

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук,
доцент Женса А.В.

Москва – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Одновременное окисление СО и восстановление монооксида азота.....	14
1.2 Получение водорода для низкотемпературных топливных элементов.....	17
1.3 Селективное каталитическое окисление СО.....	19
1.4 Роль диоксида церия в окислении СО на CuO-CeO ₂ катализаторе	20
1.5 Механизм низкотемпературного окисления СО на CuO-CeO ₂ катализаторе	22
1.6 Механизм селективного окисления СО на CuO-CeO ₂ катализаторе	23
1.6.1 Механизм переокисления активных центров меди	24
1.6.2 Состояние активных центров меди в ходе низкотемпературного и селективного окисления СО	25
1.6.3 Форма активных центров окисления СО	26
1.6.4 Активные центры окисления водорода.....	29
1.6.5 Ингибирование реакций окисления СО и Н ₂ на CuO-CeO ₂ катализаторе.....	30
1.6.6 Лимитирующая стадия процесса селективного окисления.....	31
1.7 Структурированные носители катализаторов для процессов гетерогенного катализа	32
1.8 Реакторы для проведения экзотермических гетерогенно-каталитических процессов	39
1.9 Использование ВПЯМ-носителя катализатора при каталитическом восстановлении оксидов азота.....	42
1.10 Реакторы селективного окисления СО.....	44
1.11 Микрокинетическое моделирование.....	49
1.12 Выводы и постановка задач исследования	53
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ ГАЗОВОГО ПОТОКА ВНУТРИ ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА	56

2.1 Математическая модель течения вязкого газа	56
2.2 Модель для описания пограничного слоя	61
2.3 Уравнения теплопередачи	62
2.4 Уравнения переноса компонентов	63
2.5 Граничные условия	64
2.6 Дискретизация и решение уравнений математической модели	66
2.7 Геометрические модели ВПЯМ.....	70
2.8 Постановка вычислительных экспериментов по исследованию гидродинамики течения внутри ВПЯМ	76
2.9 Выбор геометрической модели, адекватной реальной структуре ВПЯМ	77
2.10 Моделирование течения воздуха при различной макроструктуре ВПЯМ	79
2.11 Определение режимов течения при различной макроструктуре ВПЯМ	85
2.12 Анализ причин турбулизации потока при низкой порозности ВПЯМ ...	95
2.13 Выводы по главе 2.....	98
ГЛАВА 3. ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И МЕТОДОЛОГИЯ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ ДЕТАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА.....	
3.1 Состав программного комплекса mech_optimiz	100
3.2 Оценка кинетических параметров в программном комплексе mech_optimiz.....	102
3.2.1 Оценка кинетических параметров как задача оптимизации	102
3.2.2 Генетический алгоритм для оценки кинетических параметров	108
3.2.3 Математическая модель реактора, используемая при оценке кинетических параметров	112
3.2.4 Объектно-ориентированная структура программы	114
3.3 Термодинамическая непротиворечивость кинетических параметров	116

3.4 Автоматизированный анализ кинетических механизмов каталитических реакций	120
3.4.1 Выявление лимитирующей стадии.....	120
3.4.2 Сокращение кинетического механизма	122
3.5 Методология оценки кинетических параметров каталитических реакций	126
3.5.1 Выбор диапазонов поиска кинетических параметров	128
3.5.2 Практическая идентифицируемость кинетических параметров	130
3.5.3 Анализ методом главных компонент	132
3.5.4 Построение доверительной области для оценок кинетических параметров	134
3.6 Оценка кинетических параметров детального механизма реакции между NO и CO на Pt катализаторе	134
3.7 Выводы по главе 3	148
ГЛАВА 4. СОЗДАНИЕ ДЕТАЛЬНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО НА МЕДНОЦЕРИЙОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ.....	150
4.1 Модельное представление активных центров окисления СО.....	150
4.2 Определение механизма протекания реакции	151
4.3 Исследование влияния количества катализатора и массового содержания меди на величину селективности	171
4.4 Получение степенной кинетической модели из микрокинетической модели.....	173
4.5 Выводы по главе 4.....	174
ГЛАВА 5. ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ НОСИТЕЛЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕТАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ.....	177
5.1 Определение оптимальных характеристик ВПЯМ-носителя платинового катализатора для процесса окисления СО и восстановления NO	177
5.1.1 Постановка вычислительных экспериментов	177

5.1.2	Определение области протекания реакции	181
5.1.3	Влияние макроструктуры ВПЯМ на конверсию СО и NO при заданной величине нагрузки на катализатор	183
5.1.4	Влияние макроструктуры ВПЯМ на конверсию СО и NO при заданной величине перепада давления.....	187
5.1.5	Влияние величины расхода подаваемой смеси на величину конверсии	189
5.1.6	Зависимость конверсии от температуры подаваемой смеси.....	190
5.1.7	Оптимизация макроструктуры ВПЯМ-носителя для окисления СО и восстановления NO в отходящих газах автомобиля	191
5.2	Математическое моделирование и оптимизация конструкции реактора селективного каталитического окисления СО с CuO-CeO ₂ /ВПЯМ катализатором.....	195
5.2.1	Постановка вычислительных экспериментов	195
5.2.2	Влияние температуры и макроструктуры блочного носителя катализатора на проведение реакции селективного окисления СО на CuO-CeO ₂ катализаторе в изотермическом режиме	196
5.2.3	Определение оптимальной конструкции реактора селективного окисления СО.....	201
5.2.4	Масштабирование конструкции реактора селективного окисления СО для очистки водорода, требуемого для работы топливного элемента мощностью 20 кВт.....	206
5.2.5	Разработка технологической схемы с регулированием температуры для реактора селективного окисления СО.....	209
5.3	Выводы по главе 5	215
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	217
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	221
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	228
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	259
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	260

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Актуальность диссертационной 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 реакции. 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. Топливные элементы 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 при ограничении на размеры реактора, необходим для развития технологии компактных топливных процессоров, производящих водород для топливного элемента по месту эксплуатации.

В процессах каталитического окисления СО, восстановления NO показана эффективность использования высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) в качестве носителей катализаторов. ВПЯМ позволяют эффективно перемешивать поток и интенсифицировать каталитические процессы. Для интенсификации

процессов окисления CO, снижения издержек важно определение оптимальной макроструктуры ВПЯМ-носителя (число пор на дюйм, порозность) при различных технологических ограничениях (нагрузка смеси на катализатор, перепад давления). При этом необходимы корректное описание кинетики и учет возникающей внутри ВПЯМ турбулентности.

Работа выполнялась при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 14-07-00960 «Создание высокопроизводительного программного обеспечения для суперкомпьютерного моделирования новых материалов с заданными свойствами», № 11-08-00979_а «Фундаментальные исследования каталитических систем и создание лабораторного образца высокопористого ячеистого катализатора с наноструктурированным покрытием для детоксикации отходящих газов, содержащих CO и оксиды азота».

Степень разработанности темы диссертации

Для процесса селективного окисления CO в водородсодержащей газовой смеси на CuO-CeO₂-катализаторе детальная кинетическая модель ранее не была создана. Существует ряд компьютерных программ для оценки кинетических параметров детальных моделей каталитических реакций. Тем не менее, эти программы либо не учитывают взаимосвязь кинетических параметров прямых и обратных стадий реакций, либо не имеют средств параллельных вычислений, что важно при оценке большого числа параметров для сокращения времени расчетов.

Механизм процесса одновременного окисления CO и восстановления NO на Pt катализаторе хорошо изучен в мировой практике. Несмотря на данное обстоятельство, отсутствует термодинамически непротиворечивая детальная кинетическая модель этого процесса.

Российскими учеными (РИТЦ ПМ, г. Пермь; РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва; НИФХИ им. Карпова, г. Москва) экспериментально показана эффективность использования ВПЯМ как носителя катализатора для удаления газообразных примесей NO_x, CO, органических веществ. Однако проблема

выбора оптимальной макроструктуры ВПЯМ-носителя катализатора в различных каталитических процессах мало изучена.

Цель работы

Цель работы – разработать детальные кинетические модели гетерогенно-каталитических процессов одновременного окисления СО и восстановления NO на Pt катализаторе и селективного окисления СО 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 СО на CuO-CeO₂ катализаторе;
- создать термодинамически непротиворечивые детальные кинетические модели одновременного окисления СО и восстановления NO на Pt катализаторе, селективного окисления СО 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 СО 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 СО 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) Определена оптимальная структура ВПЯМ-носителя Pt катализатора для процесса одновременного окисления CO и восстановления NO при различных технологических ограничениях (длина носителя, перепад давления на носителе, нагрузка смеси на катализатор).

7) 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.

8) Впервые показана возможность применения керамического ВПЯМ-носителя катализатора для селективного окисления CO, найдены оптимальные параметры проведения процесса, обеспечивающие максимальную селективность, и оптимальная структура ВПЯМ-носителя CuO-CeO₂ 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). Он может применяться для оценки кинетических параметров и анализа механизмов гетерогенно-каталитических реакций с реагентами и продуктами в газовой фазе и твердым катализатором.

3) Создана детальная кинетическая модель процесса селективного окисления на CuO-CeO_2 катализаторах с содержанием меди 2,8-8,7 масс. %. Модель применима для расчета конверсии при окислении CO кислородом в отсутствие H_2 .

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 отходящих газов автомобиля от NO и CO (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 $\text{CuO-CeO}_2/\text{ВПЯМ}$ (порозность 78%, число пор на дюйм 96) и промежуточной теплообменной секцией. При габаритах 73x200x300 мм реактор очищает от CO 1,2 кг $\text{H}_2/\text{ч}$, что достаточно для работы низкотемпературного топливного элемента 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 XXVI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2012», Москва, 2012 г.; XXVI Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях», Нижний Новгород, 2013 г.; XXVIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014», Москва, 2014 г.; Международной конференции по химии и химической технологии «CHISA-2014», Прага, Чехия, 2014 г.; XXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2015», Москва, 2015 г.; VII Международной конференции Российского химического общества имени Д.И. Менделеева, Москва, 2015 г.; Международной конференции «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии», Екатеринбург, 2016; XXX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», Москва, 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 Международной конференции по совмещению, моделированию и оптимизации процессов для энергосбережения и снижения уровня загрязнения окружающей среды «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. Автор выступал на международных научных конференциях с докладом.

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 государственной регистрации программы для ЭВМ.

Автор благодарен научному руководителю к.т.н., доценту Женсе Андрею Вячеславовичу за руководство работой, заведующему кафедрой Информационных компьютерных технологий, д.т.н., профессору Кольцовой Элеоноре Моисеевне за плодотворные дискуссии, научные консультации и ценные рекомендации, к.х.н., доценту Либерман Елене Юрьевне за научные консультации, обсуждение результатов и помощь в работе, д.т.н., профессору Беспалову Александру Валентиновичу за обсуждение результатов работы. Также автор благодарен магистранту кафедры Информационных компьютерных технологий Черновой Л. Е. за разработку графического интерфейса к программному модулю оценки кинетических параметров.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данной диссертационной работе рассматриваются два гетерогенно-каталитических процесса: одновременного окисления CO и восстановления NO на Pt катализаторе (п. 1.1) и селективного окисления CO в водородсодержащей смеси (п. 1.2-1.6) на CuO-CeO₂ катализаторе. Механизм первого процесса хорошо изучен в мировой практике и описан в п. 1.1. Современное состояние исследований в области механизма второго процесса отражено в п. 1.4-1.6. Полученные из обзора литературы сведения будут далее использованы при составлении детальной кинетической схемы процесса (глава 4).

В п. 1.7 произведен обзор современных структурированных носителей катализаторов для проведения реакций с газофазными реагентами и продуктами. Подробно обсуждаются высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) как носители, обеспечивающие активное перемешивание реагентов и продуктов и обладающие высокой удельной поверхностью. В п. 1.9 описаны примеры использования ВПЯМ-носителей для каталитического восстановления оксидов азота в газовых смесях. Так как оба рассматриваемых в диссертационной работе процесса являются сильно экзотермическими, то в п. 1.8 обсуждаются конструкции реакторов для проведения экзотермических процессов. В п. 1.10 описаны конструкции реакторов селективного окисления CO.

В п. 1.11 рассмотрен метод микрокинетического моделирования, который используется для расчета скоростей реакций в детальных кинетических моделях. Сформулированы требования к программному обеспечению для оценки параметров детальных кинетических моделей каталитических реакций, отмечены недостатки существующих программ. В п. 1.12 на основании обзора литературы осуществляется постановка задач исследования.

1.1 Одновременное окисление CO и восстановление монооксида азота

Реакция между NO и CO на протяжении многих лет привлекает внимание исследователей, поскольку она важна для защиты окружающей среды. Оксиды

азота и монооксида углерода являются одними из основных загрязнителей в металлургической, химической промышленности, теплоэнергетике, в сфере транспорта [1].

В каталитическом нейтрализаторе выхлопных газов автомобилей с бензиновым двигателем используются два принципа восстановления оксидов азота NO_x : с помощью CO и с помощью углеводородов (C_xH_y). На этом основан принцип действия так называемого трехмаршрутного катализатора выхлопных газов автомобилей.

В составе выхлопного газа бензиновых двигателей внутреннего сгорания присутствует около 2% веществ – загрязнителей атмосферы. На рис. 1.1 приведен состав газа, характерный для двигателей, работающих на смеси, близкой по составу к стехиометрической. NO_x в этом случае преимущественно присутствуют как NO [2]. Так как концентрация C_xH_y в выхлопных газах автомобилей, работающих на бензине, на порядок ниже, чем CO , реакция одновременного окисления CO и восстановления NO является важнейшей для обезвреживания этой смеси.

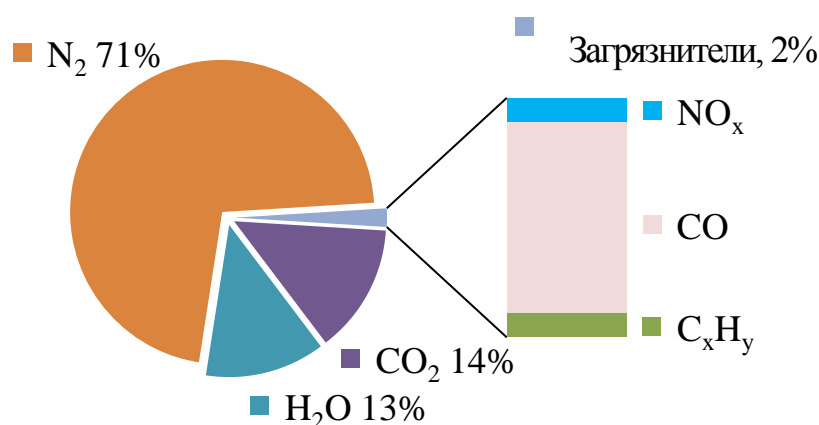
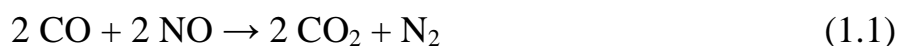


Рисунок 1.1. Основные компоненты выхлопных газов двигателей, работающих на бензиновом топливе [3]. Концентрации в мол. %

Одновременное окисление CO и восстановление NO описывается брутто-реакцией



Этот процесс проводят на моно- и биметаллических катализаторах, содержащих платину, родий или палладий [4]. Катализаторы, содержащие медь в

качестве основного активного компонента также интересны по причине более дешевой стоимости. При недостаточно высоких температурах (около 350-400 °С) протекает побочная реакция [5]



Детальная кинетическая схема одновременного окисления CO и восстановления NO на платине предложена в работе Mantri и Aghalayam [6]:



где «*» означает свободный, незанятый частицами, активный центр на поверхности катализатора.

В данной кинетической схеме представлен механизм восстановления NO на поверхности Pt через диссоциацию на поверхности. Данный механизм процесса наиболее распространен в литературе, лимитирующей стадией является диссоциация NO (1.5) на поверхности катализатора [7-10].

Кинетические параметры стадий, приведенные в работе [6], не обладают термодинамической непротиворечивостью (что будет показано в разделе 3.6). Это означает, что нарушена связь кинетических параметров прямых и обратных стадий обратимых реакций с константой равновесия. То есть, кинетическая модель [6] противоречит условию детального баланса при равновесии [11]. Таким образом, задача поиска термодинамически непротиворечивого набора кинетических параметров для данной реакции остается открытой.

1.2 Получение водорода для низкотемпературных топливных элементов

Большое количество усилий направлено в настоящее время на предотвращение загрязнения окружающей среды. С этой целью разрабатываются новые и внедряются перспективные методы очистки выбросов, стоков, отходов, а также альтернативные «зеленые» технологии. Особые надежды возлагаются на топливные элементы, которые не выделяют вредных веществ в атмосферу. В топливном элементе путем электрохимической реакции кислорода и водорода получают электрическую энергию. В качестве продукта реакции получается вода. За счет высокого КПД (до 80%, в то время как у паротурбинных установок и парогазовых – около 40% [12]) и пониженной сложности обслуживания топливные элементы могут найти широкое применение для генерации энергии в быту, для автомобилей, на электростанциях. Возникающие проблемы хранения и транспортировки водорода, водородных заправок для автомобилей можно решить, используя совместно с топливными элементами устройства получения водорода из природного газа, спиртов и другого топлива – топливные процессоры (рис. 1.2). В России Институтом Катализа им. Борескова разработаны малогабаритные топливные процессоры производства синтез-газа и других легких углеводородов на основе микрореакторов [13]. За рубежом разработкой топливных процессоров занимаются фирмы Toshiba, Samsung, Ultracell, Casio и другие.

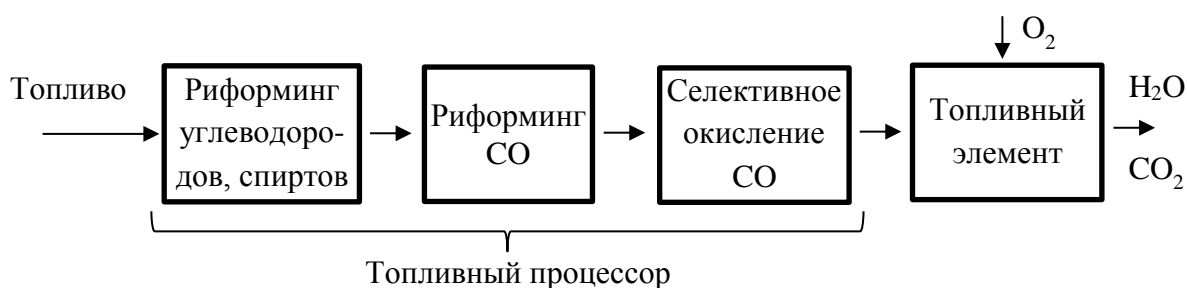


Рисунок 1.2. Блок-схема работы топливного процессора

Низкотемпературные топливные элементы с протонообменной мембранной (ПОМТЭ) работают при температурах до 100 °С и находят применение в системах малой или средней (до 300 кВт) мощности. Преимущество этих топливных

элементов – низкий вес, что делает их пригодными для использования на транспортных средствах [14]. Прототипы автомобилей, работающих на ПОМТЭ, создали десятки автомобильных концернов [15] (рис. 1.3), несколько моделей уже выпускаются серийно.



Рисунок 1.3. Автомобиль Toyota FCV, работающий на водородном топливе

В качестве катализатора для электродов ПОМТЭ обычно используют платину. Существенным недостатком является отравление платинового катализатора даже небольшими концентрациями CO. Основную долю водорода в мире сейчас получают из природного газа или газификацией угля, и для удаления остаточного содержания CO (около 1% после паровой конверсии CO) необходимо применять специальные методы [16].

Для очистки водорода от остаточных концентраций CO в топливном процессоре рассматривают, главным образом, два процесса: селективное метанирование и селективное окисление. Оба этих процесса приводят почти к одинаковой возможной производительности [17]. Селективное метанирование осуществляется за счет присутствующего в смеси H_2 , не требуя ввода дополнительных реагентов. Кроме того, этим процессом легче управлять по причине меньшего теплового эффекта, чем при селективном окислении. С другой стороны, затраты водорода на селективное метанирование почти в 2 раза превышают потери водорода при селективном окислении [17]. Помимо указанных двух методов широко известен метод короткоциклового безнагревной адсорбции с переменным давлением (англ. pressure swing adsorption). Он требует колебаний

давления и менее привлекателен для топливных процессоров. Еще один метод, мембранное разделение, позволяет достичь высокой чистоты водорода, но требует применения дорогих мембран и разности давления около 20 атм [18].

В данной работе рассматривается процесс селективного каталитического окисления CO в водородсодержащей смеси, как позволяющий минимизировать потери водорода.

1.3 Селективное каталитическое окисление CO

Селективное каталитическое окисление CO (англ. preferential CO oxidation, COPROX) – это процесс очистки водородсодержащей смеси от небольших (0,5-2%) концентраций CO с помощью реакции



протекающей предпочтительно по сравнению с побочной реакцией



Высокую эффективность в селективном каталитическом окислении CO проявляют катализаторы Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ и CuO–CeO₂. Самый активный золотосодержащий катализатор быстрее всего дезактивируется [19]. Катализаторы, содержащие платину и золото, являются достаточно дорогими. Катализаторы состава CuO–CeO₂ имеют высокую активность, дешевы и устойчиво работают без дезактивации [19, 20]. Однако, как и для всех перечисленных катализаторов, их селективность в отношении CO₂ (далее – селективность) с ростом температуры снижается. Чтобы получить снижение концентрации CO от 0,5-1% до 10 ppm, необходим компромисс между повышением температуры, которое позволяет уменьшить размеры реактора, и повышением селективности.

Необходимо отметить, что катализаторы CuO–CeO₂ устойчивы в процессе селективного окисления CO. Катализатор, синтезированный гидротермальным методом [21], показал стабильную селективность и конверсию при тестировании в течение 24 ч.

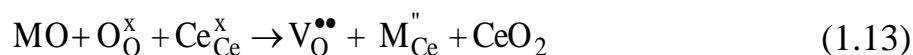
CuO/CeO₂ катализаторы также рассматриваются как перспективные катализаторы удаления CO из загрязненного воздуха при низких температурах

[22-24]. Процесс низкотемпературного каталитического окисления CO можно считать частью более сложного процесса селективного окисления CO, где дополнительно присутствует водород. Поэтому, изучение механизма селективного окисления удобно производить поэтапно, сначала изучив механизм низкотемпературного каталитического окисления CO.

1.4 Роль диоксида церия в окислении CO на CuO-CeO₂ катализаторе

В низкотемпературном окислении CO активность чистых CuO и CeO₂ достаточно низка, по сравнению со смешаннооксидным катализатором температура 50%-ной конверсии CO сдвигается на 60 и 250 градусов в сторону больших температур, соответственно [25]. Активность катализатора существенно повышается, если в состав входят помимо диоксида церия небольшие количества некоторых веществ, таких как благородные металлы, медь, кобальт. Эти вещества могут формировать наночастицы на поверхности катализатора, некоторые способны встраиваться в решетку CeO₂, то есть допировать диоксид церия.

Двухвалентные допирующие элементы (такие, как медь) могут встраиваться в кристаллическую решетку диоксида церия с образованием кислородной вакансии (рис. 1.4) [26]. Образование компенсирующей заряд кислородной вакансии есть следствие поддержания системой электронейтральности как часть процесса допирования [26]. В нотации Крегера-Винка (нижний индекс означает позицию атома или иона, верхний индекс – заряд по сравнению с нейтральной кристаллической решеткой: x – нейтральный, штрих – отрицательный, точка – положительный заряд) [27] этот процесс запишется как [26]



Для меди этот процесс идет с пренебрежимо малой энергией активации, спонтанно [26, 28, 29].

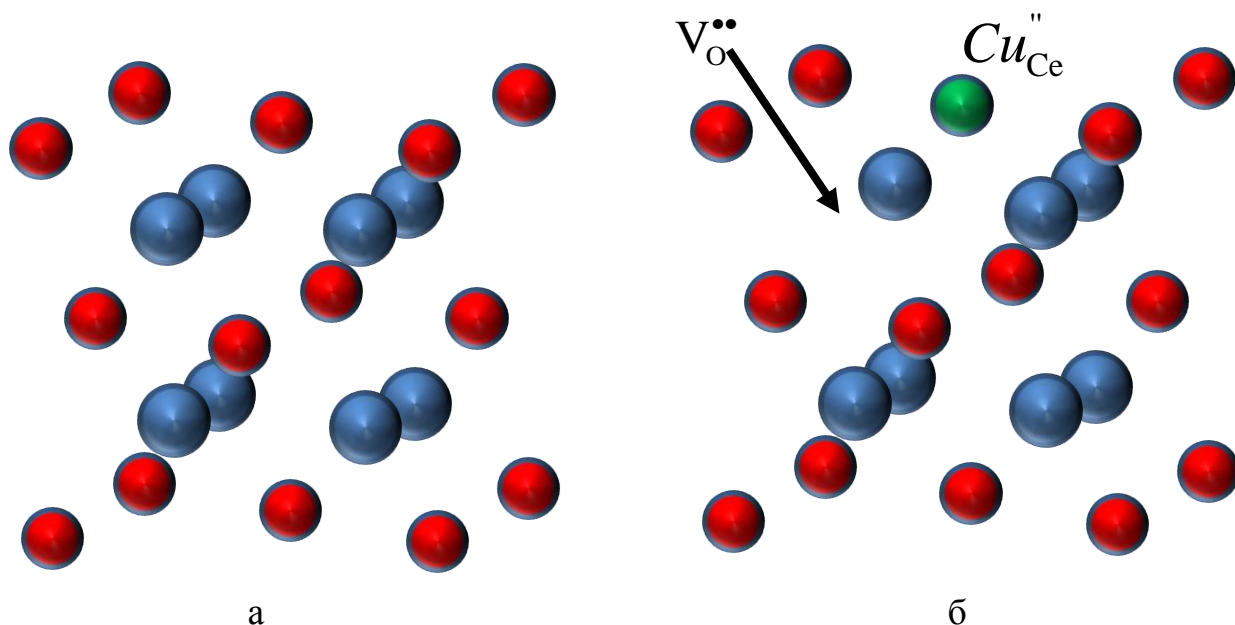


Рисунок 1.4. Образование кислородной вакансии $V_O^{..}$ при внедрении иона меди вместо иона церия в решетку CeO_2 . а – решетка без вакансии, б – решетка с вакансией. Ионы церия показаны красным цветом, ионы кислорода – синим цветом, ион меди – зеленым цветом

Добавление меди в состав катализатора значительно увеличивает низкотемпературную активность церийоксидного катализатора в отношении CO , что является следствием *синергического эффекта*, то есть электронного и геометрического взаимодействия меди и подложки диоксида церия [30, 31]. Причем, как полагают авторы [30-32], этот эффект проявляется именно в областях контакта нанесенных на поверхность CeO_2 кластеров CuO [31-33] с подложкой диоксида церия. Здесь образуются либо крошечные (величиной в несколько слоев атомов) области твердого раствора замещения [32], либо активные центры на границе контакта частиц меди (оксида меди) и диоксида церия. Медь предоставляет активные центры для адсорбции CO , а кристаллическая решетка диоксида церия – активный кислород [31, 32].

Взаимодействие меди и CeO_2 приводит к образованию кислородных вакансий, улучшенной способности к восстановлению, окислительно-восстановительному равновесию $Cu^{2+} + Ce^{3+} \rightleftharpoons Cu^+ + Ce^{4+}$ и коренным отличиям в каталитической активности от чистых оксидов отдельных компонентов

катализатора [21, 34, 35]. Кроме того, нанесение на диоксид церия позволяет достичь высокой дисперсности частиц оксида меди [21, 35].

Вклад чистого от частиц оксида меди CeO_2 в превращение CO и H_2 в ходе реакции на CuO-CeO_2 незначителен, но его следует учитывать при обработке результатов температурно-программируемых экспериментов (то есть, исследованиях реакции или десорбции частиц при плавном повышении температуры). В процессе температурно-программируемого восстановления медноцерийоксидных катализаторов водородом (H_2 -TPR) отмечается повышенное потребление H_2 по сравнению с требуемым для полного восстановления меди ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$). [36, 37] Это обычно соотносят с частичным восстановлением диоксида церия, которое сильно промотируется при введении даже небольших (1%) количеств меди. Небольшой вклад диоксид церия вносит при температурах более $300\text{ }^\circ\text{C}$ и при CO-TPR [25, 38].

1.5 Механизм низкотемпературного окисления CO на CuO-CeO_2 катализаторе

Одна из первых моделей окисления CO на CuO-CeO_2 катализаторе была предложена Liu и Flytzani-Stephanopoulos [39]. В этой модели CO адсорбируется на активных центрах – ионе меди Cu^+ , а кислород – на поверхности диоксида церия. Далее происходит перенос кислорода к границе контакта и взаимодействие с адсорбированным CO . Cu^+ рассматривается как участник каталитической реакции, а Cu^{2+} не участвует в превращениях (что также сообщали другие исследователи [40, 41]). Cu^+ образуется путем замещения одного из ионов церия Ce^{4+} на ион меди, принадлежащий частице небольшого кластера меди. За счет перераспределения заряда ион Cu^+ оказывается на поверхности катализатора [39].

Позже для реакции был предложен окислительно-восстановительный механизм с вовлечением ионов меди и церия и циклическим изменением их степени окисления. Martinez-Arias и др. [33], описавшие механизм, предполагали, что активные центры катализатора восстанавливаются из состояния $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Ce}^{4+}$ до $\text{Cu}^+\text{-V-Ce}^{3+}$ (V – кислородная вакансия). На Cu^+ также может адсорбироваться

СО, что подтверждено наличием в инфракрасных спектрах полосы поглощения, характерной для карбонила Cu^+CO . Затем происходит адсорбция кислорода на границе контакта между CuO и CeO_2 [33]. Активные центры катализатора возвращаются в исходное состояние $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Ce}^{4+}$.

Moreno с соавт. [42] показали, что окислительно-восстановительный механизм окисления СО с циклическим изменением степени окисления меди между Cu^+ и Cu^{2+} [33] лучше описывает экспериментальные данные, чем механизм Liu и Flytzani-Stephanopoulos [39].

В 2003 году Sedmak и соавт. [43] определили, что модель Марса и ван Кревелена лучше описывает данные нестационарных кинетических экспериментов, чем кинетические выражения, предложенные Liu и Flytzani-Stephanopoulos [39]. Модель Марса и ван Кревелена предполагает участие решеточного кислорода O^{2-} (кислорода решетки диоксида церия) в переокислении активных центров меди. Вакансии, остающиеся после ухода иона кислорода, перезаполняются из газовой фазы [44].

В работе [32] выполнено построение кинетической модели, состоящей из 7 элементарных стадий, для случая отсутствия кислорода в потоке, поступающем на катализатор. Данная модель учитывает миграцию кислорода к поверхности катализатора из сплошной фазы CeO_2 за счет диффузии. По результатам моделирования энергию активации 72,9 кДж/моль имеет лимитирующая стадия переокисления восстановленных активных центров катализатора решеточным кислородом [32]. Близкое значение энергии активации стадии, 72,3 кДж/моль, получено в работе [42] по результатам моделирования для кислородсодержащей смеси, где в качестве лимитирующей была выбрана стадия образования CO_2 .

1.6 Механизм селективного окисления СО на CuO-CeO_2 катализаторе

Хотя окислительно-восстановительный характер реакции окисления СО для медьсодержащих церийоксидных катализаторов сейчас общепризнан, тем не менее, остается ряд невыясненных и спорных аспектов. Это *механизм переокисления активных центров меди, состояние активных центров меди*

(степени окисления) в ходе низкотемпературного и селективного CO, форма активных центров окисления CO и водорода (мелкодисперсные частицы, сплошная фаза оксида меди, твердый раствор меди в диоксиде церия), механизм окисления водорода при селективном окислении CO. Первые три проблемы затронуты в обзорной работе [45]. Данные проблемы привлекают значительное внимание научного сообщества, и попытки их разрешения стимулируют создание новых экспериментальных методов и компьютерных моделей. Например, для выяснения формы и состояния активных центров окисления CO на CuO-CeO₂-катализаторе был создан аппарат для одновременных *operando* исследований ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения с Фурье-преобразованием (DRIFTS) [46]. В данной диссертационной работе создается микрокинетическая модель с двумя типами активных центров с обменом кислородом между ними (глава 4) и специальная методология оценки кинетических параметров (см. главу 3).

1.6.1 Механизм переокисления активных центров меди

В литературе описаны два возможных механизма:

– адсорбция и последующая диссоциация O₂ на активных центрах меди [40] (рис. 1.5, а);

– поверхность диоксида церия адсорбирует кислород, который затем переносится к активным центрам меди (механизм Марса и ван Кревелена) [47-49] (рис. 1.5, б). При этом, в ходе процесса происходит циклическое изменение степени окисления ионов меди и церия [48].

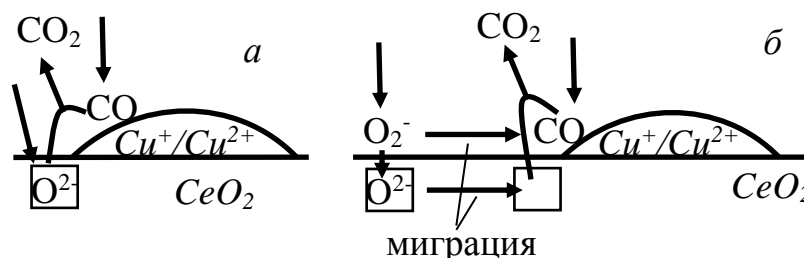


Рисунок 1.5. Схема переокисления активных центров меди при окислении СО на CuO-CeO₂ катализаторе: а – адсорбция и диссоциация на активных центрах меди, б – адсорбция на поверхности CeO₂ с последующей миграцией кислорода по поверхности или через вакансии (обозначены квадратом) решетки CeO₂ [50]

1.6.2 Состояние активных центров меди в ходе низкотемпературного и селективного окисления СО

С использованием передовых методов исследования [46] было показано, что в циклах восстановления-окисления с помощью СО медь в составе CuO-CeO₂ катализатора проходит последовательно три степени окисления: Cu²⁺, Cu⁺, Cu⁰. Эти же степени окисления наблюдаются в стационарных экспериментах селективного каталитического окисления. Количество меди в разных степенях окисления зависит от температуры [51]. При температурах до 400-470 К происходит активное окисление СО. При этом медь, преимущественно, находится в состоянии Cu²⁺. Также присутствует небольшая доля Cu⁺ (до 30%). Среди частиц, адсорбированных на ионах Cu⁺, важным является карбонил Cu⁺СО, концентрация которого на поверхности прямо пропорциональна активности в каталитическом окислении СО [49, 51]. При повышении температуры начинается падение селективности, происходит активное окисление Н₂. При этом растет доля Cu⁰. Доля Cu⁺ проходит через максимум при 500 К, и снижается до нуля при 550 К, когда происходит полное восстановление катализатора под воздействием реакционной смеси [51].

Известно, что СО преимущественно адсорбируется на Cu⁺ [52]. Вероятно, что СО может адсорбироваться и на Cu²⁺, так как реакция при подаче смеси на полностью окисленный катализатор происходит [33, 53].

1.6.3 Форма активных центров окисления CO

На поверхности диоксида церия, помимо дефектов (таких как вакансии, дефекты замещения ионов церия ионами меди) и крупных частиц оксида меди, образующих сплошную фазу, присутствуют мелкодисперсные частицы меди. Эти мелкодисперсные частицы не удастся детектировать методом дифракции рентгеновских лучей [22], что означает, что их размер не превышает ≈ 3 нм [54]. По классификации наноматериалов эти частицы относятся к малым или средним кластерам [55] (рис. 1.6).

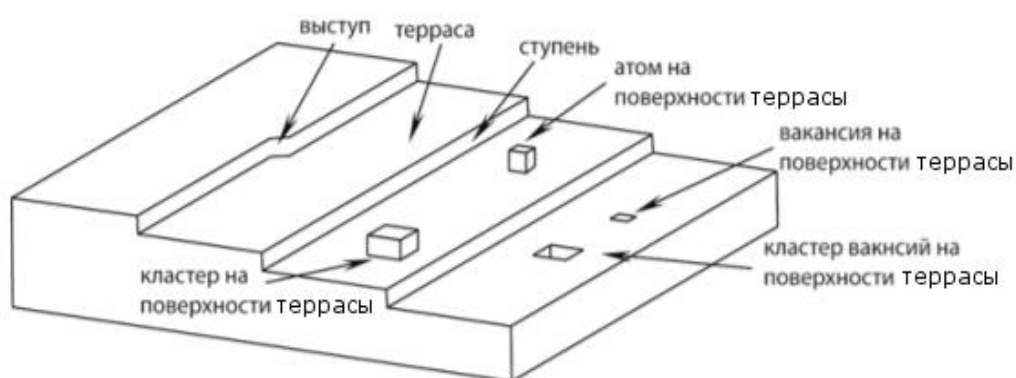


Рисунок 1.6. Структура поверхности кристалла с кластером [56]

В таблице 1.1 представлены сведения об активных центрах окисления CO на медноцерийоксидных катализаторах по данным различных исследователей. Видно, что единого мнения по этому вопросу в научном сообществе на данный момент нет. Большая часть исследователей полагает, что активными в окислении CO являются частицы оксида меди, диспергированные на поверхности CeO_2 . Причем, некоторые исследователи полагают, что активные центры находятся именно в месте контакта этих частиц с поверхностью CeO_2 (рис. 1.5), а другие говорят о том, что активны те частицы, которые слабо связаны с поверхностью CeO_2 .

Еще некоторое число исследователей видит причину окислительной активности CuO-CeO_2 -катализатора в отношении CO в частицах меди, внедренных в приповерхностный слой решетки диоксида церия (как в модели Sedmak и др. [32]).

Активные центры окисления СО по данным различных исследователей

Активные частицы	Примечание
Мелкодисперсные частицы оксида меди	[57]
Мелкодисперсные частицы оксида меди, слабо связанные с поверхностью	[58, 59]
Мелкодисперсные частицы оксида меди	[25]
Твердый раствор $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\sigma}$	[60]
Мелкодисперсные кластеры оксида меди и более крупные микрокристаллы	Восстановление от края к центру частиц, окисление – наоборот [61]
Активные центры на частицах CuO , находящиеся на границе с CeO_2	[62]
Адсорбция СО на CuO , O_2 – на кислородную вакансию, реакция на границе контакта частиц CuO и CeO_2	[63]
Граница контакта CuO и CeO_2	[64]
Твердый раствор $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\sigma}$	Активный центр полного окисления СО и пропана для $\text{CuO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Частицы оксида меди неактивны до 450°C [65]
Реакция на границе контакта CeO_2 и крупных кристаллитов CuO	[31]

Исследование структурной чувствительности реакции паровой конверсии СО (WGS) на CuO-CeO_2 -катализаторах позволило выявить нижеперечисленные типы частиц меди [58] (рис. 1.7):

- высокодисперсные (слабо связанные с CeO_2) кластеры CuO_x ($x = 0,2-0,5$),
- сильно связанные с поверхностью частицы оксида меди $\text{Cu-[O}_x\text{]-Ce}$ ($x = 0,7-3,2$),

- ионы Cu^{2+} , внедренные в решетку CeO_2 ,
- крупные частицы, формирующие сплошную фазу оксида меди.

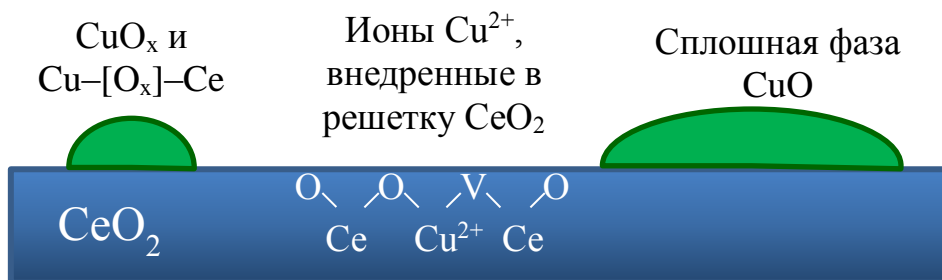


Рисунок 1.7. Типы частиц меди в составе CuO-CeO_2 -катализатора (по [58]). V – кислородная вакансия

На основании результатов анализа протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) и H_2 -TPR, утверждалось, что именно мелкодисперсные кластеры CuO_x являются активными центрами окисления CO [58, 59]. По данным TPR можно оценить, какова доля этих частиц среди всех форм меди (6% [57], 13-37% [66]).

Авторы [25, 59] провели опыты травления катализатора в кислоте, после чего катализатор значительно снизил активность. На основании этого был сделан вывод, что именно кластеры меди, а не внедренные в решетку атомы меди, являются активными центрами окисления CO на CuO-CeO_2 -катализаторах. Тем не менее, следует заметить, что внедренные в решетку частицы меди могут мигрировать на поверхность катализатора, восполняя потери мелкодисперсных частиц CuO_x после травления [22, 58].

Почти все исследователи согласны, что сплошная фаза оксида меди неактивна в реакции окисления CO [25, 58, 59].

На катализаторах, синтезированных методами соосаждения, гидротермальным, золь-гель и адсорбцией активного компонента из раствора его соединения (англ. deposition-precipitation) на графиках CO-TPR и H_2 -TPR наблюдаются два характерных пика, относящиеся к частицам меди. Меньший по площади пик наблюдается при более низких температурах и соответствует мелкодисперсным частицам оксида меди [25, 59, 67]. Большой по площади пик

авторы [59] относят к активности частиц Cu-[O_x]-Ce на поверхности катализатора, авторы нескольких статей считают их ионами меди Cu²⁺ в твердом растворе замещения [25, 68], а Maciel и соавт. относят их к более крупным частицам CuO [21].

1.6.4 Активные центры окисления водорода

Относительно активных центров окисления водорода в литературе также есть различные гипотезы. Некоторые авторы, полагают, что имеет место конкурирующая адсорбция на одни и те же активные частицы. Это могут димеры меди Cu²⁺-O²⁻-Cu²⁺, в том числе – частично восстановленные до Cu⁺ [41]. Другие авторы полагают, что адсорбция CO происходит на активные центры, содержащие ионы меди в состоянии Cu⁺, а H₂ – на активные центры в состоянии Cu⁰ (при этом форма частиц одна и та же, рис. 1.8) [69]. Сходные предположения высказаны в работе [49], где CO адсорбируется на окисленные активные центры, а H₂ – преимущественно на восстановленные. Уменьшение скорости окисления водорода при наличии CO также может свидетельствовать об их конкурирующей адсорбции [70].



Рисунок 1.8. Механизм окисления CO (а) и H₂ (б) на CuO-CeO₂ катализаторе по Lee и Kim [69].

Saruto с соавт. [36] соотносили окисление CO с активными центрами меди в степени окисления Cu²⁺, а окисления H₂ – с теми же активными центрами в степени окисления Cu⁺.

В работах [71, 72] на основе экспериментальных данных была разработана модель температурно-программируемой десорбции CO₂ (CO₂-TPD), в которой учитывалось три типа адсорбционных центров: центры, где частицы меди

находятся в сильном контакте с диоксидом церия, частицы меди, меньше взаимодействующие с подложкой, и центры диоксида церия, не модифицированные медью и не активные в окислении CO и H₂. Активность в отношении окисления CO была отнесена к первому типу активных центров, в то время как активность в отношении H₂ – ко второму типу активных центров.

Наконец, Martinez-Arias и соавт. [62, 73] предположили, что адсорбция CO происходит на границе между мелкодисперсными частицами CuO и фазой CeO₂, а H₂ – на мелкодисперсных частицах CuO в области, удаленной от границы раздела фаз. Это подтверждается, тем, что окисление H₂ начинается одновременно с началом процесса полного восстановления частиц меди до состояния Cu⁰ [74].

Касательно пути поступления кислорода к активным центрам, для случая конкурирующей адсорбции CO и H₂ кислород для окисления H₂ поступает таким же маршрутом как для окисления CO [49, 69] (рис. 1.8).

1.6.5 Ингибирование реакций окисления CO и H₂ на CuO-CeO₂ катализаторе

Известно ингибирующее воздействие H₂O и CO₂ при окислении CO на CuO-CeO₂ катализаторе [39]. Экспериментально, с использованием температурно-программируемой десорбции (TPD), подтверждено, что ингибирование окисления CO в присутствии CO₂ перестает происходить при температурах, больших, чем температура десорбции CO₂ [75]. Поэтому, механизм ингибирования — блокировка активных центров [75].

Механизм блокировки активных центров предложен и для ингибирующего воздействия воды [76] Паровая конверсия CO не наблюдается при типичных температурах селективного окисления CO и не может быть ответственна за наблюдаемое ингибирующее действие [77].

Степень ингибирования реакций окисления CO и H₂ различными компонентами газовой смеси при селективном окислении CO удобно оценить по степенным кинетическим выражениям для скоростей этих реакций, существующим в литературе [69]:

$$R_{CO} = -3,4 \times 10^{10} e^{-94,4 \kappa \text{ Дж} / \text{моль} / RT} P_{CO}^{0,91} P_{CO_2}^{-0,37} P_{H_2O}^{-0,62} \text{ моль} / (\kappa \text{ г} \times \text{с}) \quad (1.14)$$

$$R_{H_2} = -6,1 \times 10^{13} e^{-142 \kappa \text{ Дж} / \text{моль} / RT} P_{H_2} P_{CO_2}^{-0,48} P_{H_2O}^{-0,69} \text{ моль} / (\kappa \text{ г} \times \text{с}) \quad (1.15)$$

где P_k – парциальное давление компонента k газовой смеси,

R_k – скорость брутто-реакции по компоненту k газовой смеси.

Частный порядок реакций окисления больше по модулю для водяного пара, чем для диоксида углерода. Значит, H_2O оказывает более сильное ингибирующее воздействие на обе рассматриваемые реакции.

1.6.6 Лимитирующая стадия процесса селективного окисления

Частный порядок реакций окисления CO и H_2 близок к нулю, что означает, что кислород находится в избытке (табл. 1.2). Это указывает на участие решеточного кислорода в реакциях. На основании экспериментов по анаэробному титрованию, Polster и соавт. утверждали, что лимитирующими стадиями являются окисление CO ровно одним атомом решетки кислорода и реакция с участием диссоциированного H_2 и решеточного кислорода [49].

Были предложены следующие уравнения для лимитирующих стадий (звездочка «*» обозначает активный центр на поверхности катализатора) [49]:



Таблица 1.2

Частные порядки реакций окисления CO и H_2 по кислороду

Частный порядок реакции окисления		Примечание
CO по кислороду	H_2 по кислороду	
0	0	[49, 69]
0,08	нет данных	[78]
0,04-0,07	0,1-0,2	[79]
0,075	0,01	[53]
0,15	нет данных	[43]

В недавней публикации Davó-Quíñoneго и др. были выявлены следующие две лимитирующие стадии реакции окисления СО при селективном окислении: до критической температуры (90°C , соответствует максимальной концентрации карбонила Cu^+CO на поверхности) – это разложение интермедиатов реакции (карбоната CO_3^{2-} , гидрокарбоната CO_2OH^-), после критической температуры – образование карбонила Cu^+CO [80].

1.7 Структурированные носители катализаторов для процессов гетерогенного катализа

В последнее десятилетие весьма популярными носителями катализаторов для применения в разнообразных процессах химической технологии стали структурированные носители. Эти носители имеют более упорядоченную структуру по сравнению с насыпным слоем катализатора. К ним относят [81]

- 1) блочные носители катализаторов (англ. monolith),
- 2) упорядоченно уложенные элементы (например, регулярная насадка),
- 3) мембранные реакторы.

Блочные носители удобны своей модульностью и тем, что в них можно проводить процессы при высоких линейных скоростях потока. В монографии Cybulski и Moulijn (2005 год) [81], посвященной структурированным носителям катализаторов, рассматривались преимущественно блочные сотовые катализаторы (англ. honeycomb monolith, рис. 1.9, а), но отмечался рост исследований, где применяются другие блочные носители – микрореакторы (рис. 1.9, б) и высокопористые ячеистые материалы (англ. open-cell foam, рис. 1.9, в) [82, 83].

Сотовые носители катализаторов (рис. 1.9, а) имеют однотипные параллельные каналы, похожие на соты. Эти катализаторы были разработаны для устройств обезвреживания отходящих газов автомобилей, где важен невысокий перепад давления на каталитическом блоке. Поэтому размер канала обычно составляет 0,5-10 мм [85]. Наиболее распространены катализаторы 400 ячеек на кв. дюйм (400 CPSI) с диаметром каналов около 1,3 мм.

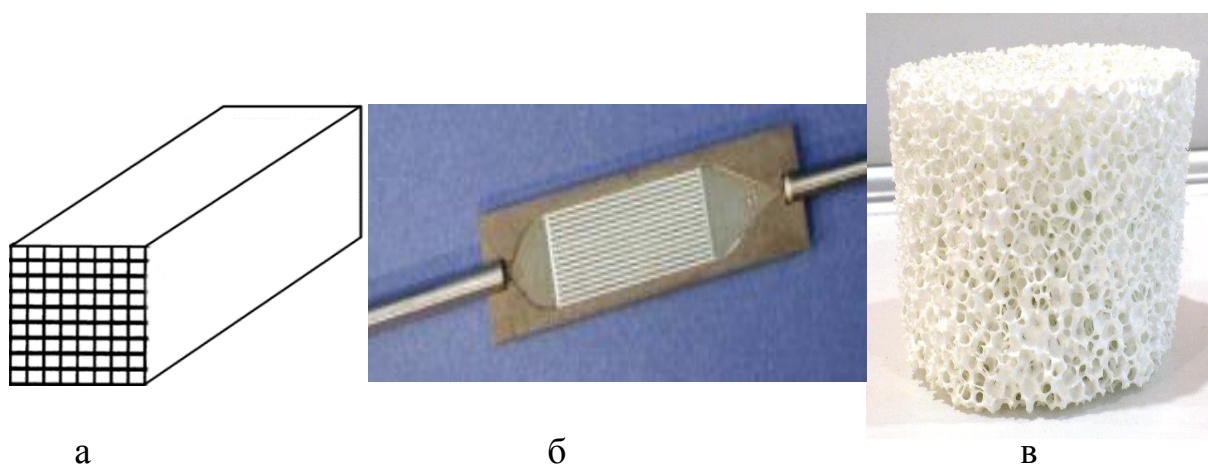


Рисунок 1.9. Структурированные носители катализаторов. а – сотый носитель катализатора; б – металлический микрореактор (снимок в разрезе) [84]; в – носитель катализатора из ВПЯМ- Al_2O_3

Для того чтобы увеличить доступную поверхность катализатора, на подложку, выполняемую из керамики (например, из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), наносится слой специального каталитического покрытия (рис. 1.10). Основной составляющей каталитического покрытия автомобильных сотых катализаторов, как правило, служит γ -оксид алюминия. Толщина этого покрытия колеблется в пределах 10-30 мкм [85]. Каталитическое покрытие имеет более развитую в сотни и тысячи раз поверхность, чем материал подложки.

