons OZ^+ + H_2O$	$9,89 \times 10^{14}$	102,23	(0,8068)	0,0 ^b
17	$2Z^0 + H_2 \rightleftharpoons 2Z^0H$	(0,02216)	45,73	$1,04 \times 10^{12}$	77,30
18	$Z^0H + 2 CeO_2 \rightleftharpoons Z^+OH + Ce_2O_3$	$1,43 \times 10^{12}$	84,86	$4,23 \times 10^{12}$	117,94
19	$Z^0H + Z^+OH \rightleftharpoons 2Z^0 + H_2O$	$2,01 \times 10^{13}$	43,28	$(4,122 \times 10^{-3})$	84,35
20	$2Z^+OH \rightleftharpoons OZ^+ + Z^0 + H_2O$	$8,37 \times 10^{13}$	29,12	(0,09827)	25,65
21	$OZ^+ + OZ^{2+}O + H_2O \rightleftharpoons 2OZ^+OH$	(0,09858)	14,55	$1,04 \times 10^{13}$	127,90

Параметры, значения которых равны 0, не подбирались. Z – активный центр типа α .

В пятой главе на основе разработанных детальных кинетических моделей производится оптимизация параметров каталитических реакторов с ВПЯМ-носителем катализатора для рассматриваемых процессов. Оптимизация выполнена в программном пакете ANSYS® FLUENT® с использованием геометрической fcc модели ВПЯМ и уравнений RANS. Рассматривали ВПЯМ порозностью ε от 78 до 95% и с числом пор на дюйм от 32 до 96. В параграфе 5.1 изучалось влияние макроструктуры ВПЯМ-носителя катализатора на величину конверсии в реакции одновременного окисления CO и восстановления NO на платиновом катализаторе. Путем изменения отношения общей поверхности катализатора и геометрической поверхности носителя F_{cat}/F_{geo} при отсутствии внутридиффузионных ограничений установлено, что режим протекания реакции при $F_{cat}/F_{geo} = 30$ – переходный между кинетическим и внешнедиффузионным.

Расход смеси на единицу площади фронтального сечения модели был фиксирован. При одинаковой нагрузке смеси на носитель максимальную конверсию CO и NO при реакции между ними показали ВПЯМ-носители с $\varepsilon=78\%$ и 96 PPI. При заданной величине конверсии эти носители позволяют сократить количество Pt в катализаторе. Они оптимальны и при одинаковой длине носителей. При заданном перепаде давления $\Delta P = 660$ Па наибольшую конверсию NO и CO позволяет получить ВПЯМ-носитель с наибольшей порозностью (95%) и 43 PPI. Оптимум по числу пор на дюйм наблюдается, так как при уменьшении числа пор на дюйм увеличивается и поверхность катализатора при заданном ΔP , и толщина пограничного слоя.

Также проведена оптимизация макроструктуры ВПЯМ-носителя (катализатор Pt) для обезвреживания выхлопного газа (состав 1,5 % CO, 0,1 % NO, 14% CO₂, 13% H₂O, N₂ – до 100%) автомобиля при скорости движения 100 км/ч. Задавались ограничения на перепад давления (7 кПа) и выброс NO (стандарт Евро-6, 0,06 г/км). Минимизировалась длина носителя катализатора. Найдено, что оптимальными являются максимальная порозность и число пор на дюйм носителя. При $\varepsilon=95,2\%$ и 96 PPI носитель имеет длину 70 мм.