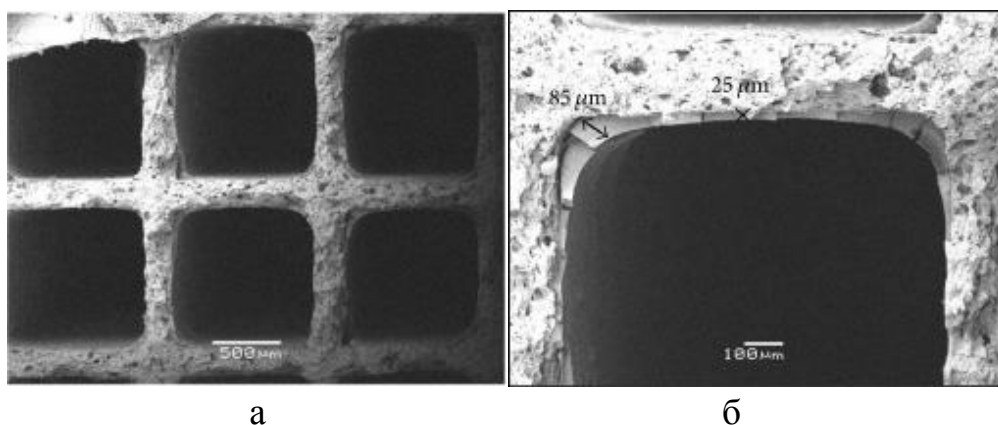


Рисунок 1.10. Каналы сотового катализатора с каталитическим покрытием. Общий вид (а) и один канал с толщиной покрытия 25 мкм (б), где видно избыточное скопление катализатора по углам канала [86]

Микрореакторами обычно называют реакторы с множеством однотипных каналов субмиллиметрового размера [87]. Чаще всего микрореакторы изготавливаются из металла следующим образом. В металлической пластине путем травления, прецизионной механической обработки или лазерного плавления делаются углубления (рис. 1.9, б). Затем две пластины соединяются вместе пайкой или сваркой [88]. Микрореакторы можно изготавливать и из других материалов (керамика, стекло). Эти реакторы эффективны в экзотермических реакциях с коротким временем контакта за счет высоких коэффициентов теплопередачи до $20 \text{ кВт}/(\text{м}^2 \times \text{К})$, высокой удельной геометрической поверхности (до $50000 \text{ м}^2/\text{м}^3$) [87]. Область применения – процессы небольшой производительности (до 5000 л/ч) и с малым временем пребывания [87]. Промышленное производство микрореакторов небольшое – в основном для проведения тонкого органического синтеза и лабораторных экспериментов [89]. Передовые позиции по созданию микрореакторных технологий занимают Технологический центр Карлсруэ (Германия), институт микротехники г. Майнц (Германия), Технический университет г. Делфт (Нидерланды). В нашей стране разработку микрореакторов ведет Институт катализа им. Борескова.

Высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) представляют собой керамические или металлические пеноматериалы с взаимосвязанной структурой пор – ячеек (рис. 1.9, в). Следующие характеристики ВПЯМ делают их применение выгодным в различных химико-технологических процессах [82, 90]:

- высокая порозность 78-97%,
- возможность получения высокой удельной поверхности (до сотен $\text{м}^2/\text{г}$) при использовании их в качестве носителей катализаторов,
- невысокое гидравлическое сопротивление (в 5-7 раз ниже по сравнению с неподвижным слоем катализатора),
- активное перемешивание потока, турбулизация при невысоких значениях линейной скорости потока,
- высокие значения коэффициентов массообмена и теплообмена.

Промышленно изготавливают ВПЯМ, отличающиеся по порозности и по числу пор на линейный дюйм (PPI). Число пор на дюйм ВПЯМ, полученных методом репликации из ретикулированного полиуретана может лежать в пределах 5-120 PPI [91].

ВПЯМ из металла обладают высокой теплопроводностью и способны быстрее отводить тепло, чем неподвижный слой катализатора [83]. Это предупреждает локальный перегрев катализатора. Металлические ВПЯМ применяются также в теплообменных устройствах для повышения скорости теплообмена. Металлические носители катализаторов из ВПЯМ много более устойчивы к термоударам, чем блоки сотовой структуры [92].

Керамические высокопористые ячеистые материалы (рис. 1.11) привлекательны из-за относительной дешевизны и простоты изготовления. Они могут быть изготовлены различными способами, описанными далее. Способы 1-3 подробно изложены в работе [93].

1) Метод дублирования матрицы (метод репликации).



Рисунок 1.11. Керамические ВПЯМ полученные методом дублирования матрицы (кафедра общей химической технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева)

В этом методе пористую полимерную матрицу (рис. 1.12) с заданным размером ячеек и порозностью пропитывают шликером [94]. Затем матрицу отжимают. Далее образец сушат, обжигают при температурах до 1700 °С.

Происходит разложение полимерной матрицы. В итоге, получают структуру ВПЯМ, дублирующую структуру полимерной матрицы. Вместо полимерной матрицы можно использовать другие материалы, имеющие пористую структуру. Размер ячеек, получаемых данным методом, обычно составляет 0,5 мм – 5 мм [82].

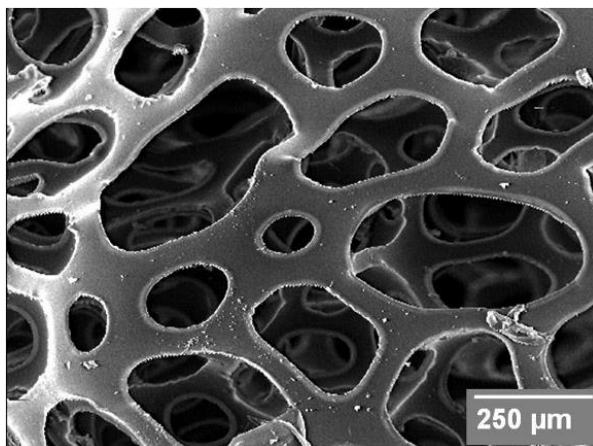


Рисунок 1.12. СЭМ-изображение полиуретановой полимерной матрицы [95]

При получении металлических высокопористых ячеистых материалов этап пропитки шликером может быть заменен химическим осаждением из газовой фазы (метод CVD) [96].

2) Метод удаляемого шаблона.

В этом методе, в противоположность предыдущему методу, удаляемый шаблон формирует структуру не перемычек, а ячеек и пор. Шаблон выжигают при температурах, не превышающих 600°C, и получают пористую структуру ВПЯМ. Также применяют растворимые или вытапливаемые материалы. Например, исходный шаблон можно вылепить из парафина. В отличие от выжигания матрицы из пенополиуретана, необратимо расходуемой в процессе получения ВПЯМ, парафиновая матрица вытапливается, после чего парафин может быть использован вновь [97]. Этот способ позволяет осуществлять высокую степень контроля над размером образуемых ячеек.

3) Метод вспенивания.

В данном методе подают воздух или инертный газ в приготовленную суспензию, которая при спекании образует прочную пену [93]. Недостаток метода – невозможность контролировать размер ячеек.

4) Метод 3D-печати.

Этим методом можно получать ВПЯМ из металла и керамики с полностью контролируемой структурой [98] (рис. 1.13). Недостатком технологии на настоящий момент является ее дороговизна, поскольку 3D-принтеры для печати из металла и керамики пока еще достаточно редки.

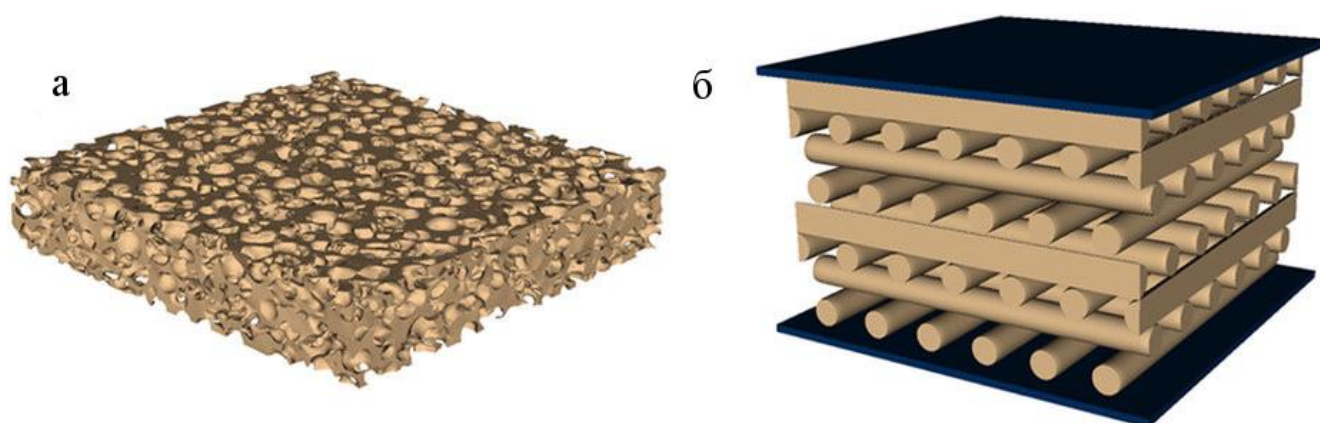


Рисунок 1.13. Стохастические и регулярные ВПЯМ, изготовленные в Lawrence Livermore National Laboratory, США. а – обычный (стохастический) ВПЯМ, б – ВПЯМ, полученный методом 3D-печати [98]

Для того чтобы увеличить площадь поверхности носителя катализатора, на первичную оксидную подложку можно нанести один или несколько слоев $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [82]. Для нанесения обычно используют метод пропитки.

Каталитическое покрытие наносят на полученный ВПЯМ-носитель путем многократной пропитки из растворов солей активного компонента [99], например, нитратов.

При математическом моделировании процессов, протекающих на нанесенных на структурированные носители катализаторах, необходимо учитывать скорости массообмена и теплообмена в потоке, поскольку реакция на таких катализаторах зачастую идет не в кинетическом (реакция контролирует скорость процесса), а в диффузионном режиме (скорость процесса ограничена

скоростью диффузионного переноса). Ruggeri и соавт. [100] показали, что селективное окисление оксида оксидов азота аммиаком является диффузионно-лимитируемым процессом на сотовом катализаторе при температурах 250 °C и выше, нагрузка на катализатор составила 70000 ч⁻¹. С другой стороны, на неподвижном слое катализатора диффузионных ограничений скорости процесса не наблюдалось [100].

Известно, что ВПЯМ обеспечивает большую скорость реакций, лимитируемых внешней диффузией, чем катализатор сотовой структуры, за счет активного перемешивания внутри ячеек [82, 101]. Для процесса окисления СО в воздухе это показано Patcas с соавт. [102] на катализаторе с активным слоем Pt/SnO₂ при скорости загрязненного воздуха 1-10 м/с. К преимуществам керамических ВПЯМ по сравнению с керамическими блоками сотовой структуры также относят более быстрый отвод тепла в радиальном направлении [102]. Однако гидравлическое сопротивление ВПЯМ выше, чем катализаторов сотовой структуры [101, 102].

За счет разницы коэффициентов теплового расширения каталитическое покрытие может иметь плохую адгезию на металлических ВПЯМ и пластинах микрореакторов, что требует дополнительной обработки поверхности металла [92, 103]. Напротив, керамические ВПЯМ обладают хорошей адгезией каталитического покрытия, состоящего преимущественно из оксидов [92].

Недостатком керамических ВПЯМ является их низкая прочность, невысокая стойкость к нагрузкам и ударам [92]. Однако эта характеристика может быть повышена введением в состав исходного керамического шликера специальных добавок, например, углеродных нанотрубок [104].

За рубежом керамические и металлические пеноматериалы предлагают крупные компании ERG Aerospace, Ultramet, множество мелких производителей. В нашей стране разработкой и исследованием высокопористых ячеистых носителей катализаторов занимаются Пермский национальный исследовательский университет и ЗАО «ЭКАТ» (российский производитель

ВПЯМ, г. Пермь) [90], РХТУ им. Д. И. Менделеева [94, 99], а также Томский политехнический университет [105].

Как отмечалось выше, турбулентный режим течения реализуется внутри ячеек ВПЯМ при гораздо более низких линейных скоростях потока (0,1-0,5 м/с [90]), чем внутри каналов сотового катализатора (где ламинарный режим наблюдается при скорости до десятков м/с). Эту особенность ВПЯМ можно использовать для интенсификации массообменных процессов и химических реакций.

В работе [106] произведено компьютерное моделирование течения внутри ячеек ВПЯМ. Модель ячейки была построена на основе усеченного октаэдра. По зависимости коэффициента гидравлического сопротивления от числа Рейнольдса на основе проницаемости Re_K определено, что начало переходного режима течения во ВПЯМ осуществляется при Re_K от 0,1 до 0,6, причем значение снижается с уменьшением порозности материала [106]. Однако, систематического исследования влияния порозности и числа пор на дюйм материала на режим течения, интенсивность турбулентности, не производилось.

1.8 Реакторы для проведения экзотермических гетерогенно-каталитических процессов

Для проведения экзотермических каталитических реакций с твердым катализатором и газофазными реагентами и продуктами применяют различные конфигурации реакторов. По тепловому режиму можно выделить односекционные адиабатические реакторы, реакторы с внешним теплообменом, многосекционные реакторы с промежуточным теплообменом [107, 108]. Рассмотрим некоторые варианты этих реакторов, которые позволяют использовать блочный структурированный катализатор.

В адиабатическом реакторе реакция осуществляется без обмена теплом с теплоносителем или окружающей средой, все тепло аккумулируется катализатором и реагирующей смесью. Считается, что в данном режиме работают

автомобильные сотовые катализаторы [109]. В стационарном режиме работы реактора можно определить адиабатический разогрев [110]

$$\Delta T_{ad} = - \sum_r \frac{Q_r \Delta C_r}{\tilde{c}_p \rho}, \quad (1.18)$$

где Q_r – тепловой эффект r -й брутто-реакции, приведенный на 1 кмоль базисного компонента r -й реакции,

ΔC_r – изменение концентрации базисного компонента газовой смеси r -й реакции в этой реакции, кмоль/м³,

\tilde{c}_p – массовая теплоемкость смеси, Дж/(кг × К),

ρ – плотность смеси, кг/м³,

ΔT_{ad} – адиабатический разогрев, К.

При большой величине адиабатического разогрева реакции, обратимые реакции и параллельные реакции, которые необходимо вести в заданном температурном режиме, проводят в многосекционных реакторах с промежуточным теплообменом (рис. 1.14). Такие аппараты обладают простотой конструкции, невысоким гидравлическим сопротивлением, позволяют применять эффективные теплообменники [111]. Если в этих реакторах в качестве катализатора применять блочные катализаторы, это решает проблемы загрузки и выгрузки катализатора и равномерного распределения потока, которые свойственны неподвижному слою катализатора.

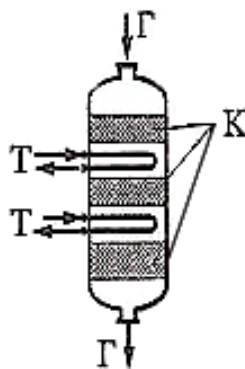


Рисунок 1.14. Адиабатический многосекционный реактор с промежуточным теплообменом [107]. Г – реагирующий газ, К – катализатор, Т – теплоноситель

Важным понятием, связанным с применением адиабатических реакторов, является тепловая устойчивость реактора. При отсутствии возмущений в потоке питания реактора, а также после кратковременных возмущений реактор должен оставаться в одном и том же, устойчивом температурном режиме.

Адиабатические реакторы имеют тот недостаток, что при небольшом изменении температуры потока питания может происходить значительное изменение температуры на выходе из реактора, и, как следствие, показателей процесса [112]. Возникает необходимость автоматического управления, чтобы поддерживать показатели процесса на нужном уровне.

Реактор с совмещенным теплообменником может быть сконструирован, основываясь на принципах работы различных теплообменников: «труба в трубе», пластинчатого, спирального, кожухотрубного и других. Особо следует отметить возможность использования микрореакторов для проведения экзотермических процессов. Если микрореактор изготовлен из чистого металла и имеет небольшие габариты, то за счет высоких коэффициентов теплопередачи в нем можно реализовать близкий к изотермическому режим, подводя или отводя тепло только от внешней стенки реактора. Если этого недостаточно, как например, при проведении каталитического окисления аммиака [113], то в структуру блока вводятся теплообменные каналы (рис. 1.15).

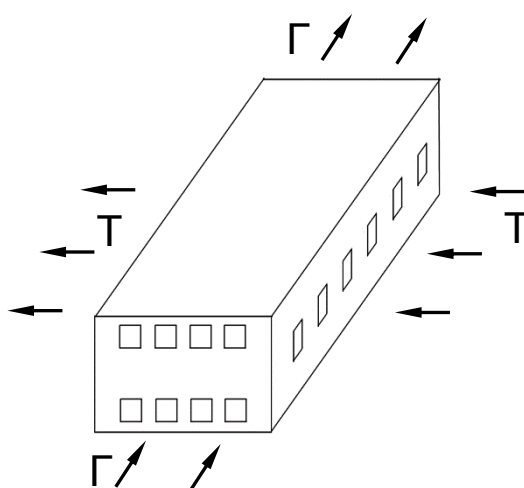


Рисунок 1.15. Реактор с совмещенным теплообменником. Г – реагирующий газ, Т – теплоноситель

1.9 Использование ВПЯМ-носителя катализатора при каталитическом восстановлении оксидов азота

ВПЯМ-носители используются при создании новых высокоэффективных установок нейтрализации газовых выбросов, содержащих оксиды азота. Две такие установки работают в ООО «Менделеевсказот» [114]. Никельсодержащий катализатор НИАП-15-12 и НИАП-15-13, загруженный в установки, нанесен на ВПЯМ- Al_2O_3 .

Восстановление оксидов азота аммиаком на ВПЯМ-никель, с нанесенными оксидами титана и ванадия, позволяет получить степень очистки дымовых газов от оксида азота до 97% при температуре 350 °С [114]

На рис. 1.16 представлены результаты по восстановлению оксида азота, содержащихся в дымовых газах газовой горелки, на катализаторе ВПЯМ-никель при различных температурах и различном процентном содержании СО в отходящих газах [115]. Образцы ВПЯМ имели диаметр пор 1,8-3,5 мм и порозность 96,5 %. Объемная скорость подачи смеси составляла 30000-70000 ч⁻¹. Степень очистки от NO составила в среднем около 60% при температуре 350 °С. Полученные результаты показали перспективность использования ВПЯМ в качестве носителя катализаторов для восстановления монооксида азота в дымовых газах.

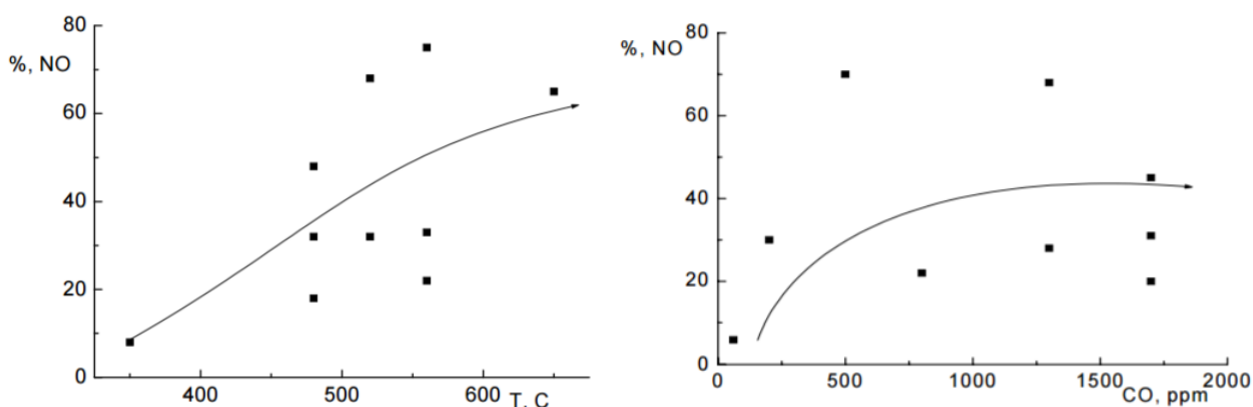


Рисунок 1.16. Восстановление монооксида азота с помощью СО на катализаторе, нанесенном на ВПЯМ-Ni [115]. а – зависимость величины конверсии NO от температуры, б – зависимость величины конверсии NO от исходной концентрации СО. Исходная концентрация NO 50 мг/м³

Имеются данные о высокой эффективности высокопористых ячеистых носителей в качестве носителей трехмаршрутного катализатора для очистки отходящих газов автомобильного транспорта. Приведенные в табл. 1.3 данные показывают, что катализатор на ВПЯМ-носителе показал в испытаниях лучшие результаты по удалению вредных компонентов выхлопа (CO , NO_x , углеводородов общей формулы C_xH_y) легкового автомобиля (управление конструкторско-экспериментальных работ АЗЛК, г. Москва), чем коммерческий блок сотовой структуры [116]. В [116] при этом отмечается, что гидравлическое сопротивление ВПЯМ-блока было ниже, чем блока сотовой структуры. Тем не менее известно, что именно значительное гидравлическое сопротивление ВПЯМ сдерживает его применение в устройствах нейтрализации отходящих газов [117], заставляя выбирать между высокой величиной конверсии веществ-загрязнителей и низким гидравлическим сопротивлением.

Таблица 1.3

Сравнение Pt-Rh/ γ - Al_2O_3 /ВПЯМ-NiCr катализатора и сотового блока [116],
приводится по [115]

Номер испыта- тельного цикла	Общий выброс вещества загрязнителя, г/испытательный цикл							
	CO		C _x H _y		NO _x		C _x H _y + NO _x	
	ВПЯМ	Сото- вый	ВПЯМ	Сото- вый	ВПЯМ	Сото- вый	ВПЯМ	Сото- вый
1	9,20	13,9	0,97	2,0	0,28	0,3	—	
2	1,57	0,2	0,19	0,2	0,25	0,4		
3+4	3,08	0,13	0,29	0,2	0,43	0,7		
Σ	13,85	14,23	1,45	2,4	0,96	1,4	2,41	3,80
1'	8,40	19,7	0,84	2,3	0,26	0,2	—	
2'	2,27	0,3	0,16	0,2	0,25	0,34		
3'+4'	3,59	0,14	0,23	0,2	0,51	0,6		
Σ'	14,26	20,14	1,23	2,7	1,02	1,14	2,25	3,84
Норматив	30,0		—		—		8,0	

В работе [118] методом математического и компьютерного моделирования было показано, что катализатор на основе ВПЯМ может обеспечить величину конверсии CO, C₃H₆, NO при нейтрализации выхлопных газов автомобилей более высокую, чем сотовый катализатор. Однако, систематического исследования влияния порозности, числа пор на дюйм ВПЯМ на величину конверсии не производилось.

В литературе обычно называют следующие причины достижения высоких степеней конверсии при применении ВПЯМ-носителя для каталитического окисления CO, восстановления оксидов азота [82, 101]

- высокая удельная поверхность;
- интенсивный массоперенос и теплоперенос в режиме внешнедиффузионного лимитирования.

Влияние внешнедиффузионного лимитирования на реакцию окисления CO и восстановления NO на Pt/ВПЯМ катализаторе неизвестно. Кроме того, ранее не исследовалось, как влияет интенсивность турбулентности на степень конверсии реагентов.

1.10 Реакторы селективного окисления CO

Известные конструкции реактора селективного окисления CO относятся к рассмотренным в п. 1.8 классам. Наиболее распространены изотермические реакторы (название приведено по патентной литературе), которые являются реакторами с совмещенным теплообменником, теплообмен организован по принципу перекрестного тока, противотока, реже – прямотока. Также существует большое количество многосекционных реакторов с адиабатическими секциями. Рассмотрим ряд конструкций реакторов селективного окисления CO, по которым по состоянию на 2016 год действуют патенты.

В конструкциях [119] и [120] водородсодержащая смесь и газ-хладагент пропускаются между параллельными пластинами. Каналы со смесью и хладагентом чередуются. В первом варианте [119] каналы предложено заполнять гофрированным металлом, а во втором [120] – предпочтительно, ВПЯМ для

увеличения поверхности контакта газа с катализатором и улучшения теплообмена. Катализатор нанесен на металл. Реакторы имеют низкий вес и компактны, способны снизить концентрацию CO до 10 ppm.

Патенты [121, 122] раскрывают конструкции реактора с совмещенным теплообменом по принципу «труба в трубе». В первом патенте в качестве хладагента используется вода в жидком и газообразном состоянии. Во втором патенте кислород для окисления CO предлагается подавать вдоль всей длины катализатора в реакторе. Катализатор может быть в форме порошка, гранул, или нанесен на сотовую структуру [121] или ВПЯМ [121, 122].

Итак, в патентной литературе описана возможность заполнять реакционные каналы высокопористым ячеистым материалом для интенсификации теплообмена с хладагентом. В одном из патентов применение ВПЯМ декларируется как основной элемент новизны в патентной формуле.

К сожалению, рассмотренная патентная литература не содержит примеров зависимостей конверсии, селективности процесса селективного окисления CO от температуры.

В статье [123] описана конструкция реактора, состоящего из двух секций с катализатором Pt и Ru на подложке Al_2O_3 и промежуточного оребренного теплообменника. Данный реактор позволяет снижать концентрацию CO до 10 ppm при концентрациях CO в смеси до 0,7%. Селективность в этом случае не превышала 35% [123].

Традиционно в процессе селективного окисления CO применяют катализаторы на основе благородных металлов, реактор исполняют полностью из металла. Все это удорожает конструкцию реактора. Удешевить конструкцию и одновременно достичь высокой селективности возможно

- 1) использовав недорогой катализатор состава CuO/CeO₂, не содержащий благородных металлов;
- 2) использовав более дешевый керамический ВПЯМ-носитель катализатора и осуществляя теплообмен с использованием металлического ВПЯМ в отдельной секции реактора.

Существует ряд научных статей, где рассматривается селективное окисление CO в структурированных каталитических реакторах. Мы проанализировали работы, где был использован CuO-CeO₂ катализатор (таблица 1.4). Наибольшее значение селективности, 99,5 %, получено в микрореакторе из нержавеющей стали, что на 9% выше, чем для неподвижного каталитического слоя в тех же условиях эксперимента [124]. Авторы объяснили этот результат отсутствием «горячих пятен» внутри микрореактора. К сожалению, концентрация CO на выходе из реактора была намного выше требуемой концентрации 10 ppm.

В микрореакторе, созданном Снытниковым и коллегами [125], эффект снижения концентрации CO с 1% до 10 ppm при нагрузке смеси 0,917 нмл/(мин × мг катализатора) достигается в широком температурном интервале 205-235 °C. При этом селективность с ростом температуры снижается от 55 до 47 %.

CuO-CeO₂ катализатор, нанесенный на ВПЯМ-алюминий [126], также демонстрирует достаточно высокую селективность (68%) при 150 °C. Однако, рассматриваемая в [126] нагрузка смеси на катализатор была примерно в 2 раза ниже, чем для микрореактора из работы [125], что затрудняет их сравнение. Конверсия и селективность в [126] близки к тем, что получены на неподвижном слое катализатора при одинаковой нагрузке.

Отметим, что CuO-CeO₂ катализатор демонстрирует большую селективность, чем коммерческие платиносодержащие (Pt-Fe-Cu) катализаторы на сотовых носителях. Для последних селективность в потоке газе-риформата, приходящего со стадии паровой конверсии CO, составляет около 33% (O₂/CO = 1,5) [127]. С другой стороны, для сотового носителя обеспечивается широкое окно температур, где концентрация CO может быть снижена до 10 ppm [127].

В реакторе с сотовым носителем CuO-CeO₂ катализатора играет значительную роль теплопроводность стенок каналов и число каналов на дюйм [128]. Чем выше эти показатели, тем более плоский профиль температуры удается реализовать внутри блока, и тем выше селективность. По сравнению с реактором неподвижного каталитического слоя наблюдается большая конверсия при высоких температурах. Это объясняется тем, что на неподвижном слое

катализатора при повышении температуры возникает внутридиффузионное лимитирование, в то время как в блоке сотовой структуры оно не наблюдается по причине малой толщины каталитического покрытия (менее 15 мкм). Следует заметить, что при температуре свыше 170 °С в каналах блока сотовой структуры присутствует внешнедиффузионное лимитирование [128]. Наличие внешнедиффузионного лимитирования в блоках сотовой структуры при селективном окислении СО наблюдается и на других катализаторах, содержащих платину и золото [129, 130].

Внешняя диффузия может играть значительную роль и для ВПЯМ-носителей катализаторов. В работе [131] ВПЯМ-носитель с катализатором, содержащим Pt и Fe, показал максимальную конверсию СО 84% (в исходной смеси 1% СО, 0,5 % О₂, 42 % Н₂, 9% СО₂, 12 % Н₂О, остальное – N₂). Селективность составила 42%. Эти показатели были выше, чем у катализатора сотовой структуры, содержащего такое же количество катализатора и имеющего такие же размеры. Уровень 10 ppm СО не был достигнут, поскольку была использована малая концентрация кислорода и активно шла реакция, обратная паровой конверсии СО (r-WGS). В работе был получен важный результат для оптимизации и проектирования реакторов, содержащих катализатор на ВПЯМ. При одинаковой нагрузке на катализатор одновременное увеличение длины катализатора и линейной скорости потока позволяет увеличить как конверсию, так и селективность процесса. Авторы объясняют это тем, что при небольших значениях линейной скорости (0,14-0,21 м/с) присутствует значительное внешнедиффузионное лимитирование, в то время как для значений линейной скорости газа 0,43-0,64 м/с оно снижается. Селективность увеличивается по той причине, что на скорость окисления водорода меньше влияет внешнедиффузионный перенос из-за большой концентрации и высокого коэффициента диффузии Н₂ [131].

Таблица 1.4

Конверсия и селективность в процессе селективного окисления СО на CuO-CeO₂ катализаторе, нанесенном на структурированные носители

Тип носителя	Размер и число каналов	Достигнутый эффект	Примечание
Микро-реактор (феррит-ная сталь)	Ширина канала 750 мкм, стенка 300 мкм, 10 каналов в пластине, 4 пластины 20x20 мм	1 нмл/мин/мг катализатора, 2% СО, 1% O ₂ , 50% H ₂ , N ₂ до 100%, конверсия 94%, селективность 99,5% (145 °С)	[124]
Микро-реактор	Ширина канала 500 мкм, 14 каналов в пластине длиной 25 мм	0,917-3,668 нмл/мин/мг катализатора, 1% СО, 1,5% O ₂ , 65% H ₂ , 20% СО ₂ , 10% H ₂ O, He до 100% конверсия ≈100%, селективность 50 % при 215-235 °С	[125]
Блок сотовой структуры	200 CPSI, 60 каналов шириной 1,5 мм, длина 12 мм	1,11 нмл/мин/мг катализатора. 0,5% СО, 0,9% O ₂ , 50% H ₂ , N ₂ до 100%, конверсия 100%, селективность 43% при 135 °С. 0,5% СО, 0,9% O ₂ , 50% H ₂ , 15% СО ₂ , 10% H ₂ O, N ₂ до 100%, конверсия 98%, селективность 30% при 180 °С	[128]
ВПЯМ-А1	ВПЯМ 40 PPI, блок диаметром 9 мм и длиной 10 мм	0,417 мл/мин/мг катализатора. Для смеси 1% СО, 1,25% O ₂ , 50% H ₂ , He до 100%, конверсия ≈100%, селективность 68% при 150 °С. Для смеси 1% СО, 1,25 % O ₂ , 50 % H ₂ , 15% СО ₂ , 10 % H ₂ O, He до 100%, конверсия ≈100%, селективность 55% при 200 °С	[126]

Проведение процесса селективного окисления CO в реакторе требует поддержания заданного температурного режима с высокой степенью точности для одновременного обеспечения высокой селективности по CO₂ (сдерживания нежелательной реакции окисления водорода) и достижения высокой величины конверсии CO (ниже 10 ppm). Геометрическая конфигурация реактора и организация теплообмена играют здесь важнейшую роль, и по причине сложности задачи следует применять компьютерную оптимизацию [132].

1.11 Микрокинетическое моделирование

С начала 90^х годов прошлого столетия в области химической технологии возникло новое направление – микрокинетическое моделирование [133]. Микрокинетическая модель дает возможность расчета скоростей реакции на макроуровне с учетом механизма реакции на микроуровне [134]. Она обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными моделями на основе степенного кинетического закона и моделями с заранее выбранной лимитирующей стадией. Во-первых, микрокинетические модели обладают предсказательной способностью в более широком диапазоне экспериментальных условий [135]. Во-вторых, путем анализа такой модели могут быть получены данные о лимитирующей стадии, о частичном равновесии и о преобладающих на поверхности интермедиатах [133]. Известные программные пакеты вычислительной гидродинамики (CFD) ANSYS[®] FLUENT[®], COMSOL[®] Multiphysics[®], OpenFOAM[®] имеют возможность совместного решения уравнений микрокинетических моделей каталитических реакций с математическими моделями гидродинамики, теплообмена, массообмена.

Микрокинетические модели включают в себе описание многостадийного детального механизма реакции. Каждая стадия микрокинетической модели отражает элементарную стадию реакции (реже – квазиэлементарную) и содержит свои кинетические параметры. Обычно используют приближение среднего поля (англ. mean-field approximation), где считается, что частицы на поверхности катализаторы находятся в общем поле, создаваемом другими частицами. При

этом кинетические параметры принимаются зависящими от средней степени заполнения поверхности θ_j адсорбатом j -го сорта [136].

Скорость отдельных стадий R_r рассчитывается по модифицированному уравнению Аррениуса. Для десорбции и поверхностной реакции [137]

$$R_r = k_r \prod_{j=1}^{N_j} C_j^{m_{rj}} = A_r T^{\beta_r} \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \prod_{j=1}^{N_j} \left[\exp\left(\frac{-\varepsilon_{rj}\theta_j}{RT}\right) C_j^{m_{rj}} \right], \quad (1.19)$$

$$C_j = (\theta_j \Gamma_{tot}) / \sigma_j, \quad (1.20)$$

где C_j – концентрация адсорбата j на поверхности, кмоль/м²,

Γ_{tot} – число активных центров всех типов на единицу поверхности, кмоль/м²,

σ_j – число активных центров, занимаемых адсорбатом j на поверхности,

k_r – константа скорости r -й стадии, $\left(\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2}\right)^{1-\sum_j v'_{rj}} \text{с}^{-1}$,

A_r – предэкспоненциальный множитель r -й стадии, $\left(\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2}\right)^{1-\sum_j v'_{rj}} \text{с}^{-1}$,

E_r – энергия активации r -й стадии, Дж/моль,

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль \times К),

β_r – показатель степени при температуре,

θ_j – степень (доля) покрытия поверхности j -ым адсорбатом,

ε_{rj} – изменение энергии активации стадии r при полном заполнении поверхности j -м адсорбатом по сравнению с незанятой поверхностью,

v'_{rj} – неотрицательный стехиометрический коэффициент j -го адсорбата как реагента стадии r ,

m_{rj} – частный порядок стадии r по j -му адсорбату (обычно равен v'_{rj}),

T – температура, К.

Если стадия r – адсорбция, то применяется формула [138]

$$R_{r,ads} = C_{ads} \gamma_{0,r} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_{ads}}} T^{\beta_r} \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \prod_{j=1}^{N_j} \left[\Gamma_{tot}^{-v'_{rj}} \sigma_j^{v'_{rj}} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{rj}\theta_j}{RT}\right) C_j^{m_{rj}} \right] \quad (1.21)$$

где C_{ads} – концентрация адсорбируемого газа, кмоль/м³,

$\gamma_{0,r}$ – коэффициент аккомодации для стадии r (коэффициент прилипания),

M_{ads} – молярная масса адсорбируемого газа, кг/кмоль.

Мольная скорость изменения концентрации частиц k -го сорта R_k (формула справедлива и для газофазных, и для поверхностных частиц) в результате протекания химических реакции на поверхности, кмоль/(м² × с), вычисляется как:

$$R_k = \sum_{r=1}^{N_r} (v''_{rp} - v'_{rp}) R_r \quad (1.22)$$

где v''_{rp} – стехиометрический коэффициент частиц p -го сорта как продукта стадии r ,

N_r – число стадий кинетического механизма.

Для скорости образования и расходования частиц на поверхности катализатора R_j чаще всего используется метод стационарных концентраций [139]

$$R_j = 0. \quad (1.23)$$

Успехи в создании и применении микрокинетических моделей для описания каталитических процессов достаточно велики. В книге [140] приводится обзор микрокинетических механизмов, разработанных для важных каталитических процессов. К числу недавно разработанных микрокинетических моделей процессов относятся: модель паровой конверсии этанола на платиновом катализаторе [141], паровой конверсии СО на родийсодержащем катализаторе [142], синтеза метанола на Cu- [143] и Zn- [144] содержащих катализаторах.

Путем совмещения модели, отражающей механизм каталитического процесса на микроуровне, с CFD-моделью гидродинамики и процессов переноса на макроуровне реактора, реализуется концепция многомасштабного компьютерного моделирования [145]. Использование многомасштабных моделей для определения оптимальной конструкции реактора и оптимизации параметров процесса является одним из направлений, интересующих как исследователей в области катализа, так и промышленные компании [145, 146].

Число созданных моделей в последние годы неуклонно возрастает. Однако, модель для селективного каталитического окисления на CuO-CeO₂ не была разработана до настоящего времени. Для процесса низкотемпературного окисления СО существует модель, полученная Moreno и соавторами [42], с явным выбором лимитирующей стадии (стадия окисления СО на поверхности с

восстановлением Cu^{2+}CO до Cu^+ и мгновенной десорбцией CO_2). Микрокинетическая модель этого процесса также не создавалась ранее.

Для количественного предсказания конверсии, селективности с помощью микрокинетических моделей требуется подбор кинетических параметров, их изменение по сравнению с начальными значениями, полученными методами эксперимента и расчетным путем (методы квантовой химии, молекулярной динамики) [147], их согласование с термодинамическими данными, которые известны для газофазных компонентов [135]. Сложность задачи приводит к необходимости использования специализированного программного средства.

Специфика микрокинетических моделей гетерогенного катализа накладывает на программное обеспечение для оценки кинетических параметров ряд требований. Сформулируем их.

1) Тесная взаимосвязь модели с экспериментальной информацией [148].

Компьютерная программа должна выполнять подбор кинетических параметров при опоре на вводимые экспериментальные данные. Так как кинетические модели различных реакций для одного катализатора могут включать общие стадии, то для повторного использования информации программа должна уметь работать с базой данных стадий каталитических реакций и кинетических параметров [148].

2) Использование параллельных вычислений [148].

Современные детальные кинетические механизмы имеют десятки и сотни стадий. Поэтому, при оценке кинетических параметров важно использовать для подбора параметров параллельные вычисления. В описании существующих специализированных программных средства оценки параметров микрокинетических моделей Presto Kinetics[®] (CiT GmbH, Германия), Athena Visual Workbench[®] 14.2 (AthenaVisual, Inc, США), μKE [149] не указана возможность параллельных вычислений.

3) Термодинамическая непротиворечивость кинетических параметров [150].

Это требование означает, что кинетические параметры прямых и обратных стадий обратимых реакций связаны между собой через константу равновесия стадии [150] и не могут подбираться без учета этой взаимосвязи.

В РФ параллельно с научной группой, в которую входит автор диссертационной работы, над созданием и усовершенствованием программного обеспечения для оценки кинетических параметров работает группа И. М. Губайдуллина (Институт Нефтехимии и Катализа РАН, г. Уфа). Программное обеспечение, созданное этой группой, использует параллельные вычисления [148]. Однако, не используется принцип термодинамической непротиворечивости наборов кинетических параметров при оценке кинетических параметров прямых и обратных стадий реакций [148, 151].

4) Автоматизированный анализ кинетического механизма (поиск лимитирующей стадии, анализ заполнения поверхности частицами).

Интегрирование в программу средств анализа параметрической чувствительности и заполнения поверхности адсорбатами, статистических методов поиска зависимостей в результатах позволит в короткое время находить лимитирующую стадию процесса, осуществлять сравнение различных вариантов кинетического механизма.

Программное обеспечение, удовлетворяющее требованиям 1-4 отсутствует. Его разработка требуется для определения наиболее вероятного кинетического механизма и создания детальной кинетической модели процесса селективного окисления СО на CuO-CeO_2 катализаторе.

1.12 Выводы и постановка задач исследования

1. Одновременное окисление СО и восстановление NO является важным процессом, протекающим при обезвреживании выхлопных газов автомобилей, а также при очистке промышленных газовых выбросов. Хотя механизм процесса хорошо изучен для Pt катализатора, термодинамически непротиворечивые кинетические параметры детальной кинетической схемы отсутствуют. Для получения очищенного от СО водорода для топливных элементов эффективным

методом является селективное каталитическое окисление на CuO-CeO_2 катализаторах. Но механизм селективного окисления CO до конца не изучен, имеется много противоречий (п. 1.5–1.6). Поэтому, ставятся задачи

- установить детальный кинетический механизм реакции селективного окисления CO на CuO-CeO_2 катализаторе;
- создать термодинамически непротиворечивые детальные кинетические модели одновременного окисления CO и восстановления NO на Pt катализаторе, селективного окисления CO на CuO-CeO_2 катализаторе.

2. Программных средств для оценки параметров детальных кинетических механизмов с учетом требований термодинамической непротиворечивости и применением параллельных вычислений не существует (п. 1.11). Поэтому, необходимо

- разработать программное обеспечение и методологию оценки параметров детальных кинетических механизмов каталитических реакций.

3. Высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) являются перспективными носителями катализаторов и уже применяются в настоящее время в РФ для очистки дымовых газов котельных агрегатов от NO_x за счет реакции с CO . Также ВПЯМ-носитель показывает хорошие результаты в испытаниях в процессе очистки отходящих газов автомобиля с бензиновым двигателем. Поэтому, в качестве носителя катализатора окисления CO в рассматриваемых в диссертационной работе процессах (одновременного окисления CO и восстановления NO на Pt катализаторе, селективного окисления CO на CuO-CeO_2 катализаторе) выбираем ВПЯМ.

В процессах окисления CO скорость внешней диффузии и режим течения могут оказывать сильное влияние на конверсию. Поэтому, для объяснения влияния режима течения на конверсию, требуется

- исследовать гидродинамику течения в слое высокопористого ячеистого носителя катализатора.

В литературе отсутствуют систематические данные по влиянию макроструктуры (порозности, числа пор на дюйм) ВПЯМ на конверсию NO и CO при их каталитическом взаимодействии. Поэтому, нужно

– определить влияние макроструктуры (порозности, числа пор на дюйм) ВПЯМ-носителя катализатора на величину конверсии в реакции одновременного окисления CO и восстановления NO на платиновом катализаторе.

4. В существующих конструкциях реактора селективного окисления CO реактор целиком выполняется из металла (п. 1.10), часто используются благородные металлы, что удорожает конструкцию. Использование CuO-CeO₂ катализатора, нанесенного на керамический ВПЯМ, приведет к снижению стоимости реактора. По причине высокого тепловыделения в ходе процесса и резкого снижения селективности при повышении температуры необходим контроль за величиной температуры в реакторе. В связи с этим, актуальна следующая задача

– 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.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ ГАЗОВОГО ПОТОКА ВНУТРИ ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА

В данной главе выполняется составление математической модели течения газа с химической реакцией внутри ВПЯМ-носителя катализатора. Производится решение следующей задачи диссертационной работы:

– исследовать гидродинамику течения в слое ВПЯМ-носителя катализатора.

2.1 Математическая модель течения вязкого газа

Для описания течения газа внутри каналов структурированных носителей катализаторов (ВПЯМ, микрореактор) в данной работе применяются математические модели механики сплошных сред. Эти модели основаны на использовании уравнений Навье-Стокса, описывающих течения вязкого газа или жидкости, где для вязкости справедлив закон Ньютона [152].

Поскольку экспериментально обнаружено (см. п. 1.7), что турбулизация потока внутри высокопористого ячеистого материала происходит при скоростях воздуха ниже 1 м/с, то для моделирования гидродинамики внутри ВПЯМ необходим учет турбулентности. Прямое численное моделирование (DNS) турбулентных течений на основе уравнений Навье-Стокса требует крайне высокого уровня дискретизации расчетной области, неприемлемого с точки зрения времени проведения расчетов. Поэтому, использованы два подхода к описанию турбулентности: RANS и LES.

1) Решение осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье-Стокса (RANS).

Данный подход основан на процедуре осреднения по Рейнольдсу уравнений Навье – Стокса, то есть выделения средних по времени значений переменной $\bar{\phi}$ и пульсационных составляющих ϕ' . В работе в рамках этого подхода рассматривались стационарные течения.

Осредненные уравнения Навье-Стокса для стационарного течения состоят из (по повторяющимся в одном слагаемом индексам выполняется суммирование, знаки осреднения опущены) [153]

а) уравнения неразрывности

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} = 0 ; \quad (2.1)$$

б) уравнений движения

$$\frac{\partial (\rho u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial (\bar{\tau})}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\overline{\rho u'_i u'_j}), \quad (2.2)$$

где $u_i, i = 1..3$ – компонента вектора скорости, м/с,

u' – флуктуационная составляющая вектора скорости, м/с,

P – давление, Па,

$-\overline{\rho u'_i u'_j}$ – тензор напряжений Рейнольдса,

$\bar{\tau}$ – тензор вязких напряжений, который вычисляется как

$$\bar{\tau} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right), \quad (2.3)$$

где μ – молекулярная (динамическая) вязкость, Па × с.

Наиболее часто для определения тензора напряжений Рейнольдса применяют гипотезу Буссинеска [154]

$$-\overline{\rho u'_i u'_j} = \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \delta_{ij} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij}, \quad (2.4)$$

где μ_t – турбулентная, или вихревая, вязкость, Па × с,

k – кинетическая энергия турбулентности, м²/с²,

δ_{ij} – дельта Кронекера.

Чтобы замкнуть систему уравнений, при использовании RANS-подхода записывалась k - ε realizable модель турбулентности. Данная модель лучше предсказывает отрыв и рециркуляцию в потоке, корректнее производит описание зон с обратным течением (рис. 2.1), чем стандартная k - ε модель [155]. Эти

свойства модели важны для описания турбулентного течения в высокопористых материалах, где чередуются сужения и расширения.

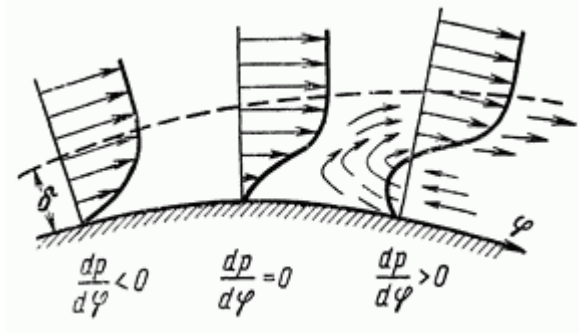


Рисунок 2.1. Возникновение зоны обратного течения возле изогнутой поверхности [156]. Градиент давления $dp/d\varphi$ в зоне обратного течения меняет свой знак, δ – толщина гидродинамического пограничного слоя.

Модель состоит из двух дифференциальных уравнений. Первое уравнение для переноса кинетической энергии турбулентности k [155, 157]:

$$\frac{\partial(\rho u_i k)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) + G_k - \rho \varepsilon - Y_M, \quad (2.5)$$

где G_k – производство кинетической энергии турбулентности из-за наличия градиентов скорости, кг / (м × с³),

ε – диссипация кинетической энергии турбулентного движения, м²/с³,

$\sigma_k = 1,0$ – турбулентное число Прандтля для k ,

$Y_M = 2\rho\varepsilon(\gamma RT/k)^{-1/2}$ – поправка для диссипации энергии при учете сжимаемости газа, кг / (м × с³),

γ – показатель адиабаты.

Турбулентная вязкость находится как [157]

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}, \quad (2.6)$$

где C_μ – функция k , ε , средних скоростей деформации, а также угловой скорости вращения системы, вычисляемая, как предложено Shih и соавт. [157].

Производство кинетической энергии турбулентности из-за наличия градиентов скорости определяют по формуле [155]

$$G_k = \mu_t S^2, \quad (2.7)$$

где $S = (2S_{ij}S_{ij})^{1/2}$ – модуль тензора средних скоростей деформации.

Второе уравнение для вычисления ε [155, 157]:

$$\frac{\partial(\rho u_i \varepsilon)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) + \rho C_1 S \varepsilon - C_2 \rho \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{\mu \varepsilon / \rho}}, \quad (2.8)$$

где $\sigma_\varepsilon = 1,2$ – обратное число Прандтля для ε ,

$C_1 = \max(0,43; Sk\varepsilon^{-1}/(Sk\varepsilon^{-1}+5))$ – параметр модели,

$C_2 = 1,9$ – константа модели.

При значениях скорости газа ниже некоторой предельной величины (зависит от моделируемого объекта) невязка расчетов по уравнениям модели турбулентности перестает снижаться, а предсказываемые значения интенсивности турбулентности начинают возрастать. Тогда вместо решения осредненных уравнений следует перейти к решению классических уравнений Навье-Стокса. Приведем их в векторной форме для стационарного течения в отсутствии внешних массовых сил [158]

$$(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \frac{1}{\rho} (\mu \Delta \vec{u} - \nabla p) \quad (2.9)$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (2.10)$$

В этом случае газ полагаем несжимаемым, течение – ламинарное.

2) Моделирование крупных вихрей (LES).

В этом подходе осуществляется процедура фильтрации размеров вихрей, и наиболее крупные вихри, для которых является достаточным разрешение расчетной сетки, рассчитываются по фильтрованным уравнениям, а остальные моделируются с помощью простой модели турбулентной вязкости. Операция фильтрации [159, 160] для функции ϕ выполняет осреднение по пространству:

$$\bar{\Phi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\vec{x}') G(\vec{x} - \vec{x}', \Delta) d\vec{x}', \quad (2.11)$$

причем должно быть выполнено условие нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G(\vec{x} - \vec{x}', \Delta) d\vec{x}' = 1, \quad (2.12)$$

где G – функция фильтрации,

Δ – ширина фильтра, зависящая от шага сетки Δx , Δy , Δz по трем координатам [160],

$$\Delta = \sqrt[3]{(\Delta x \Delta y \Delta z)}. \quad (2.13)$$

Операция применяется ко всей расчетной области. В качестве фильтра часто используют саму расчетную сетку [160].

Математическая модель для описания течения вязкого сжимаемого газа на основе LES-подхода состоит из [159, 160]

– фильтрованных уравнений Навье-Стокса (черта фильтрации над скоростью и плотностью опущена)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial (\overline{\tau})}{\partial x_j} + \frac{\partial (\overline{\tau}_{LES})}{\partial x_j} \quad (2.15)$$

где $\overline{\tau}_{LES}$ – тензор напряжений подсеточного масштаба.

– подсеточной модели турбулентности.

В качестве подсеточной модели используется модель WALE [155]:

$$\mu_t = \rho L_s^2 \frac{(S_{ij}^d S_{ij}^d)^{3/2}}{(S_{ij} S_{ij})^{5/2} + (S_{ij}^d S_{ij}^d)^{5/4}} \quad (2.16)$$

$$L_s = \min(k_k d_w, C_w V^{1/3}), \quad (2.17)$$

где $k_k = 0,4187$ – константа Кармана,

d_w – расстояние до ближайшей стенки, м,

$C_w = 0,325$ – константа модели WALE,

V – объем расчетной ячейки, м³.

Квадратичный тензор S_{ij}^d определен как [155]

$$S_{ij}^d = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k}. \quad (2.18)$$

Эта модель более корректно учитывает затухание турбулентности у стенок, чем наиболее простая модель Смагоринского-Лилли. Модель использует гипотезу Буссинеска для расчета подсеточных напряжений.

Решение нестационарных уравнений LES производится до установления статистически стационарного течения. В данном случае величина перепада давления после начального периода выходила на флуктуирующий режим с постоянным математическим ожиданием и дисперсией. Использовалась неявная схема решения уравнений LES и шаг по времени, позволяющий поддерживать число Куранта $\approx 20-40$ для всей расчетной сетки.

2.2 Модель для описания пограничного слоя

Для корректного разрешения пограничного слоя нужно очень мелкие сетки. Кроме того, не все модели турбулентности способны корректно описать структуру пограничного слоя (распределение скорости, температуры, концентрации в нем). Модели семейства $k-\varepsilon$ в их исходном виде описывают турбулентность в ядре потока и не учитывают влияние стенок на характеристики турбулентного движения. Поэтому, вводят специальные модели для описания пограничного слоя – пристеночные функции.