В параграфе 5.2 рассматривалась задача поиска оптимальной макроструктуры керамического (Al₂O₃) ВПЯМ-носителя и конструкционных параметров реактора для обеспечения максимальной селективности процесса селективного окисления CO с CuO-CeO₂ катализатором. Расход смеси был выбран равным расходу в микрореакторе Снытникова и соавт., работающем при нагрузке смеси на катализатор 55000 ч⁻¹. Было показано, что среди ВПЯМ-носителей и микрореактора наибольшей конверсии CO позволяет достичь ВПЯМ с порозностью 78%, 96 PPI (78-96) за счет высокой удельной поверхности. Носитель 78-96 был использован при поиске оптимальной конструкции реактора с катализатором на носителе ВПЯМ-Al₂O₃. Задача оптимизации была разбита на две подзадачи: 1) оптимизация длины двух адиабатических секций с катализатором и значений температуры на входе в секции, 2) оптимизация макроструктуры ВПЯМ, заполняющего каналы противоточного теплообменника, и размера каналов. Полученная конструкция реактора (рис. 7,а) обеспечивает снижение концентрации CO от 1% до 10 ppm, что достаточно для предотвращения отравления катализатора низкотемпературного ТЭ. Селективность процесса составляет 60,3% (рис. 7,б).

Осуществлено масштабирование реактора для обеспечения водородом низкотемпературного топливного элемента мощностью 20 кВт. При габаритах 73x200x300 мм реактор очищает от CO 1,2 кг H₂/ч. Показано, что себестоимость материала, требуемого для изготовления этого реактора низка.

Также разработана система автоматического регулирования температуры для данного реактора в программе UniSim Design Suite[®]. Найдены оптимальные параметры двух ПИ-регуляторов, которые позволили сократить переходный период после подачи типовых возмущений по сравнению со схемой без регуляторов.

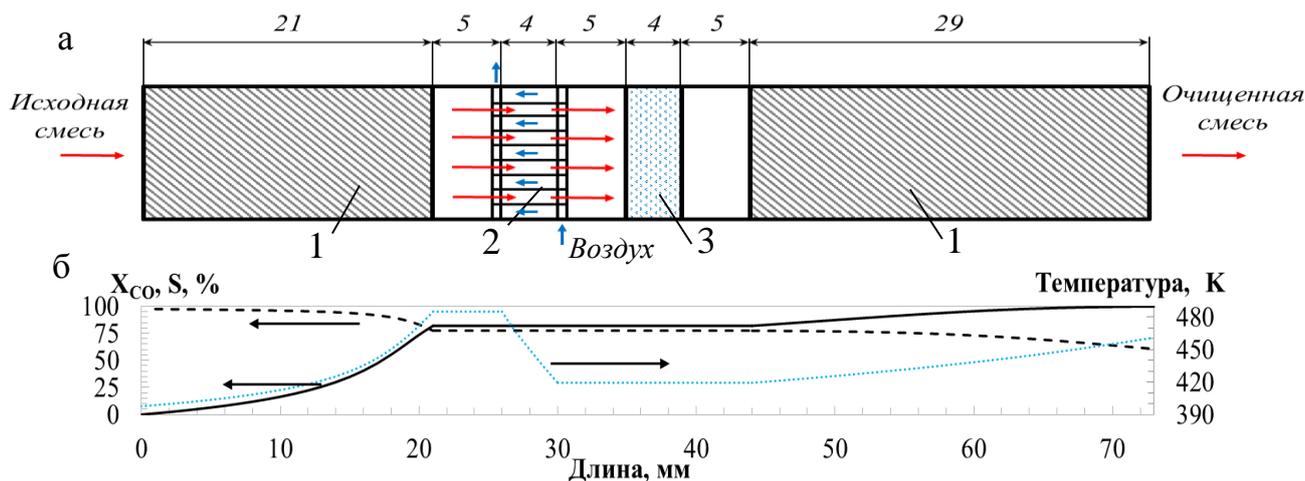


Рис. 7. Реактор селективного окисления CO: а – итоговая схема: 1 – каталитические секции, 2 – ВПЯМ-теплообменник, 3 – ВПЯМ-смеситель; б – изменение конверсии CO, селективности и температуры по длине реактора. Линии: сплошная – конверсия CO (X_{CO}), штриховая – селективность (S), пунктирная – средняя по сечению реактора температура

ВЫВОДЫ

1. Разработан программный комплекс и методология для оценки параметров и анализа детальных кинетических механизмов каталитических реакций. Разработана усовершенствованная процедура согласования кинетических параметров прямых и обратных стадий каталитических реакций в соответствии с принципом термодинамической непротиворечивости.