Выбор пристеночной функции зависит от используемой модели турбулентности и параметра y^+ , безразмерного расстояния по нормали до стенки для первого пристеночного слоя ячеек конечно-объемной сетки. Значение y^+ вычисляют по формуле [161]

$$y^+ = \frac{\rho u_* y}{\mu} \quad (2.19)$$

где u^* – скорость трения у ближайшей стенки, м/с,

y – расстояние до ближайшей стенки, м.

Скорость трения – характеристическая скорость течения у стенки, описываемая формулой [161]

$$u^* = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}} \quad (2.20)$$

где τ_w – касательное напряжение, кг / (м × с²).

Чтобы избежать ошибок, связанных с неправильным выбором размера сетки или модели пристеночной области для данной сетки, мы использовали расширенное пристеночное моделирование (англ. enhanced wall treatment). Для сеток, где $1 < y^+ < 5$, использована двухслойная модель пограничного слоя. Определяется часть слоя, где влияние на поток оказывает вязкость [155, 161]

$$\text{Re}_y = \frac{\rho y \sqrt{k}}{\mu} \leq 200 \quad (2.21)$$

В этой части применяется модель Вольфштейна, состоящая из одного уравнения [155]. В дальней от стенки части турбулентного пограничного слоя, где преобладают инерционные эффекты (т.е., $\text{Re}_y > 200$), применяется k - ε модель [162]. При моделировании ВПЯМ в данной работе значения параметра y^+ лежали в указанном диапазоне.

2.3 Уравнения теплопередачи

Полная удельная энергия $E = h - P/\rho + |\bar{u}|^2/2$, Дж/кг, состоит из внутренней $i = h - P/\rho$ и кинетической $|\bar{u}|^2/2$ энергии. При данном определении потенциальная энергия может быть учтена отдельно в слагаемом внешних гравитационных сил (нами не учитывается) [161]. Запишем уравнение, описывающее перенос тепла в газовой смеси в стационарном случае [155, 161],

$$\nabla \cdot (\bar{u}(\rho E + P)) = \nabla \cdot \left(\lambda_{eff} \nabla T - \sum_k h_k \bar{J}_k + (\tau_{eff} \cdot \bar{u}) \right) - \sum_k \frac{h_k^0 R_k}{M_k} + S, \quad (2.22)$$

где λ_{eff} – эффективный коэффициент теплопроводности, Вт / (м × К), равный коэффициенту теплопроводности газа λ , если течения ламинарное, $\lambda_{eff} = \lambda + \tilde{c}_p \mu_t / Pr_t$, если течение турбулентное,

\tilde{c}_p – теплопроводность смеси, Дж / (кг × К),

$$h = \sum_k Y_k h_k = \sum_k (Y_k \cdot \int_{298,15}^T c_{p,k} dT) - \text{«термическая энтальпия» смеси, Дж/кг,}$$

h_k^0 – энтальпия образования k -го компонента смеси, Дж/кг,

M_k – молярная масса k -го компонента смеси, кг/кмоль,

S – дополнительные источники/стоки тепла (перенос излучением).

В правой части уравнения (2.22) последовательно записаны слагаемые, отвечающие за теплопроводность, теплоперенос тепла за счет диффузии компонентов, вязкостный нагрев (за счет трения слоев газа), тепло химической реакции, перенос тепла излучением. Последний учтен с помощью модели *Discrete Ordinates* [163] при моделировании адиабатического режима реакции одновременного окисления СО и восстановления NO на Pt/ВПЯМ катализаторе (п. 5.1.7). Силы гравитации не учитывались. Значение турбулентного числа Прандтля Pr_t выбрано равным 0,85, как рекомендовано в [155].

Перенос тепла в твердом носителе (индекс s) рассчитан по уравнению [140]

$$\nabla \cdot (\lambda_s \nabla T) = 0, \quad (2.23)$$

где λ_s – коэффициент теплопроводности носителя, Вт / (м × К)

Для турбулентных потоков температура в пристеночной зоне газа/жидкости рассчитывается с применением аналогии Рейнольдса и расширенных пристеночных функций [155].

2.4 Уравнения переноса компонентов

В качестве единицы концентрации выберем массовую долю компонента в газовой смеси. Запишем уравнение переноса компонента k [140]

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u} Y_k) = \nabla \cdot \vec{J}_k, \quad (2.24)$$

где Y_k – массовая доля компонента k в смеси,

\vec{J}_k – диффузионный поток компонента k , кг / (м² × с),

Уравнение приведено для стационарного случая. В левой части записана конвективная составляющая, в правой части – диффузионная составляющая.

Концентрация компонента, находящегося в избытке, вычисляется по балансу

$$\sum_k Y_k = 1 \quad (2.25)$$

Диффузионное слагаемое вычисляется на основе закона Фика с учетом возможности турбулентного переноса частиц [137, 155]

$$\vec{J}_k = (\rho D_{k,m} + \frac{\mu_t}{Sc_{t,k}}) \nabla Y_k + \rho D_{T,k} \frac{\nabla T}{T} \quad (2.26)$$

где $D_{k,m}$ – коэффициент молекулярной диффузии компонента k протекающей смеси, м²/с, рассчитываемый с использованием молекулярно-кинетической теории газов на основе формулы Чемпена и Энскога [137],

$D_{T,k}$ – коэффициент термодиффузии [164], м²/с,

$Sc_{t,k} = \frac{\mu_t}{\rho D_{t,k}}$ – турбулентное число Шмидта, принимаемое равным 0,75 [155],

D_t – коэффициент турбулентной диффузии, м²/с.

2.5 Граничные условия

Граничные условия задаются на внешних границах модели, а также, при необходимости, на границе контакта расчетных зон – например, где контактирует газ и твердый катализатор.

На поверхности стенки формулируются следующие граничные условия.

– Условие прилипания (отсутствия проскальзывания) потока $\vec{u} = 0$ (для неподвижной стенки).

Это условие справедливо, поскольку в рассматриваемых задачах число Кнудсена не превышает 10^{-3} [165] (максимальное значение числа Кнудсена – для водородсодержащей смеси при температуре 530 К – равно $9,4 \times 10^{-4}$ в п. 4.2).

– Тепловой поток от поверхности стенки q или температура стенки T_w .

Поток тепла q , Вт/м², для жидкости/газа, граничащих с поверхностью стенки, рассчитывается с учетом механизмов конвекции и излучения [155]

$$q = h_f(T_w - T_f) + q_{rad}, \quad (2.27)$$

где h_f – локальный конвективный коэффициент теплоотдачи для жидкости/газа, Вт / (м² × К),

T_f – температура протекающей среды, К,

T_w – температура поверхности стенки, К.

Поток тепла за счет излучения вычисляется как [140]

$$q_{rad} = \sigma \epsilon_r (T_{max}^4 - T_{min}^4), \quad (2.28)$$

где $\sigma = 5,67 \times 10^{-8}$ – постоянная Стефана-Больцмана, Вт / (м² × К⁴),
 ε_r – коэффициент излучения, лежащий в пределах от 0 до 1.

Если производится расчет теплопередачи внутри носителя катализатора, поток тепла на границе с поверхностью стенки вычисляется как [155]

$$q = \frac{\lambda_s(T_w - T_s)}{\Delta n} + q_{rad}, \quad (2.29)$$

где Δn – расстояние между поверхностью стенки и центром ближней к поверхности расчетной ячейки внутри стенки, м,

T_s – температура в ближней к поверхности расчетной ячейке внутри стенки, К.

Для массовых долей компонентов газа у поверхности выполняется баланс между диффузионным переносом и реакцией [140, 166]

$$-\vec{n} \cdot \vec{J}_k + \eta(F_{cat} / F_{geo})M_k R_k = 0, \quad (2.30)$$

где \vec{n} – единичный вектор, направленный нормально поверхности во внутрь реактора,

R_k – мольная скорость изменения концентрации компонента k за счет протекания химических реакций, рассчитанная по микрокинетической модели, кмоль / (м² × с) (раздел 1.11),

η – фактор эффективности диффузии в пористом покрытии, который рассчитывается по величине модуля Зельдовича-Тиле [145],

F_{cat} / F_{geo} – коэффициент разветвленности каталитического покрытия, то есть отношение активной площади поверхности катализатора к геометрической площади поверхности расчетной модели.

Коэффициент разветвленности поверхности F_{cat} / F_{geo} обычно принимают постоянным по реактору, что означает равномерное нанесение катализатора. Типичные значения для металлов платиновой группы, нанесенных на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляют от 30 [145] до 70 [167].

На внешних границах модели температура поверхности стенки или тепловой поток в уравнениях (2.27) и (2.29) должны быть заданы. При моделировании

теплоизолированных границ реакторов и элементов реакторов тепловой поток приравнивают нулю:

$$q = 0. \quad (2.31)$$

Граничное условие «Вход потока» – для каждой расчетной ячейки, где применяется данное граничное условие, задаются температура $T=T_0$, компоненты вектора скорости $u_i=u_{i,0}$ (или задается массовый расход смеси и направление по нормали к границе), параметры турбулентности (интенсивность турбулентности $I=I_0$, гидравлический диаметр d_h , равный диаметру поры d_{pore} , из которых по приближенным формулам рассчитываются k и ε [168]), массовая доля $Y_k=Y_{k,0}$ для каждого компонента смеси.

Граничное условие «Выход потока» – задается равенство давления внешнему давлению ($P_{out} = 101325$ Па);

На внешних границах модели могут быть заданы трансляционные периодические граничные условия, которые означают равенство значений переменных для соответствующих точек \bar{x} и $\bar{x}+\vec{l}$ двух поверхностей:

$$\bar{u}(\bar{x}) = \bar{u}(\bar{x}+\vec{l}), \quad (2.32)$$

$$p(\bar{x}) = p(\bar{x}+\vec{l}), \quad (2.33)$$

$$T(\bar{x}) = T(\bar{x}+\vec{l}), \quad (2.34)$$

$$Y_k(\bar{x}) = Y_k(\bar{x}+\vec{l}), \quad (2.35)$$

где \vec{l} – вектор трансляционного смещения (параллельного переноса) между двумя поверхностями, на которых задаются периодические граничные условия.

2.6 Дискретизация и решение уравнений математической модели

В общем виде уравнение переноса величины ϕ для стационарного случая можно записать как [161, 169, 170]

$$\frac{\partial(\rho u_j \phi)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) + S_\phi, \quad (2.36)$$

Это общий вид рассмотренных в предыдущем разделе уравнений, где ϕ может являться компонентой вектора скорости u_i , массовой долей Y_k компонента

k , полной энергией E , а для уравнения неразрывности равно единице. S_ϕ – учитывает химическую реакцию, перенос излучением, D представляет собой коэффициент диффузии в диффузионном слагаемом, подобных слагаемых в правой части уравнения (2.36) может быть несколько.

Для решения уравнений методом конечных объемов (МКО) переходят к интегральной форме уравнений, интегрируя (2.36) и применяя формулу Остроградского-Гаусса [161, 169, 170]

$$\int_A \rho \phi u \cdot n dA = \int_A D \nabla \phi \cdot n dA + \int_V S_\phi dV, \quad (2.37)$$

где V – контрольный (конечный) объем, ячейка сетки,

A – поверхность интегрирования (поверхность контрольного объема),

n – здесь, внешняя нормаль.

Далее интегралы находят с помощью квадратурных формул, получают для каждой из переменных (u_i , k , ε , Y_k и т.д.) систему нелинейных уравнений, содержащую уравнения для каждой ячейки сетки, которую линеаризуют и решают итерационно [161, 171].

Значения на гранях, нужные для вычисления интегралов по поверхности контрольных объемов, вычислялись в данной диссертационной работе с помощью численной схемы второго порядка точности [171].

Поскольку в каждом контрольном объеме неизвестен набор взаимосвязанных величин (компоненты скорости, давление, концентрации компонентов газовой смеси, полная энергия или температура), после повторения процедуры итерационного решения системы алгебраических уравнений для каждой величины, необходимо заново повторять пересчет всех уравнений для всех ячеек. Эта итерационная процедура называется отдельной процедурой решения уравнений, она реализована в программном пакете FLUENT [155] и показана на рис. 2.2.

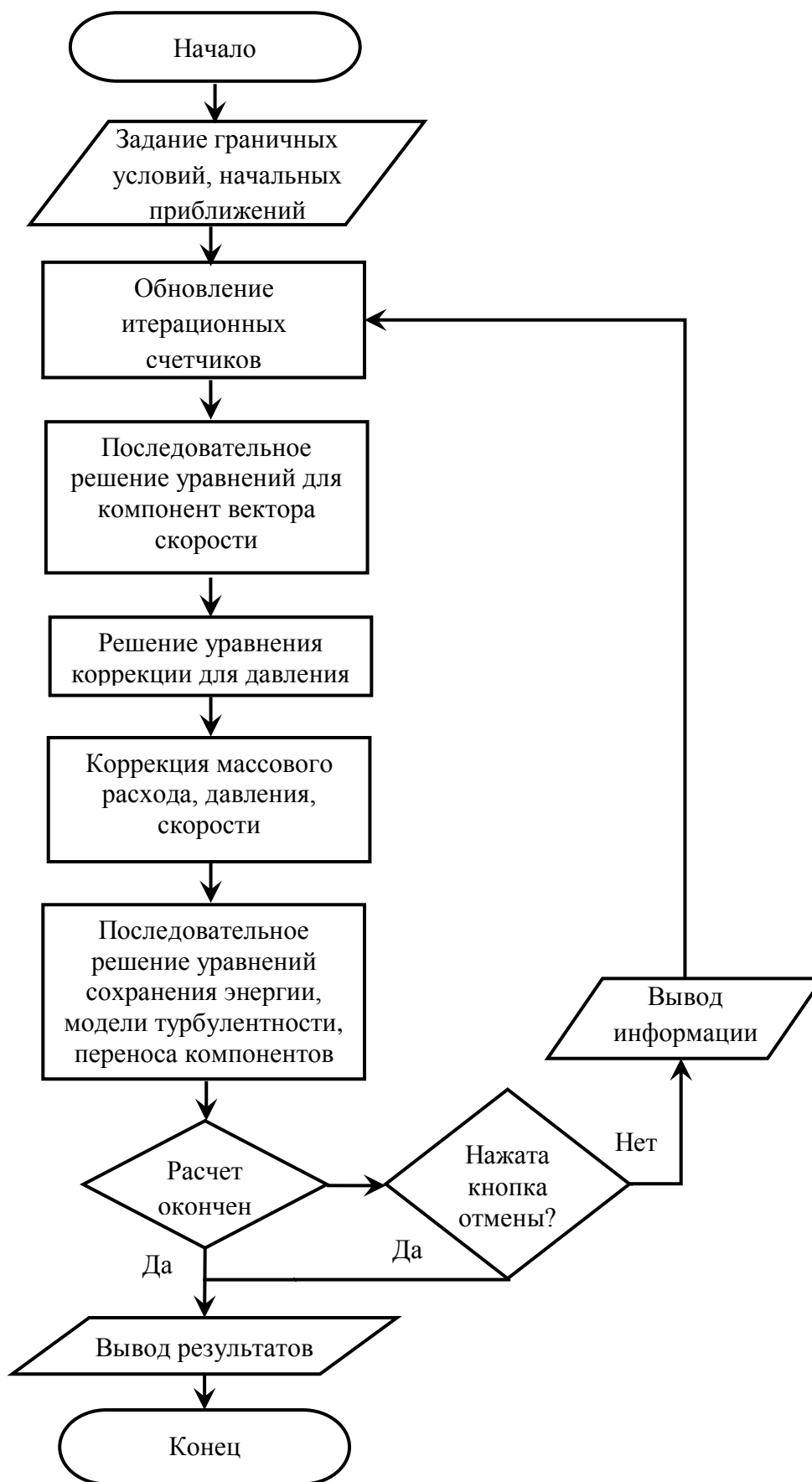


Рисунок 2.2. Блок-схема расчета течения вязкого газа в программном пакете FLUENT [155]

После решения уравнений движения (переноса импульса) найденные значения скорости не удовлетворяют уравнению неразрывности. Поэтому, решается уравнение коррекции для давления (находится давление), а на основе вычисленных поправок обратно корректируются компоненты вектора скорости, массовый расход (алгоритм SIMPLE) [170].

Критерием окончания расчета является заданное значение относительной суммарной по сетке невязки для каждого уравнения системы [84]. Использованные нами значения: по уравнению неразрывности 10^{-5} , по уравнениям переноса импульса 10^{-6} , по уравнению энергии 10^{-10} , по уравнениям переноса компонентов 10^{-7} . Также осуществлялось отслеживание значения перепада давления вдоль направления потока модели и концентраций веществ в месте выхода потока из модели. Эти значения должны были стабилизироваться в пределах $\pm 1\%$ (признак сходимости расчета), чтобы считать расчет завершенным.

Для оценки погрешности расчета с использованием метода конечных объемов и выбора расчетной сетки принято проводить первые вычислительные эксперименты на нескольких сетках с последовательным уменьшением характерного размера. При этом для более мелкой сетки рассчитывают коэффициент сеточной сходимости GCI , который со степенью значимости 5% позволяет дать верхнюю оценку относительной погрешности результатов, полученные в результате сеточного расчета, относительно точного решения [172]:

$$GCI = \frac{3|\varepsilon|}{r^p - 1} \quad (2.38)$$

где ε – относительная погрешность данных, вычисленных на более мелкой и более грубой сетках,

r – отношение характерных размеров более грубой и более мелкой сеток,

p – порядок дискретизации производных.

Мы руководствовались значением $GCI < 1,5\%$ по перепаду давления на модели и по конверсии реагентов при выборе сеток для расчетов. Расчетная сетка состояла из тетраэдрических элементов.

2.7 Геометрические модели ВПЯМ

Высокопористый открытоячеистый материал представляет собой сеть взаимосвязанных ячеек, ограниченных каркасной структурой. Проходы между ячейками называют порами или окнами, отдельные ребра каркаса – перемычками, а места, где перемычки сходятся по несколько вместе – узлами [173].

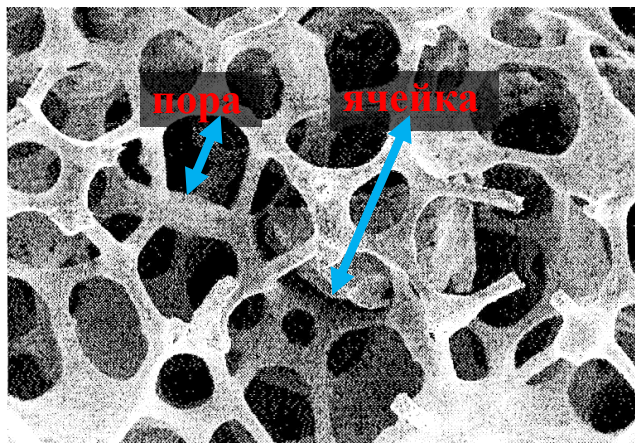


Рисунок 2.3. Микрофотография ВПЯМ-меди, полученная методом сканирующей электронной микроскопии [174]

Структура ВПЯМ является довольно регулярной по сравнению с другими пористыми структурами [99]. Поэтому, для геометрической репрезентации ячеек ВПЯМ часто выбирают элементарную ячейку, которой можно заполнить пространство с помощью параллельного переноса [175]. Таким путем можно получить геометрическую модель образца ВПЯМ заданных размеров.

Структура ВПЯМ, получаемых методом дублирования полимерной матрицы, повторяет структуру материала-предшественника. Пузырьки пены при изготовлении любой пены путем вспенивания минимизируют собственную поверхность. Если слегка изогнуть грани усеченного октаэдра, получится ячейка Кельвина. Она обеспечивает одну из наименьших по величине поверхности между элементами упаковок в трехмерном пространстве [176]. В связи с этим, в качестве прототипа структуры ВПЯМ часто используется усеченный октаэдр, также называемый по количеству граней тетрадекаэдром (рис. 2.4, а). 6 граней усеченного октаэдра – квадраты, остальные 8 – правильные шестиугольники. На

основе этой структуры можно строить модель ячейки ВПЯМ, соединив вершины, например, цилиндрическими перемычками (рис. 2.4, б).

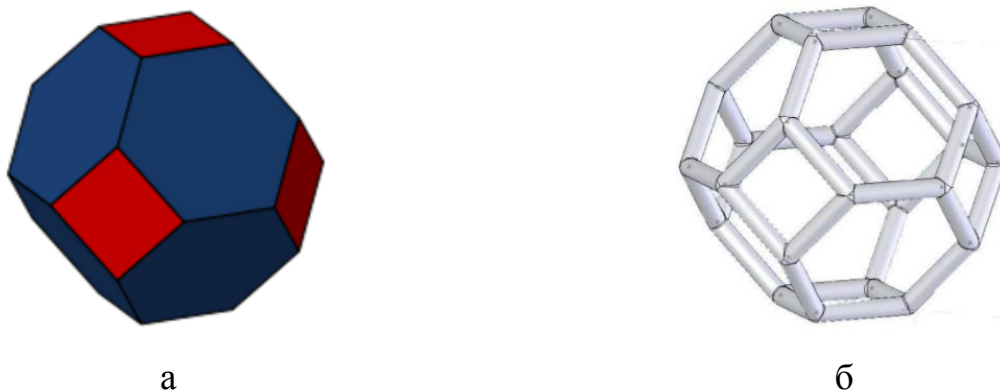


Рисунок 2.4. Модель ячейки ВПЯМ на основе усеченных октаэдров. а – усеченный октаэдр, б – модель ячейки ВПЯМ из цилиндров [175]

Другой класс геометрических моделей основан на плотной упаковке шаров. Реальные ячейки ВПЯМ, получаемых методом дублирования пористой матрицы и методом вспенивания, имеют вытянутую форму с соотношением осей эллипсоида от 1,1 до 1,3 [177]. Шар является удобной моделью отдельной ячейки ВПЯМ, позволяющей легко установить связь между диаметром ячейки материала и диаметром ячейки модели, размером (диаметром) поры и размером отверстия между пересекающимися шарами.

В данной работе для описания структуры ВПЯМ были выбраны две модели на основе симметричного расположения шаров: в узлах гранецентрированной кубической (fcc) и объемно-центрированной кубической (bcc) решетки, ранее уже успешно применявшиеся для описания структуры ВПЯМ [178]. Данные решетки известны из теории кристаллографии. Взаимное расположение шаров в этих решетках показано на рис. 2.5. Если увеличивать диаметр шаров, сперва они начнут касаться, образуя bcc или fcc упаковку шаров, а затем пересекаться. Пересекающиеся с другими шарами шаровые сегменты удаляют. Получающиеся усеченные шары являются моделью ячеек ВПЯМ. Шары представляют собой пустоты, поэтому, их вырезают из элементарного куба (показан на рис. 2.5). Получается элементарная кубическая ячейка модели ВПЯМ (рис. 2.6).

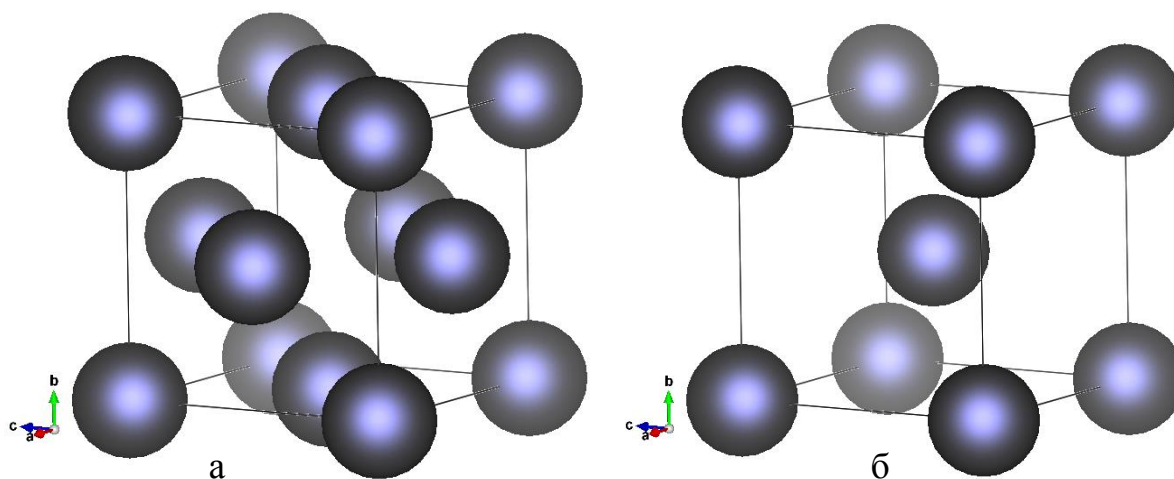


Рисунок 2.5. Элементарная кубическая ячейка fcc (а) и bcc (б) решетки (рисунки выполнены в программе VESTA 3 [179])

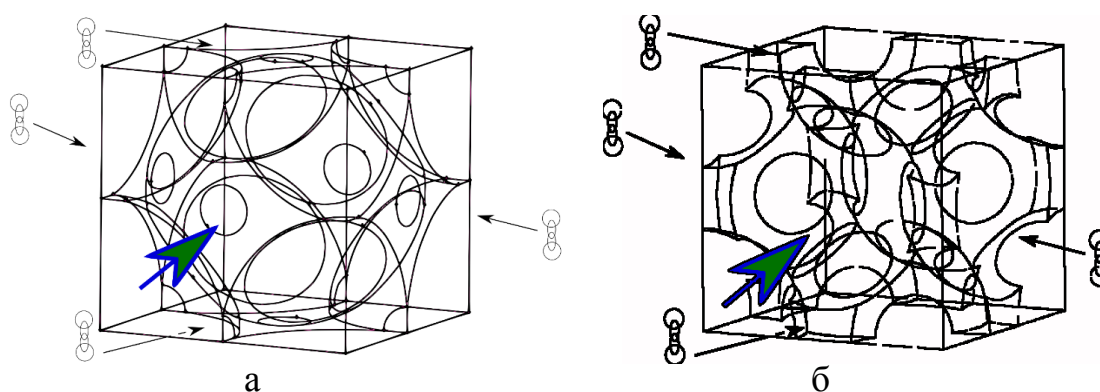



Рисунок 2.6. Элементарные кубические ячейки bcc (а) и fcc (б) модели ВПЯМ.

Знаком  отмечены плоскости, на которые накладываются периодические граничные условия при расчетах. Крупная стрелка указывает направления течения при расчетах

В том месте, где пересекались шары, остаются круглые отверстия, соответствующие порам ВПЯМ диаметром d_{pore} (рис. 2.7, 2.8). bcc модель имеет два типа отверстий, α и β , отличающиеся по диаметру (рис. 2.7). fcc модель имеет отверстия одного размера (рис. 2.8).

Заметим, что для bcc упаковки шаров построение ячейки Вигнера-Зейтца (область пространства более близкая к центру одного шара, чем к центрам других шаров) дает усеченный октаэдр (рис. 2.7). То есть, bcc-модель сходна с моделью на рис. 2.4, б по взаимному расположению модельных ячеек ВПЯМ.

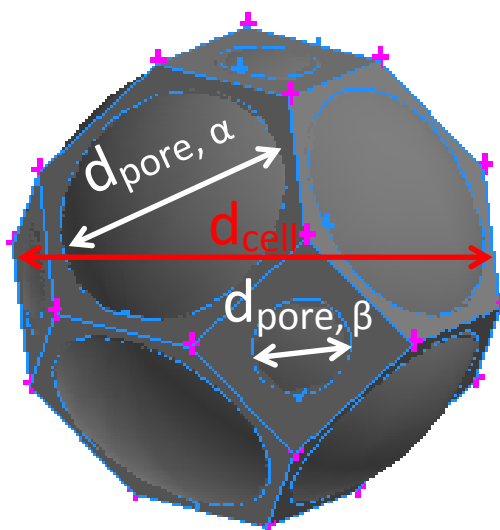


Рисунок 2.7. Ячейка Вигнера-Зейтца для бсс-модели ВПЯМ

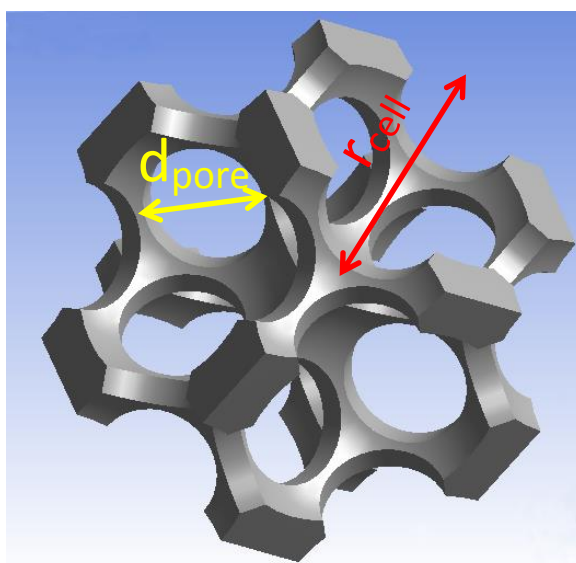


Рисунок 2.8. Часть перемычек модели ВПЯМ, принадлежащая элементарной кубической ячейке fcc-модели. Радиус ячейки $r_{cell} = d_{cell} / 2$

Модели ВПЯМ на основе упаковок шаров могут быть описаны несколькими параметрами, только два из них одновременно являются независимыми и определяют структуры модели. Эти параметры соответствуют параметрам реальных образцов ВПЯМ (табл. 2.1). Чтобы избежать избытка терминов, мы будем в дальнейшем использовать понятия, обозначающие характеристики реальных образцов ВПЯМ (порозность, диаметр поры, диаметр ячейки), применительно к моделям.

Соответствие параметров модели ВПЯМ и характеристик образцов ВПЯМ

Обозначение	Параметр модели	Характеристика образцов ВПЯМ
ε	доля свободного пространства	порозность
d_{cell}	диаметр шара	диаметр ячейки
d_{pore}	диаметр отверстия при пересечении шаров модели	диаметр поры
a	величина стороны элементарного куба	- ^a

^a – о связи параметра a с характеристиками реальных ВПЯМ см. текст ниже

Доля пустот должна соответствовать порозности ВПЯМ (макропористости, гидродинамической пористости). Из геометрии бсс модели находим следующую связь порозности и диаметра ячейки

$$\varepsilon = \frac{\pi\sqrt{3}d_{cell}^2 a - \pi\sqrt{3}a^3/4 - \pi d_{cell}^3}{a^3}, 0,6802 < \varepsilon \leq 0,9395, \quad (2.39)$$

$$\varepsilon = \frac{(\sqrt{3} + 3/2)\pi d_{cell}^2 a - (2 + \sqrt{3})\pi a^3/4 - 2\pi d_{cell}^3}{a^3}, 0,9395 < \varepsilon < 0,9945. \quad (2.40)$$

В первом из двух диапазонов порозности ячейка бсс-модели имеет 8 пор, во втором – 14 пор, соединяющих ее с другими ячейками. В реальных высокопористых материалах у одной ячейки наблюдается 12-14 пор [180], поэтому, бсс-модель может быть неадекватна при $\varepsilon < 0,9395$.

Порозность фсс-модели можно найти, зная диаметр ячейки и сторону элементарного куба a :

$$\varepsilon = \frac{3\sqrt{2}\pi d_{cell}^2 a - \frac{\sqrt{2}}{2}\pi a^3 - \frac{10}{3}\pi d_{cell}^3}{a^3}. \quad (2.41)$$

Для фсс модели ячейка соединена 12 порами с соседними ячейками.

Допустимые значения порозности для фсс модели из геометрических соображений равны $0,7405 < \varepsilon < 0,9641$, для бсс модели $0,6802 < \varepsilon < 0,9945$. Это

позволяет строить модели реальных образцов ВПЯМ различной порозности, так как порозность последних лежит в пределах $0,78 < \varepsilon < 0,97$ [181].

Геометрические модели ВПЯМ могут применяться для описания ВПЯМ-носителей с нанесенным катализатором. Порозность в этом случае следует измерять/рассчитывать после нанесения покрытия.

Коммерческие производители характеризуют ВПЯМ двумя параметрами: порозностью и числом пор на линейный дюйм (PPI). Заметим, что если увеличить геометрический параметр a , сторону элементарной ячейки fcc модели, в два раза, то количество пор и ячеек вдоль одного измерения уменьшится ровно в два раза. То есть, существует обратная зависимость между параметром a и PPI

$$PPI = 25,4 (x / a), \quad (2.42)$$

где x – неизвестный коэффициент пропорциональности,

25,4 – коэффициент перевода из мм в дюймы.

Обработав данные [182] для ВПЯМ-Al методом наименьших квадратов, можно получить приближенную формулу для связи a и PPI:

$$PPI = 25,4 (3,791 / a) \quad (2.43)$$

Отметим, что ВПЯМ, в точности обладающие fcc и bcc структурой, могут быть получены методом 3D печати из металла или керамики в настоящее время. ВПЯМ с однотипными ячейками, расположенными в узлах еще одной известной решетки, простой кубической, запатентован и позволяет сочетать канальное течение, высокую степень перемешивания потока и высокую удельную поверхность (рис. 2.9) [183].



Рисунок 2.9. Металлический ВПЯМ с однотипными ячейками [184]

2.8 Постановка вычислительных экспериментов по исследованию гидродинамики течения внутри ВПЯМ

Моделирование течения газа (воздуха) через ВПЯМ выполняется следующим образом.

Мы определяем начальное направление потока как перпендикулярное одной паре граней элементарной кубической ячейки (рис. 2.6). Тогда, воспользовавшись симметрией модели, на остальные грани можно наложить периодические граничные условия (рис. 2.6, 2.10). Это возможно при использовании осредненной RANS-модели в стационарном режиме – в направлениях перпендикулярных направлению потока течение будет периодическим с периодом, равным размеру элементарного куба. Этим принципом мы пользуемся и при моделировании реакций в адиабатических условиях, так как отсутствует внешний теплоотвод в направлении перпендикулярном потоку, и поле температур периодично.

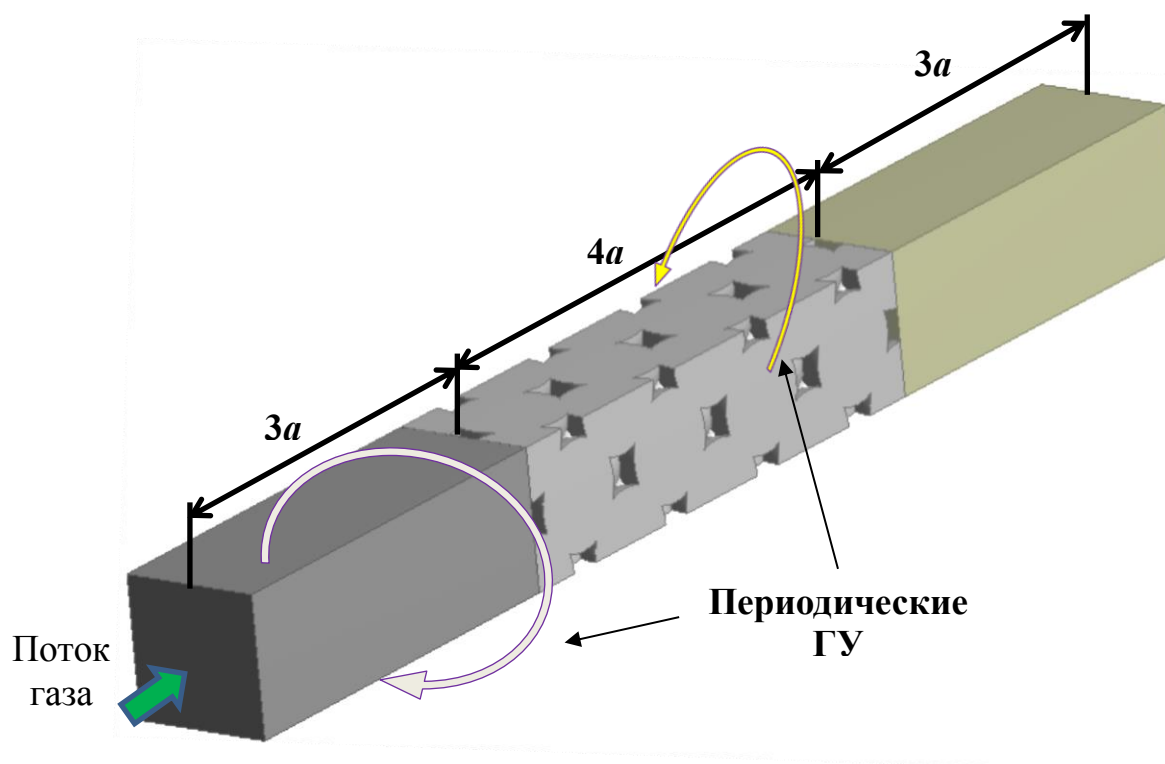


Рисунок 2.10. Геометрическая модель для исследования гидродинамики внутри ВПЯМ методом RANS

Моделирование течения воздуха через ВПЯМ с использованием уравнений RANS (2.1)-(2.8), (2.24)-(2.26), (2.32)-(2.35) в стационарной постановке

выполнялось на модели ВПЯМ из четырех элементарных кубических ячеек вдоль направления потока (рис. 2.10). Модель ВПЯМ была окружена двумя участками свободного течения длиной $3a$. Использована *realizable k-ε* модель турбулентности. На вход в модель (показан стрелкой на рис. 2.10) подавался слабо турбулизованный поток со скоростью u_{cp} . В области низких скоростей начальная турбулентность очень быстро затухала по модели и становилась незначительной. При этом, если невязки по уравнениям модели турбулентности не снижались, мы переходили к решению уравнений Навье-Стокса (2.9)-(2.10), как обсуждалось в п. 2.1.

Геометрические модели и конечно-объемные расчетные сетки на них были построены с использованием программного комплекса ANSYS®. В этом же программном комплексе (программный пакет FLUENT®) выполнялось моделирование течения газа через ВПЯМ.

Вычислительные эксперименты выполнены для воздуха со свойствами

– состав: азот N_2 78 об. %, кислород O_2 21 об. %, аргон Ar 0,97 об. %, углекислый газ CO_2 0,03 об. %;

– физические свойства при н.у.: динамическая вязкость $1,785 \times 10^{-5}$ Па/с, плотность при $1,225$ кг/м³, удельная теплоемкость $\tilde{c}_p = 1010$ Дж / (кг × К).

Температура поступающего потока воздуха – 298,15 К. Внешнее давление 101325 Па равно давлению на выходе потока из модели.

2.9 Выбор геометрической модели, адекватной реальной структуре ВПЯМ

Было произведено сопоставление перепада давления, предсказываемого бсс и фсс моделями, с экспериментальными данными для ВПЯМ, изготовленных в РХТУ им. Менделеева [185] (рис. 2.11). Средняя относительная ошибка в значениях перепада давления, вычисленных с помощью бсс-модели, относительно экспериментальных данных составляет 9,8%, немного лучшее совпадение дает фсс-модель (7,8%).

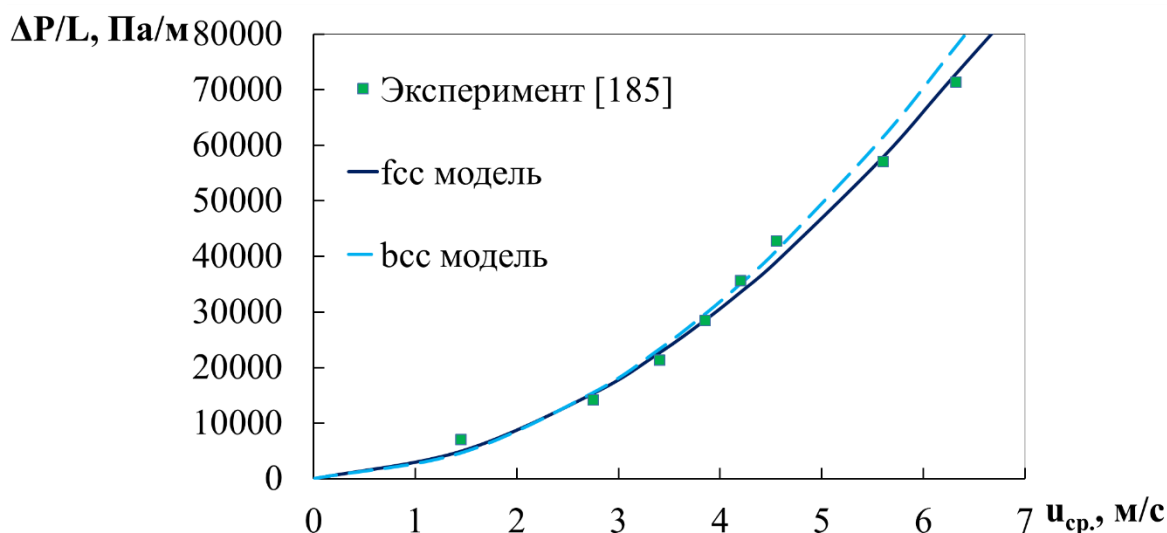


Рисунок 2.11. Сравнение величины перепада давления на единицу длины, вычисленного с использованием моделей и экспериментальных данных, $\varepsilon = 92\%$, $d_{cell} = 2,11$ мм. Точки – экспериментальные данные из [185]

Для моделирования каталитических реакций на ВПЯМ различной макроструктуры, важно, чтобы зависимости геометрической поверхности модели и удельной внешней поверхности ВПЯМ от порозности, числа пор на дюйм имели одинаковый характер с теми же зависимостями, наблюдаемыми в экспериментах.

На рис. 2.12 приведена зависимость удельной поверхности ВПЯМ F/V от порозности ВПЯМ. Эту зависимость для fсс и bсс моделей с данными экспериментов сравниваем качественно из-за разного диаметра ячеек ВПЯМ в экспериментах из литературы. В отличие от bсс модели, для fсс-модели наблюдается качественная согласованность характера зависимости величины удельной поверхности с экспериментальной для ВПЯМ: при уменьшении порозности удельная поверхность возрастает. Для bсс модель эта зависимость имеет максимум, связанный с изменением числа пор от 14 до 8 при уменьшении порозности, что не характерно для ВПЯМ.

Геометрическая удельная поверхность fсс модели ВПЯМ растет также с увеличением числа пор на дюйм, что характерно для реальных образцов высокопористых ячеистых материалов [173].

Поскольку значения перепада давления и зависимость удельной поверхности от макроструктуры ВПЯМ, предсказываемые fсс моделью, хорошо

согласуются с экспериментальными данными для ВПЯМ, модель можно использовать для моделирования гидродинамики и каталитических реакций внутри ВПЯМ. бсс-модель далее для расчетов течения во ВПЯМ не используется.

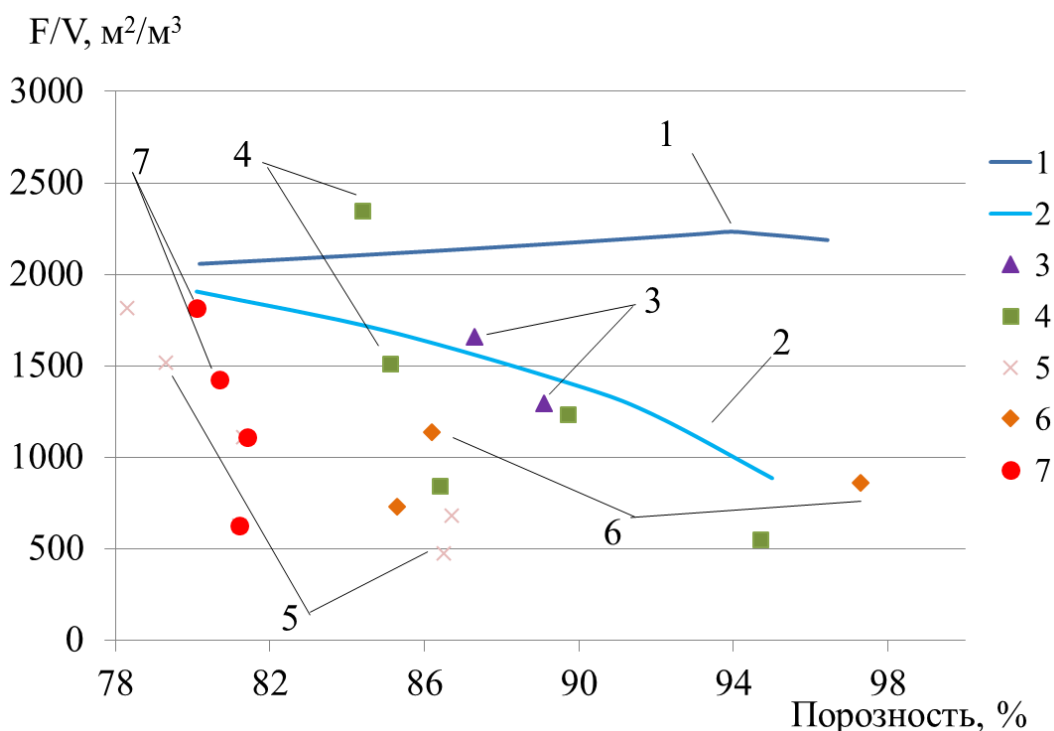


Рисунок 2.12. Зависимость удельной поверхности ВПЯМ F/V от порозности ВПЯМ. 1 – бсс модель, $d_{cell} = 2,11$ мм); 2 – фсс модель, $d_{cell} = 2,11$ мм); экспериментальные данные: 3 – ВПЯМ-NiCr [186], 4 – ВПЯМ оксид алюминия – муллит, тетрадекаэдрическая модель [187]; 5 – ВПЯМ- Al_2O_3 , ВПЯМ-SiC, компьютерная и магнитно-резонансная томография [188], 6 – ВПЯМ карбид силикона, компьютерная томография [189], 7 – ВПЯМ- Al_2O_3 , магнитно-резонансная томография [190]

2.10 Моделирование течения воздуха при различной макроструктуре ВПЯМ

Изменяя скорость воздуха на входе в модель, мы провели ряд вычислительных экспериментов, для моделей образцов с различными значениями основных макроструктурных параметров ВПЯМ: числа пор на дюйм материала (PPI) и порозности ε (табл. 2.2). Модели образцов ВПЯМ обозначены следующим образом: первая цифра обозначает порозность в %, вторая – число пор на линейный дюйм материала (табл. 2.2).

Используемые геометрические модели для описания ВПЯМ с заданными значениями порозности и числа пор на дюйм

Обозначение ВПЯМ	Диаметр ячейки, мм	Порозность, %	Число пор на дюйм	Удельная геометрическая поверхность, м ² /м ³
78-96	0,72	77,9	96,3	5814,5
85-96	0,748	85,3	96,3	4724,6
91-96	0,776	91,1	96,3	3536,3
95-96	0,804	95,2	96,3	2249,4
85-48	1,496	85,3	48,1	2362,3
95-48	1,608	95,2	48,1	1124,7
85-32	2,244	85,3	32,1	1574,9
85-34	2,11	85,0	34,1	1692,0
90-35	2,11	90,0	35,1	1388,6
95-37	2,11	95,0	36,6	885,9

Проанализируем полученные зависимости перепада давления от скорости потока (рис. 2.13). Порозность оказывает сильное влияние на гидравлическое сопротивление высокопористого ячеистого материала, с уменьшением порозности сопротивление быстро возрастает (рис.2.13). В исследованном диапазоне от 32 до 96 PPI влияние числа пор на дюйм на перепад давления на участке высокопористого материала слабее, чем порозности: при изменении числа пор на дюйм от 32 до 96 перепад давления в среднем вырос в 5-10 раз, а при изменении порозности от 95 до 85% – вырос в 10-15 раз.

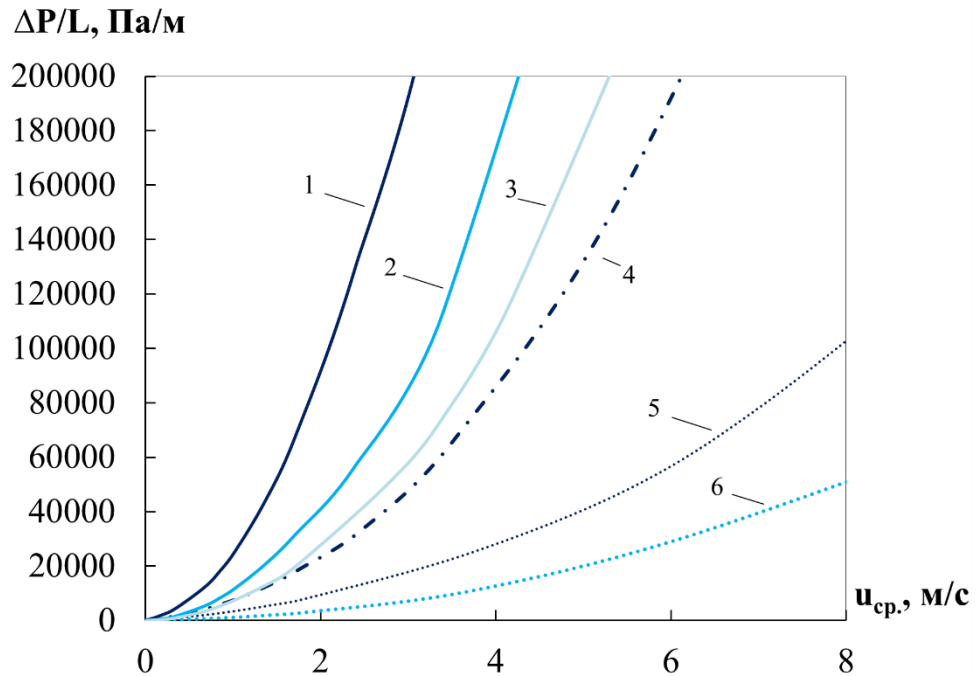


Рисунок 2.13. Зависимость гидравлического сопротивления ВПЯМ различной макроструктуры от скорости потока. 1 – ВПЯМ 85-96, 2 – ВПЯМ 85-48, 3 – ВПЯМ 85-32, 4 – ВПЯМ 91-96, 5 – ВПЯМ 95-96, 6 – ВПЯМ 95-48

Для трех ВПЯМ с одинаковым диаметром ячейки 2,11 мм при уменьшении порозности на 5% гидравлическое сопротивление, в среднем, растет в 4 раза (рис. 2.14).

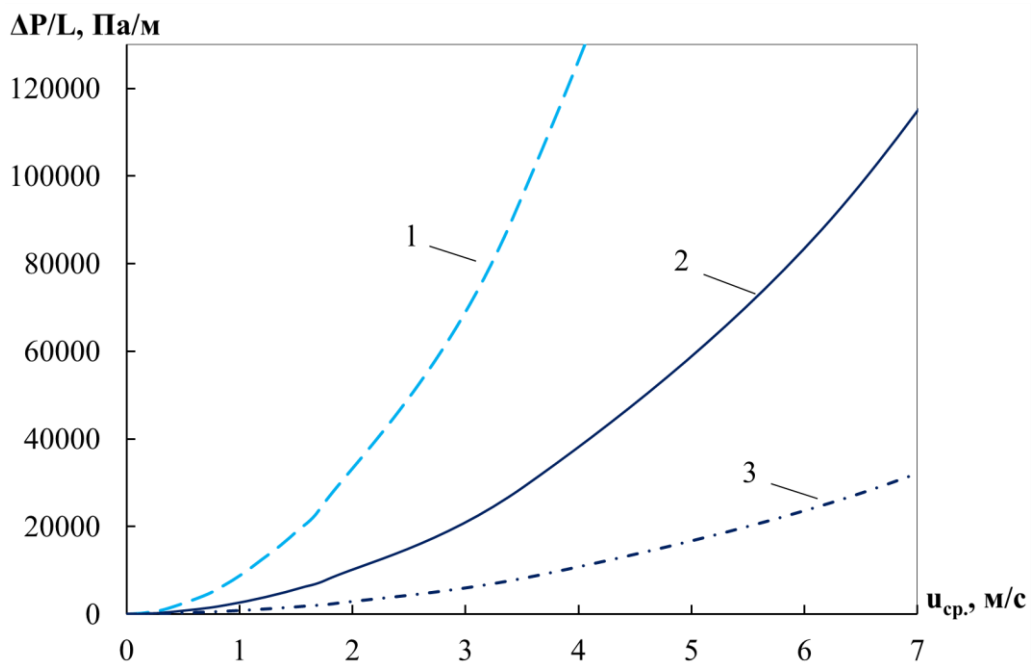


Рисунок 2.14. Зависимость гидравлического сопротивления ВПЯМ $d_{cell} = 2,11$ мм различной порозности от скорости потока. Порозность: 1 – 85%, 2 – 90%, 3 – 95%

На рис. 2.15-2.17 представлены контурные графики осредненной скорости внутри центрального сечения модели $d_{cell} = 2,11$ мм, $\varepsilon = 85\%$. Сечение выполнено вдоль направления потока. Для средней скорости 0,05 м/с распределение скоростей внутри поры (место соединения двух кругов на рис. 2.15) – параболическое, и течение, следовательно, ламинарное. При скоростях 1 м/с и выше распределение скорости в ячейках сильно неравномерное, что указывает на наличие турбулентности. Контурные графики на рис. 2.16-2.17 свидетельствуют о резком срыве потока с острых кромок перемычек ВПЯМ.