2. Для процесса одновременного окисления CO и восстановления NO на Pt найден термодинамически непротиворечивый набор кинетических параметров. Модель хорошо согласуется с данными эксперимента по концентрации NO, CO, N₂O на выходе из реактора при различных соотношениях NO и CO (3:3,4; 1:3,4).

3. Выявлен наиболее вероятный механизм процесса селективного окисления CO на CuO-CeO₂ катализаторе: CO и H₂ реагируют на границе контакта частиц меди (оксида меди) и CeO₂, O₂ адсорбируется на поверхности CeO₂.

4. Установлено, что каталитическими дескрипторами, управляющими селективностью CuO-CeO₂ катализаторов с содержанием меди 2,8-8,7 масс. % в отношении CO, являются соотношение ионов Ce³⁺/Ce⁴⁺ для активных центров адсорбции кислорода и доля интермедиата Cu⁺CO на поверхности катализатора.

5. Для ВПЯМ с порозностью $\varepsilon=75-97\%$ и числом пор на дюйм от 32 до 96 PPI переходный режим течения начинается при значении числа Рейнольдса, основанного

на проницаемости, $Re_{K,кр.} = 27,081\varepsilon^2 - 38,715\varepsilon + 13,814$, а турбулентный режим реализуется при значениях Re_K выше, чем $Re_{K,турб.} = 1110,3\varepsilon^2 - 1592,1\varepsilon + 569,54$.

6. При одинаковой нагрузке смеси на каталитический носитель наилучшими для проведения процесса одновременного окисления СО и восстановления NO являются ВПЯМ-носители катализаторов с наименьшей допустимой порозностью и наибольшим числом пор на дюйм. Эти носители катализаторов позволяют сократить количество дорогостоящих благородных металлов (Pt) в катализаторе. При заданной величине перепада давления на носителе катализатора наибольшую конверсию СО и NO позволяет получить ВПЯМ-носитель с наибольшей порозностью и 43 PPI.

7. Для процесса селективного окисления СО на CuO-CeO₂ катализаторе оптимальной структурой ВПЯМ-носителя является структура с наименьшей порозностью и наибольшим числом пор на дюйм. Рассчитаны оптимальные конструкционные параметры реактора селективного окисления СО с двумя секциями с катализатором CuO-CeO₂/ВПЯМ (порозность 78%, число пор на дюйм 96) и теплообменной секцией. При габаритах 73x200x300 мм реактор очищает H₂ от СО для работы низкотемпературного ТЭ мощностью 20 кВт. Разработана система автоматического регулирования температуры для данного реактора.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

1. Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М. Термодинамические критерии оценки кинетических параметров каталитических реакций // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – № 1. – С. 49–57. DOI: 10.7868/S0044453717010186

2. Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М. Моделирование реактора селективного окисления СО с катализатором на основе высокопористого ячеистого материала // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 2. – С. 67-71.

3. Митричев И.И., Варданян А.Э., Женса А.В., Кольцова Э.М. Оптимизация макроструктуры высокопористого ячеистого катализатора для взаимной детоксикации NO и СО // Химическая промышленность сегодня. – 2016. – № 7. – С. 8-14.

4. Митричев И.И., Женса А.В., Василенко В.А., Кольцова Э.М. Роль поверхности диоксида церия в процессе окисления СО на CuO–CeO₂ катализаторе: вычислительное исследование // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – № 6, ч.1. – С. 55-59.

5. Митричев И.И., Женса А.В., Филиппова Е.Б., Кольцова Э.М. Оценка параметров микрокинетических моделей: доверительные области // Известия МГТУ «МАМИ». – 2015. – Т. 3. – № 2. – С. 58-65.

6. Митричев И.И., Кольцова Э.М., Женса А.В. Компьютерное моделирование газодинамической обстановки внутри каналов высокопористого ячеистого материала // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11, ч.2. – С. 440-446.