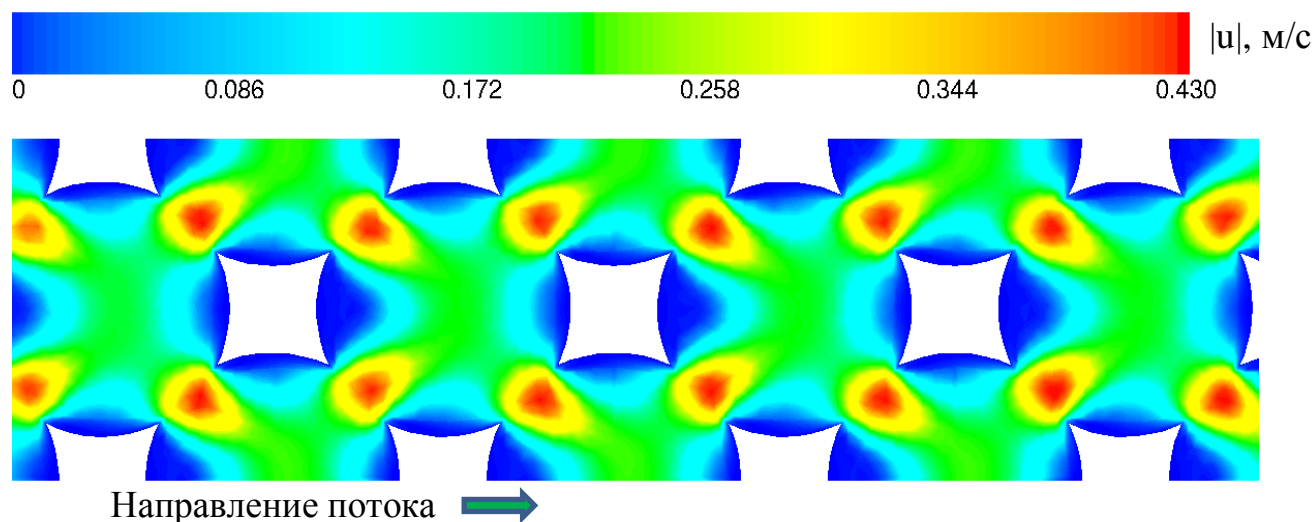


Рисунок 2.15. Контурный график величины модуля скорости в центральном сечении fcc модели, $d_{cell} = 2,11$ мм, $\varepsilon = 85\%$, $u_{cp.} = 0,05$ м/с

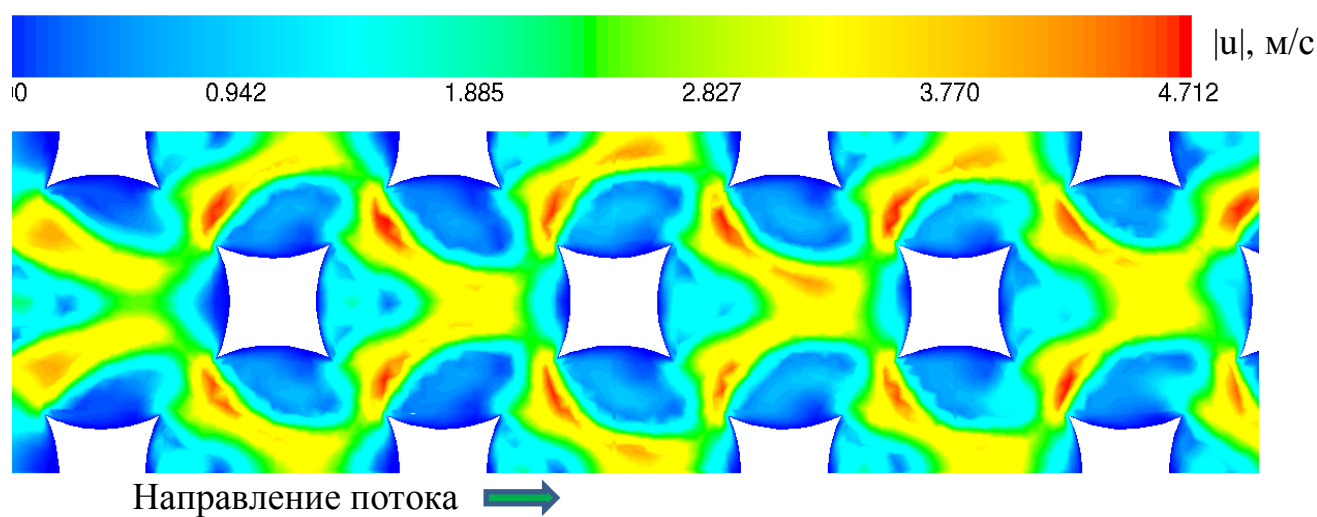


Рисунок 2.16. Контурный график величины модуля скорости в центральном сечении fcc модели, $d_{cell} = 2,11$ мм, $\varepsilon = 85\%$, $u_{cp.} = 1$ м/с

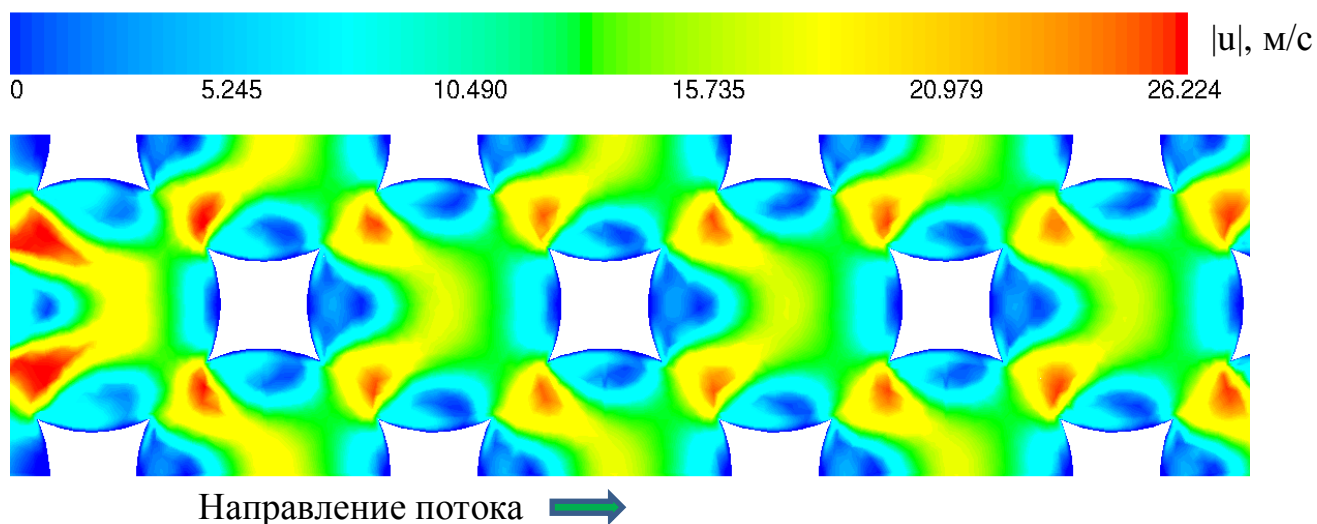


Рисунок 2.17. Контурный график величины модуля скорости в центральном сечении fcc модели, $d_{cell} = 2,11$ мм, $\varepsilon = 85\%$, $u_{cp.} = 7$ м/с

При большой величине порозности (95%) характер течения становится ближе к сквозному потоку через ячейки, режиму проскальзывания газа (рис. 2.18). Линии тока (рис. 2.19) в случае порозности 95% более гладкие, чем при порозности 85% (рис. 2.20) при одинаковой скорости воздуха $u_{cp.}$. Поэтому, при одинаковой средней скорости потока турбулентность во ВПЯМ с более низкой порозностью должна быть сильнее.

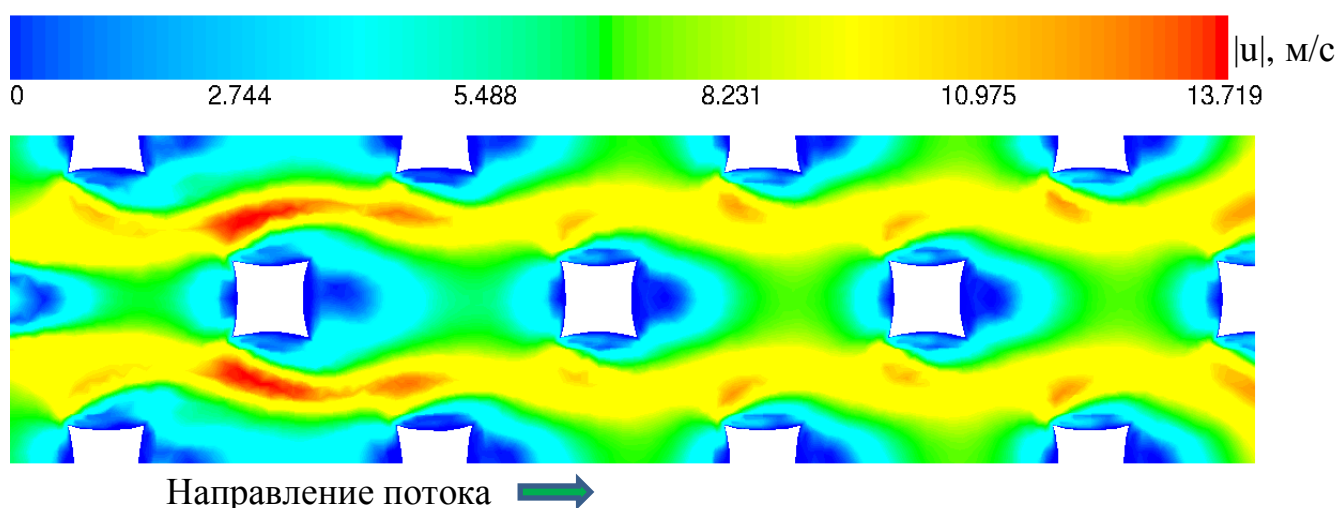


Рисунок 2.18. Контурный график величины модуля скорости в центральном сечении fcc модели, $d_{cell} = 2,11$ мм, $\varepsilon = 95\%$, $u_{cp.} = 7$ м/с

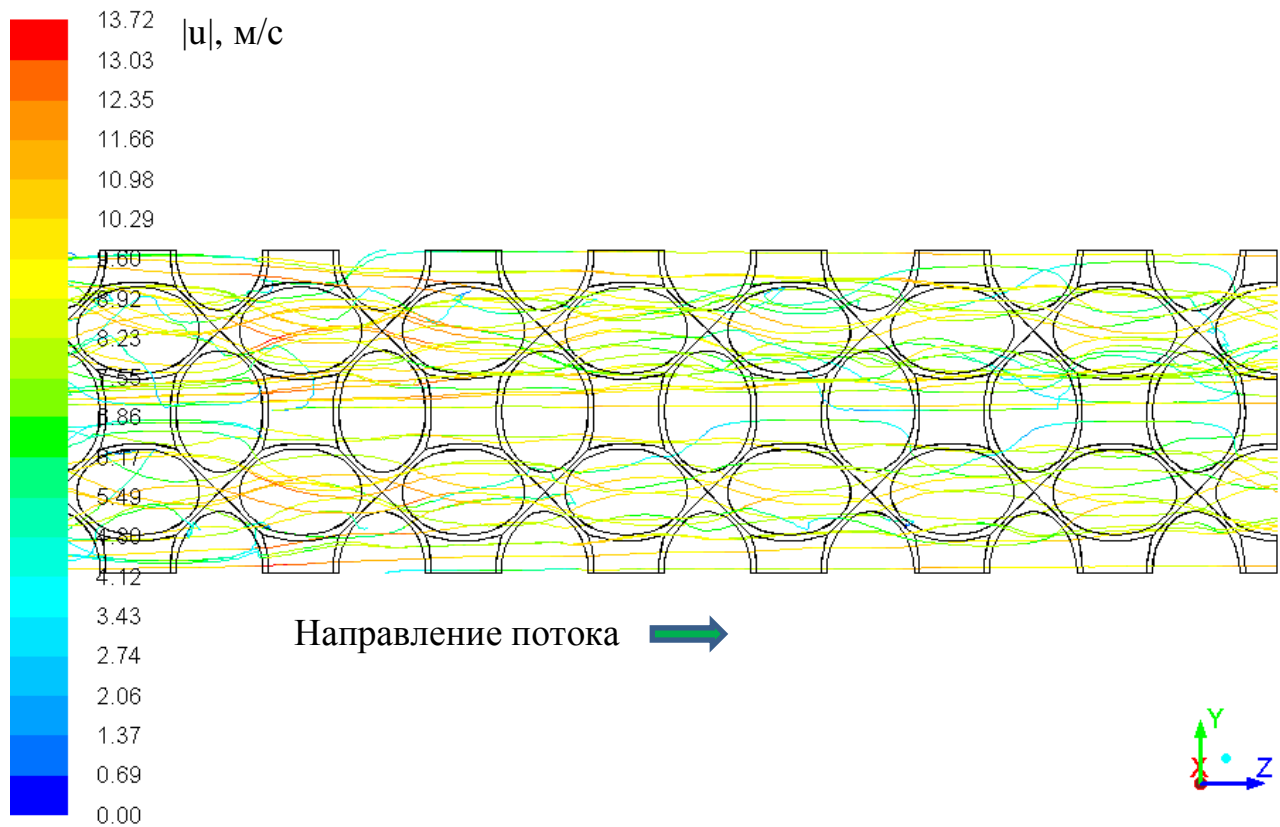


Рисунок 2.19. Линии тока в центральном сечении fcc модели, $d_{cell} = 2,11$ мм, $\varepsilon = 95\%$, $u_{cp.} = 7$ м/с. Раскраска линий по величине модуля скорости

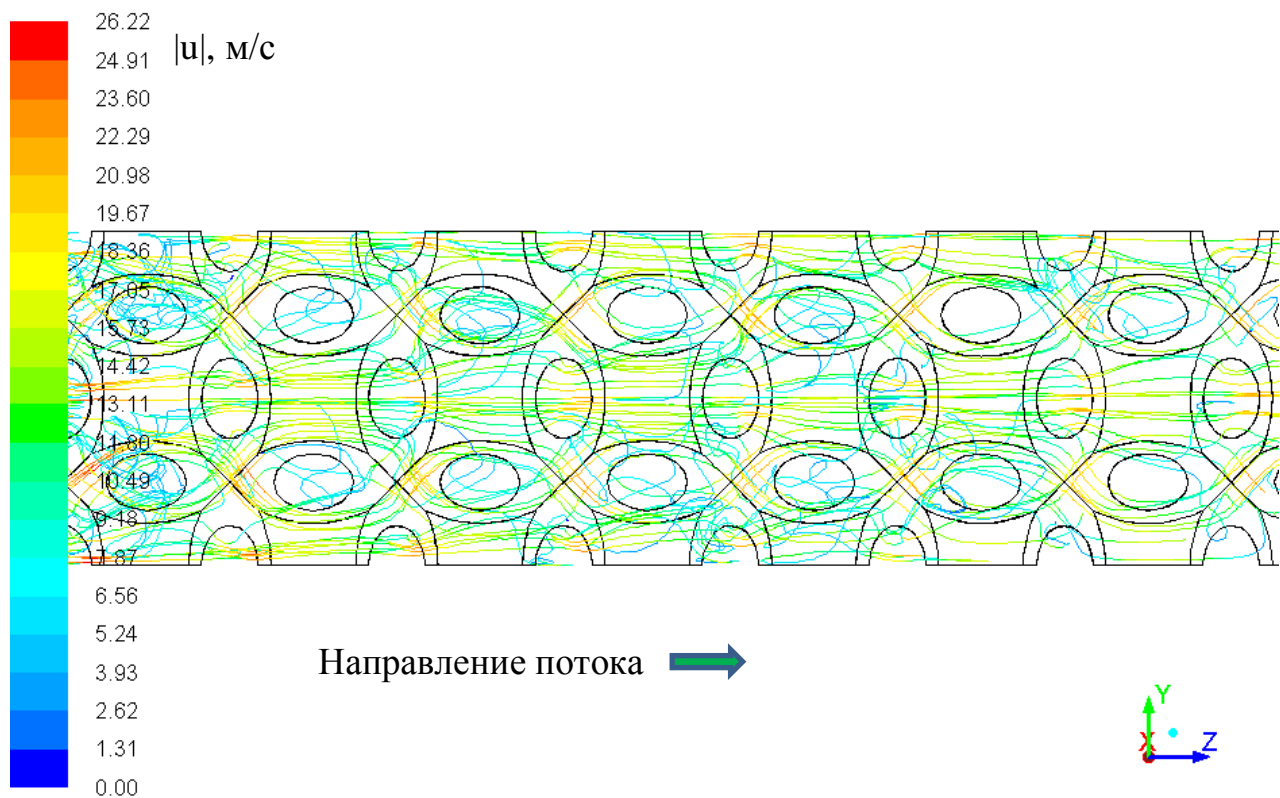


Рисунок 2.20. Линии тока в центральном сечении fcc модели, $d_{cell} = 2,11$ мм, $\varepsilon = 85\%$, $u_{cp.} = 7$ м/с. Раскраска линий по величине модуля скорости

2.11 Определение режимов течения при различной макроструктуре ВПЯМ

Определение режимов течения в гладких трубах осуществляют на основе значения безразмерного критерия – числа Рейнольдса. Для вычисления числа Рейнольдса нужно знать характерный, или гидравлический, диаметр. Для течения внутри трубы – это внутренний диаметр трубы, для обтекания пучка труб – это диаметр трубы. Хорошо известно, что переходный режим течения в трубах начинается при критическом значении числа Рейнольдса, основанном на диаметре канала, равном 2300. Турбулентный режим в трубах реализуется при значениях числа Рейнольдса свыше 10000. Для высокопористых ячеистых материалов существует ряд формулировок гидравлического диаметра. Мы выбрали пять наиболее часто встречающихся в литературе определений гидравлического диаметра (табл. 2.3), в том числе – из теории фильтрации в пористых средах и упаковках (грунты, слои частиц, укладки гранул).

Таблица 2.3

Предложенные в литературе формулировки числа Рейнольдса и гидравлического диаметра для пористых сред и ВПЯМ

Гидравлический диаметр D_h	Число Рейнольдса Re	Коэффициент трения f	Вид пористой среды	Примечание
$\frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)S_{v,s}}$	$\frac{\rho u_{cp}}{(1-\varepsilon)S_{v,s}\mu}$	$\frac{\Delta P}{L} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)S_{v,s}} \frac{1}{\rho u_{cp}^2}$	Неподвижный пористый слой	$Re > 2$ – переходный режим течения [191]
\sqrt{K}	$\frac{\rho u_{cp} \sqrt{K}}{\mu}$	$\frac{\Delta P}{L} \sqrt{K} \frac{1}{\rho u_{cp}^2}$	ВПЯМ-А1, ВПЯМ всс модель	[182, 192-194] $Re > 2$ – переходный режим течения [192]
$4\varepsilon/S_v$	$\frac{\rho D_h u_{cp}}{\varepsilon \mu}$	$\frac{\Delta P}{L} \frac{D_h \varepsilon^2}{\rho u_{cp}^2}$	Керамические ВПЯМ [195] Зернистый слой [196]	[195, 196]. Формула для f – из [197]
d_{cell}	$\frac{\rho D_h u_{cp}}{\mu}$	–	ВПЯМ-А1	[182, 198]
d_{pore}	$\frac{\rho D_h u_{cp}}{\mu}$	–	ВПЯМ-А1	[182, 198]

В табл. 2.3 приняты следующие условные обозначения:

$S_{v,s}$ – отношение площади поверхности пористого материала к объему, занимаемому твердой частью материала, $\text{м}^2/\text{м}^3$;

$S_v = (1 - \varepsilon) S_{v,s}$ – отношение площади поверхности пористого материала к полному объему, занимаемому материалом (включая поры);

K – проницаемость, м^2 .

Коэффициент гидравлического сопротивления для последних двух формулировок гидравлического диаметра из табл. 2.3 не приводится в [182, 198] и рассчитан нами по формуле из теории фильтрации [199]

$$f = 2 \frac{\Delta P}{L} \frac{D_h}{\rho u_{cp}^2}. \quad (2.44)$$

Мы построили зависимости коэффициента гидравлического сопротивления от числа Рейнольдса $f(Re)$ для исследуемых нами моделей образцов ВПЯМ.

Только для определения гидравлического диаметра на основе проницаемости $d_h = \sqrt{K}$ [182, 192-194] зависимость $f(Re)$ для ламинарного режима не зависит от порозности (рис. 2.21), как это выполняется для гладких труб ($f=64/Re$), упаковок из сфер ($f=150/Re$) и для пористых сред при корректной формулировке гидравлического диаметра [199].

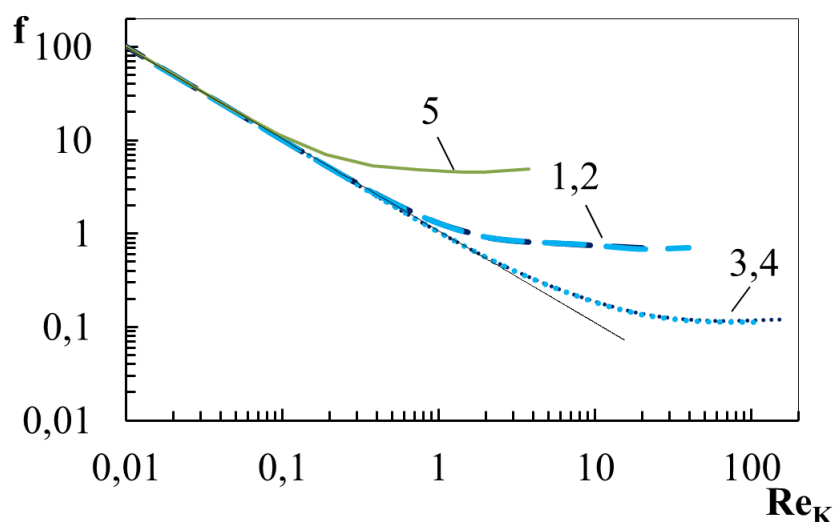


Рисунок 2.21. Зависимость коэффициента гидравлического сопротивления f от числа Рейнольдса для ВПЯМ 85-96, 85-48 (1 и 2, совпадают), 95-96, 95-48 (3 и 4, совпадают), 78-96 (5). Тонкая черная линия – касательная к начальному участку кривых при малых значениях Re_K

Для выражения гидравлического диаметра $d_h = \sqrt{K}$, число Рейнольдса, основанное на проницаемости Re_K

$$Re_K = \frac{\rho u_{cp} \sqrt{K}}{\mu}. \quad (2.45)$$

Формула требует знания проницаемости K материала, которая рассчитывается по данным по гидравлическому сопротивлению (перепаду давления). Проницаемость следует находить по данным для переходного режима течения [200], когда зависимость перепада давления от скорости описывается уравнением Форшхаймера

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{K} u_{cp} + \rho C u_{cp}^2. \quad (2.46)$$

Существует несколько способов определения границ режимов течения в пористых средах. Применим эти способы к определению границ гидродинамических режимов течения внутри слоя ВПЯМ.

Первый способ – определение режимов течения по зависимости перепада давления от скорости потока газа. Известно, что зависимость перепада давления на единицу длины $\Delta P/L$ от скорости потока в пористых средах и ВПЯМ является линейной при низких скоростях течения (закон Дарси), квадратичной – при более высоких скоростях ($Re_K < 80$), затем становится справедлив кубический закон [182]. Линейная зависимость справедлива для ламинарного режима, квадратичная – для режима Форшхаймера (нестационарное периодическое ламинарное течение и/или переходное течение). Для удобства определения режимов течения, строят график приведенного перепада давления $\Delta P/(Lu_{cp})$ от скорости потока [182]. Линейный участок этого графика будет соответствовать режиму Форшхаймера, а отклонения от линейной зависимости будут указывать на ламинарный и турбулентный режим. Данным методом, строя график, аналогичный приведенному на рис. 2.22, найдем границы существования переходного режима течения во ВПЯМ. Границы будем называть критическими значениями числа Re_K .

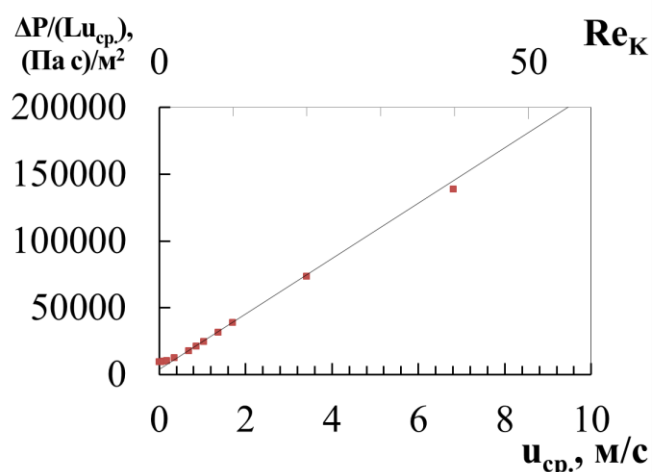


Рисунок 2.22. Зависимость приведенного перепада давления от скорости потока воздуха для ВПЯМ 85-96. Часть значений перепада давления, полученных в вычислительном эксперименте (точки), лежит на прямой линии (показана на рисунке), соответствующей переходному режиму течения

Критическое значение числа Рейнольдса, при котором начинается переходный режим течения ($Re_{K,кр.}$) и турбулентный режим течения ($Re_{K,турб.}$) во ВПЯМ приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Критические значения числа, полученные по зависимости приведенного перепада давления от скорости потока

Образец	$Re_{K,кр.}$	$Re_{K,турб.}$
78-96	0,1	0,7
85-96	2	30
95-96	1	40
85-48	2	30
95-48	1	12,5

Получаем, что критические значения числа Рейнольдса не зависят от числа пор на дюйм материала, зависимость от порозности неоднозначна.

Второй способ определения режима течения для пористых сред – по зависимости коэффициента гидравлического сопротивления f от числа Рейнольдса (рис. 2.21) [199]. Когда данная зависимость отклоняется от линейной,

то начинается переходный режим течения. Когда коэффициент гидравлического сопротивления остается приблизительно постоянным с ростом числа Рейнольдса, то течение – турбулентное [201]. Мы считали f «приблизительно постоянным» с того момента, как его значение проходило минимум при увеличении Re . Дальнейшие небольшие колебания f не превышали 5% относительно минимального значения.

Для ряда образцов (рис. 2.21) значения числа Рейнольдса, при котором изменяется режим течения, сведены в табл. 2.5 (получены графическим методом).

Таблица 2.5

Критические значения числа Рейнольдса, полученные путем анализа зависимости коэффициента гидравлического сопротивления от числа Рейнольдса

Образец	ε , %	$Re_{K,кр.}$	$Re_{K,турб.}$
78-96	77,9	0,08	3
85-96	85,3	0,5	20
95-96	95,2	1,5	60
85-48	85,3	0,5	20
95-48	95,2	1,5	60

По данным табл. 2.5, а также дополнительным данным, полученным для ВПЯМ с порозностью 75-97% и числом пор на дюйм от 32 до 96, путем аппроксимации найдена зависимость критического числа Рейнольдса, при котором начинается переходный режим течения во ВПЯМ, от порозности

$$Re_{K,кр.} = 27,081\varepsilon^2 - 38,715\varepsilon + 13,814. \quad (2.47)$$

Турбулентный режим реализуется при значениях числа Рейнольдса, больших чем

$$Re_{K,турб.} = 1110,3\varepsilon^2 - 1592,1\varepsilon + 569,54. \quad (2.48)$$

Выражения (2.47)-(2.48) справедливы для всех исследованных нами компьютерных моделей образцов ВПЯМ с погрешностью, не превышающей 11%.

Значения $Re_{K,кр.}$, полученные первым и вторым способом, имеют разную зависимость от порозности материала. Это означает, что один из

вышеприведенных способов не подходит для определения режима течения во ВПЯМ.

С учетом выражений (2.47)-(2.48), по значению числа Рейнольдса (табл. 2.6) можно сопоставить, какому режиму течения соответствуют контурные картины на рис. 2.15-2.17 (п. 2.10). Рис. 2.15 (0,05 м/с) соответствует ламинарному режиму, рис. 2.16 (1 м/с) – переходному режиму и рис 2.17 (7 м/с) – турбулентному режиму течения внутри ячеек ВПЯМ 85-34 с порозностью 85% и числом пор на дюйм 34 PPI.

Таблица 2.6

Значения числа Рейнольдса для ВПЯМ 85-34 при различных скоростях воздуха

u_{cp} , м/с	Re_K	$Re_{K,кр.}$	$Re_{K,турб.}$
0,05	0,40	0,47	18,5
1	8,07		
7	56,50		

Из таблицы 2.6 также получаем для ВПЯМ 85-34, что переходный режим начинается при средней скорости потока 0,059 м/с. Наши выводы, полученные методом математического и компьютерного моделирования, подтверждаются другими исследователями, которые отмечали турбулизацию во ВПЯМ при скорости воздуха до 1 м/с [202], при скоростях воздуха 0,1-0,5 м/с [90]. Для сравнения, в гладкой цилиндрической трубе с диаметром, равным диаметру ячейки ВПЯМ 2,11 мм, турбулизация потока воздуха начинается при скорости потока 15,9 м/с, которая в 270 раз больше, чем скорость, при которой начинается переходный режим течения во ВПЯМ. Эту особенность ВПЯМ можно использовать для интенсификации процессов переноса, в том числе – в катализе.

Третий способ определения режима течения – по величине интенсивности турбулентности.

Интенсивность турбулентности I вычисляется как отношение среднеквадратичной флуктуационной скорости $|u'|$ к модулю осредненной скорости $|u_{cp}|$.

Как отмечалось ранее в данной главе, в ламинарном режиме значения невязок по уравнениям модели турбулентности не снижаются в ходе итерационного процесса. В некоторых случаях это также приводит к резкому возрастанию значения интенсивности турбулентности из-за численной ошибки. В таком случае мы переходим к расчету по классическим уравнениям Навье-Стокса (2.9)-(2.10). Можно положить, что минимальное значение числа Рейнольдса, при котором наблюдается хорошая сходимость расчета по уравнениям турбулентной энергии и диссипации, приблизительно соответствует значению $Re_{K,кр.}$ для ВПЯМ (табл. 2.7). Если интенсивность турбулентности I превышает 5%, она считается высокой, а течение считают турбулентным [155, 203]. Для построения табл. 2.7 вычислялась средняя интенсивность турбулентности на выходе потока из модели.

Таблица 2.7

Критические значения числа Рейнольдса, полученные путем анализа зависимости интенсивности турбулентности от числа Рейнольдса

Образец	$\varepsilon, \%$	$Re_{K,кр.}$	$Re_{K,турб.}$
78-96	77,9	0,08	1
85-96	85,3	0,5	7
95-96	95,2	1,1	22,8
85-48	85,3	0,5	7
95-48	95,2	1,1	22,8

Результаты, табл. 2.7, по величине $Re_{K,кр.}$ хорошо согласуются с результатами, полученными по зависимости коэффициента гидравлического сопротивления от числа Рейнольдса (ср. с табл. 2.5). Характер зависимости $Re_{K,турб.}$ от порозности совпадает с характером зависимостей, полученных вторым методом. Данный метод базируется на эмпирической оценке для определения значения $Re_{K,турб.}$. Это – возможная причина меньших значений $Re_{K,турб.}$, полученных данным методом, по сравнению с полученными выше (табл. 2.5).

Анализируя зависимости $I(Re)$ (рис 2.23) и данные табл. 2.7, заключаем, что:

– значения $Re_{K,кр.}$, определяющие начало перехода к турбулентности во ВПЯМ, зависят от порозности ВПЯМ и не зависят от числа пор на дюйм ВПЯМ. Чем больше порозность ВПЯМ, тем выше значение $Re_{K,кр.}$. Последний вывод совпадает с результатом моделирования [106], где использована геометрическая модель в виде усеченного октаэдра;

– с началом турбулентного режима наблюдается резкий рост интенсивности турбулентности, после чего интенсивность турбулентности растет слабее;

– значения интенсивности турбулентности при заданном числе Рейнольдса Re_K растут с уменьшением порозности и почти не зависят от числа пор на дюйм (рис. 2.23, а);

– при одинаковой линейной скорости потока (скорость, приведенная на сечение) значения интенсивности турбулентности выше, если меньше число пор на дюйм. При этом выше и средний диаметр ячеек материала (рис. 2.23, б);

– при одинаковой линейной скорости потока значения интенсивности турбулентности выше, если порозность высокопористого материала меньше (рис. 2.23, б).

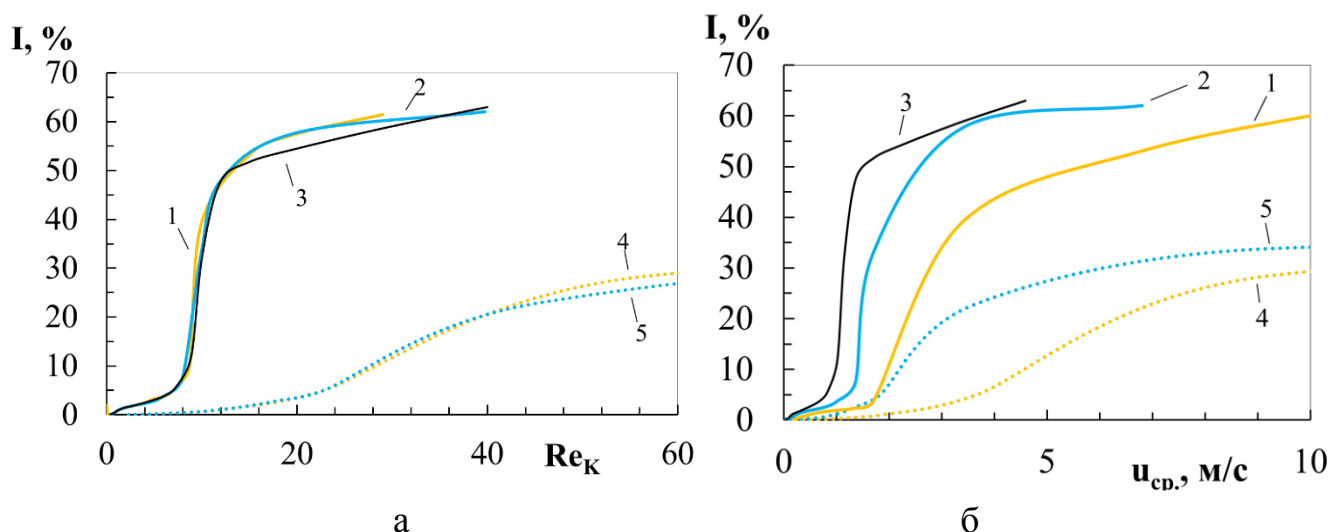


Рисунок 2.23. Зависимость интенсивности турбулентности в слое ВПЯМ: а – от числа Рейнольдса, б – от скорости потока воздуха. 1 – ВПЯМ 85-96, 2 – ВПЯМ 85-48, 3 – ВПЯМ 85-32, 4 – ВПЯМ 95-96, 5 – ВПЯМ 95-48

Для ВПЯМ 78-96 интенсивность турбулентности значительно выше, чем для остальных рассмотренных ВПЯМ (рис. 2.24).

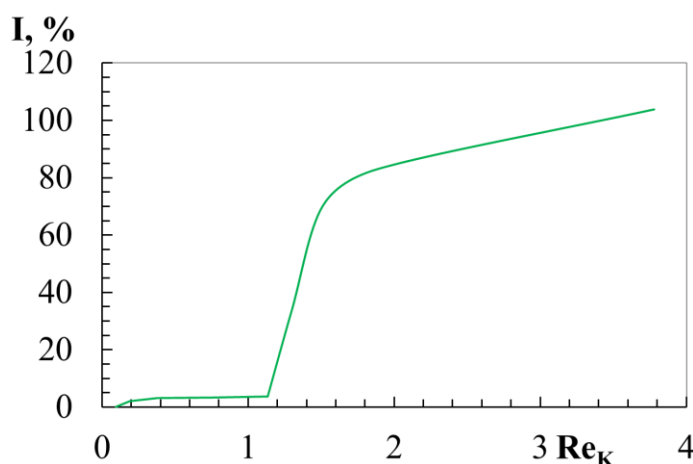


Рисунок 2.24. Зависимость интенсивности турбулентности в слое ВПЯМ 78-96

Для создания максимальной интенсивности турбулентных пульсаций в слое ВПЯМ при заданной линейной скорости газа (заданный диаметр реактора и расход газовой смеси) необходимо использовать материал с наименьшей порозностью и наименьшим числом пор на дюйм (крупные ячейки). Это объясняется тем, что с одной стороны, при уменьшении порозности (при сохранении числа пор на дюйм) происходит уменьшение пор между ячейками ВПЯМ, и турбулизирующий эффект (принцип «диффузор-конфузор») становится сильнее (см. п. 2.12). С другой стороны, при уменьшении числа пор на дюйм возрастает гидравлический диаметр, что увеличивает число Рейнольдса, а, следовательно, в соответствии с рис. 2.23, а, и интенсивность турбулентности.

Характер затухания турбулентности после прохождения потоком участка ВПЯМ ($d_{cell} = 3$ мм, $\varepsilon = 92\%$, табл. 2.8) согласуется с данными термоанемометрических измерений для образцов ВПЯМ [184]. Это подтверждает адекватность fcc модели для моделирования ВПЯМ.

Таблица 2.8

Интенсивность турбулентности после прохождения потоком участка ВПЯМ при средней скорости течения 10 м/с

Параметр	[184]			Моделирование ^a		
	3	7	25	3	7	25
Расстояние от образца ВПЯМ, мм	3	7	25	3	7	25
Средняя интенсивность турбулентности $I, \%$	38	31	16	39,4	28,1	14,4

^a – интенсивность турбулентности на выходе из модели составляет 55,1%

Второй и третий метод указывают, что переходный и турбулентный режим в материалах с большей порозностью наступает при более высоких значениях числа Рейнольдса, чем во ВПЯМ с меньшей порозностью. Метод определения режимов течения по зависимости приведенного перепада давления от числа Рейнольдса противоречит остальным методам, и его использовать не следует.

Также мы выполнили моделирование течения воздуха внутри ВПЯМ с использованием подхода LES. Моделирование с использованием уравнений (2.14)-(2.18) производилось на геометрической fcc модели без периодических граничных условий, включающей $9 \times 9 \times 4$ элементарных ячеек.

Результаты, полученные на протяжении 2000 шагов по времени, были усреднены и сравнены с результатами, полученными методом RANS. Предсказываемые значения критических значений числа Рейнольдса $Re_{K,кр.}$, $Re_{K,турб.}$ для LES согласуются с результатами, полученными при использовании подхода RANS (рис. 2.25, табл. 2.9). LES-моделирование подтверждает наличие турбулентности при невысоких значениях Re_K в высокопористых материалах.

Таблица 2.9

Критические значения числа Рейнольдса, полученные путем анализа зависимости коэффициента гидравлического сопротивления от числа Рейнольдса, с использованием RANS и LES-моделирования

Образец	ϵ , %	RANS		LES	
		$Re_{K,кр.}$	$Re_{K,турб.}$	$Re_{K,кр.}$	$Re_{K,турб.}$
85-96	85,3	0,5	20	0,7	13
95-96	95,2	1,5	60	1,5	80

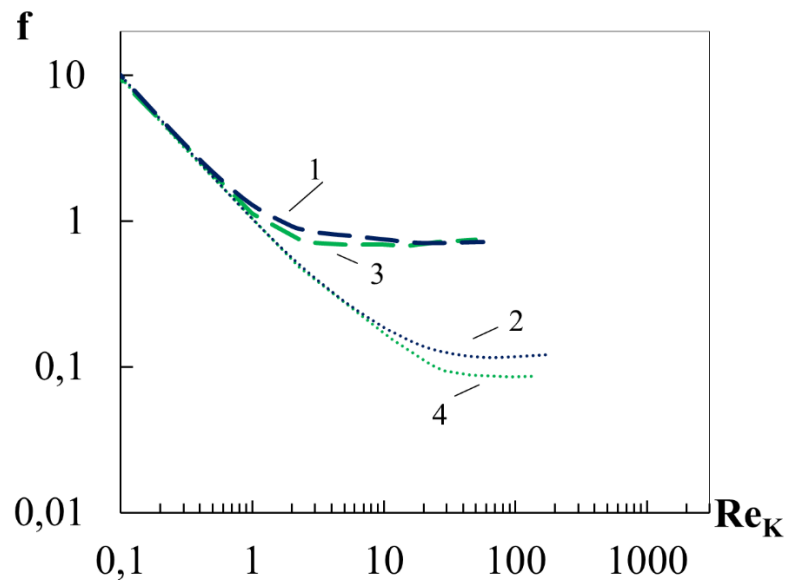


Рисунок 2.25. Зависимость коэффициента гидравлического сопротивления от числа Рейнольдса для ВПЯМ, найденная двумя методами. RANS: 1 – ВПЯМ 85-96, 2 – ВПЯМ-95-96; LES: 3 – ВПЯМ 85-96, 4 – ВПЯМ-95-96

2.12 Анализ причин турбулизации потока при низкой порозности ВПЯМ

Для того чтобы понять причины турбулизации при низкой порозности ВПЯМ, проведем аналогию с диффузор-конфузорными аппаратами.

Как известно, чередование сужений и расширений, или, диффузор-конфузорная геометрия (рис. 2.26, а), позволяет эффективно турбулизовать поток [204], причем повышение угла раскрытия конуса диффузора приводит к росту коэффициента турбулентной диффузии [205] (рис. 2.27). Для ВПЯМ сходное действие оказывает угол выхода потока из поры, под которым будем понимать угол раскрытия конуса с основанием – диаметральным сечением ячейки ВПЯМ и сечением – порой (рис. 2.26, б, в). Рассмотрим случай уменьшения порозности при сохранении диаметра ячеек. При уменьшении порозности угол выхода потока из поры увеличивается (рис. 2.26, в, рис 2.28), что является причиной лучшей турбулизации. Одновременно уменьшаются поры и увеличивается эффективный коэффициент диффузии. Этим объясняется рост эффективного коэффициента диффузии (а также турбулентной вязкости и интенсивности турбулентности) во ВПЯМ при уменьшении порозности.

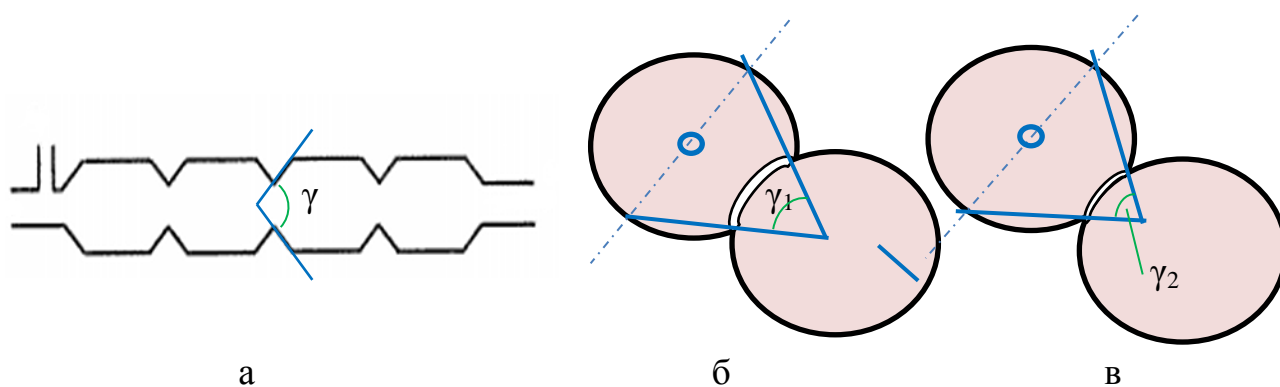


Рисунок 2.26. Сходство структуры диффузор-конфузорного аппарата и ВПЯМ; а – диффузор-конфузорный аппарат [206]; б, в – ячейки ВПЯМ и образуемая их пересечением пора: γ – угол раскрытия диффузора (для ВПЯМ – угол выхода потока). $\gamma_2 > \gamma_1$

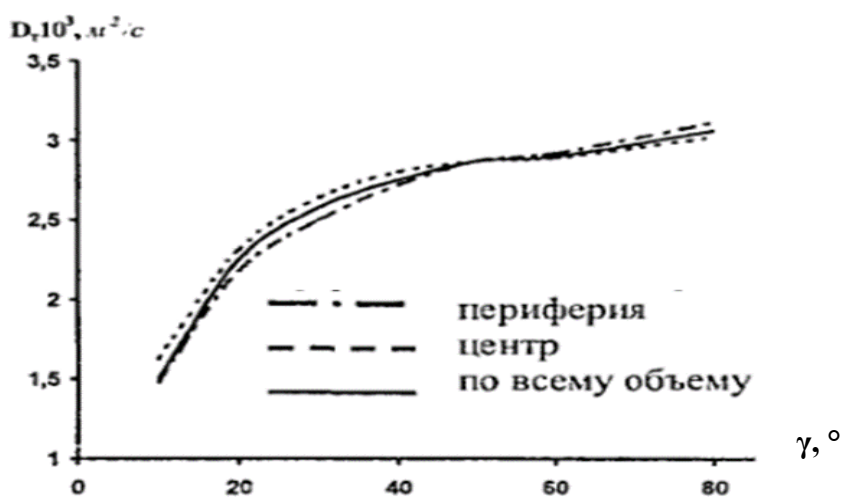


Рисунок 2.27. Коэффициент турбулентной диффузии в различных частях диффузор-конфузорного аппарата [205]

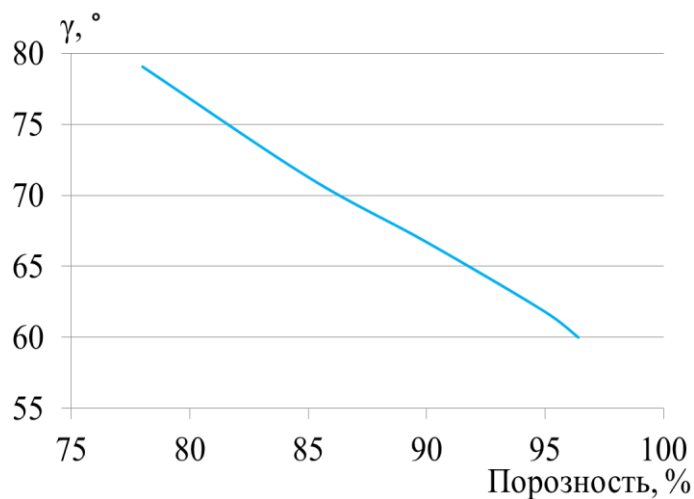


Рисунок 2.28. Зависимость угла выхода потока от порозности ВПЯМ

Отметим, что угол выхода потока для ВПЯМ зависит только от порозности (рис. 2.28) и не зависит от числа пор на дюйм материала. Поэтому, для ВПЯМ одинаковой порозности и разного числа пор на дюйм наблюдается одинаковая интенсивность турбулентности при одинаковом числе Рейнольдса (выполняются геометрическое и гидродинамическое подобие).

Также произведено моделирование течения сквозь пористую структуру ВПЯМ многокомпонентной газовой смеси, содержащей NO и CO. Выбраны условия вычислительного эксперимента, которые будут использованы в п. 5.1.2-5.1.6 при исследовании влияния макроструктуры ВПЯМ-носителя катализатора на процесс одновременного окисления CO и восстановления NO: смесь имеет состав 0,34 % CO, 0,3 % NO, 14% CO₂, 13% H₂O, N₂ – до 100% при 800 К, скорость газа 22,2 м/с, для моделирования использована математическая модель RANS и уравнения переноса (2.1)-(2.8), (2.24)-(2.26), (2.32)-(2.35). Зависимость эффективного коэффициента диффузии $D_{eff,NO}$ (сумма коэффициентов молекулярной и турбулентной диффузии) от порозности представлена на рис. 2.29. С увеличением порозности значение эффективного коэффициента диффузии стремится к значению молекулярного коэффициента диффузии 10^{-4} м²×с. С другой стороны, при снижении порозности ниже 90% коэффициент турбулентной диффузии, и вместе с ним эффективный коэффициент диффузии, начинают резко возрастать. Так как концентрации NO и CO малы, выводы, полученные для течения смеси отходящих газов, будут справедливы и при наличии каталитической реакции на стенках ВПЯМ-носителя. Поэтому, в ходе реакции NO и CO на ВПЯМ-носителе катализатора в зависимости от его макроструктуры будет возникать турбулентность, которая оказывает влияние на диффузионный перенос. Этот эффект важно учитывать при моделировании процесса одновременного окисления CO и восстановления NO.

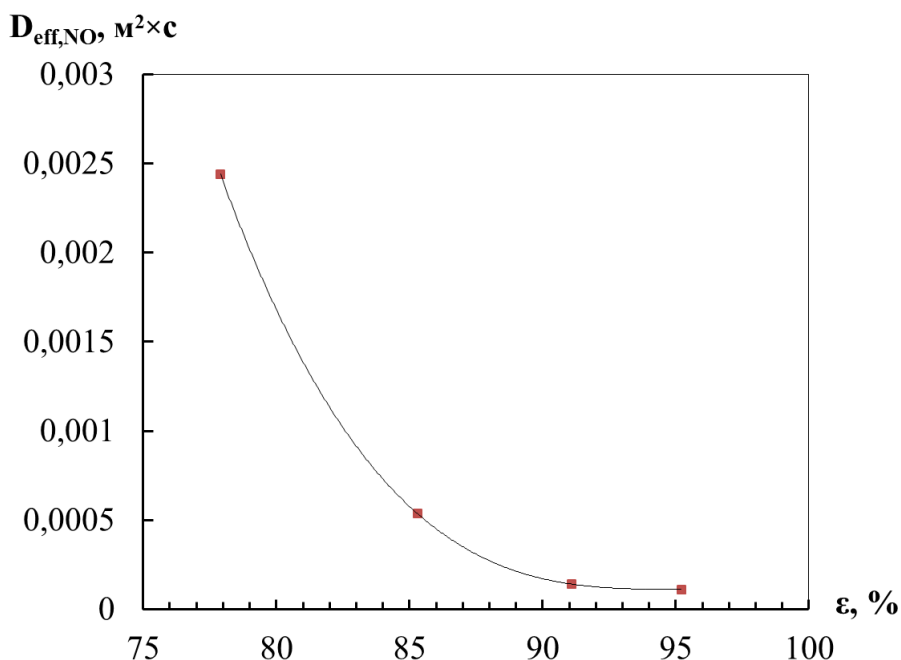


Рисунок 2.29. Зависимость эффективного коэффициента диффузии NO от порозности ВПЯМ с числом пор на дюйм 96 PPI. Скорость потока газа 22,2 м/с. Значения, средние по сечению модели, перпендикулярному направлению потока. Середина четвертой от входа потока в модель ячейки ВПЯМ

2.13 Выводы по главе 2

1. Из двух моделей на основе упаковки шаров, bcc и fcc , следует использовать fcc модель для модельного представления структуры ВПЯМ. Средняя относительная ошибка по величине гидравлического сопротивления относительно экспериментальных значений не превышает 10% для этой модели.

2. fcc модель предсказывает турбулизацию потока внутри ВПЯМ воздуха при невысоких скоростях, что находится в согласии с литературными данными экспериментов. Переходный режим для ВПЯМ с порозностью 85% и числом пор на дюйм 34 PPI начинается при средней скорости потока воздуха 0,059 м/с, что в 270 раз ниже, чем для гладкой трубы с диаметром, равным диаметру ячеек ВПЯМ. Получены контурные картины (рис. 2.15-2.17) течения, соответствующие ламинарному, переходному и турбулентному режиму течения внутри ячеек ВПЯМ для данного образца ВПЯМ.

3. Установлено, что только для одного из пяти известных выражений для расчета гидравлического диаметра ВПЯМ, на основе проницаемости ВПЯМ $d_h = \sqrt{K}$, зависимость коэффициента гидравлического сопротивления от числа Рейнольдса в ламинарном режиме одинакова при различной порозности, как это наблюдается для других пористых сред. Это выражение следует использовать при расчете гидродинамических характеристик ВПЯМ.

4. На основании результатов, полученных путем анализа зависимости коэффициента гидравлического сопротивления f от числа Рейнольдса, получены выражения для зависимости границ режимов течения от порозности:

– переходный режим начинается при значении $Re_{K,кр.} = 27,081\varepsilon^2 - 38,715\varepsilon + 13,814$,

– турбулентный режим реализуется при значениях Re_K , больших чем $Re_{K,турб.} = 1110,3\varepsilon^2 - 1592,1\varepsilon + 569,54$.

Относительная погрешность данных формул по сравнению с результатами вычислительных экспериментов с использованием подхода RANS не превышает 11% при линейной скорости воздуха до 10 м/с для ВПЯМ с порозностью 78-95% и с числом пор на дюйм от 32 до 96.

5. Интенсивность турбулентности при заданном числе Рейнольдса Re_K не зависит от числа пор на дюйм ВПЯМ и растет с уменьшением порозности ВПЯМ. При одинаковой линейной скорости потока интенсивность турбулентности выше, если меньше число пор на дюйм или меньше порозность высокопористого материала.

6. Объяснены причины роста эффективного коэффициента диффузии при уменьшении порозности ВПЯМ на основе аналогии с диффузор-конфузорными аппаратами.

7. Показано, что в ходе течения газовой смеси, содержащей примеси NO и CO, сквозь структуру ВПЯМ, возникающая внутри ВПЯМ турбулентность может увеличить эффективный коэффициент диффузии в десятки раз. Поэтому, турбулентность важно учитывать при моделировании одновременного окисления CO и восстановления NO внутри ВПЯМ-носителя катализатора.

ГЛАВА 3. ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И МЕТОДОЛОГИЯ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ ДЕТАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

В данной главе (п. 3.1-3.4) представлен алгоритм работы, математическая модель и структура программного комплекса `mech_optimiz`[©], разработанного автором настоящей диссертационной работы. Программный комплекс удовлетворяет указанным в п. 1.11 требованиям к программному обеспечению для оценки параметров детальных кинетических механизмов каталитических реакций. На основе существующих методик предложена новая, улучшенная процедура согласования кинетических параметров с учетом принципа термодинамической непротиворечивости (п. 3.3). Эта процедура используется в программном модуле оценки кинетических параметров. В п. 3.4 описаны методики анализа и сокращения кинетических механизмов. Методология использования программного комплекса `mech_optimiz` для оценки кинетических параметров, анализа и сокращения детальных кинетических механизмов каталитических реакций представлена в п. 3.5. Таким образом, решена задача:

– разработать программное обеспечение и методологию оценки параметров детальных кинетических механизмов каталитических реакций.

Разработанная методология применяется для оценки кинетических параметров, анализа и сокращения детального механизма реакции между NO и CO на Pt катализаторе (п. 3.6). Решается задача диссертационной работы:

– создать термодинамически непротиворечивую детальную кинетическую модель одновременного окисления CO и восстановления NO на Pt катализаторе.

3.1 Состав программного комплекса `mech_optimiz`

Программный комплекс `mech_optimiz` состоит из двух основных модулей:

- оценки кинетических параметров (свидетельство о регистрации – приложение А),
- анализа кинетических механизмов (свидетельство о регистрации – приложение Б),

а также вспомогательных модулей для многократного запуска оценки параметров и анализа кинетических механизмов (см. методологию п. 3.4) и графического отображения результатов.

Программный комплекс написан на языке программирования C++, также использованы языки программирования shell, sed, awk. Работа программного комплекса возможна в операционных системах семейства Linux. Эти операционные системы хорошо подходят для научных расчетов с использованием параллельных вычислений. Кроме того, почти все системы семейства Linux являются открытым программным обеспечением, активно развиваются.

Для упрощения разработки программного комплекса использовалось программное обеспечение – система контроля версий программного кода git. Для снижения вероятности ошибок в программном коде осуществлялось модульное тестирование. Работоспособность программного комплекса протестирована на операционных системах Fedora Linux и Ubuntu Linux нескольких версий.

Программные модули получают команды от пользователя в консольном режиме. Создано руководство пользователя с использованием системы документирования программы Doxygen. Магистрантом кафедры Информационных компьютерных технологий Черновой Л. Е. при участии диссертанта разработан оконный интерфейс программного модуля оценки кинетических параметров с использованием программной библиотеки Qt (рис. 3.1).

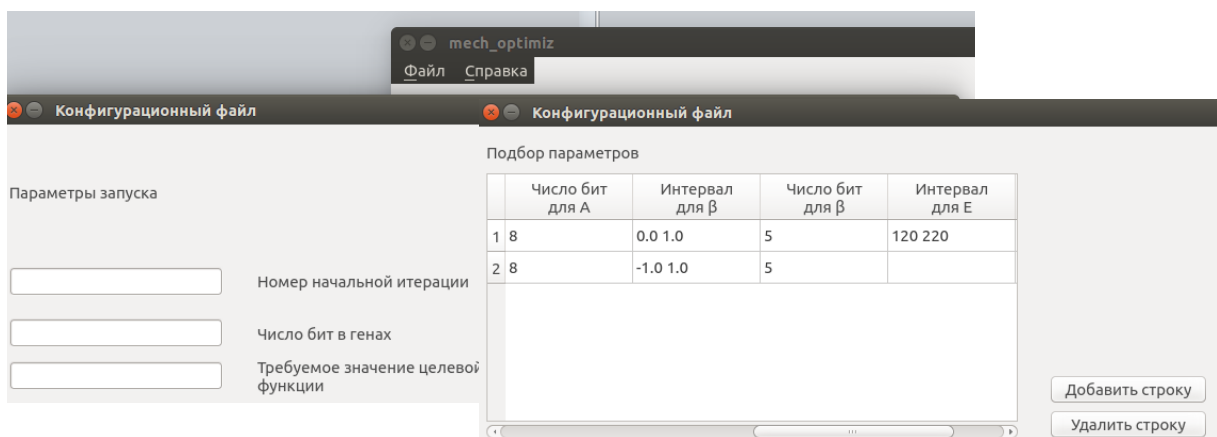


Рисунок 3.1. Интерфейс программного модуля оценки кинетических параметров

3.2 Оценка кинетических параметров в программном комплексе mech_optimiz

3.2.1 Оценка кинетических параметров как задача оптимизации

Основным программным модулем программного комплекса mech_optimiz является модуль оценки кинетических параметров. Задача оценки (поиска) кинетических параметров формулируется как *задача многокритериальной оптимизации*. В качестве критериев оптимизации используются два критерия:

- 1) критерий согласованности экспериментальных данных и результатов вычислений с помощью модели;
- 2) критерий термодинамической непротиворечивости.

Задача многокритериальной оптимизации приводится к задаче однокритериальной оптимизации методом взвешенного суммирования критериев. Осуществляется поиск минимума *целевой функции* Φ , которая состоит из двух слагаемых:

$$\Phi = \Phi_{conv} + w_{tc} \Phi_{tc} \rightarrow \min \quad (3.1)$$

где w_{tc} – масштабный коэффициент.

Первое слагаемое (критерий согласованности экспериментальных данных и результатов вычислений с помощью модели) вычисляется как средняя квадратичная ошибка между значениями откликов модели и экспериментальными значениями величин, выбранных в качестве откликов. В данной работе в качестве откликов использованы значения конверсии реагентов:

$$\Phi_{conv} = \frac{\sum_{i=1}^{N_i} \sum_{u=1}^{N_u} (Y_{iu, exp} - Y_{iu, sim})^2}{N_i N_u}, \quad (3.2)$$

где N_i – число опытов,

N_u – число откликов, полагаемое постоянным в каждом опыте,

$Y_{iu, exp}$ – экспериментальное значение u -го отклика в i -м опыте (для конверсии – величина в %),

$Y_{iu, sim}$ – значение u -го отклика в i -м опыте, рассчитанное по модели (для конверсии – величина в %).

Например, если абсолютная ошибка между моделью и экспериментом по величине конверсии составляет для каждого отклика и опыта 3%, то $\Phi_{conv} = 9$.

Второе слагаемое (критерий термодинамической непротиворечивости Φ_{tc}) отражает среднюю квадратичную ошибку по значениям термодинамических функций и является мерой термодинамической непротиворечивости для набора кинетических параметров (см. п. 3.3).

$$\Phi_{tc} = \frac{\sum_{\rho}^{N_{\rho}} w_{\rho} \sum_{t}^{N_t} ((\Delta H^0_{\rho}(T_t) - \Delta \tilde{H}^0_{\rho}(T_t))^2 + T_t^2 (\Delta S^0_{\rho}(T_t) - \Delta \tilde{S}^0_{\rho}(T_t))^2)}{2N_{\rho}N_t}, \quad (3.3)$$

где w_{ρ} – весовой коэффициент для реакции ρ ,

ΔH^0_{ρ} , $\Delta \tilde{H}^0_{\rho}$ – стандартное изменение энтальпии в ходе химической реакции ρ , Дж/моль,

ΔS^0_{ρ} , $\Delta \tilde{S}^0_{\rho}$ – стандартное изменение энтропии в ходе химической реакции ρ , Дж/(моль \times К),

T_t – значение температуры из диапазона, на котором следует обеспечить термодинамическую непротиворечивость,

$N_t > 7$ – число различных значений температуры для расчета.

В формуле (3.3) стандартное изменение энтальпии и стандартное изменение энтропии ΔH^0_{ρ} , ΔS^0_{ρ} (без волны над символом) вычислено через константу равновесия ρ -й реакции, $\Delta \tilde{H}^0_{\rho}$, $\Delta \tilde{S}^0_{\rho}$ (с волной над символом) вычислены через стандартные величины термодинамических функций для участников реакции.

Под реакцией ρ здесь и далее мы понимаем одну обратимую реакцию, состоящую из двух стадий – прямой (нижний индекс f) и обратной (нижний индекс b). Все реакции, к которым применяется критерий, должны быть записаны как обратимые. Критерий термодинамической непротиворечивости позволяет учесть связь кинетических параметров прямых и обратных стадий реакции через константу равновесия (подробнее, см. п. 3.3).

Коэффициент w_ρ , принимающий неотрицательные значения, отражает степень важности согласования кинетических параметров ρ -ой реакции в процессе оптимизации. При снижении значения коэффициента до нуля значения кинетических параметров ρ -ой перестают быть связаны, их термодинамическая непротиворечивость перестает проверяться.

При поиске кинетических параметров (п. 3.6 и п. 4.2) выбран масштабный коэффициент $w_{ic} = 10^{-6}$ (3.1). Его выбор сделан с тем, чтобы равное рассогласование для всех реакций ρ и значений температуры T_t по величине стандартного изменения энтальпии реакции $(\Delta H^0_\rho(T_t) - \Delta \tilde{H}^0_\rho(T_t))$ и по величине стандартного изменения энтропии реакции, домноженного на температуру, $T_t(\Delta S^0_\rho(T_t) - \Delta \tilde{S}^0_\rho(T_t))$, величиной в 1 кДж/моль вносило такой же вклад в общий критерий Φ , как и средняя квадратичная ошибка Φ_{conv} по конверсии реагентов величиной в 1%. Поясним, что если абсолютная ошибка между значениями стандартного изменения энтальпии, вычисленного двумя способами, для всех значений температуры составляет 3 кДж/моль, а для $T\Delta S^0_\rho$, вычисленного двумя способами, составляет 5 кДж/моль, то по формуле (3.3) $w_{ic}\Phi_{ic} = (3^2 + 5^2) / 2 = 17$.

Дополнительно в процессе оценки параметров может рассчитываться величина рассогласования значений скорости изменения энтропии, вычисленной по балансовым соотношениям для реактора, и скорости изменения энтропии, вычисленной с использованием значений химического сродства [207, 208] (энергии Гиббса реакции, взятой с обратным знаком). Эта величина показывает, насколько нарушаются балансовые соотношения по энтропии для реактора в целом из-за численной ошибки расчета скоростей реакций и концентраций веществ. Ее можно использовать для регулирования точности и сокращения времени вычислений, как объяснено в п. 3.2.3. Величина рассогласования значений скорости изменения энтропии записывается как средняя квадратичная ошибка

$$\Delta_S = \frac{\sum_{i=1}^{N_i} \left(\left| \frac{d_{ext}S_n}{dt} - \frac{d_{int}S_n}{dt} \right| \right)^2}{N_i}, \quad (3.4)$$

где $\left| \frac{d_{ext}S}{dt} \right|$ – модуль скорости изменения энтропии в системе за счет обмена с окружающей средой, Дж / (К × с),

$\frac{d_iS}{dt}$ – интегральная скорость производства энтропии, Дж / (К × с).

Выведем расчетные формулы для слагаемых в (3.4). Производство энтропии есть прирост энтропии за счет протекания необратимых процессов внутри системы. Из числа необратимых процессов в согласии с математической моделью (п. 3.2.3), мы рассматриваем только химическую реакцию. Тогда локальная скорость производства энтропии σ , Дж/(К × м³ × с) вычисляется с учетом величины активной поверхности катализатора на единицу объема реактора a как [207, 209]

$$\sigma = \sum_{\rho} \sigma_{\rho} = a \sum_{\rho} R_{\rho} \frac{A_{\rho}}{T} = aR \sum_{\rho} (R_{f,\rho} - R_{b,\rho}) \ln(R_{f,\rho}/R_{b,\rho}) \geq 0 \quad (3.5)$$

где A_{ρ} – значение химического сродства ρ -ой реакции, Дж/кмоль (A_{ρ}/T – есть термодинамическая движущая сила химической реакции [164, 209]),

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль × К),

R_{ρ} – скорость реакции на единицу поверхности катализатора, кмоль/(м² × с), (при домножении на a – термодинамический поток [164, 209]), которая вычисляется через скорости стадий на поверхности катализатора $R_{f,\rho}, R_{b,\rho}$:

$$R_{\rho} = R_{f,\rho} - R_{b,\rho}. \quad (3.6)$$

Интегральная скорость производства энтропии $\frac{d_iS}{dt}$, Дж / (К × с), тогда запишется как:

$$\frac{d_iS}{dt} = \int_V \sigma dV = \int_V \left(a \sum_{\rho} R_{\rho} \frac{A_{\rho}}{T} \right) dV, \quad (3.7)$$

где V – объем реактора.

В стационарном состоянии сток энтропии из локального объема $divJ_{s,полн.}$ уравновешен локальной скоростью производства энтропии [208]

$$divJ_{s,полн.} = \sigma. \quad (3.8)$$

При обмене веществом с окружающей средой за счет конвективного переноса, а также мгновенном теплообмене через стенку реактора (изотермический режим), можно получить (ср. с [210]):

$$\frac{d_e S}{dt} = - \int_V \text{div} J_{s, \text{полн.}} dV \approx \left(\frac{G}{M_{out}} h_{out}^m - \frac{G}{M_{in}} h_{in}^m \right) / T - \left(\frac{G}{M_{out}} s_{out}^m - \frac{G}{M_{in}} s_{in}^m \right), \quad (3.9)$$

где G – массовый расход газовой смеси, кг/с,

\bar{M} – средняя молярная масса газовой смеси, кг/кмоль,

индекс in обозначает места входа потока в реактор, out – места выхода потока из реактора,

$\frac{G}{M_{out}} h_{out}^m - \frac{G}{M_{in}} h_{in}^m$ – изменение энтальпии в реакторе, Дж/с,

s_{in}^m, s_{out}^m – мольная энтропия газовой смеси на входе и выходе из реактора, которая рассчитывается для давления P и температуры T в реакторе с учетом величины энтропии смешения.

Оптимизируемыми переменными являются некоторые из параметров микрокинетической модели реакции $A_r, \gamma_{0,r}, \beta_r, E_r, \varepsilon_{rj}, m_{rj}, \eta_{rj}, \mu_{rj}$ в выражениях для скорости стадии (1.19), (1.21). Выбор оцениваемых (оптимизируемых) параметров в программном обеспечении `mech_optimiz` осуществляется пользователем, остальные параметры фиксированы на номинальных значениях.

Ограничениями при оценке кинетических параметров являются

1) диапазоны поиска для каждого из параметра, то есть, отрезок числовой оси, на котором может находиться значение параметра.

Используемый метод оптимизации не нарушает эти ограничения в итерационном процессе, но при таких ограничениях не всегда удается достичь термодинамической непротиворечивости кинетических параметров. Значения критерия Φ_{tc} остаются более 10, что означает среднее рассогласование по величине стандартного изменения энтальпии и энтропии реакции более 10 кДж/моль, и это неприемлемо. Тогда пользователь может разрешить алгоритму обеспечения термодинамической непротиворечивости (п. 3.3) нарушать границы для всех стадий, выбранных в качестве обратных. С учетом этого, благодаря

наличию диапазонов поиска, имеем $2N_f$ ограничений в виде неравенств, где N_f – число неизвестных параметров стадий, выбранных в качестве прямых (N_b – число неизвестных кинетических параметров обратных стадий). Алгоритм термодинамического согласования кинетических параметров в то же время приводит к оцениванию $N_f + 2N_{ind}$ вместо $N_f + N_b$ параметров, где N_{ind} – число независимых интермедиатов в кинетическом механизме. Множитель «2» означает то, что только два коэффициента термодинамических полиномов NASA определяют стандартную энтропию и приведенную энтальпию (п. 3.3) интермедиата, а остальные однозначно находятся по зависимостям стандартной энтропии и приведенной энтальпии интермедиата от температуры (см. 3.18-3.21).

2) условие положительности стандартной мольной теплоемкости интермедиатов ($c_{p,j} > 0$).

Процедура термодинамического согласования кинетических параметров позволяет найти коэффициенты термодинамических полиномов (см п. 3.3). По ним можно рассчитать стандартную мольную теплоемкость для интермедиатов на поверхности катализатора [211]. Если для некоторого набора кинетических параметров после термодинамического согласования хотя бы для одного интермедиата мольная теплоемкость окажется отрицательной, то назначается штраф – величина критерия термодинамической непротиворечивости домножается на 10^4 . Всего записывается N_{ind} ограничений на значения мольной теплоемкости.

Итак, задача поиска кинетических параметров благодаря наличию термодинамических ограничений сводится от задачи поиска $N_f + N_b$ неизвестных к задаче поиска $N_f + 2N_{ind}$ неизвестных при $2N_f + N_{ind}$ ограничениях в виде неравенств. Для возможности термодинамического согласования параметров должно выполняться необходимое условие $N_f \geq N_{ind}$. Также при поиске используются $N_i N_u$ экспериментальных значений по конверсии реагентов.

В качестве метода оптимизации использован генетический алгоритм (ГА), поскольку он является стохастическим методом оптимизации, хорошо зарекомендовавшим себя в условиях сложного рельефа целевой функции, и

больше подходит для глобальной оптимизации в отличие от детерминированных методов (градиентный спуск, метод Нелдера-Мида и др.). ГА позволяет сократить число вычислений целевой функции при большом количестве оптимизируемых параметров модели по сравнению с методами сканирования, Монте-Карло.

3.2.2 Генетический алгоритм для оценки кинетических параметров

Совокупность значений всех оптимизируемых параметров представляет собой набор кинетических параметров (в терминах ГА – особь, множество особей составляет популяцию). Итерация ГА (поколение) состоит из следующих частей: применение операторов ГА, термодинамическое согласование кинетических параметров, расчет целевой функции Φ для каждой особи (рис. 3.2).

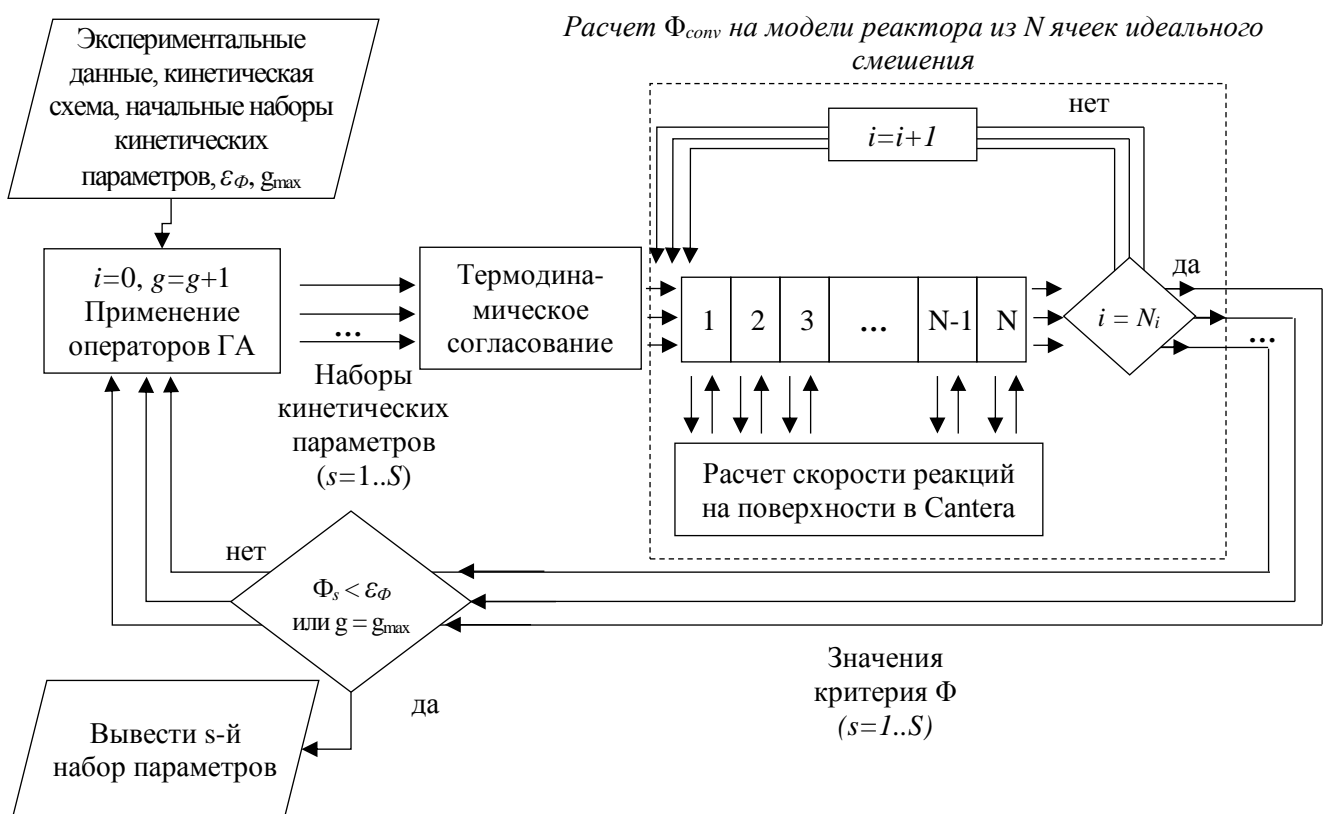


Рисунок 3.2. Блок-схема генетического алгоритма поиска кинетических параметров

Пользователь подает на вход модуля оценки кинетических параметров кинетическую схему рассматриваемого каталитического процесса в формате файла Surface CHEMKIN (формат .inp), также пользователем задаются следующие

параметры для описания лабораторной установки: длина реактора, внутренний диаметр реактора, плотность реакционных центров Γ_{tot} (кмоль/м², формула (1.20)), количество активной поверхности катализатора в единице объема реактора a (м²/м³), которое является совокупной характеристикой как каталитического слоя, так и дисперсности катализатора (п. 3.2.3), массовый расход G (кг/с) и мольный состав (в мольных долях x_i , $i = 1 \dots N_g$, входящей в реактор смеси, порозность ε слоя катализатора. Для оценки диффузионного лимитирования следует также задать размер поры катализатора (нм), тепловой эффект реакции (кДж/моль), насыпную плотность катализатора (кг/м³). Такой набор параметров эксперимента (назовем его *режим эксперимента*) получает от пользователя определенный идентификатор (CASE_ID).

Пользователь задает информацию о конверсии реагентов из данных экспериментов. При этом значения конверсии, полученные в ряде опытов, выполненных в одном *режиме эксперимента*, имеют один и тот же CASE_ID.

Начальные значения для наборов кинетических параметров могут быть выбраны с использованием последовательности случайных чисел Соболя (подробнее, см [212]). Также выполняется автоматическое сохранение результатов расчетов, которое позволяет продолжить прерванный расчет с любой итерации.

В циклической процедуре выполняется термодинамическое согласование для каждого набора кинетических параметров с использованием методики из п. 3.3. Выполняется расчет критерия Φ_{tc} для каждого из наборов кинетических параметров, $s = 1..S$. После согласования параметров, для каждого набора кинетических параметров выполняется расчет величины конверсии реагентов $Y_{iu,sim}$ (см. формулу (3.2)) для каждого из опытов с использованием математической модели трубчатого реактора с неподвижным слоем катализатора (п. 3.2.3). Далее рассчитывается величина критерия Φ_{conv} по формуле (3.2) и величина целевой функции Φ (3.1) для каждого из наборов кинетических параметров. Если для некоторого набора s величина целевой функции Φ_s меньше

заданной точности ε_ϕ , или достигнуто максимальное число итераций ГА g_{max} , расчет прекращается, выводятся результаты (рис. 3.2).

Расчет целевой функции занимает более 95% времени работы программы. Поэтому, он выполняется в многопоточном режиме с использованием технологии параллельных вычислений Pthreads [213]. Это позволяет ускорить выполнение программы примерно в 6 раз при использовании 8 процессорных ядер вычислительной машины.

Подробнее опишем применяемый генетический алгоритм. Он использует бинарное кодирование параметров, которое по данным [214] дает лучшие результаты (более быстрая сходимость к экстремуму), чем десятичное кодирование в задачах поиска кинетических параметров.

Для каждого кинетического параметра между минимальным и максимальным значением, включительно, равномерно выбирается некоторое число уровней, 2^M . Обычно мы используем $M=12$, $2^{12} = 4096$ уровней. Каждый кинетический параметр, таким образом, может принимать одно из 4096 значений. Номер этого уровня, от 0 до 4095, можно представить в виде числа из 12 бит в двоичной форме записи. Каждое значение параметра из набора кинетических параметров переводится в номер уровня для этого параметра в двоичной форме, и полученные строки из нулей и единиц последовательно склеиваются. Получаемая строка и есть особь генетического алгоритма. К этим строкам могут применяться операторы генетического алгоритма: кроссинговер, мутация и инверсия.

Кроссинговер означает обмен участками двух двоичных строк – особей-родителей. Можно разрезать две двоичные строки в одном и том же месте, и склеить части от различных строк между собой. Получатся две новые строки или особи-потомки. Это – одноточечный кроссинговер (рис. 3.3) [215]. Если число точек разреза более одной, это – многоточечный кроссинговер [216]. Отдельно выделяют однородный кроссинговер [217], когда двоичные строки разрезают на отдельные биты, нули и единицы. При многоточечном и однородном кроссинговере выбор битов особей-родителей для составления потомков осуществляется случайным образом, но позиции битов в строке не изменяются.

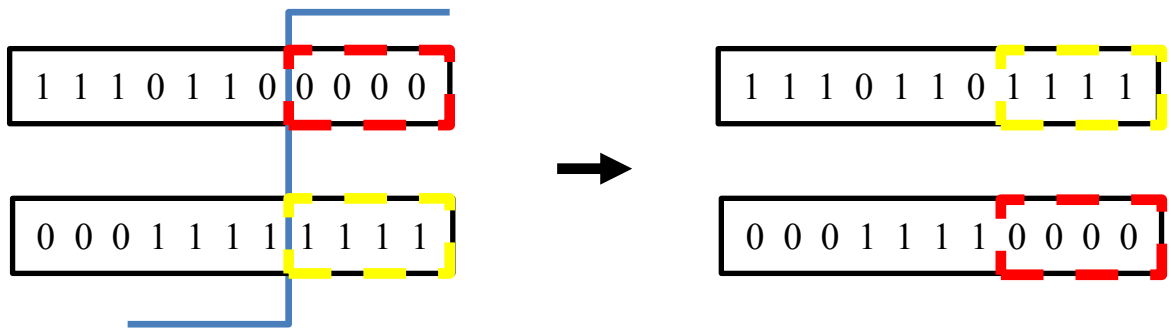


Рисунок 3.3. Пример операции одноточечного кроссинговера

В данной работе с вероятностью 20% используется многоточечный кроссинговер, 60% – однородный, 20% – одноточечный. Как было установлено в ходе тестовых вычислений, сочетание трех типов кроссинговера позволяет значительно быстрее достигать нужной точности решения при поиске большого числа кинетических параметров (10 и более). Используется рулеточный выбор особей для операции кроссинговера, где вероятность выбора особи s на кроссинговер пропорциональна значению Φ_s [215]

Общее число особей-потомков, создаваемых на каждой итерации, задается пользователем. После оценки целевой функции из всех особей, родителей и потомков, выбираются N_p наилучших по значению целевой функции, которые переходят на следующую итерацию. Остальные особи удаляются из популяции.

Также применяются операторы мутации (как случайное изменение [215]) для одного бита и одновременная для всех бит, кодирующих один из параметров. По умолчанию операторы мутации применяются к только что созданным особям-потомкам с вероятностью 65%. Высокие значения вероятности мутации позволяют предотвратить сходимость к локальному экстремуму, и ранее использовались при решении обратных кинетических задач [218, 219].

Также применяется стратегия случайных иммигрантов [220]. Наша реализация стратегии такова: если среднее по популяции значение целевой функции Φ между двумя последовательными итерациями отличается менее чем на 0,5%, то в популяции оставляются только 3 наилучших особи, а остальные заменяются на особи, содержащие случайно сгенерированные значения кинетических параметров. Эта стратегия, как и операторы однородного

кроссинговера и мутации, помогает предотвратить останов процедуры оптимизации в локальном экстремуме.

3.2.3 Математическая модель реактора, используемая при оценке кинетических параметров

Модель реактора представляет собой модель изотермического трубчатого реактора с неподвижным слоем катализатора (рис. 3.4). Длина участка с катализатором L может по-разному соотноситься с диаметром частиц и диаметром реактора, и для вычислений удобно использовать модель реактора из N ячеек идеального смешения (рис. 3.2). Для мольных расходов компонентов

$$F_k = C_k u_{cp}. \quad (3.10)$$

решается следующая система уравнений, $k=1..N_g$, $n=0..N-1$:

$$\frac{F_k^{(n+1)} - F_k^{(n)}}{\Delta z} = \eta_{overall} \cdot a \cdot R_{k,mol}^{n+1} \quad (3.11)$$

где a – отношение активной поверхности катализатора к объему реактора, m^2/m^3 ,

N_g – число компонентов газовой смеси,

$R_{k,mol}^{n+1}$ – скорость изменения концентрации компонента k в газовой смеси, за счет протекания каталитических реакций, $кмоль / (m^2 \times c)$,

$\eta_{overall}$ – итоговый коэффициент эффективности, учитывающий как внешнедиффузионное, так и внутридиффузионное лимитирование скорости реакции.

Расчет $R_{k,mol}$ выполняется с помощью программной библиотеки Cantera [138] по формулам из п. 1.11.

Принято, что реакция протекает в изотермическом режиме, газовая смесь подчиняется уравнению состояния идеального газа. Мольные доли компонентов x_k вычисляются из величин мольных расходов

$$x_k^{(n+1)} = F_k^{(n+1)} / \sum_{u=1}^{N_g} F_u^{(n+1)}. \quad (3.12)$$



Рисунок 3.4. Геометрическая модель изотермического трубчатого реактора с неподвижным слоем катализатора

Решение относительно мольных расходов выбрано для корректного учета изменения концентраций в ходе химических реакций, протекающих с изменением числа молей.

В начале расчета `mech_optimiz` проверяет для введенных экспериментальных данных отсутствие радиальных градиентов концентрации и температуры по критериям Мирса [221] для массопереноса и теплопереноса, а отсутствие наличия внутридиффузионных ограничений – по критерию Вейса-Пратера [222]. Если в реакторе или внутри частиц катализатора существуют значительные радиальные градиенты концентрации или температуры, пользователю выдается сообщение с предложением учитывать диффузионные ограничения с помощью итогового коэффициента эффективности $\eta_{overall}$ [222]. Если режим протекания реакции кинетический, то $\eta_{overall} = 1$. Уравнения (3.11) предполагают незначительный вклад осевой диффузии по сравнению с осевой конвекцией, что проверяется по критерию из работы Young и Finlayson [223].

Решение (3.11) производится последовательно при значениях n от 0 до $N-1$ с фиксированным значением шага Δz по координате z . В зависимости от значения шага Δz для каждого k -го компонента получаем $N = L/\Delta z$ уравнений для N ячеек идеального смешения, где L – длина реактора, м. Число ячеек может быть задано пользователем или оценено по значению осевого числа Боденштейна [222]

$$N = Bo_{a,m}L / (2d_p). \quad (3.13)$$

где $Bo_{a,m} = Pe_{a,m}d_p / L$ – осевое число Боденштейна,

d_p – средний диаметр частиц, м,

$Re_{a,m}$ – осевое число Пекле для реактора.

Зависимости $\varepsilon/Bo_{a,m}$ от числа Рейнольдса Re_p , основанного на диаметре частиц, и числа Шмидта Sc приведены в [224]. Значение $Bo_{a,m}$ находится по ним.

Для каждой ячейки система уравнений решается итерационным методом. Критерий останова – требуемое значение максимального абсолютного рассогласования ε_x между двумя последовательными итерациями m и $m+1$ по величинам мольных долей компонентов x_k (внутренние итерации)

$$\max |x_k^{m+1} - x_k^m| < \varepsilon_x \quad (3.14)$$

От величины ε_x сильно зависит скорость расчета. Поэтому, для ускорения расчетов в `mech_optimiz` реализована следующая процедура. Выбирается начальное значение ε_x (по умолчанию, 10^0 , или, 1 внутренняя итерация). Каждые 200 итераций ГА (внешние итерации, рис. 3.2) рассчитывается величина $w_S \Delta_S$ ($w_S = 10^{10}$). Если $w_S \Delta_S > 1$ (то есть, величина рассогласования значений скорости изменения энтропии Δ_S более 10^{-10} Дж/(К × с)), то считается, что балансовые соотношения по энтропии для реактора плохо выполняются, и ε_x уменьшается в 10^2 раз. Q выбирается из эмпирической последовательности 5,2,1,1...

Для системы уравнений (3.11) в качестве граничных условий на входе в реактор, задаются значения мольных долей x_k для каждого компонента газовой смеси при $z = 0$ (рис. 3.4).

3.2.4 Объектно-ориентированная структура программы

Программные модули, входящие в состав программного комплекса `mech_optimiz`, написаны с использованием принципов объектно-ориентированного программирования.

В терминах объектно-ориентированных языков программирования различные понятия, связанные с решаемой программой задачей, представляют собой классы. Приведем основные классы, используемые при решении задачи оценки кинетических параметров:

- кинетические параметры отдельной стадии реакции,

- набор кинетических параметров, содержащий информацию обо всех кинетических параметрах кинетического механизма,
- набор экспериментальных данных и результатов, относящихся к конкретному опыту по исследованию кинетики процесса,
- алгоритм численной оптимизации,

Диаграмма основных классов программного модуля оценки кинетических параметров на языке моделирования UML представлена на рис. 3.5.

Между классами существуют отношения – один класс может использовать экземпляры (называемые объектами) другого класса – это отношение использования («use»). Например, алгоритм численной оптимизации должен использовать экспериментальные данные, относящиеся к различным опытам (множество «наборов экспериментальных данных») для сравнения результатов моделирования и экспериментальных данных и вычисления значения целевой функции оптимизации. Другое отношение – «один ко многим» (1..*) означает, что объект одного класса связан со многими экземплярами другого класса. Так, кинетический механизм реакции содержит множество стадий с определенными кинетическими параметрами (рис. 3.5). Незакрашенная крупная стрелка показывает отношение наследования (генетический алгоритм – один из алгоритмов оптимизации).

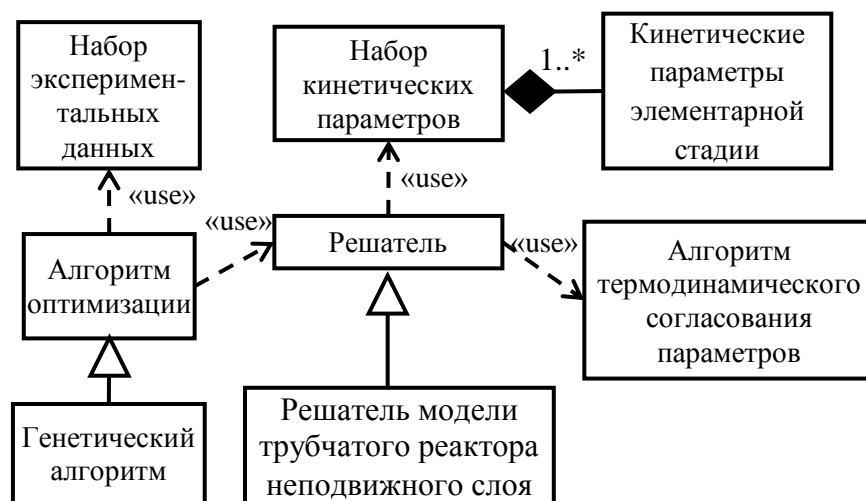


Рисунок 3.5. UML-диаграмма основных классов mech_optimiz, используемых при решении задачи оценки кинетических параметров

3.3 Термодинамическая непротиворечивость кинетических параметров

Запишем каталитическую реакцию в общем виде



где B_k – обозначение газофазной или поверхностной частицы,

$\nu_{f,\rho,k}$, $\nu_{b,\rho,k}$ – стехиометрические коэффициенты для реагентов и продуктов ρ -ой реакции, соответственно,

N_{sp} – общее число всех газофазных компонентов и видов частиц на поверхности.

Будем считать, что в формуле (3.15), слева направо протекает прямая стадия (индекс f), а справа налево – обратная стадия (индекс b).

Кинетические параметры в уравнениях для скорости прямых и обратных стадий в микрокинетической модели взаимосвязаны между собой. Для состояния равновесия отсутствует образование или расходование химических веществ, так как каждый процесс уравнивается обратным (принцип детального баланса при равновесии) [11, 225, 226]. Константа равновесия K_ρ связана с константами скорости прямой $k_{f,\rho} = A_{f,\rho} T^{\beta_{f,\rho}} e^{-\frac{E_{f,\rho}}{RT}}$ и обратной стадий реакции $k_{b,\rho} = A_{b,\rho} T^{\beta_{b,\rho}} e^{-\frac{E_{b,\rho}}{RT}}$, и со значением изменения энергии Гиббса реакции [140]. Тогда, с использованием выражения для связи стандартного изменения энтальпии и величины активационных барьеров [226]

$$\Delta H^0_\rho = E_{f,\rho} - E_{b,\rho}, \quad (3.16)$$

имеем выражения для расчета стандартного изменения энтропии в ходе реакции

$$\Delta S^0_\rho(T) = R \ln \left(\frac{A_{f,\rho} T^{(\beta_{f,\rho} - \beta_{b,\rho})}}{A_{b,\rho}} \left/ \prod_k (c_k^0)^{\nu_{\rho k}} \right. \right), \quad (3.17)$$

где c_k^0 – опорная концентрация компонента k [140], $c_k^0 = \frac{P^0}{RT}$ для компонентов

смеси газов, $c_k^0 = \frac{\Gamma}{\sigma_k}$ для частиц на поверхности,

$P^0 = 101325$ Па – опорное давление,

σ_k – число активных центров, занимаемых k -ым адсорбатом на поверхности,

Γ – число активных центров на единицу активной поверхности катализатора, кмоль/м²,

$\nu_{\rho k} = \nu_{b,\rho,k} - \nu_{f,\rho,k}$ – изменение числа молей k -го компонента в ρ -ой реакции.

С другой стороны, стандартное изменение энтальпии $\Delta\tilde{H}^0_\rho$ и энтропии $\Delta\tilde{S}^0_\rho$ в ходе реакции можно вычислить через значения термодинамических функций (стандартной энтропии S^0_T и приведенной энтальпии $H^0_T = \Delta H^0_{f,298} + \int_{298}^T C_p^0 dT$ [227]), записанных в форме полиномов, для веществ-участников реакции:

$$\Delta\tilde{S}^0_\rho(T) = \sum_{k=1}^{N_{sp}} \nu_{\rho,k} \sum_{l=1}^L t_l^s(T) a_{lk}, \quad (3.18)$$

$$\Delta\tilde{H}^0_\rho(T) = \sum_{k=1}^{N_{sp}} \nu_{\rho,k} \sum_{l=1}^L t_l^h(T) a_{lk}, \quad (3.19)$$

где $\sum_{l=1}^L t_l(T) a_{lk}$ – есть полиномы NASA относительно температуры T с набором из семи ($L = 7$) коэффициентов a_{lk} , уникальных для каждой частицы [227],

$$t_l^s(T) = \begin{cases} R \ln T, & \text{если } l = 1 \\ \frac{RT^{l-1}}{l-1}, & \text{если } 2 \leq l \leq 5, \\ R(l-6), & \text{если } l = 6, 7 \end{cases} \quad (3.20)$$

$$t_l^h(T) = \begin{cases} \frac{RT^l}{l}, & \text{если } 1 \leq l \leq 5 \\ R(7-l), & \text{если } l = 6, 7 \end{cases} \quad (3.21)$$

Коэффициенты a_{lk} известны для газофазных веществ и табулированы в термодинамических базах NIST и NASA [227].

После получения нового набора кинетических параметров в ходе работы генетического алгоритма необходимо выполнить согласование кинетических параметров прямых и обратных стадий реакций, чтобы значения стандартного изменения энтальпии и энтропии, вычисленные по (3.16)-(3.17), не противоречили

тем же величинам, вычисленным по (3.18)-(3.21). Оценка термодинамической непротиворечивости набора кинетических параметров рассчитывается как

$$\sum_{\rho} w_{\rho} \sum_j \left((\Delta H^0_{\rho}(T_j) - \Delta \tilde{H}^0_{\rho}(T_j))^2 + T_j^2 (\Delta S^0_{\rho}(T_j) - \Delta \tilde{S}^0_{\rho}(T_j))^2 \right), \quad (3.22)$$

Обозначения аналогичны формуле (3.3), см. п. 3.2.1.

Для каждого набора параметров процедура согласования заключается в последовательной

– минимизации выражения (3.22) методом наименьших квадратов относительно неизвестных коэффициентов a_{lk} при неизменных значениях кинетических параметров,

– минимизации выражения (3.22) методом наименьших квадратов относительно кинетических параметров обратных (индекс b) стадий при фиксированных значениях a_{lk} .

Процедура может быть применена несколько раз, пока она приносит уменьшение значения выражения (3.22).

Эта процедура является усовершенствованной по сравнению с процедурой, предложенной Deutschmann [140], где минимизация производилась относительно значений стандартного изменения энергии Гиббса

$$\sum_{\rho} w_{\rho} \sum_j \left(\Delta G^0_{\rho}(T_j) - \Delta \tilde{G}^0_{\rho}(T_j) \right)^2, \quad (3.23)$$

а не величин стандартного изменения энтропии и энтальпии в ходе химической реакции. Наша процедура позволяет обеспечить энтальпийную (по стандартной энтальпии реакций) и энтропийную (по стандартной энтропии реакций) непротиворечивость в отдельности. В то же время, по сравнению с процедурой, разработанной в работе [150], где отдельно рассматривались величины энтальпии и энтропии реакции, наша процедура (как и в [140]) не требует записи циклов поверхностных реакций, дополненных газофазными реакциями, и проверки условий непротиворечивости для каждого цикла. Кроме того, в [150] не учитывались опорные концентрации в формуле (3.17), которые появляются при переходе от константы активности к константе равновесия по концентрациям.

Необходимость итерационного согласования кинетических параметров в микрокинетической модели связана с:

- ограничениями уравнения Аррениуса (например, нет зависимости энергии активации от температуры);
- трудностью согласованию значений кинетических параметров со значениями стандартного изменения энтропии и энтальпии в ходе химической реакции, известными для газофазных частиц [125, 227, 228].

Описанная выше процедура применяется для согласования кинетических параметров A , γ_0 , β , E в выражениях для скорости реакции (1.19), (1.21).

Также в детальных кинетических механизмах каталитических реакций в выражении для константы скорости часто используется параметр ε_{jr} (см. формулу (1.19)), который выражает изменение энергии активации стадии r при полном заполнении поверхности частицей j из-за латеральных взаимодействий (влияния соседствующих частиц друг на друга). Не изменяя процедуры согласования параметров и значения критерия Φ_{ic} , параметр ε_{jr} удобно добавлять в механизм с ранее согласованными значениями параметров A_r , β_r , E_r .

Первый вариант – одинаковые значения параметра ε_{jr} должны быть добавлены для прямых и обратных стадий. Такое изменение означает изменение положения переходного состояния реакции ρ при наличии частицы j на поверхности катализатора (рис. 3.6, а, б).

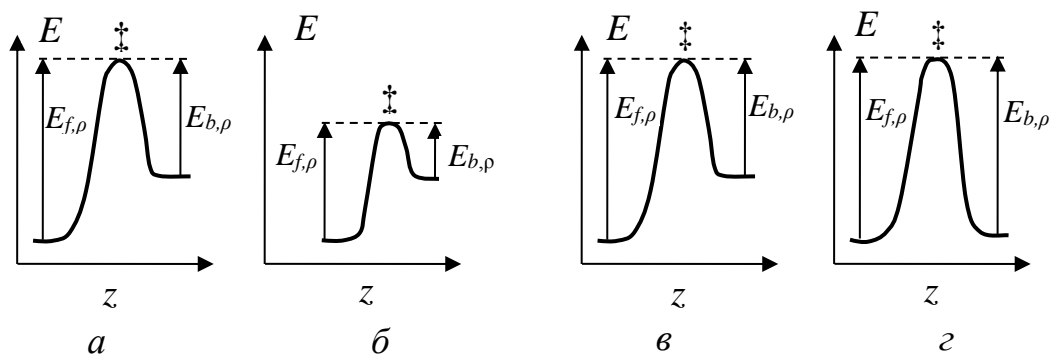


Рисунок 3.6. Профиль поверхности потенциальной энергии E вдоль координаты реакции z в отсутствии (а, в) и при наличии (б, г) латеральных взаимодействий. а, б – латеральные взаимодействия изменяют положение переходного состояния (\ddagger),

ν , ε – латеральные взаимодействия изменяют положение интермедиата-реагента стадии b, ρ . Плато в нижней части профиля соответствуют энергии интермедиатов

Второй вариант – это изменение уровня энергии E интермедиата h на поверхности потенциальной энергии при наличии интермедиата j на поверхности катализатора (рис. 3.6, в, г). При этом значения ε_{jr} должны относиться к интермедиату h , а не к стадии r , и отражать разность энергии E интермедиата h при наличии и в отсутствии латеральных взаимодействий (обозначаем ε_{jh}). Для каждой стадии u реакции ρ , где в качестве реагента участвует частица h , изменение энергии активации при полном заполнении поверхности частицей j составит $\nu_{u,\rho,h}\varepsilon_{jh}$, где $\nu_{u,\rho,h}$ – есть стехиометрический коэффициент частицы h в стадии u (разность стехиометрических коэффициентов интермедиата h как продукта и как реагента в стадии u). На рис. 3.6, г по сравнению с рис. 3.6, в интермедиат имеет меньшую энергию, поэтому для стадии b, ρ , где этот интермедиат является реагентом, $\varepsilon_{jh} < 0$.

Комбинируя два указанных подхода, можно гибко внедрять эффекты латеральных взаимодействий в кинетический механизм, сохраняя при этом термодинамическую непротиворечивость параметров кинетики для любого равновесного заполнения поверхности. В общем виде энергия активации r -ой стадии ρ -ой реакции с учетом степени заполнения поверхности интермедиатом j , θ_j , записывается как

$$E_r(\theta_j) = E_r(\theta_j = 0) + (\nu_{r,\rho,h}\varepsilon_{jh} + \varepsilon_{jr})\theta_j. \quad (3.24)$$

Пользователь `mesh_optimiz` может задавать значения ε_{jr} и ε_{jh} .

3.4 Автоматизированный анализ кинетических механизмов каталитических реакций

3.4.1 Выявление лимитирующей стадии

Campbell [229] предложил подход к выявлению лимитирующей стадии по величине степени управления скоростью реакции по компоненту A $X_{RC,u,A}$ для реакции u :

$$X_{RC,u,A} = \frac{k_{f,u}}{R_A} \left(\frac{\delta R_A}{\delta k_{f,u}} \right)_{K_{eq,u}, K_{eq,\rho \neq u}, k_{f,\rho \neq u}, k_{b,\rho \neq u}} \quad (3.25)$$

где $k_{f,u}$ – кинетическая константа прямой стадии реакции u ,

$k_{b,u}$ – кинетическая константа обратной стадии реакции u ,

$K_{eq,u}$ – константа равновесия для реакции u ,

R_A – скорость изменения концентрации компонента A газовой смеси, кмоль/(м³ × с),

$\delta k_{f,u}$ – малое изменение константы скорости прямой стадии реакции u ,

δR_A – изменение скорости расходования/образования вещества A в реакторе при малом изменении константы скорости (измеряется на начальном участке реактора).

Величина $k_{b,u}$ должна изменяться одновременно с $k_{f,u}$, чтобы поддержать постоянной $K_{eq,u}$, как того требует формула (3.25) [229, 230]. Лимитирующая стадия, f или b , выбирается в соответствии с направлением протекания реакции u .

Если величина $X_{RC,u} \approx 1$ для реакции u микрокинетического механизма процесса, а для остальных реакций r выполняется $X_{RC,r} \approx 0$, то реакция u является лимитирующей (в классическом понимании) [229]. На самом деле, в современном понимании (см. работы Campbell и др. [229, 230]), несколько реакций могут одновременно являться лимитирующими, то есть их изменение будет сильно влиять на скорость R_A . Также лимитирующая стадия может меняться при изменении условий проведения реакции (температура, концентрации реагентов, как будет показано в п. 4.2). Поэтому, в диссертационной работе значения X_{RC} приводятся при различных значениях температуры. Лимитирующей стадией в определенных условиях эксперимента будем называть стадию с наибольшим по модулю значением X_{RC} . Возможность выявить лимитирующую стадию и ее смену с изменением условий реакции является преимуществом используемого в mech_optimiz метода микрокинетического моделирования.