7. Mitrichev I.I., Jhensa A.V., Koltsova E.M. On the Dependence of Flow Properties on Porosity in an Open-Cell Foam // Chemical Engineering Transactions. – 2016. – V. 52. – P. 949-954. DOI: 10.3303/CET1652159

8. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016618809. Программа для построения и анализа микрокинетических механизмов поверхностных реакций / Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М., Василенко В.А. Заявл. 22.06.2016, зарег. 08.08.2016.
9. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012660475. Параллельное программное обеспечение для подбора параметров детальных кинетических механизмов / Митричев И.И., Кольцова Э.М., Женса А.В. Заявл. 27.09.2012, зарег. 21.11.2012 г.
10. Митричев И.И., Варданын А.Э., Женса А.В., Кольцова Э.М. Компьютерное моделирование и оптимизация процесса удаления оксида азота и монооксида углерода на высокопористом катализаторе // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т. 30. – № 4 (173). – С. 39-41.
11. Иванова А.В., Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М. Моделирование газодинамики каталитических процессов очистки отходящих газов // *Успехи в химии и химической технологии*, 2016. Т. 30. – № 4 (173). – С. 45-47.
12. Mitrichev I.I., Mironova E.A., Jhensa A.V., Koltsova E.M. Database-assisted solving of inverse problem in chemical kinetics. In: XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry, Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016. – V. 5. – P. 148.
13. Mitrichev I.I., Jhensa A.V., Kol'tsova E.M. Microkinetic Model Explaining CO Oxidation Activity and CORPOX Selectivity of CuO-CeO₂ Catalyst // В кн.: X International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions», Svetlogorsk, Russia, October 2-6, 2016. – P. 203.
14. Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М. Использование квазислучайных последовательностей Соболя при поиске кинетических параметров химических реакций. В кн.: V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16: сборник тезисов докладов, Волгоград, 16-20 мая 2016. – С. 103-105.
15. Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М. Программа поиска параметров кинетики гетерогенного катализа. В кн.: Сборник материалов Российско-Швейцарского семинара «От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей», М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 26-27 мая 2016 года. 2016. – С. 24-26.
16. Mitrichev I.I., Jhensa A.V., Kol'tsova E.M. CFD study of fluid flow through regular foams with varying porosity and cell diameter // 19th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2016, 27-31 August, 2016, Prague, Czech Republic. Paper Serial Number 0846.
17. Алексеева А.В., Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М. Использование ячейки Кельвина для моделирования фильтрации газа сквозь слой высокопористого ячеистого материала // *Успехи в химии и химической технологии*, 2015. – Т. 29. – № 4. – С. 22-24.
18. Лисова Н.С., Митричев И.И., Кольцова Э. М. Определение кинетических параметров реакции CO+NO // *Успехи в химии и химической технологии*, 2015. – Т. 29. – № 4. – С. 60-62.
19. Митричев И. И., Женса А. В., Кольцова Э. М. Построение термодинамически непротиворечивых поверхностных микрокинетических механизмов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2014. Т– 28. – № 1 (150). – С. 30-33.
20. Mitrichev I.I., Jensa A.V., Koltsova E.M. Computer-assisted development of thermodynamically consistent detailed heterogeneous kinetic mechanisms // 21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2014, Praha, Czech Republic, Paper Serial Number 0580.
21. Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М. Исследование сеточной сходимости при моделировании реакторов неподвижного каталитического слоя. В кн.: Сборник трудов XXVI Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях», Нижний Новгород: Нижегородский государственный технический университет, 2013. – Т. 3. – С. 14-17.
22. Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М. Сравнительное моделирование гетерогенно-каталитического процесса газоочистки на высокопористом ячеистом и сотовом катализаторах. В кн.: Сборник научных трудов «Промышленная химия и катализ». – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2012. – Вып. 185, – С.173-176.
23. Митричев И.И., Шаймарданов А.С., Женса А.В., Кольцова Э.М. Численное моделирование и анализ режимов течения газа сквозь слой высокопористого ячеистого материала // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2012. – Т. 26. – № 1 (130). – С.51-55.