Отрицательные значения $X_{RC,u}$ указывают на то, что реакция u ингибирует скорость превращения компонента A , то есть при повышении скорости реакции u скорость R_A снизится.

Вычислить величину X_{RC} можно, как это показано Cortright и Dumesic [231]:

$$X_{RC,u,A} = \phi_{f,u,A} + \phi_{b,u,A} \quad (3.26)$$

где $\phi_{f,u,A}$, $\phi_{b,u,A}$ – безразмерные коэффициенты чувствительности скорости изменения вещества A к изменению кинетических констант [231]:

$$\phi_{f,u,A} = \frac{k_{f,u}}{R_A} \left(\frac{\delta R_A}{\delta k_{f,u}} \right)_{k_{f,\rho \neq u}, k_{b,\rho}} \quad (3.27)$$

$$\phi_{b,u,A} = \frac{k_{b,u}}{R_A} \left(\frac{\delta R_A}{\delta k_{b,u}} \right)_{k_{b,\rho \neq u}, k_{f,\rho}} \quad (3.28)$$

где $\delta k_{f,u}$, $\delta k_{b,u}$ – малое изменение константы скорости прямой и обратной стадии, соответственно (в `mech_optimiz`, по умолчанию: минус $0,01k_{f,u}$ и минус $0,01k_{b,u}$).

Авторы [230] отмечают, что для всех проанализированных данным методом каталитических систем выполняется свойство [231]

$$\sum_u X_{RC,u,A} = 1, \quad (3.29)$$

на основании которого мы выполняем проверку расчета.

Также в `mech_optimiz` можно вычислять степени управления селективностью [232]:

$$X_{SC,u,A} = \frac{k_{f,u}}{S_A} \left(\frac{\delta S_A}{\delta k_{f,u}} \right)_{K_{eq,u}, K_{eq,\rho \neq u}, k_{f,\rho \neq u}, k_{b,\rho \neq u}} \quad (3.30)$$

где S_A – селективность в отношении одного из продуктов реакции A .

3.4.2 Сокращение кинетического механизма

Вычислительные затраты при использовании детального механизма могут быть уменьшены за счет сокращения полного микрокинетического механизма. Сокращение – есть удаления части стадий и частиц механизма реакции без существенной потери точности предсказания требуемых величин (например, величины конверсии для реагентов).

В качестве средства сокращения кинетических механизмов в работе использованы два метода:

1) анализ величины производства энтропии.

Этот метод был предложен в 2014 году Kooshkbaghi и др. [233] для сокращения детальных механизмов горения газовых смесей. Метод был предложен для пространственно-однородных закрытых систем. В данной работе мы расширим метод для возможности применения к пространственно-неоднородным (с изменением концентраций по координате) открытым (проточным) системам с каталитическими реакциями.

Для применения методики выделяются *реакции, вносящие наибольший вклад* в скорость производства энтропии. Относительный вклад этих реакций в суммарную скорость производства энтропии [233]

$$z_{\rho} = \sigma_{\rho} / \sigma \quad (3.31)$$

Частицы, участвующие в этих реакциях, обозначают как *важные*. Далее, все частицы, не являющиеся важными, исключают. Реакции, где не осталось реагентов, либо продуктов, а также, где реагенты и продукты совпадают, также следует исключить.

Расширим данный подход для сокращения механизмов гетерогенно-каталитических реакций, а также для пространственно-неоднородных открытых систем.

В предположении открытой системы структура скорости производства энтропии (3.5) не изменяется, так как прибавляются лишь внешние, а не внутренние источники и стоки [208, 210].

Если разбить весь реактор на ячейки (как в математической модели п. 3.2.3, или, например, методом контрольных объемов п. 2.6) и рассматривать величину локальной скорости производства энтропии в каждой из расчетных ячеек, то мы получаем расширение подхода на пространственно-неоднородные системы. Этот подход может быть применен как для одномерной ячеечной модели реактора *mech_optimiz* (п. 3.2.3), так и для любой другой пространственно-неоднородной модели (например, трехмерной). При определении реакций, *вносящих наибольший вклад* в скорость производства энтропии для пространственно-неоднородных

систем, интегральные значения скорости производства энтропии для различных реакций будут выражены формулой (3.7).

Методика сокращения детального механизма такова:

– если интегральное значение скорости производства энтропии для данной реакции больше, чем пороговое значение ε_σ , хотя бы для одной точки экспериментальных данных, то реакция признается *вносящей наибольший вклад*. Значение ε_σ по умолчанию принимается равным 5% от максимального значения среди всех реакций

$$\varepsilon_\sigma = 0.05 \max_{\rho} \left(\frac{d_i S_{\rho}}{dt} \right) \quad (3.32)$$

– отметить частицы, участвующие в реакциях, *вносящих наибольший вклад*, как *важные*,

– исключить все остальные частицы,

– реакции, где не осталось реагентов, либо продуктов, а также, где реагенты и продукты совпадают, исключить.

2) метод анализа скоростей стадий и коэффициентов чувствительности.

Метод может быть изложена как совокупность трех правил, применяемых строго последовательно (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Правила для сокращения механизма на основе анализа скоростей стадий и коэффициентов чувствительности

Номер правила	Правило
1	Если модуль скорости реакции ρ меньше ε_{tol} для всех опытов i ($\max_i R_{f,\rho,i} - R_{b,\rho,i} < \varepsilon_{tol}$), исключить данную реакцию из механизма
2а	Если реакция нечувствительна к изменению константы скорости и в прямом, и в обратном направлении, удалить реакцию с меньшей скоростью. Реакция считается нечувствительной, если значения нормализованного коэффициента чувствительности $\varphi_{r,i}^{norm}$ для ее стадий

Номер правила	Правило
	не превышают значения 10^{-4} для всех опытов i : $\bar{\varphi}_r = \max_i (\varphi_{r,i}^{norm}) < 10^{-4}$
2б (склеивание)	Если одна из частиц исключаемой по правилу 2а стадии f,u связана только одной реакцией с поверхностными частицами или газофазным компонентом, то можно заменить ее в уравнениях всех реакций на эти частицы/компонент, а также удалить обратную стадию b,u . Если несколько частиц удовлетворяют условию, исключается одна любая частица. Газофазные частицы по данному правилу исключать нельзя.
3	Если скорость реакции в одном из направлений на 4 порядка больше скорости в другом направлении для всех опытов, исключить стадию с меньшей скоростью из механизма.

Правило 1 позволяет удалить незначимые реакции, протекание которых кинетически неосуществимо в рассматриваемом диапазоне экспериментальных условий, а также равновесные реакции, которые не приводят к изменению концентраций участников реакции. Значение ε_{tol} следует выбирать на основе скоростей всех реакций

$$\varepsilon_{tol} = 10^{-4} \min_j \max_{\rho} |R_{f,\rho j} - R_{b,\rho j}| \quad (3.33)$$

Правило 2а следует применять для полного списка реакций, включая исключенные по правилу 1. Правило 2б означает, что одна частица быстро превращается в другую, так что одну из них можно исключить из рассмотрения. На рисунке 3.7 проиллюстрировано применение правила. Пусть к реакции между частицами B^* и C^* применимо данное правило, причем по правилу 2а удаляется стадия $B^* \rightarrow C^*$ (стадия f,u). Так как частица B^* связана только одной реакцией с поверхностными частицами (это реакция $B^* = C^*$), по правилу 2б ее можно заменить на частицу C^* .

Правило 2б нельзя применять, если требует сохранить термодинамическую непротиворечивость для кинетического механизма, подлежащего сокращению.

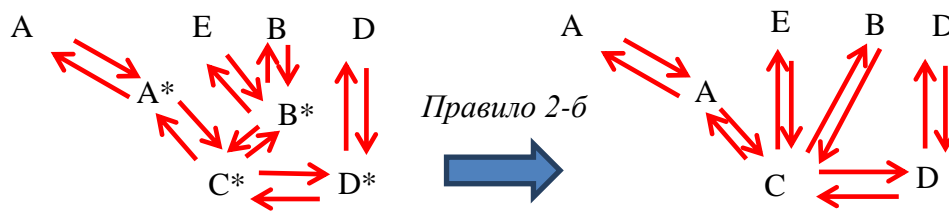


Рисунок 3.7. Пример применения правила 2б сокращения кинетического механизма на основе анализа скоростей стадий и коэффициентов чувствительности

Правило 3 позволяет выявить кинетически необратимые реакции.

3.5 Методология оценки кинетических параметров каталитических реакций

Общая методология оценки параметров с использованием `mech_optimiz` такова (рисунок 3.8). Сначала пользователь изучает литературные источники и заносит найденную информацию о значениях кинетических параметров в базу данных (раздел 3.5.1). Далее, пользователь вводит экспериментальные данные из кинетических экспериментов и составляет кинетическую схему. Для заданной кинетической схемы из базы данных автоматически формируется информация о диапазонах поиска кинетических параметров.

Разбиение реакций на прямые и обратные стадии может быть выбрано произвольно, задано пользователем, а также выбрано по ранжированию параметров по степени идентифицируемости. Для последнего способа, процедура оценки параметров с помощью `mech_optimiz` запускается несколько раз, затем определяется ранжирование стадий по методике п. 3.5.2, и наименее идентифицируемая стадия из двух, принадлежащих одной реакции, выбирается как обратная.



Рисунок 3.8. Блок-схема методологии оценки кинетических параметров

После этого, пользователь многократно запускает программу (рис. 3.8). Такая процедура поиска глобального оптимума называется мультистартовый поиск [234]. При поиске области решений (например, всех решений, отличающихся по значению целевой функции от наилучшего решения не более, чем на 5%) эта процедура повышает вероятность нахождения областей решений, далеко отстоящих друг от друга в пространстве искомых параметров. Выбор начальных наборов параметров осуществляется автоматически с использованием последовательности псевдослучайных чисел Соболя, как показано в работе [235]. В `mesh_optimiz` одна и та же последовательность чисел Соболя используется для выбора начальных наборов параметров и для генерации случайных наборов параметров при применении стратегии случайных иммигрантов (раздел 3.2.2).

После того, как получено множество наборов параметров, производится анализ результатов методом главных компонент (раздел 3.5.3).

Во-первых, можно производить анализ наилучших наборов кинетических параметров (из числа итоговых для каждого запуска программы, см. п. 3.6). Этот анализ помогает выявить *критические параметры*, отвечающие за механизм протекания реакции. С помощью него можно найти кинетические параметры,

определяющие заполнение адсорбатами поверхности и наличие той или иной лимитирующей стадии. Для критических параметров выполняется сужение диапазонов поиска с учетом результатов анализа методом МГК (раздел 3.5.3), и производится новое оценивание параметров. Поиск параметров и анализ по методу МГК можно применять циклически, до тех пор, пока такая процедура приводит к значительному уменьшению диапазонов поиска хотя бы одного *критического параметра*. Если заданная точность предсказания (средняя абсолютная или относительная ошибка расчета конверсии по микрокинетической модели относительно данных экспериментов) не достигнута, то необходимо изменить кинетическую схему.

Во-вторых, можно производить анализ заполнения поверхности частицами для наилучших наборов кинетических параметров (см. п. 4.2). Это позволяет установить, при каком заполнении поверхности могут идти реакции, а при каком – нет.

По окончании оценивания выполняется построение итоговых точных доверительных интервалов (п. 3.5.4), соответствующих заданному значению целевой функции (глобальные доверительные интервалы), также определяется наилучший набор кинетических параметров (наилучшая точечная оценка). Производится сокращение детального кинетического механизма с наилучшим набором параметров по методикам из п. 3.4.2. Итогом применения методологии является детальный и сокращенный кинетический механизм. Он записан в форматах файлов Surface CHEMKIN (.inp) и Cantera (.cti) для использования в CFD-средствах.

3.5.1 Выбор диапазонов поиска кинетических параметров

Чтобы экспериментальные данные было удобно обрабатывать, нужен унифицированный формат их записи и хранения. В `mech_optimiz` использована система управления базами данных (СУБД) `mongodb`. Кинетические параметры и реакции добавляются в базу данных из файла в популярном формате JSON [236] (рис. 3.9). Каждая запись содержит информацию об одной реакции “`reaction`” из

одного литературного источника, который определяется полями записи: ссылка “ref” в стиле APA [237] и цифровой идентификатор объекта “doi” (рис. 3.9). Запись содержит описание материала катализатора “material” (в том, числе – плоскость кристалла “face”, или указание на эксперимент на поликристаллическом катализаторе), значения кинетических параметров (для прямой стадии – поле “forward”, для обратной стадии – поле “backward”). Для кинетического параметра ε_{rj} (“eps”) из уравнения (1.19) может быть задана зависимость данной стадии r от степени покрытия поверхности (“coverage”) интермедиатом j (“intermediates”, “name”) (рис. 3.9).

```
{ "reaction" : "CO(*) = Pt(*) + CO", "reactants" : ["CO(*)"], "products" :
["Pt(*)", "CO"], "material" : { "name" : "Pt", "face" : "poly" }, "forward" : { "E" :
"185", "eps" : [ { "intermediates" : [ { "name" : "CO(*)", "coverage" : "0.7" } ] },
"effect" : "-110" } ] }, "method" : "microcalorimetry", "ref" : "Podkolzin, S. G.,
Shen, J., de Pablo, J. J., & Dumesic, J. A. (2000). Equilibrated adsorption of CO on
silica-supported Pt catalysts. The Journal of Physical Chemistry B, 104(17), 4169-
4180.", "doi": "10.1021/jp993833o" }
```

Рисунок 3.9. Пример записи в формате JSON реакции десорбции/адсорбции CO на поверхности поликристаллической платины

Выбор диапазонов поиска кинетических параметров при запуске поискового алгоритма производится следующим образом. Автоматически анализируются все записи из базы данных, относящиеся к отдельной стадии, выбирается наименьшее и наибольшее значение для каждого кинетического параметра из данных записей. Эти два значения служат границами диапазона поиска параметра.

Если в базе данных для данного кинетического параметра найдена только одна запись (индекс «0»), то будут применены следующие правила генерации границ диапазона поиска:

$$\ln A_r \in [\ln(A_{0,r}) - 1,5; \ln(A_{0,r}) + 1,5], \quad (3.34)$$

где предэкспоненциальный множитель A_r выражен в с^{-1} ;

$$\beta_r \in [\beta_{0,r} - 0,5; \beta_{0,r} + 0,5], \quad (3.35)$$

$$E_r \in [E_{0,r} - 20; E_{0,r} + 20] \text{ кДж/моль}, \quad (3.36)$$

$$\varepsilon_r \in [\varepsilon_{0,r} - 20; \varepsilon_{0,r} + 20] \text{ кДж/моль}. \quad (3.37)$$

Если значения энергии активации E_r приведены в публикации только для частично занятой поверхности, они пересчитываются для вакантной ($\theta^* = 1$) поверхности с учетом среднего значения параметра ε_{rj} (1.19) по всем записям из базы данных, относящихся к стадии r и интермедиату j .

3.5.2 Практическая идентифицируемость кинетических параметров

Практическая идентифицируемость отвечает на вопрос, можно ли установить значения всех параметров модели при выполнении подбора параметров по реальным, зашумленным экспериментальным данным [238]. Практическую идентифицируемость параметров обычно исследуют по результатам анализа результатов поиска кинетических параметров.

Чем сложнее кинетическая модель, тем меньше идентифицируемых параметров остается. Для борьбы с проблемой большого числа параметров модели можно фиксировать часть параметров модели на номинальных значениях, либо оценивать комплексы кинетических констант [238, 239]. Первый путь предпочтительнее при исследованиях в области катализа, поскольку исследователя интересуют механизм процесса и значения отдельных кинетических параметров. Кроме того, номинальные значения отдельных параметров можно найти в эксперименте и методами вычислительной химии (например, DFT).

С другой стороны, кинетические параметры, найденные даже одним методом в разных лабораториях, или для катализаторов, приготовленных двумя разными методами, будут отличаться. Это связано и с ошибкой эксперимента, и с изменением наноструктуры поверхности для двух образцов (по крайней мере, для поликристаллических катализаторов). К сожалению, дисперсия воспроизводимости не указывается в большинстве работ, содержащих данные

кинетических экспериментов. Поэтому, мы выполняем поиск (оценку) всех параметров кинетической модели, формируя диапазоны поиска, как обсуждалось в п. 3.5.1.

Эффективным средством для создания высокоточных кинетических моделей является последовательное планирование эксперимента [239, 240]. Оптимальное планирование эксперимента позволяет максимизировать число кинетических параметров, допускающих оценку [239]. Мы рассматриваем другой случай, когда экспериментальные исследования проведены без приемов планирования (например, `mesh_optimiz` может применяться в случаях, когда эксперимент дорогостоящ или нет возможности его провести). Наш подход к оценке параметров заключается в том, что мы путем применения большого числа ограничений (см. п. 3.2.1) стремимся сократить число решений задачи оценки кинетических параметров и доверительную область для этих оценок. Не стоит отрицать, что проведение экспериментов путем последовательного планирования в таком случае также поможет уменьшить доверительные интервалы для оценок параметров, увеличить число идентифицируемых параметров.

Плохая практическая идентифицируемость кинетических параметров вызвана двумя причинами [238]:

- 1) нечувствительностью модели к изменению некоторых параметров (в указанных диапазонах изменения параметра отклики модели не зависят от значения параметра);

- 2) наличием корреляций между параметрами модели (изменение одного параметра может быть компенсировано изменением других). В этом случае существует линейная зависимость между столбцами матрицы чувствительности. Соответственно, число идентифицируемых параметров равно рангу этой матрицы [241]. Обычно наблюдается не полная, но сильная корреляция некоторых параметров, из-за чего доверительные интервалы для параметров сильно увеличиваются.

В программном комплексе `mesh_optimiz` реализован метод ортогонализации ранжирования параметров по степени идентифицируемости [241]. Данный метод

дает ранжирование параметров в порядке от наиболее идентифицируемого к наименее идентифицируемому. Стадии кинетического механизма, имеющие наименее идентифицируемые параметры, могут быть выбраны как обратные (пример в п. 3.6). Параметры этих стадий находятся из требования термодинамической непротиворечивости и других ограничений.

Метод [241] требует расчета матрицы коэффициентов чувствительности i -го эксперимента. Ее для многооткликовой модели определяют как матрицу Якоби J_i , $N_u \times N_p$, для F_i , вычисленную в точке оценки для параметров $\hat{\phi}$ [242]:

$$J_{i,up} = \left. \frac{\partial F_{iu}}{\partial \phi_p} \right|_{\hat{\phi}_p} \quad (3.38)$$

где F_{iu} – u -ый отклик по результатам моделирования для входных данных i -го опыта,

$p = 1..N_p$ – номер кинетического параметра.

Набор кинетических параметров $\hat{\phi}$ является точечной оценкой истинных параметров модели ϕ^* , сделанной по имеющейся выборке, то есть по имеющимся экспериментальным данным.

3.5.3 Анализ методом главных компонент

Суть метода главных компонент (МГК) – понижение размерности данных путем перехода к меньшему числу a новых переменных, или главных компонент, являющихся линейными комбинациями исходных переменных [243].

МГК осуществляет поиск скрытых зависимостей в данных за счет введения a новых переменных-координат взамен прежних. Так как необходимо, что новые координаты сохранили информацию о существенном разбросе данных, каждая новая главная компонента вводится ортогонально к предыдущим в направлении наибольшего разброса данных. В данном случае наборы кинетических параметров рассматриваются как точки данных, x_{sp} – есть значение p -ого параметра в s -ом наборе. Координаты точки данных в системе главных компонент называются счетами $t_{sa} = \sum_{p=1..N_p} x_{sp} w_{pa}$. Коэффициенты перехода от старых координат к новым

координатам называются нагрузками w_{pa} . [243]. Данные перед применением метода автошкалируются, то есть, центрируются на среднее и нормируются на среднеквадратичное отклонение.

В матричном виде,

$$X = TW^T + E, \quad (3.39)$$

где X , размерность $N_s \times N_p$ – матрица данных,

T , размерность $N_s \times N_a$ – матрица счетов,

W , размерность $N_p \times N_a$ – матрица нагрузок,

E , размерность $N_s \times N_p$ – матрица ошибок аппроксимации, которая характеризует потерянную часть информации при переходе к новому, сокращенному описанию данных.

Для вычисления главных компонент в `mech_optimiz` используется итерационный алгоритм NIPALS [244].

В `mech_optimiz` производится вычисление главных компонент для степеней заполнения поверхности интермедиами или итоговых наборов параметров, полученных в результате многократного запуска ГА. Рассмотрим второй случай как пример (см. также описание в начале п. 3.5). Используя в качестве системы координат две главные компоненты (обычно первую и вторую – ГК-1 и ГК-2), т.е., откладывая по осям счета t_{s1} и t_{s2} точек данных, можно построить график счетов. На графике счетов для первых двух ГК в множество K_1 выделяются точки (наборы параметров), удовлетворяющие дополнительной экспериментальной информации (например, известная лимитирующая стадия). Если эти точки сосредоточены, в области с приблизительно одинаковыми значениями одной из главных компонент, то наибольшие значения нагрузок по этой компоненте укажут на *критические параметры*. Именно *критические параметры* будут определять, удовлетворяет ли набор параметров дополнительной экспериментальной информации, или нет. Для критических параметров определяются новые диапазоны поиска между минимальными и максимальными значениями данных параметров для наборов из множества K_1 .

3.5.4 Построение доверительной области для оценок кинетических параметров

Точная доверительная область содержит множество оценок кинетических параметров φ (наборов кинетических параметров), которые дают значение целевой функции Φ не хуже, чем на c % от наилучшего значения $\hat{\Phi}$ [245]:

$$\varphi: \Phi \leq (1+c)\hat{\Phi} \quad (3.40)$$

где c – пороговый уровень, принимаемый в `mesh_optimiz` равный 0,05.

Информация о наборах кинетических параметрах, удовлетворяющих условию (3.40), сохраняется и накапливается в процессе применения глобальной поисковой процедуры, генетического алгоритма. Таким образом, возможно совмещение процесса оптимизации и построения точной глобальной доверительной области для оценок параметров, как впервые показано в работе [246]. Все наборы параметров, удовлетворяющие (3.40), и одновременно входящие в множество K_1 , (п. 3.5.3) составляют множество наборов K_2 , принадлежащих глобальной доверительной области.

3.6 Оценка кинетических параметров детального механизма реакции между NO и CO на Pt катализаторе

С помощью программного комплекса `mesh_optimiz` была проведена оценка кинетических параметров реакции между NO и CO на Pt поликристаллическом катализаторе.

Была использована кинетическая схема из публикации [6], состоящая из 8 обратимых стадий (таблица 2). Активный центр Pt катализатора обозначен в ней звездочкой «*». Эта схема соответствует наиболее распространенному в литературе диссоциативному механизму реакции между NO и CO, где при диссоциации NO на поверхности Pt образуется атомарный азот, который далее соединяется в молекулы N_2 [247, 248]. Как отмечалось в п. 1.1, лимитирующая стадия процесса – разложение NO^* (стадия 13 в табл. 2).

Кинетический механизм реакции между NO и CO на платиновом катализаторе

№	Элементарная стадия	Начальный диапазон поиска кинетических параметров			Уменьшен- ный диа- пазон поиска
		$A, \text{с}^{-1}$	γ_0^a	$E, \text{кДж/моль}$	$E, \text{кДж/моль}$
1	$\text{CO} + * \rightarrow \text{CO}^*$	–	0,5 – 1,0	– ^a	– ^a
2	$\text{CO}_2 + * \rightarrow \text{CO}_2^*$	–	$3,2 \times 10^{-3} - 1,0$	– ^a	– ^a
3	$\text{NO} + * \rightarrow \text{NO}^*$	–	0,6 – 0,9	– ^a	– ^a
4	$\text{N}_2 + 2* \rightarrow 2\text{N}^*$	–	0,0 – 0,101	0,0 – 336,7	152,6 – 215,7
5	$\text{N}_2\text{O} + * \rightarrow \text{N}_2\text{O}^*$	–	0,001 – 0,025	– ^a	– ^a
6	$\text{CO}^* \rightarrow \text{CO} + *$	$3,7 \times 10^{12} - 9,4 \times 10^{16}$	–	111,3 – 225,0	136,3 – 186,6
7	$\text{CO}_2^* \rightarrow \text{CO}_2 + *$	$1,8 \times 10^{10} - 10^{13}$	–	0,0 – 27,1	0,0 – 23,9
8	$\text{NO}^* \rightarrow \text{NO} + *$	$2,1 \times 10^{12} - 2,5 \times 10^{16}$	–	138,0 – 176,6	88,7 – 125,2
9	$2\text{N}^* \rightarrow \text{N}_2 + 2*$	$1,0 \times 10^{11} - 2,1 \times 10^{13}$	–	14,5 – 133,2	59,9 – 132,9
10	$\text{N}_2\text{O}^* \rightarrow \text{N}_2\text{O} + *$	$1,2 \times 10^{10} - 1,0 \times 10^{13}$	–	0,7 – 23,4	0,7 – 23,2
11	$\text{CO}_2^* + * \rightarrow \text{CO}^* + \text{O}^*$	$2,8 \times 10^{10} - 1,1 \times 10^{13}$	–	125,0 – 173,3	149,5 – 210,4
12	$\text{CO}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2^* + *$	$4,9 \times 10^9 - 1,0 \times 10^{13}$	–	46,0 – 140,0	101,4 – 125,9
13	$\text{NO}^* + * \rightarrow \text{N}^* + \text{O}^*$	$1,0 \times 10^{11} - 3,0 \times 10^{17}$	–	107,8 – 223,8	153,9 – 204,2
14	$\text{N}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{NO}^* + *$	$1,0 \times 10^{11} - 4,0 \times 10^{13}$	–	122,6 – 147,6	145,3 – 189,6
15	$\text{NO}^* + \text{N}^* \rightarrow \text{N}_2\text{O}^* + *$	$1,0 \times 10^{11} - 2,7 \times 10^{12}$	–	89,1 – 191,7	90,9 – 130,5
16	$\text{N}_2\text{O}^* + * \rightarrow \text{NO}^* + \text{N}^*$	$1,0 \times 10^{11} - 7,9 \times 10^{15}$	–	15,1 – 133,1	25,0 – 81,2

^a –данный параметр фиксирован и равен нулю

В публикации [6] представлен набор кинетических параметров, но он не является термодинамически непротиворечивым: если вычислить коэффициенты a_{ik} в формулах 3.18-3.21 (п. 3.3), а затем – значения стандартного изменения энергии Гиббса реакции двумя способами (см. формулу 3.22), то последние значения оказываются значительно рассогласованными (рис. 3.10).

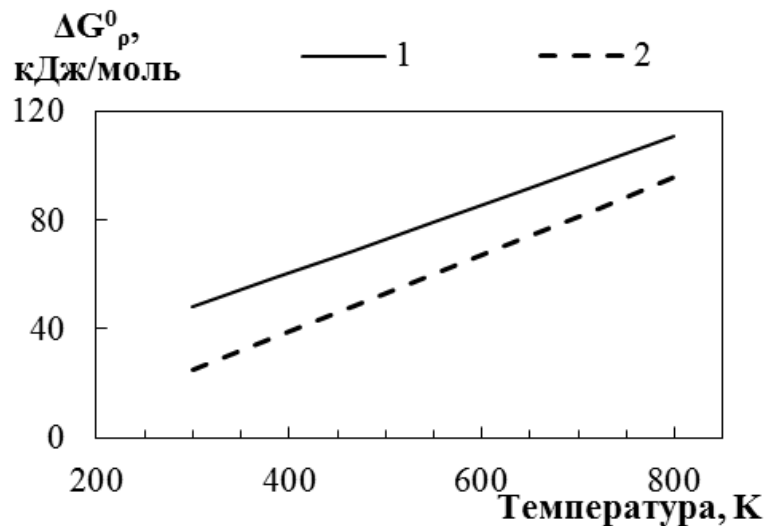


Рисунок 3.10. Значения стандартного изменения энергии Гиббса для стадии адсорбции CO_2 для набора кинетических параметров из работы [6]. 1 – ΔG_p^0 вычислено через индивидуальные термодинамические свойства участников реакции; 2 – ΔG_p^0 вычислено через значения кинетических параметров

Производился поиск 28 кинетических параметров, из которых 4 – коэффициенты аккомодации, 12 – энергии активации, остальные – предэкспоненциальные множители (табл. 3.2). Число ограничений в виде неравенств – 23 (п. 3.2.1), число экспериментальных значений конверсии реагентов составляло 60. Выполнялась минимизация целевой функции (3.1). Регулирование точности решения математической модели ε_x в формуле (3.14) осуществлялось на основе значения величины Δ_S , как показано в п. 3.2.3.

Кинетический параметр $\beta = -0.5$ (формула 1.19) для стадии адсорбции азота (4, табл. 3.2) отражает негативное влияние температуры на адсорбцию азота на Pt [249]. Адсорбция азота является активированной при температурах свыше 300 К [250]. Поэтому мы подбирали энергию активации стадии 4.

Для учета латеральных взаимодействий в кинетический механизм были включены ненулевые значения параметра ε_r , отражающего изменение энергии активации стадии при изменении заполнения поверхности. Значения ε_r для стадий были найдены в предварительной серии вычислительных экспериментов, и более не изменялись. $\varepsilon_6 = -35$ кДж/моль, т.е. энергия связи CO^* с поверхностью, или энергия активации стадии 6, снижается на 35 кДж/моль при полном покрытии

поверхности CO^* . $\varepsilon_8 = -37,5$ кДж/моль, т.е. энергия связи NO^* с поверхностью снижается на 37,5 кДж/моль при полном покрытии поверхности NO^* . Данные значения хорошо согласуются с данными многочисленных экспериментов по температурно-программируемой десорбции ($\varepsilon_6 = 25\text{--}50$ кДж/моль, $\varepsilon_8 = 25\text{--}42$ кДж/моль [251]). Чтобы не нарушать термодинамическую непротиворечивость, одновременно следует ввести в уравнения (1.19, 1.21) для скоростей стадий параметры $\varepsilon_{11} = -\varepsilon_6 / 2$, $\varepsilon_{12} = \varepsilon_6 / 2$, $\varepsilon_{14} = \varepsilon_{16} = -\varepsilon_8 / 2$, $\varepsilon_{13} = \varepsilon_{15} = \varepsilon_8 / 2$.

Экспериментальные данные по кинетике реакции одновременного окисления CO и восстановления NO , протекающей на неподвижном слое катализатора, взяты из публикаций [252, 253]). Использован расход смеси 100 мл/мин (при ст. у.), 75 мг кат. (в формуле (3.11) параметр $a = 4,7 \times 10^5$ м²/м³), 0,34 мол. % CO , 0,3 мол. % [252] или 0,1 мол. % [253] NO , He до 100 %. В качестве откликов выбраны значения конверсии NO и CO . Диффузионные ограничения в реакторе были оценены в `mesh_optimiz` как незначительные ($\eta \approx 1$ в формуле 3.11).

Для определения диапазонов поиска каждого из параметров был произведен анализ литературных источников [6, 9, 250, 251, 254-288] и составлена база данных кинетических параметров.

Алгоритм оценки термодинамической непротиворечивости требует выбора прямых и обратных стадий. Для этого мы произвели 20 раз предварительную оценку кинетических параметров. Было составлено ранжирование стадий по степени идентифицируемости по методике из п. 3.5.2: $13 > 8 > 3 > 6 > 1 > 9 > 15 > 12 > 10 > 16 > 14 > 11 > 7$. Параметры стадий 2, 4, 5 являются нечувствительными к изменению и, следовательно, неидентифицируемыми, для всех наборов параметров, полученных в результате предварительной оценки кинетических параметров. Наиболее идентифицируемые стадии 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 15 (табл. 3.2) были выбраны в качестве прямых.

Первый этап оценки кинетических параметров состоял из 120 запусков процедуры оценки параметров. Число запусков выбрано таким образом, что при добавлении новых наборов параметров границы области решений в пространстве кинетических параметров переставали меняться, более чем на 5%. Для 120

полученных наборов кинетических параметров было произведено вычисление главных компонент, и построен график счетов (рис. 3.11). В качестве дополнительной информации, использованной для раскрашивания точек на графике счетов, использовалась информация о лимитирующей стадии: чем темнее точка, тем больше значение степени управления скоростью реакции для стадии разложения NO^* $X_{\text{RC},13,\text{CO}}$. Было замечено, что все наборы кинетических параметров, где в качестве лимитирующей стадии (удовлетворяющих ограничениям $X_{\text{RC},13,\text{CO}} > 0,75$, $X_{\text{RC},p \neq 13,\text{CO}} < 0,375$) выступает стадия 13 на поверхности, имеют максимальные значения ГК-1 (рис. 3.11). Поэтому, параметры, имеющие максимальный модуль нагрузки (п. 3.5.3) по данной компоненте, являются *критическими* для корректного предсказания лимитирующей стадии. Было установлено, что критическими параметрами являются энергии активации стадий 4, 6, 12, 13, 16, и они имеют значения нагрузок $|w_{pa}| \geq 0,27$. Корректное предсказание осуществлялось, если указанные параметры лежали в более узких диапазонах, чем начальные диапазоны поиска. Новые, уменьшенные диапазоны выделены в табл. 3.2 жирным шрифтом.

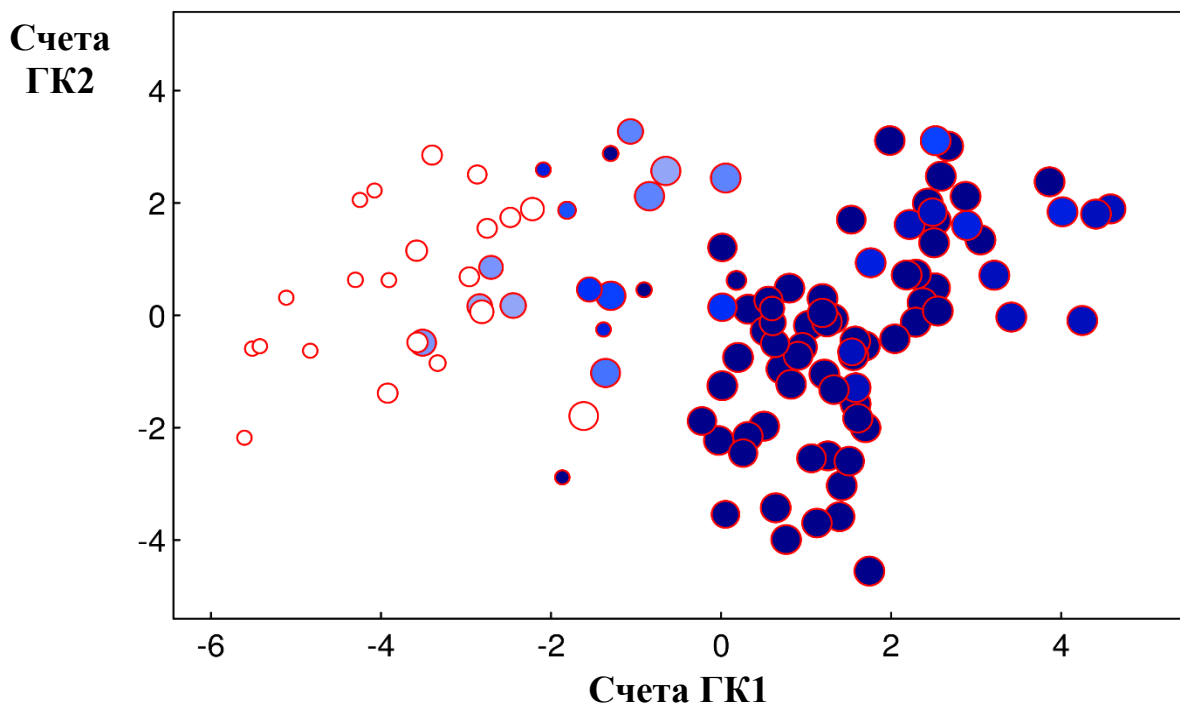


Рисунок 3.11. МГК-анализ 120 наборов кинетических параметров. Крупные точки соответствуют лучшему значению целевой функции, мелкие – худшему. Темные точки соответствуют верной лимитирующей стадии

Далее процедура оценки кинетических параметров была повторена еще 80 раз. При этом поиск критических параметров производился уже в новых, уменьшенных диапазонах (табл. 3.2). Это позволило после каждого запуска ГА получать набор кинетических параметров, верно отражающий лимитирующую стадию процесса, и не производить лишних вычислений. На основе минимальных и максимальных значений параметров для наборов параметров, удовлетворяющих отклонению целевой функции от наилучшего значения величиной 5%, было составлено множество наборов параметров K_2 (раздел 3.5.4) и получены точные доверительные интервалы (таблица 3.3). Проецирование наборов параметров из множества K_2 на плоскость главных компонент, найденных для всех наборов параметров, входящих в K_1 , дает компактную область (рис. 3.12). Эта означает, что найдена одна глобальная доверительная область для оценок параметров.

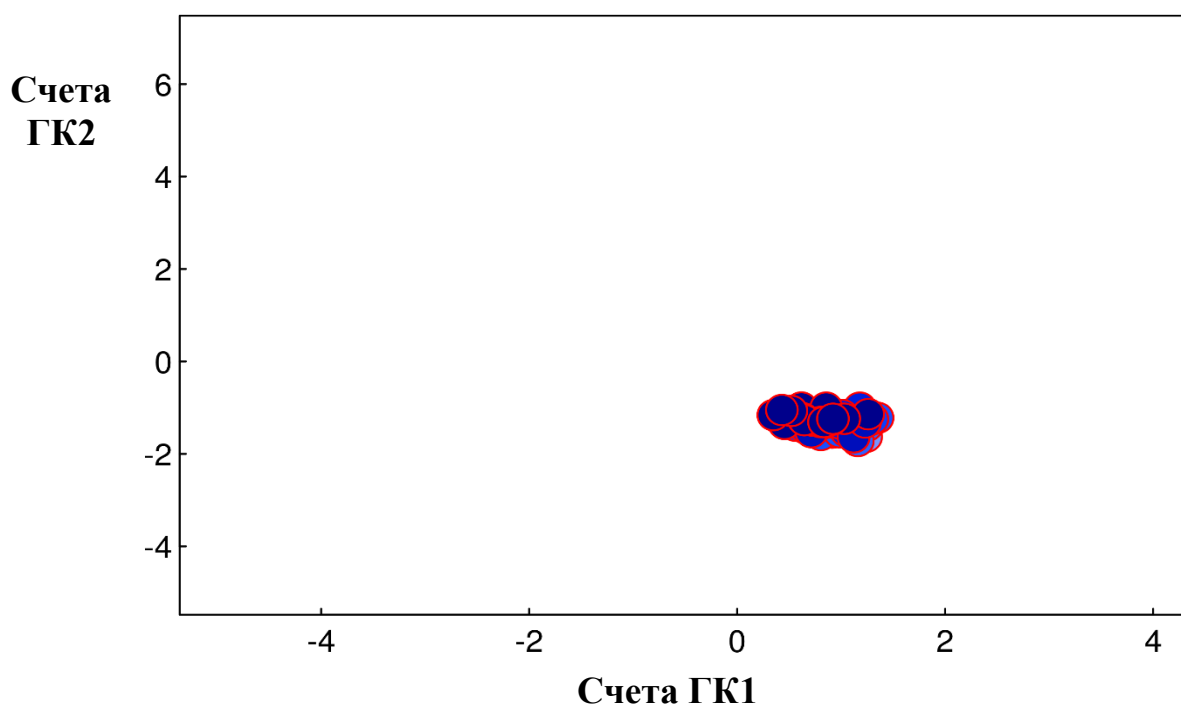


Рисунок 3.12. Глобальная точная доверительная окрестность оценки параметров реакции одновременного окисления CO и восстановления NO

В результате поиска параметров получен итоговый набор кинетических параметров (таблица 3.3), который дает лучшее совпадение с экспериментом [252] по концентрации NO и CO на выходе из реактора, чем набор параметров из

работы [6] (рис. 3.13). Полученный нами набор параметров согласуется с данными эксперимента [253] при иных соотношениях реагентов (рис. 3.14).

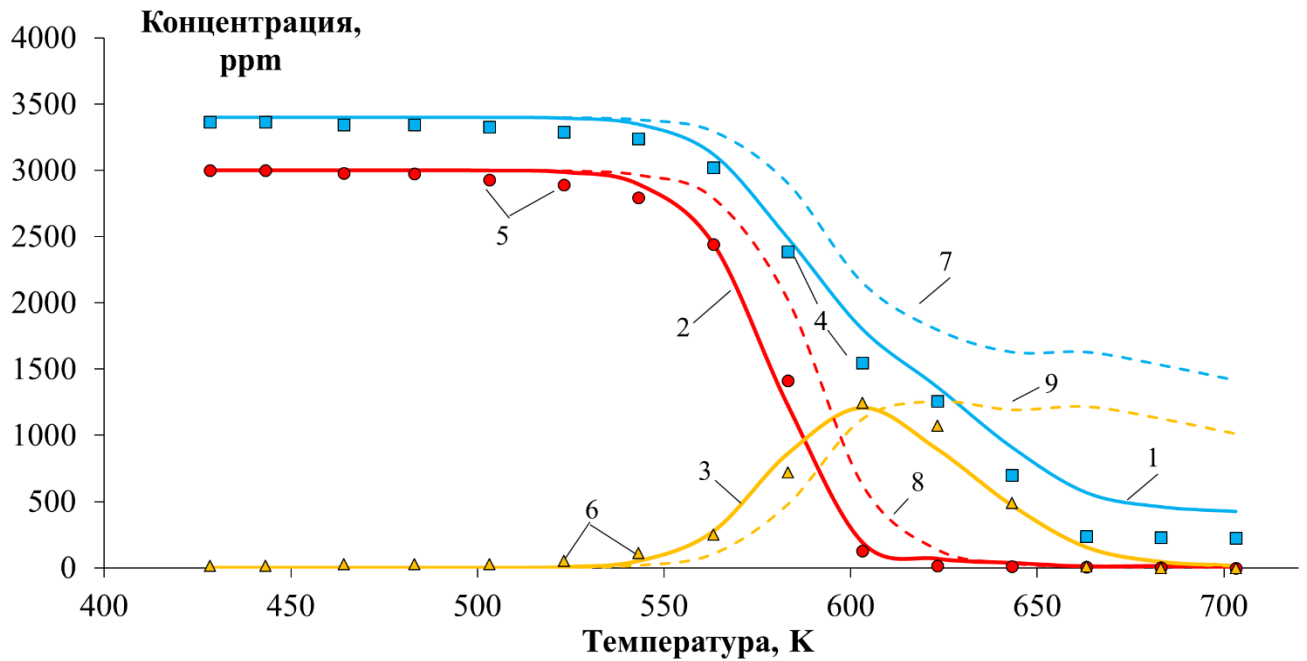


Рисунок 3.13. Зависимости концентрации компонентов газовой смеси на выходе из каталитического реактора от температуры. 1,2,3 – моделирование с набором параметров из диссертационной работы; 4,5,6 – эксперимент [252]; 7,8,9 – моделирование с набором параметров из [6]; 1,4,7 – CO, 2,5,8 – NO, 3,6,9 – N₂O

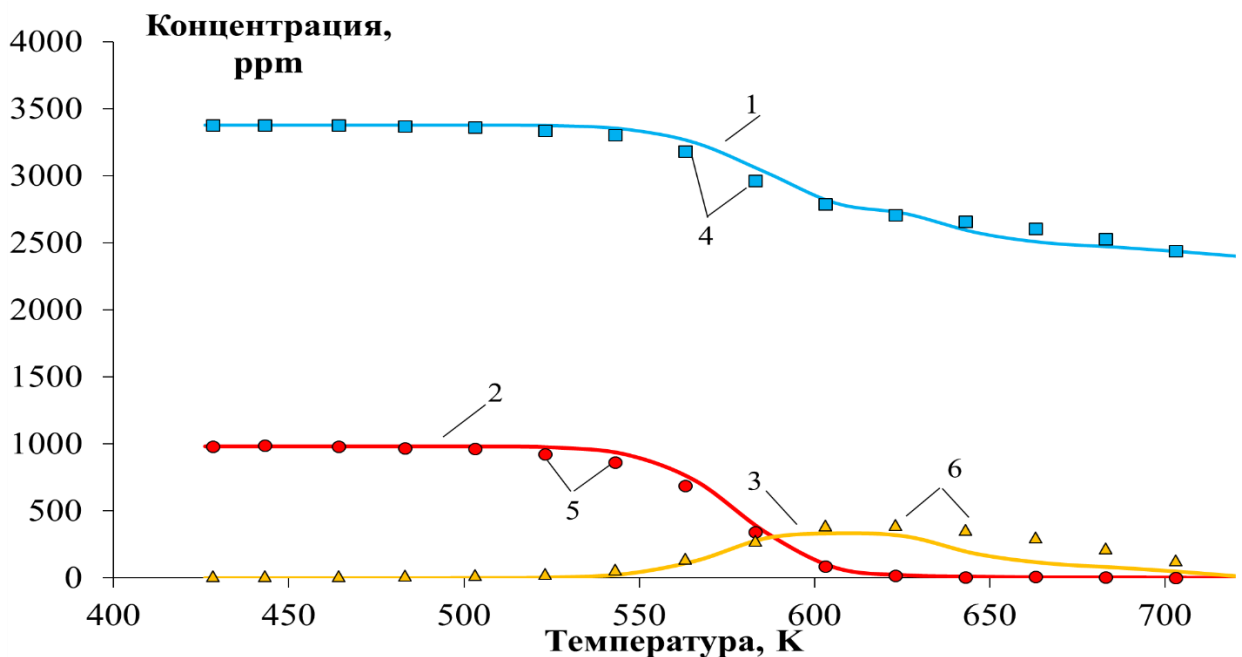


Рисунок 3.14. Зависимости концентрации компонентов газовой смеси на выходе из каталитического реактора от температуры. Линии – моделирование; точки – эксперимент [253]; 1,4 – CO, 2,5 – NO, 3,6 – N₂O

Таблица 3.3

Глобальные точные доверительные интервалы для оценок параметров и наилучший набор параметров

№	Стадия	Наилучшая точечная оценка		Глобальный 5%-й точный доверительный интервал	
		$A, \text{с}^{-1}$ или (γ_0)	$E, \text{кДж/моль}$	$A, \text{с}^{-1}$ или (γ_0)	$E, \text{кДж/моль}$
1	$\text{CO} + * \rightarrow \text{CO}^*$	(0,996)	0,0	$0,5 - 1,0$	–
2	$\text{CO}_2 + * \rightarrow \text{CO}_2^*$	(0,414)	0,0	$0,0067 - 1,0$	–
3	$\text{NO} + * \rightarrow \text{NO}^*$	(0,765)	0,0	$0,6 - 0,9$	–
4	$\text{N}_2 + 2* \rightarrow 2\text{N}^*$	(0,103)	178,24	$0,0046 - 0,935$	157,54 – 196,77
5	$\text{N}_2\text{O} + * \rightarrow \text{N}_2\text{O}^*$	$(3,08 \times 10^{-4})$	0,0	$7,57 \times 10^{-5} - 0,0010$	–
6	$\text{CO}^* \rightarrow \text{CO} + *$	$4,36 \times 10^{16}$	155,13	$1,00 \times 10^{16} - 1,15 \times 10^{18}$	148,11 – 173,01
7	$\text{CO}_2^* \rightarrow \text{CO}_2 + *$	$9,31 \times 10^{11}$	0,60	$1,87 \times 10^{11} - 1,0 \times 10^{13}$	$0 - 27,1$
8	$\text{NO}^* \rightarrow \text{NO} + *$	$5,96 \times 10^{15}$	104,74	$7,68 \times 10^{14} - 4,92 \times 10^{16}$	98,35 – 120,51
9	$2\text{N}^* \rightarrow \text{N}_2 + 2*$	$4,37 \times 10^{11}$	117,53	$1,91 \times 10^{11} - 2,04 \times 10^{13}$	63,51 – 133,06
10	$\text{N}_2\text{O}^* \rightarrow \text{N}_2\text{O} + *$	$4,17 \times 10^{12}$	17,78	$7,68 \times 10^{11} - 9,98 \times 10^{12}$	$0,87 - 22,6$
11	$\text{CO}_2^* + * \rightarrow \text{CO}^* + \text{O}^*$	$1,27 \times 10^{13}$	194,08	$6,13 \times 10^{11} - 1,28 \times 10^{14}$	150,27 – 212,84
12	$\text{CO}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2^* + *$	$3,34 \times 10^{12}$	102,72	$2,78 \times 10^{11} - 1,0 \times 10^{13}$	68,26 – 130,78
13	$\text{NO}^* + * \rightarrow \text{N}^* + \text{O}^*$	$6,53 \times 10^{16}$	176,89	$2,20 \times 10^{14} - 2,82 \times 10^{17}$	149,37 – 191,2
14	$\text{N}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{NO}^* + *$	$3,11 \times 10^{12}$	168,14	$1,17 \times 10^{12} - 1,07 \times 10^{15}$	130,71 – 187,26
15	$\text{NO}^* + \text{N}^* \rightarrow \text{N}_2\text{O}^* + *$	$2,72 \times 10^{12}$	112,89	$6,07 \times 10^{11} - 2,72 \times 10^{12}$	90,96 – 115,80
16	$\text{N}_2\text{O}^* + * \rightarrow \text{NO}^* + \text{N}^*$	$2,76 \times 10^{14}$	69,73	$3,39 \times 10^{13} - 6,11 \times 10^{14}$	39,46 – 79,14

Курсивом в табл. 3.3 отмечены границы доверительных интервалов, которые находятся близко к границам диапазона поиска. Если параметр находится близко к одной из двух границ доверительного интервала, параметр следует считать односторонне неидентифицируемым (γ_0 для стадии 2), если к обеим границам – двусторонне неидентифицируемым, или, неидентифицируемым внутри диапазона поиска для этого параметра (γ_0 для стадии 1).

Значения абсолютной ошибки моделирования по конверсии относительно экспериментальных данных [252, 253] и взвешенных критериев оценки параметров из формулы (3.1) представлены в табл. 3.4. Также для сравнения в этой таблице представлены результаты оценки параметров (наилучший из 10 раз) при использовании одного критерия Φ_{conv} , а также при отсутствии регулирования точности (3.14) в ходе решения. Время решения при регулировке точности решения ε_x (п. 3.2.3) сокращается в среднем на 26,5% (от 40,0 с до 29,4 с). Критерий термодинамической непротиворечивости необходимо использовать, так как в случае использования одного критерия Φ_{conv} термодинамическую непротиворечивость обеспечить не удастся (высокое значение $w_{tc}\Phi_{tc}$ в табл. 3.4). Использование критерия Φ_{tc} позволяет сузить область решений задачи оценки кинетических параметров, вследствие чего часть наборов параметров, дающих наилучшее совпадение по конверсии с экспериментом ($\Phi_{conv} = 3,29$), должна быть отброшена, как не имеющая физического смысла.

Таблица 3.4

Использование различных критериев при оценке кинетических параметров

Критерии, использованные при оценке параметров	Среднее время одной итерации ГА	Значения взвешенных критериев		Величина рассогласования $w_S\Delta_S$	Средняя абсолютная ошибка модели по конверсии, %	
		Φ_{conv}	$w_{tc}\Phi_{tc}$		CO	NO
Φ_{conv}, Φ_{tc}	29,4	5,35	0,094	0,044	1,71	1,41
Φ_{conv}	17,7	3,29	131	74,2	1,37	1,01
Φ_{conv}, Φ_{tc}^a	40,0	5,43	0,091	0,041	1,68	1,37

^a – при отсутствии регулирования точности расчета по методике из п. 3.2.3

Для наилучшего набора параметров (табл. 3.3) лимитирующей стадией является стадия 13 диссоциации NO^* на поверхности Pt. Степень управления скоростью для этой стадии близка к 1 для всех значений температуры (рис. 3.15).

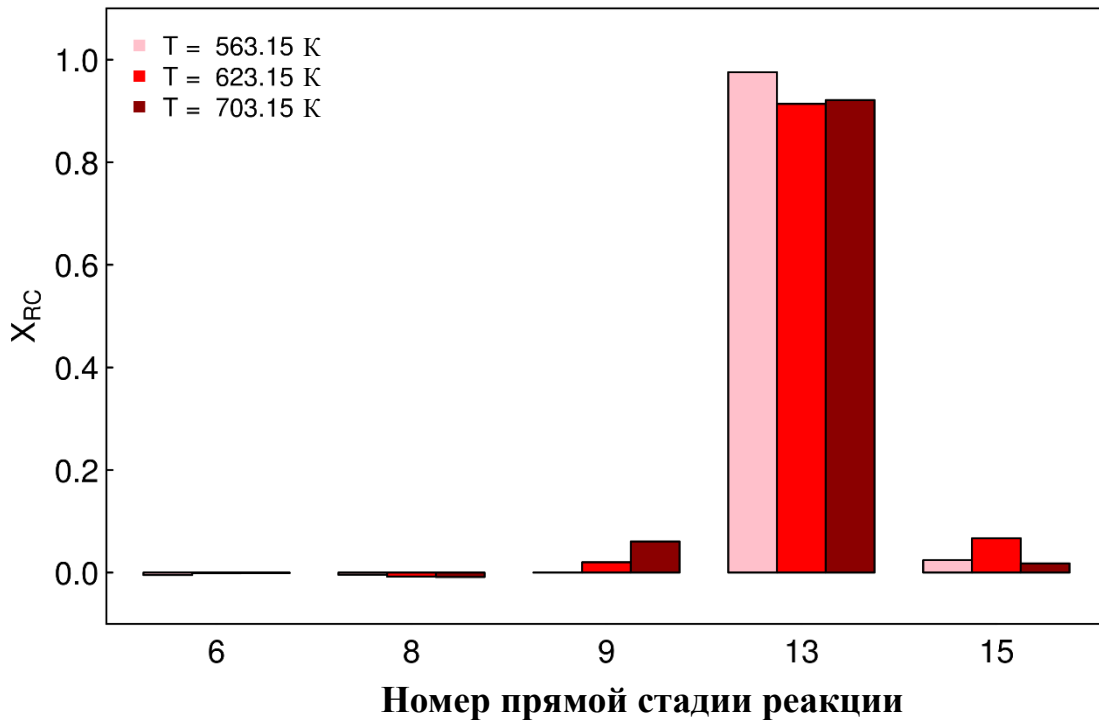


Рисунок 3.15. Степень управления скоростью X_{RC} в зависимости от температуры T . Представлены данные для реакций, где $|X_{RC}| > 0.01$ хотя бы для одного из рассматриваемых значений температуры

Применяя последовательно 3 правила из методики табл. 3.1, п. 3.4.2, выполним сокращение детального кинетического механизма реакции между NO и CO на Pt. Максимальные значения скоростей реакции и коэффициентов чувствительности для отдельных кинетических стадий представлены в таблице 3.5.

Правило 1: рассчитанное значение $\varepsilon_{tol} = 10^{-13}$. Исключаем стадии 4 и 11, имеющие меньшую скорость, чем ε_{tol} (табл. 3.5).

Правило 2а: стадии 2, 4, 5, 7, 11, 12, 14 нечувствительны (табл. 3.5). Поэтому, можно удалить более медленные из стадий 11, 12 и 2, 7 (то есть, стадии 11 и 2).

Максимальные значения скорости стадии и нормализованных коэффициентов чувствительности $\bar{\varphi}$, среди всех экспериментальных условий

Прямая стадия (f)	$\max_j(R_{f,\rho,j})$	$\bar{\varphi}_f$	Обратная стадия (b)	$\max_j(R_{b,\rho,j})$	$\bar{\varphi}_b$
6	10^{-2}	0,237	1	10^{-2}	$8,5 \times 10^{-3}$
7	10^{-2}	$2,7 \times 10^{-5}$	2 ^a	10^{-2}	0,0
8	10^{-2}	1,0	3	10^{-2}	0,060
9	10^{-7}	0,393	4	10^{-19}	0,0
10	10^{-8}	$4,2 \times 10^{-4}$	5	10^{-8}	0,0
11	10^{-18}	$2,7 \times 10^{-5}$	12	10^{-7}	$2,7 \times 10^{-5}$
13	10^{-8}	1,0	14	10^{-13}	$2,7 \times 10^{-5}$
15	10^{-9}	0,729	16	10^{-10}	$2,1 \times 10^{-3}$

^a – более медленная стадия, чем стадия 7

Правило 26 не применяем, так как нам нужно сохранить термодинамическую непротиворечивость набора кинетических параметров для расчетов (п. 5.1).

Применяя правило 3, исключаем стадию 14 кинетического механизма.

Сокращенный механизм состоит из 12 стадий (1, 3, 5-10, 12-13, 15-16) (табл. 3.6), при этом предсказываемые значения конверсии NO и CO изменились менее чем на 0,1 %, время расчета сократилось на 16 %. Сравнение времени расчета на детальном и сокращенном механизме представлено в таблице 3.7. Время расчета определено как время 10 итераций генетического алгоритма, в ходе которых выполнено 1240 расчетов профиля конверсии по длине реактора.

Таблица 3.6

Сокращенный кинетический механизм реакции между NO и CO на Pt

№	Стадия	Значения кинетических параметров		
		A, c^{-1}	γ_0	$E, \text{кДж/моль}$
1	$\text{CO} + * \rightarrow \text{CO}^*$		0,996	0,0
3	$\text{NO} + * \rightarrow \text{NO}^*$		0,765	0,0
5	$\text{N}_2\text{O} + * \rightarrow \text{N}_2\text{O}^*$	$3,08 \times 10^{-4}$		0,0
6	$\text{CO}^* \rightarrow \text{CO} + *$	$4,36 \times 10^{16}$		155,13
7	$\text{CO}_2^* \rightarrow \text{CO}_2 + *$	$9,31 \times 10^{11}$		0,60
8	$\text{NO}^* \rightarrow \text{NO} + *$	$5,96 \times 10^{15}$		104,74
9	$2\text{N}^* \rightarrow \text{N}_2 + 2^*$	$4,37 \times 10^{11}$		117,53
10	$\text{N}_2\text{O}^* \rightarrow \text{N}_2\text{O} + *$	$4,17 \times 10^{12}$		17,78
12	$\text{CO}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2^* + *$	$3,34 \times 10^{12}$		102,72
13	$\text{NO}^* + * \rightarrow \text{N}^* + \text{O}^*$	$6,53 \times 10^{16}$		176,89
15	$\text{NO}^* + \text{N}^* \rightarrow \text{N}_2\text{O}^* + *$	$2,72 \times 10^{12}$		112,89
16	$\text{N}_2\text{O}^* + * \rightarrow \text{NO}^* + \text{N}^*$	$2,76 \times 10^{14}$		69,73

Таблица 3.7

Сравнение времени расчета на детальном и сокращенном механизме реакции одновременного окисления CO и восстановления NO на Pt катализаторе

Кинетический механизм	Время расчета, с
Детальный	41
Сокращенный	34,5
Сокращенный с применением правила 2б	32

Для некоторых инженерных расчетов термодинамическая непротиворечивость не важна. Тогда, применяя правило 2б (табл. 3.1), можно удалить частицу CO_2^* , заменив стадии 2, 7, 11, 12 на две стадии: сумму стадий 7 и 12, а также сумму стадий 2 и 11 (табл. 3.5):





Однако стадии 2 и 11, а значит и (3.42), удалены по правилу 2а. Получаем вместо стадий 2, 7, 11, 12 стадию (3.41) с сохранением кинетических параметров от стадии 7. Данный вариант кинетического механизма дает еще большее снижение времени расчета (табл. 3.7). Стадия (3.41) означает, что взаимодействие CO^* и O^* осуществляется с мгновенной десорбцией продукта (механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда). Это подтверждено рядом исследований [8, 289].

Анализ заполнения поверхности в месте активного протекания реакции (осевая координата реактора $z = 2/15 L$) показывает, что поверхность катализатора преимущественно покрыта CO^* при низких температурах. Полученные значения степени заполнения поверхности изменяются от 0,97 до 0,2 в зависимости от температуры, а средние значения близки к значениям степени покрытия насыщения для Pt(111), для которой сообщались значения 0,63 [290], 0,68 [291, 292], 0,75 и более [293]. Свободная от CO^* (менее 10%) часть поверхности до начала активного протекания реакции ($T < 550 \text{ K}$) преимущественно покрыта адсорбированным монооксидом азота. При температурах выше 650 K поверхность преимущественно свободна, что связано с протеканием активной реакции между NO и CO.

Зависимости степени заполнения поверхности от температуры для другого состава смеси (рис. 3.14 и [253]) аналогичны представленным на рис. 3.16.

Анализируя зависимости концентрации N_2O по длине реактора при различных температурах (рис. 3.17), можно сделать вывод, что концентрация N_2O на выходе из реактора снижается с ростом температуры. При этом увеличение длины реактора благотворно влияет на снижение концентрации N_2O . Это следует учитывать при проектировании конструкции каталитических реакторов для одновременного окисления CO и восстановления NO.

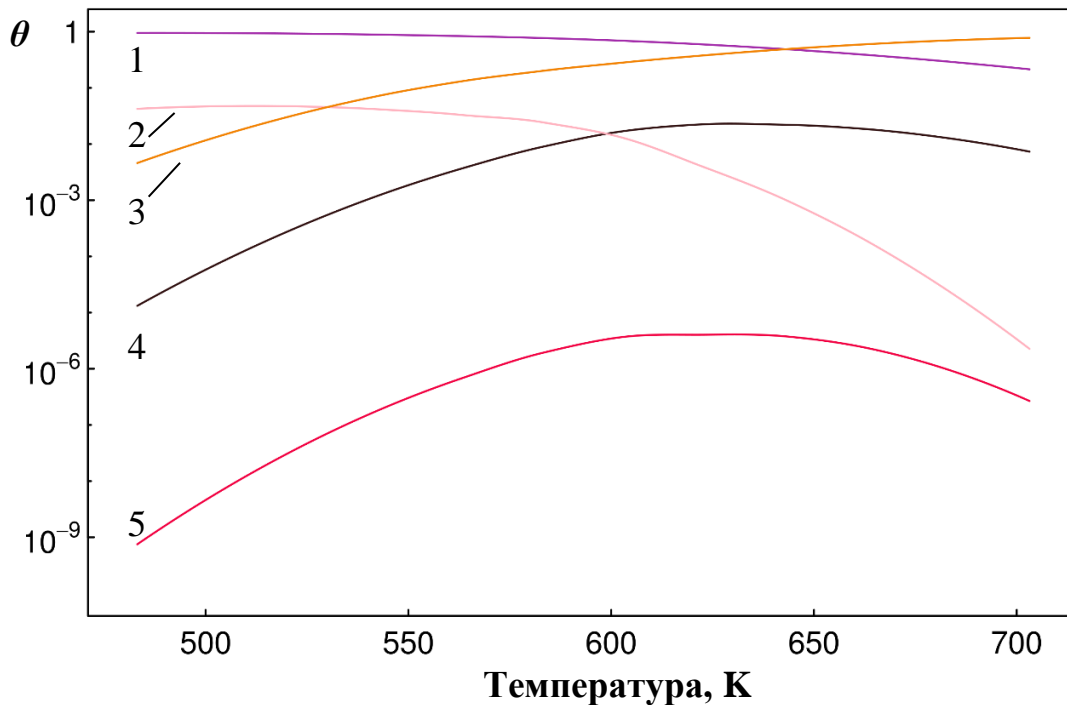


Рисунок 3.16. Зависимости степеней заполнения поверхности θ от температуры, $z = 2/15 L$. 1 – CO^* , 2 – NO^* , 3 – Pt^* , 4 – N^* , 5 – O^* . Состав смеси из работы [252]

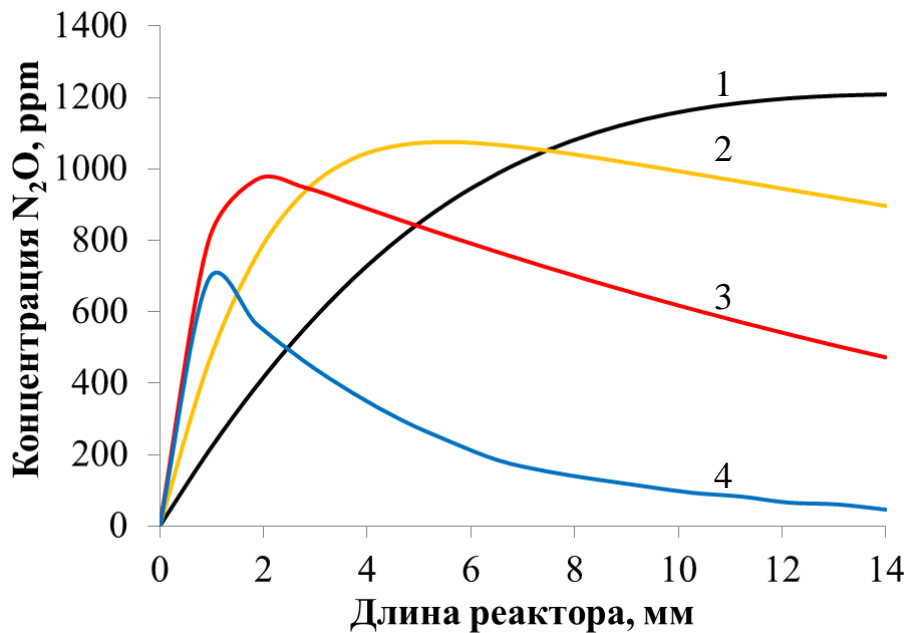


Рисунок 3.17. Зависимости концентрации N_2O вдоль длины реактора для нескольких значений температуры: 1 – 603,15 К, 2 – 623,15 К, 3 – 643,15 К, 4 – 683,15 К.

Найденные кинетические параметры с высокой степенью точности удовлетворяют требованию термодинамической непротиворечивости (рис. 3.18), достигнуто значительное улучшение по сравнению с набором параметров из работы [6] (табл. 3.8, рис. 3.10).

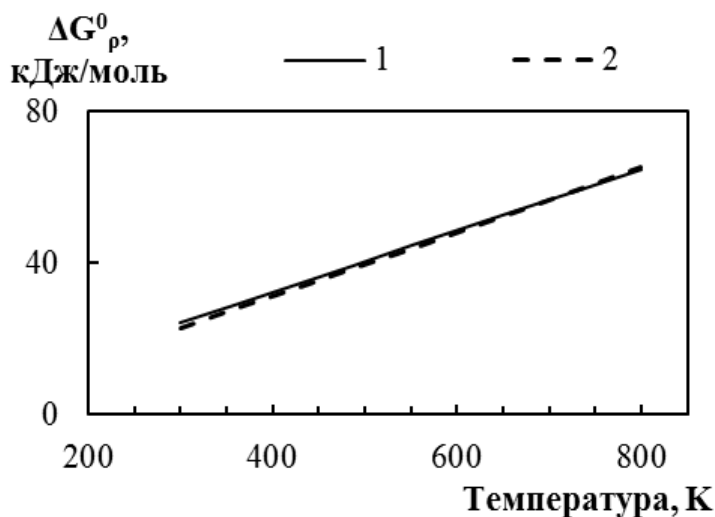


Рисунок 3.18. Значения стандартного изменения энергии Гиббса ΔG^0_p для стадии адсорбции CO_2 для наилучшего набора кинетических параметров. 1 – ΔG^0_p вычислено через индивидуальные термодинамические свойства участников реакции; 2 – ΔG^0_p вычислено через значения кинетических параметров

Таблица 3.8

Среднее относительное рассогласование между значениями стандартного изменения энергии Гиббса, вычисленного через индивидуальные свойства участников реакции и через кинетические параметры для девяти значений температуры в диапазоне 300-800 К

Набор кинетических параметров	Из работы [6]	Из табл. 3.3
Среднее относительное рассогласование, %	50,6	1,87

3.7 Выводы по главе 3

1. Разработан программный комплекс и методология оценки параметров детальных кинетических механизмов каталитических реакций с газофазными реагентами и продуктами реакции и твердым катализатором. Методология позволяет сократить область решений задачи оценки кинетических параметров за счет использования критерия термодинамической непротиворечивости, ограничений на значения параметров и мольной теплоемкости для интермедиатов. Программный комплекс позволяет производить построение доверительных интервалов для оценок параметров, анализ кинетических

механизмов: выявление лимитирующей стадии, анализ заполнения поверхности, анализ результатов методом главных компонент. Программный комплекс может работать с базой данных кинетических параметров и реакций.

2. Усовершенствована процедура согласования кинетических параметров прямых и обратных стадий каталитических реакций в соответствии с принципом термодинамической непротиворечивости.

3. Реализована методика регулирования точности расчета на основе величины рассогласования значений скорости изменения энтропии. Методика позволяет сократить время расчетов в среднем на 26,5 %.

4. Найден термодинамически непротиворечивый набор кинетических параметров для процесса одновременного окисления СО и восстановления NO на Pt катализаторе. Этот набор параметров дает значительно лучшее совпадение с данными экспериментов из литературы по величине концентрации NO, СО, N₂O на выходе из реактора, чем набор параметров из работы Mantri и Aghalayam. Полученная модель может быть использована при различных мольных соотношениях NO и СО (3:3,4; 1:3,4) в исходной смеси.

5. Найден доверительные интервалы для оценок кинетических параметров процесса одновременного окисления СО и восстановления NO на Pt катализаторе. Для всех наборов кинетических параметров из доверительной области лимитирующая стадия совпадает с данными литературы.

6. Получен сокращенный кинетический механизм одновременного окисления СО и восстановления NO на Pt катализаторе, который позволяет сократить время расчета на 16% по сравнению с полным кинетическим механизмом. Значения конверсии реагентов, получаемые при использовании двух вариантов кинетического механизма, отличаются менее, чем на 0,1%.

7. Найден, что при температуре менее 650 К поверхность покрыта преимущественно СО. Свободная от СО часть поверхности до начала активного протекания окисления СО и восстановления NO ($T < 550$ К) преимущественно покрыта адсорбированным монооксидом азота. При $T > 650$ К поверхность преимущественно свободна, что связано с активной реакцией между NO и СО.

ГЛАВА 4. СОЗДАНИЕ ДЕТАЛЬНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО НА МЕДНОЦЕРИЙОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

4.1 Модельное представление активных центров окисления СО

В четвертой главе решается задача диссертационного исследования:

– создать термодинамически непротиворечивую детальную кинетическую модель селективного окисления СО на CuO-CeO_2 катализаторе.

Для микрокинетического моделирования кинетики окисления СО и H_2 на CuO-CeO_2 катализаторах необходимо определить число активных центров окисления СО и число активных центров H_2 на единицу поверхности катализатора. В математической модели каталитического процесса, используемой `mech_optimiz` (п. 3.2.3), есть неизвестные параметры a (отношение активной/полной поверхности катализатора к объему реактора) и Γ_{tot} (общее число активных центров на единицу активной/полной поверхности катализатора). Выбор активной или полной поверхности для использования в модели зависит от задачи и имеющихся экспериментальных данных.

В рассматриваемом процессе адсорбция кислорода, скорее всего, происходит на кислородных вакансиях на поверхности диоксида церия (п. 1.4-1.5). Величина Γ_{tot} должна учитывать не только активные центры реакций окисления, но и центры адсорбции кислорода. Поэтому, удобно связать эту величину с величиной полной поверхности диоксида церия, а количество активных центров разного типа находить из данных анализа поверхности.

Исследования Dong и соавторов [294] для медноцерийоксидных систем показали, что максимально на поверхность катализатора может быть нанесено $1,2 \times 10^{-5}$ моль CuO/m^2 . Это значение соответствует количеству атомов церия на поверхности кристаллической решетки для распространенных для CeO_2 кристаллических плоскостей с индексами Миллера (111) и (100) ($1,1 \times 10^{-5}$ - $1,3 \times 10^{-5}$

моль Ce/м²). То есть, 1 атом меди на поверхности приходится на атом 1 церия. Выберем среднее значение для медноцерийоксидного катализатора $\Gamma_{tot} = 1,2 \times 10^{-5}$ моль/м². В таком случае, Γ_{tot} – есть общее число атомов на единицу полной поверхности катализатора, а параметр a – отношение полной поверхности катализатора к объему реактора. Удельная полная поверхность $S_{вет}$, м²/г, может быть измерена методом Брунауэра-Эмметт-Теллера (БЭТ), и часто приводится в литературе по исследованию кинетики окисления СО на CuO-CeO₂ катализаторах.

Количество меди на поверхности катализатора может быть найдено с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Обычно в литературе приводят атомное соотношение Cu/Ce. Учитывая то, что нанесенные частицы меди покрывают поверхность диоксида церия, а внедренные в решетку ионы меди замещают ионы церия, приближенно получаем, что общее количество атомов/ионов меди на поверхности равно

$$\Gamma_{Cu} = \Gamma_{tot} \times \text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce})_{\text{XPS}}, \quad (4.1)$$

а количество атомов/ионов церия равно

$$\Gamma_{Ce} = \Gamma_{tot} \times (1 - \text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce})_{\text{XPS}}), \quad (4.2)$$

где $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce})_{\text{XPS}}$ – доля меди на поверхности по данным анализа XPS.

Не вся медь активна в отношении окисления СО и Н₂ (п. 1.6.2-1.6.4). Долю меди, активной в окислении СО при низкой температуре, среди всех частиц, можно найти по результатам температурно-программируемых экспериментов.

4.2 Определение механизма протекания реакции

Для определения механизма реакции мы использовали подробные экспериментальные данные Avgouropoulos и соавт. [38, 295]. Этим авторами были исследованы три CuO-CeO₂ катализатора с разным содержанием меди (табл. 4.1).

Мы использовали данные по температурно-программируемому восстановлению трех катализаторов, приготовленных методом соосаждения, с помощью СО (СО-TPR) [38] для определения доли активной и неактивной меди на поверхности (рис. 4.1). Вклады отдельных типов частиц в общую кривую аппроксимировались кривыми Гаусса. Фон вычитался по линейному методу.

Характеристики трех образцов катализаторов [38, 295]

Массовая доля меди в образцах ω_{Cu} , %	2,8	5,7	8,7
Мольная доля меди $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce})_{\text{XPS}}$ на поверхности	0,57	0,61	0,62
Мольная доля $\text{Cu}_{\alpha}/(\text{Cu}+\text{Ce})^a$	$9,69 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-2}$
Мольная доля $\text{Cu}_{\beta}/(\text{Cu}+\text{Ce})^a$	0,560	0,596	0,607
$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	8,4	16,6	11,2
a , $\text{м}^2/\text{м}^3$ ^b	$1,198 \times 10^6$	$2,367 \times 10^6$	$1,597 \times 10^6$

^a – рассчитано по данным СО-TPR [38] (рис. 4.1)

^b – рассчитано с использованием величины $S_{\text{ВЕТ}}$

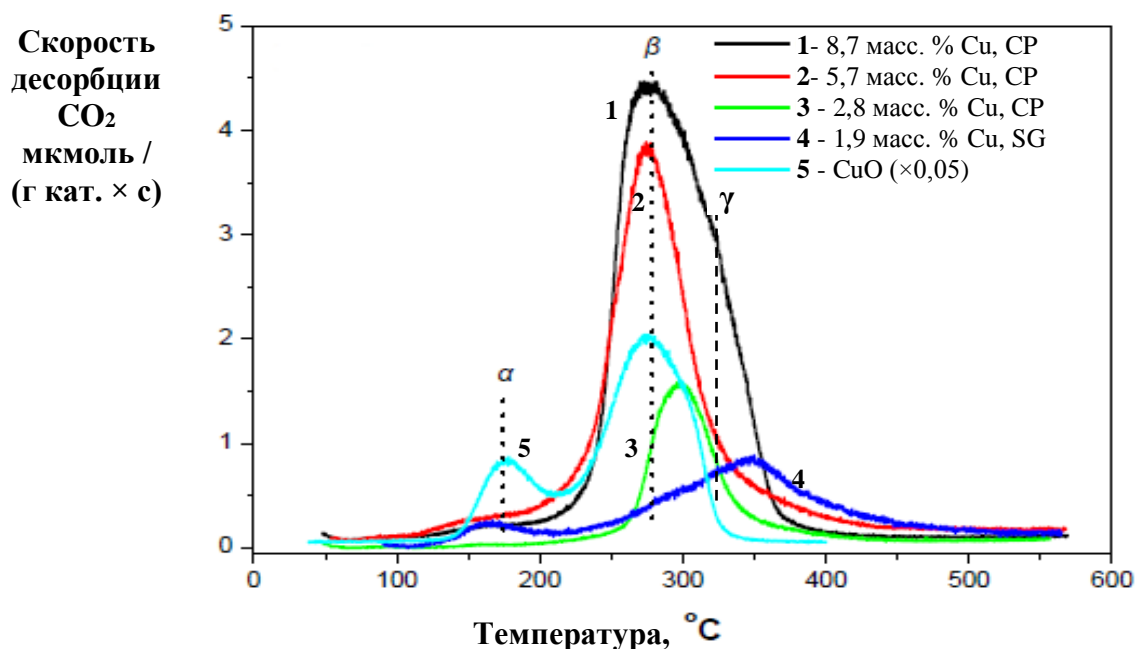


Рисунок 4.1. Скорость десорбции CO_2 при температурно-программируемой реакции окисления СО для CuO-CeO_2 катализаторов [38]. CP – катализатор приготовлен методом соосаждения, SG – катализатор приготовлен золь-гель методом. Также приведен график для чистого CuO (сжат по оси ординат)

Пик α (рис. 4.1) соответствует активным в отношении низкотемпературного окисления СО частицам (п. 1.6.3). Пик β (550-570 К) соответствует частицам меди, менее активным/неактивным в низкотемпературном окислении СО. Однако

пик β может соответствовать частицам, которые окисляют водород. Этот пик также присутствует для чистого CuO . Свободная от меди поверхность диоксида церия (пик γ) не является центром окисления CO и H_2 в рассматриваемом диапазоне температур [38], но может выступать активным центром адсорбции кислорода. Итак, окисление водорода может происходить на частицах типа α или β (активные центры типа α или β).

Учтем, что кислород может поступать к активным центрам типа α напрямую из газа или мигрируя по поверхности диоксида церия (п. 1.6.1). Всего получаем 6 вариантов кинетической схемы.

Вариант I – CO адсорбируется на центры α , H_2 адсорбируется на центры α , O_2 через поверхность CeO_2 поступает к центрам α (рис. 4.2, а).

Вариант II – CO адсорбируется на центры α , H_2 адсорбируется на центры α , O_2 поступает к центрам α из газовой фазы.

Вариант III – CO адсорбируется на центры α , H_2 адсорбируется на центры β , O_2 через поверхность CeO_2 поступает к центрам α , затем к центрам β (рис. 4.2, б).

Вариант IV – CO адсорбируется на центры α , H_2 адсорбируется на центры β , O_2 поступает к центрам α из газовой фазы, затем к центрам β .

Вариант V – CO адсорбируется на центры α и β , H_2 адсорбируется на центры β , O_2 через поверхность CeO_2 поступает к центрам α , затем к центрам β .

Вариант VI – CO адсорбируется на центры α , H_2 адсорбируется на центры β , O_2 через поверхность CeO_2 поступает к центрам α , O_2 из газовой фазы поступает к центрам β .

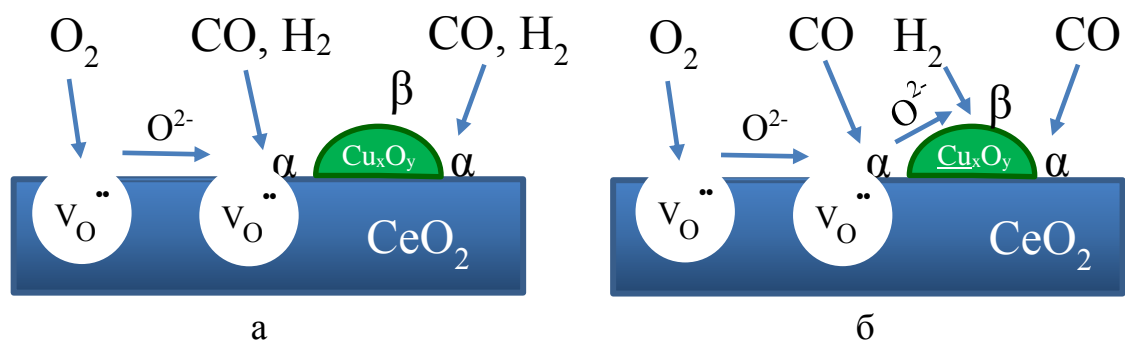


Рисунок 4.2. Варианты кинетической схемы селективного окисления CO на CuO-CeO_2 катализаторе. а – вариант I, б – вариант III

В таблице 4.2 приведены реакции для каждого варианта кинетической схемы. Все реакции имеют прямую и обратную стадии.

Таблица 4.2

Составленные варианты кинетической схемы процесса селективного окисления CO на CuO-CeO₂ катализаторах

№	Реакция (слева направо – прямая стадия <i>f</i> , справа налево – обратная стадия <i>b</i>)	Вариант кинетической схемы					
		I	II	III	IV	V	VI
1	$OZ^{2+}O + CO \rightleftharpoons OZ^{2+}OCO$	+	+	+	+	+	+
2	$OZ^{2+}OCO \rightleftharpoons OZ^{+}CO_2$	+	+	+	+	+	+
3	$OZ^{+}CO_2 \rightleftharpoons OZ^{+} + CO_2^a$	+	+	+	+	+	+
4	$OZ^{+} + CO \rightleftharpoons OZ^{+}CO$	+	+	+	+	+	+
5	$OZ^{+}CO_2 \rightleftharpoons Z^{2+}CO_3$	+	+	+	+	+	+
6	$OZ^{+}CO + 2 CeO_2 \rightleftharpoons OZ^{2+}OCO + Ce_2O_3$	+	-	+	-	+	+
7	$OZ^{+} + 2 CeO_2 \rightleftharpoons OZ^{2+}O + Ce_2O_3$	+	-	+	-	+	+
8	$Z^0 + 2 CeO_2 \rightleftharpoons OZ^{+} + Ce_2O_3$	+	-	+	-	+	+
9	$2 Ce_2O_3 + O_2 \rightleftharpoons 4 CeO_2$	+	-	+	-	+	+
10	$OZ^{+} + H_2 \rightleftharpoons Z^{+}OHH$	+	+	-	-	-	-
11	$OZ^{2+}O + H_2 \rightleftharpoons OHZ^{2+}OH$	+	+	-	-	-	-
12	$Z^{+}OHH + 2 CeO_2 \rightleftharpoons OHZ^{2+}OH + Ce_2O_3$	+	+	-	-	-	-
13	$Z^{+}OHH \rightleftharpoons Z^0H_2O$	+	+	-	-	-	-
14	$Z^0H_2O \rightleftharpoons Z^0 + H_2O$	+	+	-	-	-	-
15	$OHZ^{2+}OH \rightleftharpoons OZ^{+}H_2O$	+	+	-	-	-	-
16	$OZ^{+}H_2O \rightleftharpoons OZ^{+} + H_2O$	+	+	-	-	-	-
17	$2Z^0 + H_2 \rightleftharpoons 2Z^0H$	+	+	-	-	-	-
18	$Z^0H + 2 CeO_2 \rightleftharpoons Z^{+}OH + Ce_2O_3$	+	+	-	-	-	-
19	$Z^0H + Z^{+}OH \rightleftharpoons 2Z^0 + H_2O$	+	+	-	-	-	-
20	$2Z^{+}OH \rightleftharpoons OZ^{+} + Z^0 + H_2O$	+	+	-	-	-	-
21	$OZ^{+} + OZ^{2+}O + H_2O \rightleftharpoons 2OZ^{+}OH$	+	+	-	-	-	-

№	Реакция (слева направо – прямая стадия f , справа налево – обратная стадия b)	Вариант кинетической схемы					
		I	II	III	IV	V	VI
22	$2 \text{OZ}^+\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{OZ}^{2+}\text{OCO}^b$	-	+	-	+	-	-
23	$2 \text{OZ}^+ + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{OZ}^{2+}\text{O}$	-	+	-	+	-	-
24	$2 \text{Z}^0 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{OZ}^+$	-	+	-	+	-	-
25	$\text{Cu}^0 + \text{OZ}^{2+}\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{O} + \text{OZ}^+$	-	-	+	+	+	-
26	$\text{Cu}^0 + \text{OZ}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{O} + \text{Z}^0$	-	-	+	+	+	-
27	$\text{Cu}^+ + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{O}_2^-$	-	-	-	-	+	-
28	$\text{Cu}^{2+}\text{O}_2^- + \text{Cu}^{2+}\text{OCO} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{O} + \text{Cu}^{2+}\text{O}^- + \text{CO}_2$	-	-	-	-	+	-
29	$\text{Cu}^{2+}\text{OCO} + \text{Cu}^{2+}\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}^+\text{O} + \text{Cu}^+ + \text{CO}_2$	-	-	-	-	+	-
30	$\text{Cu}^{2+}\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{OCO}$	-	-	-	-	+	-
31	$\text{Cu}^{2+}\text{OCO} + \text{Cu}^{2+}\text{O}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{O} + \text{Cu}^+ + \text{CO}_2$	-	-	-	-	+	-
32	$\text{Cu}^+ + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Cu}^+\text{CO}$	-	-	-	-	+	-
33	$\text{Cu}^+\text{O} + \text{Cu}^{2+}\text{O}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^{2+}\text{O}$	-	-	-	-	+	-
34	$2\text{Cu}^0 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+}\text{O}$	-	-	-	-	+	-
35	$\text{Cu}^{2+}\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{CO}_3$	-	-	-	-	+	-
36	$2\text{Cu}^{2+}\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^+\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{O}$	-	-	+	+	+	+
37	$\text{Cu}^+\text{O} + \text{Cu}^+ + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^0\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^0$	-	-	+	+	+	+
38	$\text{Cu}^+\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-	-	+	+	+	+
39	$\text{Cu}^0\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$	-	-	+	+	+	+

^a – в работе [42] десорбция CO_2 после образования – мгновенная

^b – в работе [67] – с одновременной десорбцией CO

Для обозначения частиц и активных центров типа α (активные центры на границе контакта частиц меди и CeO_2) использована следующая нотация. Запись Z^{2+} соответствует атому меди в степени окисления $^{2+}$ и двум близлежащим атомам церия в степени окисления $^{4+}$. Запись Z^+ соответствует атому меди в степени окисления $^+$ и двум атомам церия в степенях окисления $^{3+}$ и $^{4+}$. Запись Z^0

соответствует атому меди в степени окисления 0 и двум близлежащим атомам церия в степени окисления $^{3+}$. К примеру, $OZ^{2+}O = Ce^{4+}OCu^{2+}OCe^{4+}$, $OZ^+ = Ce^{4+}OCu^+Ce^{3+}$, $Z^0 = Ce^{3+}Cu^0Ce^{3+}$. Исключения: $OZ^+OH = Ce^{4+}OCu^+(OH)^-Ce^{4+}$, $Z^{2+}CO_3 = Ce^{3+}Cu^{2+}(CO_3)^2-Ce^{3+}$, $Z^+OH = Ce^{3+}Cu^+Ce^{3+}(OH)^-$, $OHZ^{2+}OH = Ce^{3+}(OH)^-Cu^{2+}(OH)^-Ce^{3+}$, $Z^+OHN = Ce^{3+}Cu^+(OH)^-(H)^0Ce^{3+}$. Символ O означает ион O^{2-} .

Схема окисления CO на активных центрах типа α и переокисления CO (реакции 1-4, 6-9, 22) составлена по работам [32, 33, 42], где рассматривается адсорбция CO как на Cu^{2+} , так и на Cu^+ . С использованием работы [296] была составлена схема окисления H_2 на активных центрах типа α (реакции 10-20). Реакции 23, 34, 35 наблюдаются на оксиде меди [297]. Схема окисления CO на активных центрах типа β (реакции 27-32) полностью взята из работы [298]. Адсорбция H_2 на активных центрах типа β записана по работе [299]. Реакции 8, 24, 25, 26, 33, 38, 39 добавлены для замыкания каталитических циклов реакций.

Реакция 5 отражает образование карбонатов после адсорбции CO [28, 64].

Окисление водорода на активных центрах типа α , находящихся на границе частиц металлической меди и CeO_2 , может происходить после диссоциативной адсорбции водорода с образованием OH-групп [296]. Мы рассмотрели три варианта адсорбции на активных центрах, содержащих медь в степени окисления Cu^{2+} (реакция 10), Cu^+ (реакция 11) и Cu^0 (реакция 17). OH- и H-группы взаимодействуют с образованием молекул воды (реакции 13-16, 19-20).

Адсорбция водорода на активных центрах типа β происходит с образованием адсорбированной молекулы воды (как для $CuO(111)$ [299]).

Процесс селективного окисления CO на $CuO-CeO_2$ -катализаторе обычно проводят при температурах до 540 К. При этом в газовой фазе реакции окисления не происходят. По этой причине, кинетическая схема состоит только из реакций на поверхности катализатора.

Конверсию X_k компонента k (в %) рассчитывали с использованием массовой доли ω_k компонента k на входе (*in*) и на выходе (*out*) газа из реактора:

$$X_k = \frac{\omega_{k,in} - \omega_{k,out}}{\omega_{k,in}} \cdot 100\% \quad (4.3)$$

Формула (4.3) корректна при изменении объема смеси в ходе реакции.

Для рассматриваемой реакции селективного окисления СО еще один показатель процесса – селективность (по целевому продукту СО₂) – определен следующим образом

$$S = \frac{1}{2} \frac{\omega_{\text{CO},\text{in}} - \omega_{\text{CO},\text{out}}}{\omega_{\text{O}_2,\text{in}} - \omega_{\text{O}_2,\text{out}}} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

Дискриминацию вариантов кинетических механизмов проводили по методологии, указанной на рис. 3.8 (п. 3.5) с использованием экспериментальных данных [38, 295] по конверсии СО и О₂, полученных в реакторе неподвижного каталитического слоя, работающем в близком к изотермическому режиме. Экспериментальные данные включали данные низкотемпературного окисления СО, то есть при условии отсутствия водорода в исходной смеси, данные низкотемпературного окисления СО при наличии СО₂ в исходной смеси, данные селективного окисления СО.

Для каждого варианта кинетической схемы оценка кинетических параметров производилась следующим образом. Сначала выполнялась оценка параметров только для кинетического механизма процесса низкотемпературного окисления СО, то есть при условии отсутствия водорода в исходной смеси. Для вариантов кинетической схемы I, III, VI кинетическая схема окисления СО одинакова. Также совпадают кинетические схемы окисления СО для вариантов II, IV. Поэтому, для низкотемпературного окисления СО есть три варианта кинетической схемы – варианты I, II и V (с исключенными реакциями окисления Н₂). Для каждого из этих трех вариантов кинетической схемы производились следующие действия. Процедура оценки кинетических параметров окисления СО выполнялась 20 раз, затем выбирались 8 лучших (наименьшее значение целевой функции Ф, п. 3.2.1) наборов кинетических параметров. Для каждого из этих наборов параметров выполнялась оценка кинетических параметров окисления водорода 15 раз при фиксированных значениях кинетических параметров окисления СО.

В результате многократной оценки кинетических параметров установлено, что вариант I кинетической схемы позволяет получить наименьшие значения целевой функции Φ (табл. 4.3). Кинетический механизм, вариант I, имел 39 подбираемых независимых кинетических параметров при 78 ограничениях в виде неравенств на их значения (диапазоны поиска), 28 подбираемых значений термодинамических свойств для интермедиатов при 14 ограничениях на значения мольной теплоемкости интермедиатов, также для поиска параметров использованы 88 значений конверсии CO и O₂ (которые можно считать ограничениями в виде равенств).

Таблица 4.3

Лучшие значения целевой функции при оценке кинетических параметров селективного окисления CO

Вариант кинетической схемы	Лучшее значение целевой функции Φ	Влияние окисления H ₂ на окисление CO ^a
I	21,49	Да
II	108,06	только для катализатора с 2,8 масс. % Cu
III	28,09	Да
IV	125,03	Нет
V	28,11	Да
VI	103,69	Нет

^a – снижается ли конверсия CO при температурах выше 500 К

Варианты схемы II, IV, VI с адсорбцией кислорода непосредственно на активных центрах реакции окисления CO не могут описать влияние окисления водорода на конверсию CO. Именно использование экспериментальных данных по конверсии CO (и O₂) в процессе селективного окисления CO позволило осуществить дискриминацию моделей, различающихся путем поступления кислорода к активным центрам. В статье Mogeno и соавт. [42] был выполнен

поиск кинетических параметров в выражении для скорости реакции низкотемпературного окисления СО. Так как в [42] использованы только экспериментальные данные по низкотемпературному окислению СО в отсутствие водорода, то авторам [42] не удалось осуществить выбор между двумя моделями с адсорбцией кислорода непосредственно на активных центрах и с адсорбцией кислорода на поверхности диоксида церия и миграцией. Итак, кислород адсорбируется на поверхности диоксида церия (активные центры γ) и мигрирует затем к активным центрам окисления СО и водорода.

Хотя кинетическая схема варианта III имеет меньшее число параметров, чем схема варианта I, только для наилучшей схемы варианта I изменение степени окисления активных центров меди типа α с температурой качественно соответствует экспериментальным данным. С повышением температуры медь восстанавливается последовательно от степени окисления Cu^{2+} через Cu^+ до Cu^0 (рис. 4.3), что соответствует выводам [51].

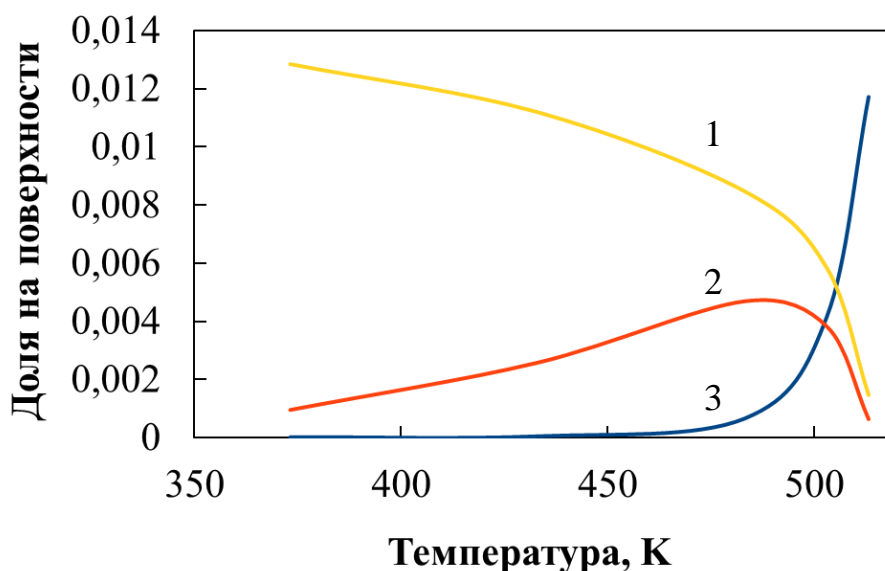


Рисунок 4.3. Степень окисления меди для активных центров окисления СО и водорода при селективном каталитическом окислении СО. 1 – Cu^{2+} , 2 – Cu^+ , 3 – Cu^0 . Моделирование выполнено для 50 мг катализатора CuO-CeO_2 5,7 масс. % Cu , расход смеси 100 мл/мин (н.у.), 1% СО, 1,25% O_2 , 50% H_2 , He до 100%

Мы также обнаружили, что при подборе кинетических параметров селективного окисления СО ключевым фактором является используемый набор

кинетических параметров низкотемпературного окисления СО. Лишь $\approx 40\%$ наборов кинетических параметров для низкотемпературного окисления СО позволяли получить значение целевой функции Φ менее 40 при оценке параметров селективного окисления СО, а также отражали снижение конверсии СО при активном окислении H_2 . Чтобы выяснить причину этого, мы проанализировали методом главных компонент значения долей покрытия поверхности частицами различных типов при низкотемпературном окислении СО. Были получены дополнительные наборы кинетических параметров для процесса низкотемпературного окисления СО, и установлено, какие из них позволяют получить снижение конверсии СО при активном окислении H_2 (отмечены синим на рисунке 4.4). Все эти наборы параметров на рисунке 4.4 имеют наименьшие значения первой главной компоненты ГК1. Или, переходя к степеням заполнения поверхности, данные наборы параметров имеют наибольшую величину соотношения ионов $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ для свободной от меди части поверхности CeO_2 (активные центры адсорбции O_2 типа γ), а также наибольшую величину степени покрытия поверхности интермедиатом OZ^+CO $\theta_{\text{OZ}^+\text{CO}}$.

Снижение конверсии СО при селективном окислении (температура более 500 К) и 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 $\theta_{\text{OZ}^+\text{CO}}$ больше определенных значений для катализатора в процессе низкотемпературного окисления. Мы определили, что для предсказания снижения селективности катализатора CuO-CeO_2 , содержащего 5,7 масс. % Cu , при температуре 453,15 К и расходе смеси 100 мл/мин (н.у.) состава 1% СО, 0,5% O_2 , 98,5 % He должны выполняться следующие неравенства

$$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+} > 0,13, \quad (4.5)$$

$$\theta_{\text{OZ}^+\text{CO}} > 10^{-6}. \quad (4.6)$$

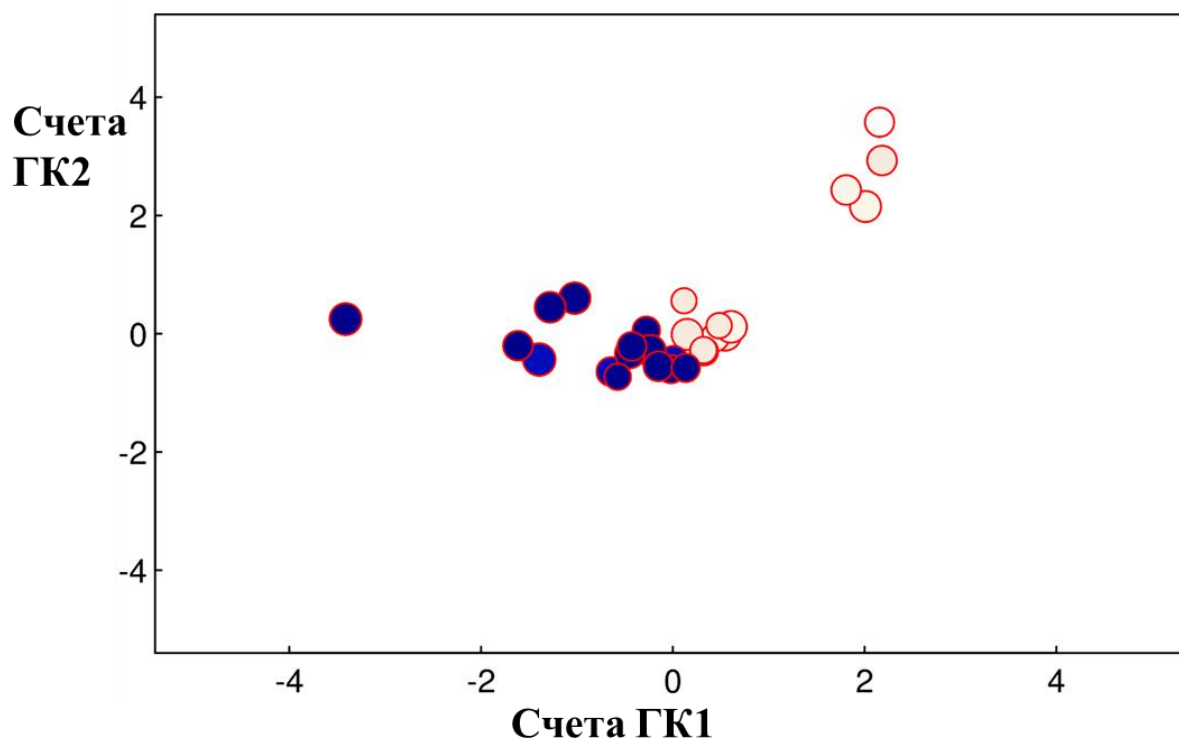


Рисунок 4.4. Анализ методом главных компонент полученных наборов параметров для варианта I кинетической схемы. Синими кружками отмечены наборы параметров, предсказывающие снижение конверсии CO при активном окислении H_2

Частичное восстановление поверхности диоксида церия (соотношение Ce^{3+}/Ce^{4+} до 0,25) наблюдалось в восстановительной атмосфере экспериментально для Pt/CeO₂ катализатора [300].

Интермедиат θ_{OZ+CO} многими исследователями признан ключевым в реакции низкотемпературного каталитического окисления CO, причем, чем выше степень заполнения поверхности этим интермедиатом, тем выше скорость реакции окисления CO [30, 40, 45, 46, 49]. Полученная микрокинетическая модель отражает эту тенденцию (рис. 4.5).

Вследствие вышесказанного, вариант I кинетического механизма является наиболее вероятным механизмом реакции селективного окисления CO на CuO-CeO₂ катализаторе. Данный механизм предполагает конкурирующую адсорбцию CO и H_2 и их окисление на одних и тех же активных центрах типа α , что совпадает с выводами экспериментальных работ [36, 41, 49, 69, 70].

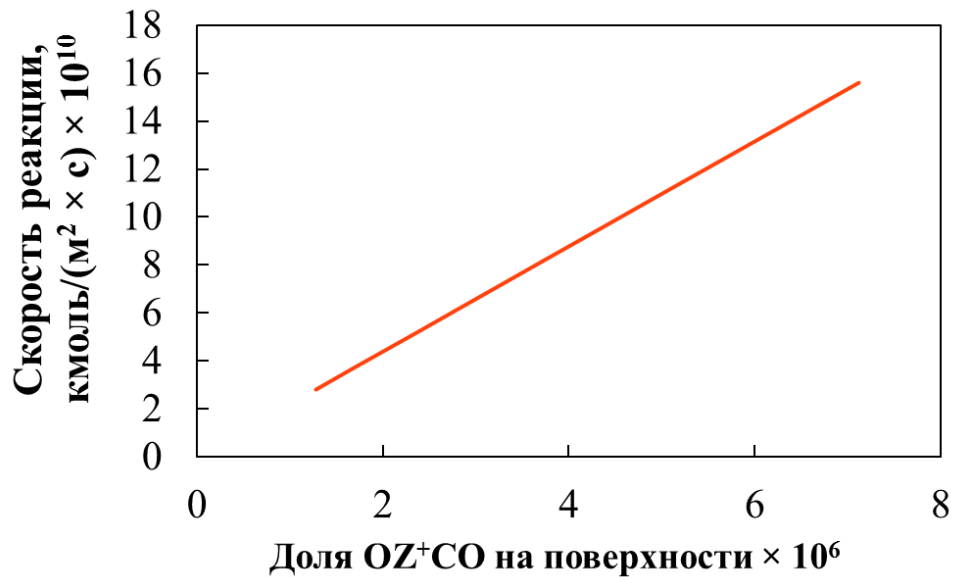


Рисунок 4.5. Скорость реакции в зависимости от степени покрытия поверхности интермедиатом OZ⁺CO. Температура 413,15 К, катализатор CuO-CeO₂, содержащий 5,7 масс. % Cu, исходный состав газа 1% CO, 0,5% O₂, 98,5 % He

Энергии активации прямых стадий ключевых реакций (см. с. 168) оказались хорошо идентифицированы (табл. 4.4). Получен наилучший набор кинетических параметров (табл. 4.5). Кинетическая модель с этим набором параметров позволяет производить моделирование процесса низкотемпературного окисления CO (рис. 4.6) и отражает ингибирующее воздействие CO₂ в исходной смеси на реакцию (рис. 4.7). Кроме того, модель подходит и для описания процесса селективного окисления CO в присутствии высоких концентраций водорода (50%) (рис. 4.8). Средняя относительная ошибка для результатов моделирования относительно экспериментальных данных [295] не превышает 6,2% для рис. 4.6-4.8.

Таблица 4.4

Доверительные интервалы для кинетических параметров ключевых реакций

Номер стадии	Стадия	Доверительный интервал
		<i>E</i> , кДж/моль
2 <i>f</i>	OZ ²⁺ OCO → OZ ⁺ CO ₂	45,1 – 81,4
9 <i>f</i>	2 Ce ₂ O ₃ + O ₂ → 4 CeO ₂ ^a	11,2 – 42,6
10 <i>f</i>	OZ ⁺ + H ₂ → Z ⁺ ОНН	10,1-29,7
13 <i>f</i>	Z ⁺ ОНН → Z ⁰ H ₂ O	94,1-110,9

Детальная и сокращенная микрокинетический механизм селективного каталитического окисления СО на CuO-CeO₂ катализаторе

№ реак- ции	Реакция	Кинетические параметры прямых стадий (f)			Кинетические параметры обратных стадий (b)		
		A, с ⁻¹	γ_0	E, кДж/моль	A, с ⁻¹	γ_0	E, кДж/моль
1	$OZ^{2+}O + CO \rightleftharpoons OZ^{2+}OCO$	–	0,01905	0,0 ^b	$1,235 \times 10^{14}$	–	26,83
2	$OZ^{2+}OCO \rightleftharpoons OZ^+CO_2^a$	$8,49 \times 10^{13}$	–	55,30	$2,079 \times 10^{13}$	–	184,55
3	$OZ^+CO_2 \rightleftharpoons OZ^+ + CO_2$	$8,37 \times 10^{13}$	–	59,27	–	0,3270	0,0 ^b
4	$OZ^+ + CO \rightleftharpoons OZ^+CO$	–	0,4388	0,0 ^b	$7,99 \times 10^{13}$	–	77,31
5	$OZ^+CO_2 \rightleftharpoons Z^{2+}CO_3$	$3,85 \times 10^{13}$	–	3,91	$3,48 \times 10^{13}$	–	35,82
6	$OZ^+CO + 2 CeO_2 \rightleftharpoons OZ^{2+}OCO + Ce_2O_3$	$3,63 \times 10^{13}$	–	39,86	$1,89 \times 10^{14}$	–	35,27
7	$OZ^+ + 2 CeO_2 \rightleftharpoons OZ^{2+}O + Ce_2O_3$	$6,49 \times 10^{13}$	–	98,74	$9,50 \times 10^{12}$	–	144,63
8	$Z^0 + 2 CeO_2 \rightleftharpoons OZ^+ + Ce_2O_3$	$8,74 \times 10^{12}$	–	51,33	$1,49 \times 10^{14}$	–	39,78
9	$2 Ce_2O_3 + O_2 \rightleftharpoons 4 CeO_2^a$	–	$3,663 \times 10^{-5}$	15,31	$8,23 \times 10^{13}$	–	291,70
10	$OZ^+ + H_2 \rightleftharpoons Z^+OHH$	–	0,851	24,80	$2,86 \times 10^{13}$	–	90,65
11	$OZ^{2+}O + H_2 \rightleftharpoons OHZ^{2+}OH$	–	0,01114	44,40	$3,04 \times 10^{12}$	–	42,68
12	$Z^+OHH + 2 CeO_2 \rightleftharpoons OHZ^{2+}OH + Ce_2O_3$	$3,75 \times 10^{13}$	–	98,81	$4,01 \times 10^{13}$	–	76,92

№ реак- ции	Реакция	Кинетические параметры прямых стадий (f)			Кинетические параметры обратных стадий (b)		
		A, с ⁻¹	γ_0	E, кДж/моль	A, с ⁻¹	γ_0	E, кДж/моль
13	$Z^+OH \rightleftharpoons Z^0H_2O$ ^a	$4,32 \times 10^{14}$	–	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	$OHZ^{2+}OH \rightleftharpoons OZ^+H_2O$ ^a	$4,23 \times 10^{13}$	–	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	$Z^0H + 2 CeO_2 \rightleftharpoons Z^+OH + Ce_2O_3$ ^a	$1,43 \times 10^{12}$	–	84,86	$4,23 \times 10^{12}$	–	117,94
19	$Z^0H + Z^+OH \rightleftharpoons 2Z^0 + H_2O$ ^a	$2,01 \times 10^{13}$	–	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

^a – обратная стадия подлежит сокращению

^b – параметр фиксирован, его поиск не выполнялся

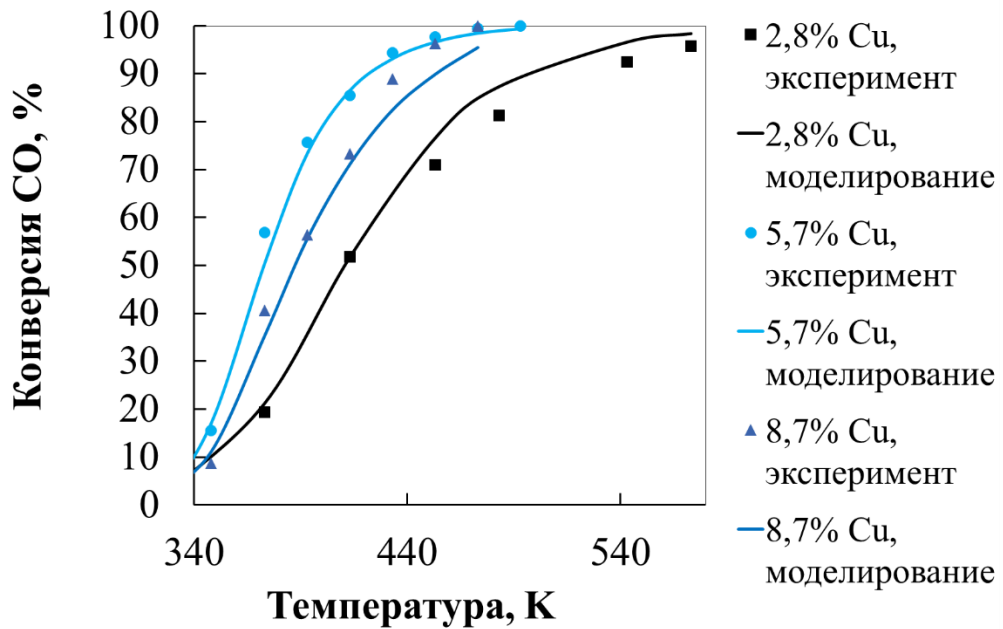


Рисунок 4.6. Зависимости конверсии CO от температуры при низкотемпературном окислении CO. Состав исходной смеси 1% CO, 0,5% O₂, He, 50 мг катализатора, расход 100 мл/мин (н.у.). Точки – экспериментальные данные из [4], линии – результаты моделирования

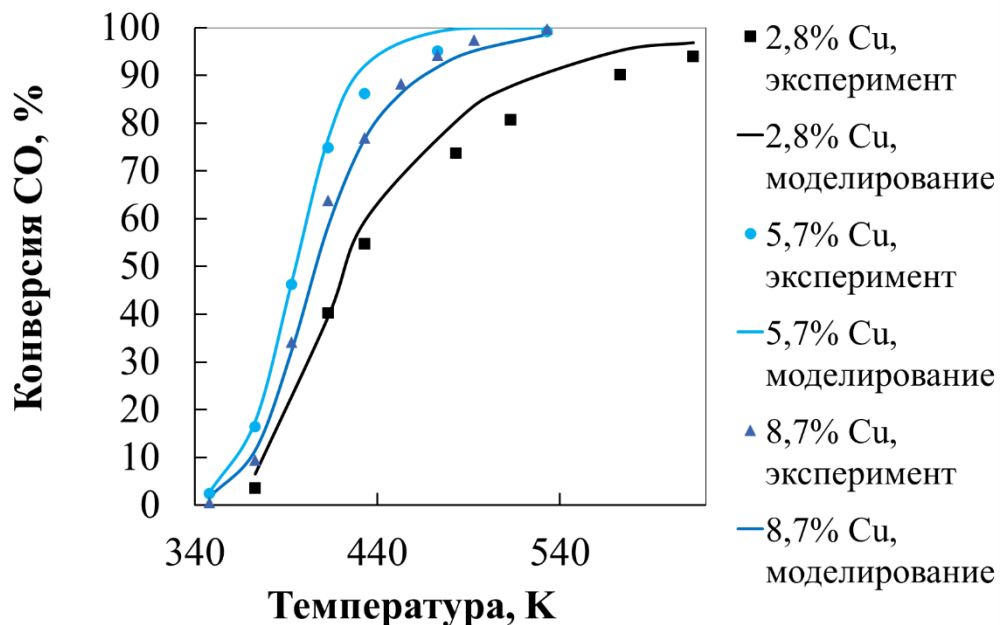


Рисунок 4.7. Зависимости конверсии CO от температуры при низкотемпературном окислении CO в присутствии CO₂. Состав исходной смеси 1% CO, 0,5% O₂, 15% CO₂, He, 50 мг катализатора, расход 100 мл/мин (н.у.). Точки – экспериментальные данные из [4], линии – результаты моделирования

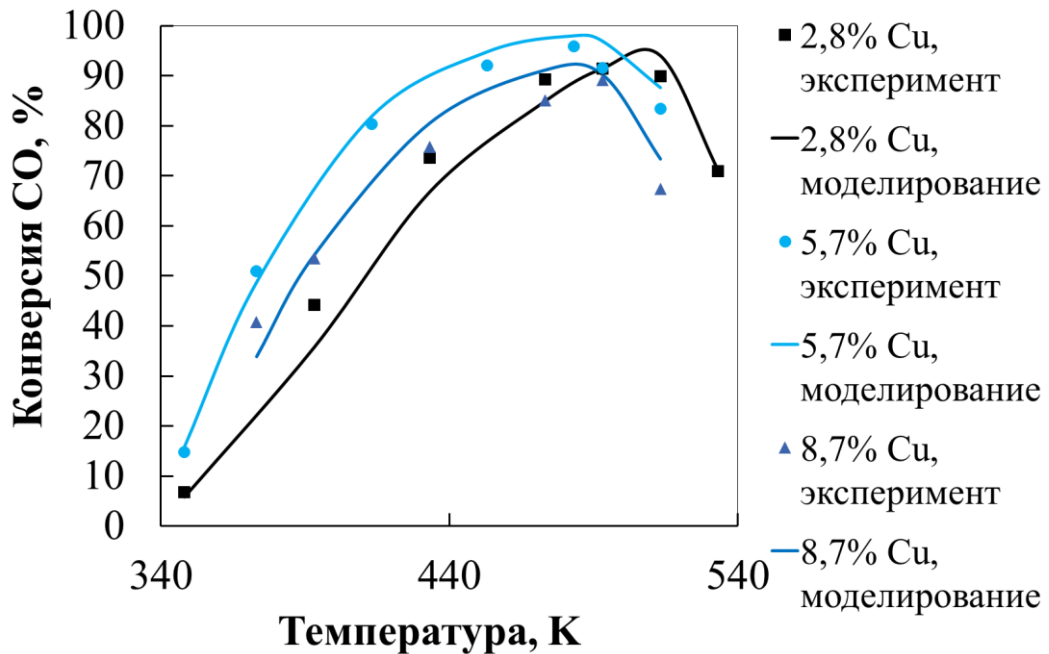


Рисунок 4.8. Зависимости конверсии СО от температуры при селективном окислении СО. Состав исходной смеси 1% СО, 1,25% О₂, 50% Н₂, Не, 50 мг катализатора, расход 100 мл/мин (н.у.). Точки – экспериментальные данные из [4], линии – результаты моделирования

Анализ детального механизма позволяет выявить лимитирующую стадию по величине степени управления скоростью. Реакции, имеющие наибольшие степени управления скоростью, являются лимитирующими (см. п. 3.5.1).

Для низкотемпературного окисления (рис. 4.9, катализатор 5,7 масс % Cu) при температуре до 360 К лимитирующая стадия окисления СО есть реакция 3 (десорбция СО₂ с активных центров с медью в степени окисления Cu⁺). Невысокая скорость десорбции СО₂ наблюдается и в экспериментах. Известно, что большая часть СО₂ десорбируется с активных центров при повышении температуры до 450 К, а при более низких температурах СО₂ оказывает ингибирующий эффект за счет блокировки активных центров [72]. Возможно, что интермедиат $OZ^{2+}CO_2$, который является реагентом в реакции 3, имеет структуру $Z^{2+}CO_3^{2-}$, т.е., является карбонатом. В таком случае, наш результат совпадает с выводом Davó-Quiñonego и соавт. [80], которые утверждали, что при температуре до 90° С скорость окисления СО на CuO-CeO₂ катализаторе лимитируется разложением карбонатов на поверхности катализатора.

При температуре от 360 до 420 К – лимитирующая стадия – это реакция 2 (окисление CO на активных центрах Cu^{2+}). Эта стадия предполагалась лимитирующей в работе Moreno и др. [42], на которой частично основана составленная нами кинетическая схема процесса. Окисление адсорбированного CO на поверхности катализатора ранее признавалось лимитирующей стадией процесса окисления CO на CuO-CeO₂ катализаторе [49]. Роль частиц Cu^{2+} также отмечалась некоторыми исследователями [36].

При температуре свыше 420 К лимитирующая стадия – это реакция 9 (переокисление поверхности диоксида церия кислородом). Это совпадает с выводом о том, что лимитирующая стадия связана с переокислением катализатора [33]. Итак, одна ярко выраженная лимитирующая стадия в этом процессе при различных значениях температуры отсутствует. По этой причине методы кинетического моделирования, основанные на выборе одной лимитирующей стадии, не могут выявить механизм реакции. Таким образом, в данном случае совершенно обоснованным является применение микрокинетического моделирования.

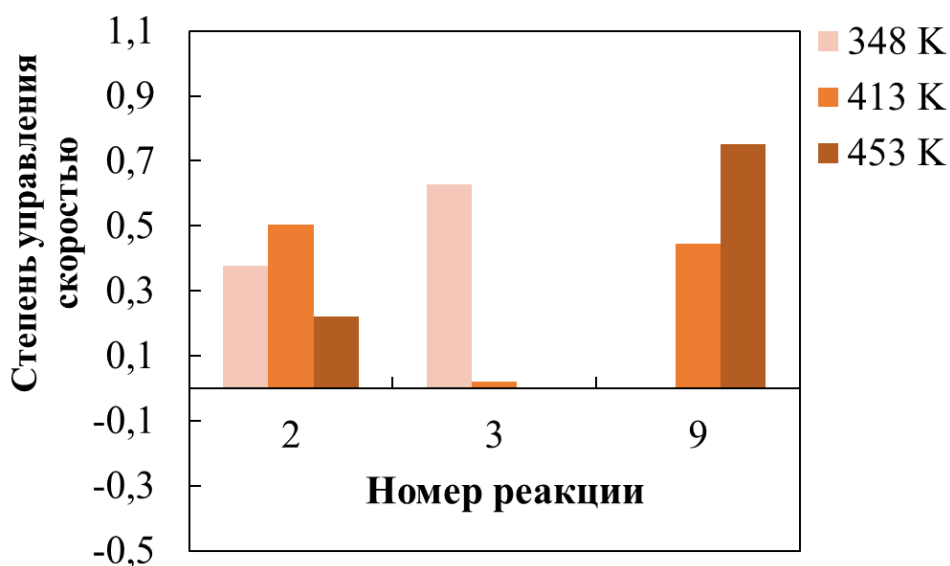


Рисунок 4.9. Степень управления скоростью окисления CO для реакций, входящих в кинетическую схему, при низкотемпературном окислении

Аналогичный анализ можно провести для выявления лимитирующей стадии процесса селективного окисления CO. Для катализатора 5,7 масс % Cu при

температуре до 440 К единственной лимитирующей стадией является реакция 2 (окисление СО на активных центрах Cu^{2+}). При температуре 440-470 К величина степени управления скоростью для реакции 9 начинает расти и при 470 К сравнивается с той же величиной для реакции 2. То есть, при 470 К имеем две реакции, 2 и 9, определяющие скорость процесса. При температуре свыше 470 К лимитирующей становится реакция 9 – переокисление поверхности диоксида церия кислородом (рис. 4.10).

В то же время, при 450 К и выше окисление СО начинает ингибироваться окислением водорода, реакции 10 и 13 замедляют окисление СО (рис. 4.10). Это связано с тем, что водород занимает активные центры OZ^+ , которые нужны для окисления СО (реакция 10), и переводит медь в состояние Cu^0 (реакция 13), на которой адсорбция СО и окисление не происходит. В то же время эти две реакции являются важнейшим путем окисления водорода (см. ниже).

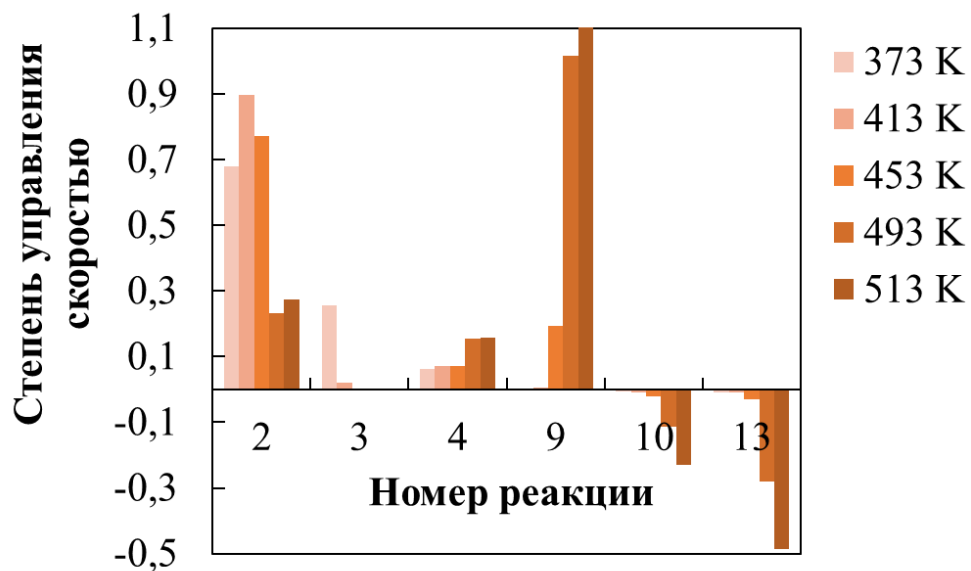


Рисунок 4.10. Степень управления скоростью окисления СО для реакций, входящих в кинетическую схему, при селективном окислении

На рис. 4.11 показаны основные каталитические маршруты, то есть пути превращения СО и водорода в процессе селективного окисления СО. Над стрелками подписаны скорости реакций на единицу поверхности. Мы анализировали значения скоростей отдельных реакций у входа потока в реактор (катализатор 5,7 масс % Cu) для двух значений температуры в процессе

селективного окисления CO. Значение температуры 483,15 К приблизительно соответствует максимуму конверсии CO, а значение 513,15 К находится в области активного окисления водорода и снижения конверсии CO. Маршруты, где скорость реакций была на 3 порядка меньше, чем в основных маршрутах, не показаны на рис. 4.11.

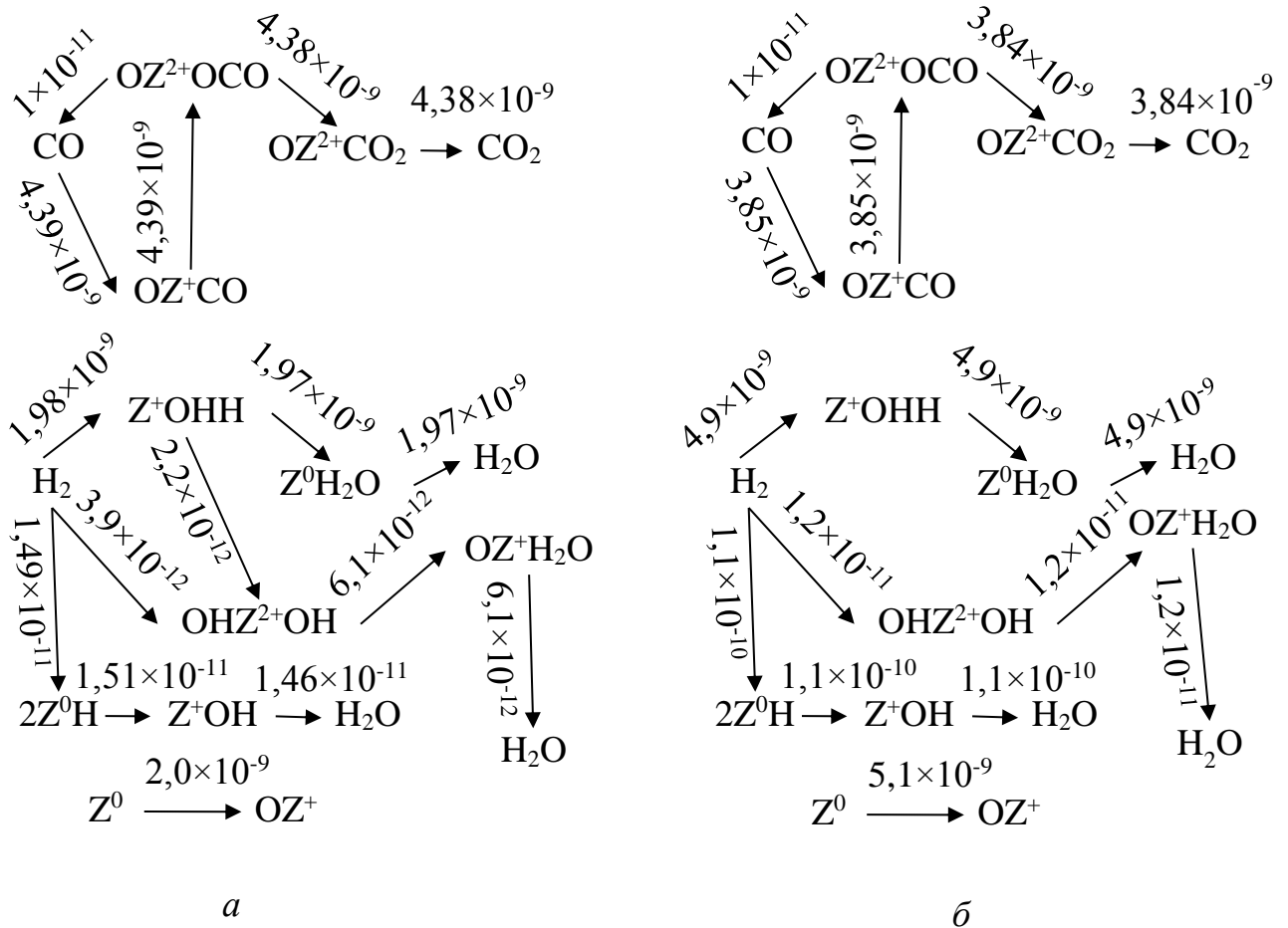


Рисунок 4.11. Основные пути протекания процесса селективного окисления CO на CuO-CeO₂-катализаторе. а – температура 483,15 К, б – температура 513,15 К. Z – активный центр, стрелки указывают направление реакций, числа рядом со стрелками показывают скорость реакций на единицу поверхности катализатора у места входа потока в реактор, кмоль/(м² × с)

Из рис. 4.11 следует, что основным маршрутом окисления CO в процессе селективного окисления является маршрут, предложенный в работе [32], где CO адсорбируется на активных центрах в состоянии Cu⁺ ($\text{OZ}^+ \rightarrow \text{OZ}^+\text{CO}$), затем происходит миграция кислорода с поверхности диоксида церия ($\text{OZ}^+\text{CO} \rightarrow$

$OZ^{2+}OCO$), окисление CO ($OZ^{2+}OCO \rightarrow OZ^{2+}CO_2$) и последующая десорбция CO_2 ($OZ^{2+}CO_2 \rightarrow OZ^{2+}O$). Вывод о том, что активные центры адсорбции CO находятся в степени окисления Cu^+ , совпадает с результатами работы [69].

Также, по рис. 4.11, можно определить, что основным маршрутом окисления водорода является его адсорбция на активных центрах в степени окисления Cu^+ ($OZ^+ \rightarrow Z^+OHH$) с последующим образованием молекулы воды ($Z^+OHH \rightarrow Z^0H_2O$) и ее десорбцией ($Z^0H_2O \rightarrow Z^0$).

Эти выводы находятся в согласии со статьей [41], где говорилось о конкурирующей адсорбции CO и H_2 на активные центры меди в состоянии Cu^+ .

Реакция окисления CO происходит на активных центрах типа α , включающих ионы меди и церия. Эти активные центры относятся к границе контакта частиц меди (или оксида меди) и диоксида церия [31, 33, 62]. Возможно, в этой области происходит формирование твердого раствора замещения [32].

Также выполнено сокращение детального кинетического механизма по методикам из п. 3.4.2. Для методики на основе анализа скоростей стадий и коэффициентов чувствительности в данном случае только правило 3 (табл. 3.1) приводит сокращению кинетического механизма: удаляются стадии $2b$, $9b$, $13b$, $15b$, $18b$, $19b$ (табл.4.5), где буква b означает обратную стадию реакции. Итоговый сокращенный механизм содержит 38 стадий (табл. 4.5) и предсказывает значения конверсии, отличающиеся незначительно ($< 0,2\%$) от величин, полученных с использованием полного кинетического механизма при снижении времени расчета на 6%.

Методика на основе анализа величины производства энтропии не приводит к сокращению кинетического механизма. Это можно объяснить тем, что данная методика позволяет найти незначимые частицы и исключить их из рассмотрения. В случае процесса селективного каталитического окисления CO таких частиц в кинетическом механизме не оказалось. В п. 3.6 при сокращении кинетического механизма одновременного окисления CO и восстановления NO на Pt катализаторе данная методика также была малоэффективна. Поэтому, можно сделать, вывод, что методика на основе анализа скоростей стадий и

коэффициентов чувствительности из трех правил (табл. 3.1), составленная в данной работе, является более подходящей для сокращения детальных механизмов каталитических реакций, с небольшим числом стадий (15-50) и частиц (7-15) на поверхности катализатора, чем методика на основе анализа величины производства энтропии.

4.3 Исследование влияния количества катализатора и массового содержания меди на величину селективности

Используя полученную в п. 4.2. кинетическую модель, можно установить оптимальный массовый процент меди в катализаторе, который позволяет добиться наибольшей селективности в отношении образования CO_2 . Мы провели вычислительные эксперименты по проведению реакции селективного окисления CO в реакторе неподвижного каталитического слоя с 0,05-5 г катализаторов с содержанием меди от 2 до 9 масс. % (рис. 4.12). Исходный состав смеси и расход смеси – как на рис. 4.8. Рассматривался изотермический случай, и температура была подобрана таким образом, чтобы обеспечить в каждом случае концентрацию CO на выходе из реактора ниже 40 ppm. Для 0,05 г катализатора это было возможным только при содержании меди от 5 до 6,5 % (рис. 4.12).

Наибольшую селективность показали катализаторы с содержанием меди от 5,5 до 6,5 масс % в зависимости от количества катализатора в реакторе (рис. 4.12). Чем больше количество катализатора, тем большей селективности можно достичь. В соответствии с публикациями [40-41], превращение водорода начинается при температуре свыше 420 К, что выполняется в нашем случае для массы катализатора 0,05 г. При увеличении количества катализатора до 2,5 г окисление водорода в наших вычислительных экспериментах начиналось при 370 К. Однако использование 2,5 г катализатора 6,5 масс. % Cu уже при 350 К позволяет получить значение селективности 99,8% и снижение концентрации CO после реактора до уровня 1 ppm.

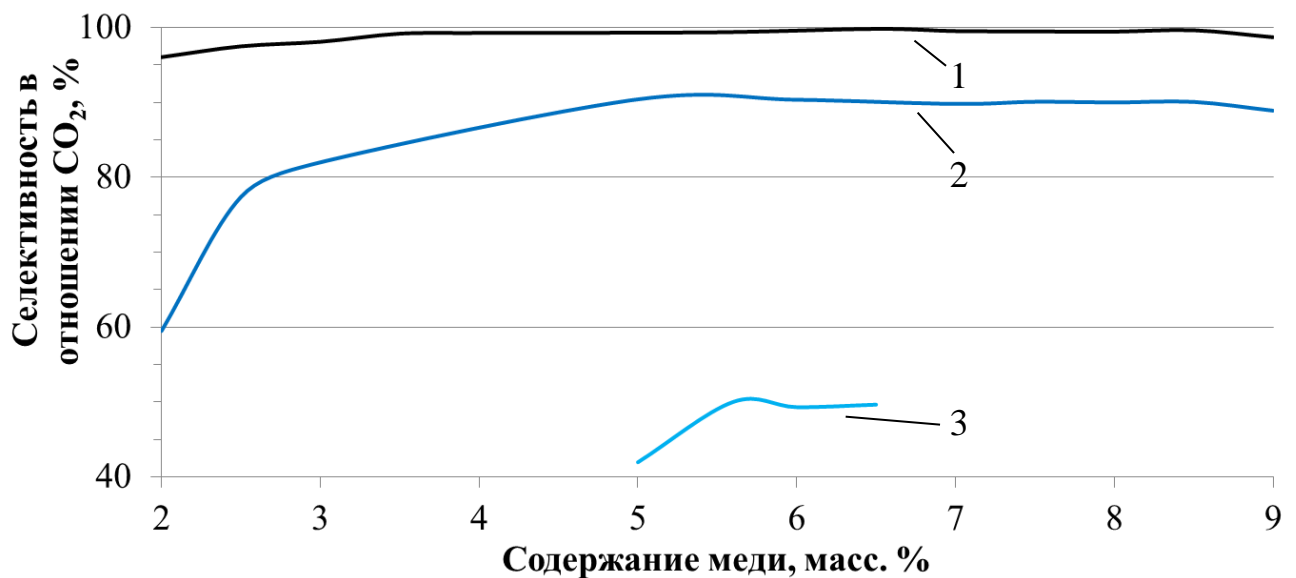


Рисунок 4.12. Значения максимальной селективности CuO-CeO₂ катализатора по продукту CO₂ в зависимости от массового содержания меди в катализаторе. Общее количество катализатора в реакторе неподвижного каталитического слоя: 1 – 2,5 г, 2 – 0,25 г, 3 – 0,05 г. Концентрация CO на выходе из реактора ниже 40 ppm для всех графиков

По результатам моделирования получено, что эффективным способом увеличения селективности CuO-CeO₂ катализатора при селективном окислении CO является снижение температуры селективного окисления CO и одновременное увеличение количества катализатора. В изотермическом реакторе с неподвижным слоем катализатора, рассмотренном здесь, это означает увеличение длины неподвижного слоя.

Увеличение количества катализатора в реакторе с катализатором, нанесенным на стенку, как правило, означает увеличение габаритов реактора, что недопустимо, например, при применении селективного окисления CO в малогабаритном топливном процессоре. Другой путь увеличения количества катализатора в реакторе при неизменности размеров реактора – усовершенствование способов нанесения катализатора на носитель в реакторе, поиск новых носителей катализаторов с хорошо доступной высокой удельной поверхностью.

4.4 Получение степенной кинетической модели из микрокинетической модели

Для многих инженерных приложений удобно иметь сокращенные выражения, описывающие кинетику реакций, например, степенные выражения относительно концентраций компонентов смеси [301]. Эти выражения по сравнению с микрокинетическими действуют в ограниченной области концентраций реагентов и не позволяют анализировать механизм протекания процесса, однако, способны обеспечить высокую скорость расчетов на компьютере. Скорость брутто-реакций записывается следующим образом:

$$R_r = A_r e^{-E_r/RT} \prod_k c_k^{\mu_{kr}}. \quad (4.7)$$

Процесс селективного каталитического окисления монооксида углерода описывается двумя брутто-реакциями окисления СО и Н₂



Кинетические параметры брутто-реакций окисления водорода и монооксида углерода были подобраны с помощью генетического алгоритма. Минимизировалась ошибка Σ предсказания конверсии в реакторе длиной 50 мм с катализатором ВПЯМ порозностью 78%, числом пор на дюйм 96 (см. 5.2), относительно значений конверсии, полученных с использованием микрокинетической модели:

$$\Sigma = \sum_u |X_{\text{CO},u,\text{mic}} - X_{\text{CO},u,\text{overall}}| + \sum_u |X_{\text{O}_2,u,\text{mic}} - X_{\text{O}_2,u,\text{overall}}|, \quad (4.10)$$

где u – номер опыта,

$X_{\text{CO},u,\text{mic}}$, $X_{\text{O}_2,u,\text{mic}}$ – значения конверсии СО и О₂, получаемые при использовании микрокинетического механизма;

$X_{\text{CO},u,\text{overall}}$, $X_{\text{O}_2,u,\text{overall}}$ – значения конверсии СО и О₂, получаемые при использовании кинетического механизма из двух брутто-реакций.

Для расчета скоростей брутто-реакций использовалось выражение (4.7). Найденные кинетические параметры приведены в табл. 4.6. Параметры,

приведенные на м^3 реагирующей смеси, справедливы только для рассматриваемого CuO-CeO_2 катализатора на основе ВПЯМ порозностью 78% с числом пор на дюйм 96. Они требуются для моделирования работы реактора селективного окисления CO с ВПЯМ-носителем катализатора в программном пакете UniSim Design® (см. п. 5.2.5).

Таблица 4.6

Значения кинетических параметров для брутто-реакций

Параметр	R_{CO} , кмоль/ $(\text{м}^3$ реагирующей смеси $\times\text{с})$	R_{CO} , кмоль/ $(\text{м}^2$ активной поверхности катализатора $\times\text{с})$	R_{H_2} , кмоль/ $(\text{м}^3$ реагирующей смеси $\times\text{с})$	R_{H_2} , кмоль/ $(\text{м}^2$ активной поверхности катализатора $\times\text{с})$
<i>A</i>	$3,78 \times 10^9$	92,30	$3,5 \times 10^9$	85,22
<i>E</i> , Дж/моль	75720,5		87287,4	
μ_{CO}	0,91		0	
μ_{CO_2}	-0,07		0	
μ_{O_2}	0		0	
μ_{H_2}	0		1,00	
$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	-0,3		0,04	

4.5 Выводы по главе 4

1. Предложена методика определения доли активных и неактивных в окислении CO частиц меди на поверхности CuO-CeO_2 -катализатора на основе экспериментальных данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и температурно-программируемой реакции окисления CO (CO-TPR).

2. Из 6 вариантов кинетической схемы процесса селективного окисления CO на CuO-CeO_2 -катализаторе наилучшее совпадение с экспериментальными данными по конверсии CO и O_2 дает вариант, где CO и H_2 адсорбируются на одни и те же активные центры (тип α , активны в реакциях окисления при низких температурах, находятся на границе контакта частиц меди, или оксида меди, и

диоксида церия), а кислород адсорбируется на поверхность диоксида церия, а затем мигрирует к активным центрам. Кроме того, данный вариант кинетической схемы предсказывает последовательное восстановление активных центров, содержащих медь ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$), что наблюдается в экспериментах. Таким образом, установлен наиболее вероятный механизм процесса селективного окисления СО на CuO-CeO₂-катализаторе.

3. Найдены каталитические дескрипторы, отвечающие за снижение конверсии СО и селективности катализатора при селективном окислении при температуре более 500 К. Это – соотношение ионов $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ для активных центров адсорбции кислорода и степень покрытия поверхности $\theta_{\text{OZ+CO}}$. Если их величина больше определенных значений (зависит от температуры и доли меди в катализаторе) для катализатора в процессе низкотемпературного окисления, то кинетическая модель может предсказать селективность катализатора в процессе селективного каталитического окисления СО, наблюдаемую экспериментально. При температуре 453 К и содержании 5,7 масс. % Cu в катализаторе модель может верно предсказывать селективность, если $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+} > 0,13$, $\theta_{\text{OZ+CO}} > 10^{-6}$.

4. Показано, что основным маршрутом окисления СО в процессе селективного окисления является маршрут, где сначала СО адсорбируется на активных центрах в состоянии Cu^+ , а затем происходит миграция кислорода с поверхности диоксида церия на активные центры.

5. Установлено, что основным маршрутом окисления водорода является его адсорбция на активных центрах в степени окисления Cu^+ с последующим образованием молекул воды.

6. Найдены лимитирующие стадии процесса низкотемпературного окисления СО на CuO-CeO₂-катализаторе: при температуре до 360 К лимитирующая стадия окисления СО – десорбция СО₂ с активных центров Cu^+ , при температуре от 360 до 420 К лимитирующая стадия – это окисление СО на активных центрах Cu^{2+} , при температуре свыше 420 К лимитирующая стадия – это переокисление поверхности диоксида церия кислородом. Микрокинетическая

модель отражает изменение лимитирующей стадии с повышением температуры, что является ее преимуществом.

7. Найдены лимитирующие стадии процесса селективного окисления СО на CuO-CeO₂-катализаторе. При температуре до 470 К – это окисление СО на активных центрах Cu²⁺, при температуре свыше 470 К – переокисление поверхности диоксида церия кислородом. В то же время, при 450 К и выше окисление СО ингибируется окислением водорода, поскольку водород занимает активные центры OZ⁺, требуемые для адсорбции СО, и восстанавливает медь до состояния Cu⁰.

8. Установлено, что в реакторе с неподвижным слоем катализатора повысить селективность в процессе селективного окисления СО на CuO-CeO₂-катализаторе можно, если 1) использовать пониженные температуры проведения процесса, 2) увеличивать общее количество загружаемого катализатора (длину слоя). Оптимальное содержание меди для катализатора, приготовленного методом соосаждения, составляет 5,5-6,5 масс. %.

9. Получена сокращенная детальная кинетическая модель селективного окисления СО, обеспечивающая более быстрое время расчета по сравнению с полной. Получена степенная кинетическая модель для процесса селективного окисления СО на CuO-CeO₂ катализаторе, нанесенном на ВПЯМ порозностью 78%, числом пор на дюйм 96.

10. Установлено, что методика на основе анализа скоростей стадий и коэффициентов чувствительности, составленная в данной работе, является более подходящей для сокращения детальных механизмов каталитических реакций, с небольшим числом стадий (15-50) и частиц (7-15) на поверхности катализатора, чем методика на основе анализа величины производства энтропии.

ГЛАВА 5. ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ НОСИТЕЛЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕТАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

5.1 Определение оптимальных характеристик ВПЯМ-носителя платинового катализатора для процесса окисления СО и восстановления NO

В данном параграфе на основе детальной кинетической модели, полученной в главе 3, выполняется компьютерное моделирование процесса одновременного окисления СО и восстановления NO на катализаторах с ВПЯМ-носителем. Это делается с целью решению следующей задачи диссертационной работы:

– определить влияние макроструктуры (порозности и числа пор на дюйм) ВПЯМ-носителя катализатора на величину конверсии в реакции одновременного окисления СО и восстановления NO на платиновом катализаторе.

5.1.1 Постановка вычислительных экспериментов

Для того чтобы сравнить различные ВПЯМ-носители по величине конверсии NO и СО, мы построили геометрические модели ВПЯМ различной структуры. Эти модели соответствовали по структуре реальным ВПЯМ, отличающимся порозностью (первая цифра в обозначении) и числом пор на дюйм (вторая цифра в обозначении) (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Построенные геометрические модели ВПЯМ для моделирования реакции между NO и СО на платиновом катализаторе

Обозначение ВПЯМ	Диаметр ячейки, мм	Диаметр поры, мм	Порозность, %	Число пор на дюйм	Удельная геометрическая поверхность, м ² /м ³
78-96	0,72	0,136	77,9	96,3	5814,5
85-96	0,748	0,244	85,3	96,3	4724,6

Обозначение ВПЯМ	Диаметр ячейки, мм	Диаметр поры, мм	Порозность, %	Число пор на дюйм	Удельная геометрическая поверхность, м ² /м ³
91-96	0,776	0,320	91,1	96,3	3536,3
95-96	0,804	0,383	95,2	96,3	2249,4
78-48	1,44	0,271	77,9	48,1	2907,2
85-48	1,496	0,488	85,3	48,1	2362,3
91-48	1,552	0,639	91,1	48,1	1768,2
95-48	1,608	0,765	95,2	48,1	1124,7
78-32	2,16	0,407	77,9	32,1	1938,2
85-32	2,244	0,732	85,3	32,1	1574,9
91-32	2,328	0,959	91,1	32,1	1178,8
95-32	2,412	1,148	95,2	32,1	749,8

Для автомобильного катализатора, а также при очистке газовых выбросов, содержащих NO, массовый расход газа и максимальный диаметр каталитического блока (трубы) являются заданными. Поэтому, сравнение катализаторов в процессе одновременного окисления CO и восстановления NO мы будем проводить с фиксированным массовым расходом газа на 1 м² площади фронтального сечения (перпендикулярного направлению потока на входе в каталитический блок) носителя, как показано на рис. 5.1. Этот расход выбран равным 7 кг/(м² с), что примерно соответствует движению со скоростью 100 км/ч на современном автомобиле Volkswagen Golf VII с бензиновым двигателем 1.4 TSI BlueMotion (120 л.с.) при стандартном диаметре каталитического блока 4 дюйма [302].

Для сравнения различных вариантов структуры катализатора, если не оговорено иное, использованы следующие параметры вычислительного эксперимента:

- температура 800 К, изотермический режим;
- коэффициент увеличения поверхности из-за наличия каталитического покрытия $F_{cat}/F_{geo} = 30$ [145].

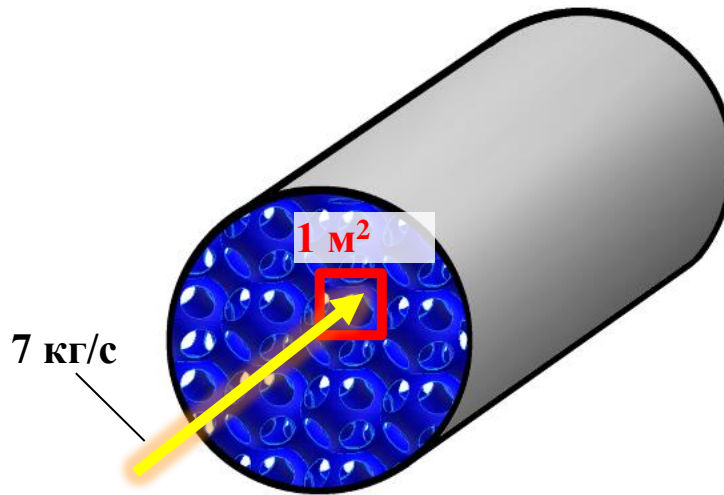


Рисунок 5.1. Схематичное изображение подачи фиксированного массового расхода на единицу площади фронтального сечения каталитического блока с ВПЯМ-носителем катализатора

Состав исходной смеси приведен в табл. 5.2. Кислород отсутствует в составе, как для выхлопного газа бензиновых двигателей по исследованиям Volkswagen и Audi [3] (рис. 1.1). Мы принимаем, что смесь является сжимаемым идеальным газом. Моделирование проводится на геометрической fcc модели ВПЯМ по уравнениям RANS с учетом химической реакции (2.1)-(2.8), (2.24)-(2.26), (2.30), (2.32)-(2.35) с использованием сокращенного кинетического механизма из табл. 3.6. На выходе потока газа из модели задается атмосферное давление, со стороны подачи потока задается массовый расход газа. Такое задание граничных условий означает, что со стороны подачи потока в модель создано избыточное давление.

Таблица 5.2

Состав газовой смеси, содержащей NO и CO, использованный при моделировании

Компонент	Доля, мол. %
CO	0,34
NO	0,3
CO ₂	14
H ₂ O	13
N ₂	72,36

Так как в расчетах задан расход смеси на единицу площади фронтального сечения модели, то можно использовать периодические граничные условия (2.32)-(2.35) на боковых гранях fcc модели (п. 2.8). При этом для модели образца ВПЯМ заданной структуры изменять нагрузку смеси на катализатор можно, изменяя количество катализатора, приходящееся на единицу геометрической поверхности (коэффициент F_{cat}/F_{geo} в формуле (2.30)) или длину модели.

В п. 5.1 и п. 5.2 моделирование и оптимизация каталитических процессов в структурированных носителях выполнены в программе ANSYS® FLUENT®.

Как будет показано далее, в процессе одновременного окисления CO и восстановления NO в рассматриваемых условиях значительную роль играет диффузия веществ в потоке. Во внешнедиффузионном режиме степень диффузионного лимитирования и величина конверсии зависят от толщины диффузионного пограничного слоя. Чем меньше толщина пограничного слоя, тем меньше диффузионные ограничения. Толщина этого слоя может изменяться из-за следующих факторов:

- 1) турбулентное перемешивание (турбулентная диффузия) – при увеличении уменьшает толщину пограничного слоя;
- 2) структура потока (линии тока, застойные зоны) – увеличение скорости вблизи стенки уменьшает толщину пограничного слоя;
- 3) гидравлический диаметр – при его увеличении толщина пограничного слоя увеличивается.

Также на величину конверсии при фиксированном расходе может оказывать влияние абсолютное давление смеси. Так как процесс одновременного окисления CO и восстановления NO лимитируется диссоциацией NO – поверхностной реакцией, то в кинетическом режиме протекания с повышением давления скорость реакции между NO и CO должна проходить через максимум [303].

Во внешнедиффузионном режиме зависимость от давления можно получить, рассуждая следующим образом. Концентрация компонентов идеального газа прямо пропорциональна общему давлению, а коэффициент диффузии – обратно пропорционален ему [304]. Из формулы

$$j_k = \frac{Sh_k D_{k,eff}}{d} (C_k - C_{k,s}) \quad (5.1)$$

где $C_{k,s}$ – концентрация компонента k у поверхности катализатора,
 d – характерный размер (здесь – размер поры или ячейки),
 следует, что диффузионный поток j_k компонента k к стенке, на которую нанесен слой катализатора, будет изменяться при изменении давления пропорционально числу Шервуда Sh_k . Можно показать, что Sh_k останется неизменным при повышении давления, если поддерживается массовый расход смеси (при $P < 5$ МПа вязкость газа не меняется [305], плотность увеличивается, а линейная скорость – снижается при увеличении P). Тогда, во внешнедиффузионном режиме диффузионный поток j_k не зависит от давления. Но так как при увеличении плотности газа и заданном массовом расходе линейная скорость потока снижается, то время пребывания смеси в реакторе повысится. Поэтому, конверсия также увеличится при увеличении давления.

Значения конверсии приводятся для СО, для конверсии NO все зависимости имеют аналогичный характер. При сравнении конверсии СО на ВПЯМ-носителях различной структуры эффективный коэффициент диффузии приводится для NO ($D_{eff,NO}$) как реагента с меньшей концентрацией и меньшим коэффициентом диффузии. Эффективные коэффициенты диффузии всех компонентов газовой смеси при изменении за счет возрастания турбулентного перемешивания проявляли тенденции, аналогичные $D_{eff,NO}$. Возможное внутридиффузионное лимитирование не учитывалось, поскольку структура покрытия на различных ВПЯМ-носителях предполагалась одинаковой, и нашей задачей было выявление влияния макроструктуры, а не микроструктуры, ВПЯМ-носителей в рассматриваемом процессе на величину конверсии.

5.1.2 Определение области протекания реакции

Определения режима протекания реакции выполним, изменяя количество катализатора, приходящееся на единицу геометрической поверхности (F_{cat}/F_{geo} в формуле (2.30)), а также длину носителя (табл. 5.3).

Конверсия загрязнителей при варьировании количества катализатора на единицу геометрической поверхности для носителя ВПЯМ 78-48

Длина, мм	$F_{cat}/F_{geo} = 10$		$F_{cat}/F_{geo} = 30$		$F_{cat}/F_{geo} = 300$	
	X _{CO} , %	X _{CO} , %	X _{CO} , %	X _{NO} , %	X _{CO} , %	X _{NO} , %
0,5	–	–	–	–	24,7	28,7
5	–	–	55,4	64,8	73,5	83,7
15	63,6	73,5	–	–	–	–

В кинетическом режиме протекания реакции конверсия на длине 15 мм катализатора с $F_{cat}/F_{geo} = 10$, на длине 5 мм катализатора с $F_{cat}/F_{geo} = 30$, на длине 0,5 мм катализатора с $F_{cat}/F_{geo} = 300$ должна быть аналогична, поскольку одинакова суммарная поверхность катализатора F_{cat} . На самом же деле для катализатора 78-48 конверсия CO при $F_{cat}/F_{geo} = 10$ составила 63,6%, при $F_{cat}/F_{geo} = 30$ на длине 5 мм составила 55,4%, а на 0,5 мм катализатора при $F_{cat}/F_{geo} = 300$ составила 24,7% (табл. 5.3). То есть, при одинаковом общем количестве катализатора (общей поверхности F_{cat}) большее количество катализатора в единице объема негативно сказалось на конверсии. Это показывает наличие внешнедиффузионного лимитирования в случае $F_{cat}/F_{geo} = 300$ и $F_{cat}/F_{geo} = 30$ для ВПЯМ-носителей.

С другой стороны, по крайней мере, для случая $F_{cat}/F_{geo} = 30$ нельзя сказать и о чисто внешнедиффузионном режиме на рассматриваемом катализаторе, поскольку при увеличении общей поверхности катализатора, приходящейся на единицу объема ВПЯМ-блока (F_{cat}/F_{geo} от 30 до 300), мы получаем прирост конверсии CO на заданной длине катализатора (от 55,4% до 73,5% в табл. 5.3). Чисто внешнедиффузионного режима достигнуть очень трудно даже при больших расходах смеси и высокой активности катализатора, что для сотового автомобильного катализатора показано Santos и Costa [306].

Аналогичная ситуация наблюдается и с другими ВПЯМ. Итак, в рассматриваемых условиях присутствует внешнедиффузионное лимитирование

процесса, но процесс в целом идет в переходной области между кинетической и внешнедиффузионной областью. Это обусловлено тем, что расстояние до стенки, равно как и время диффузии частиц до нее, варьируется вдоль направления протекания потока. В узких местах (поры) диффузионное лимитирование слабее, а в широких местах, где поток более удален от стенок (центры ячеек), диффузионное лимитирование сильнее.

Переходная область отличается тем, что для корректного расчета конверсии важен как учет диффузионного лимитирования, так и расчет скоростей реакций по кинетической модели. Это подчеркивает важность учета скорости молекулярной и турбулентной диффузии при проведении моделирования.

5.1.3 Влияние макроструктуры ВПЯМ на конверсию СО и NO при заданной величине нагрузки на катализатор

Под нагрузкой на катализатор мы будем понимать массовый расход смеси G , приходящийся на общую площадь поверхности ВПЯМ-носителя с катализатором F_{cat} . Так как расход на единицу площади фронтального сечения модели фиксирован, одинаковая нагрузка на катализатор означает, что при одинаковой площади фронтального сечения исследованные модели образцов имели такую длину, чтобы общее количество (F_{cat}) катализатора было одинаковым. Это условие реализуется при разной длине ВПЯМ-носителей, отличающихся порозностью и числом пор на дюйм.

Носитель катализатора ВПЯМ 78-96 имеет самую большую удельную поверхность (табл. 5.1) и является, следовательно, при одинаковой нагрузке самым компактным среди всех рассмотренных носителей (имеет наименьшую длину, наименьший объем). Катализатор на нем показывает максимальную степень превращения СО при одинаковой нагрузке смеси среди рассмотренных катализаторов на ВПЯМ-носителях (рис. 5.2). Этот и другие носители катализаторов с низкой порозностью 78% показали величину конверсии СО более 50%, которую не достигли все исследованные носители катализаторов с более высокой порозностью.

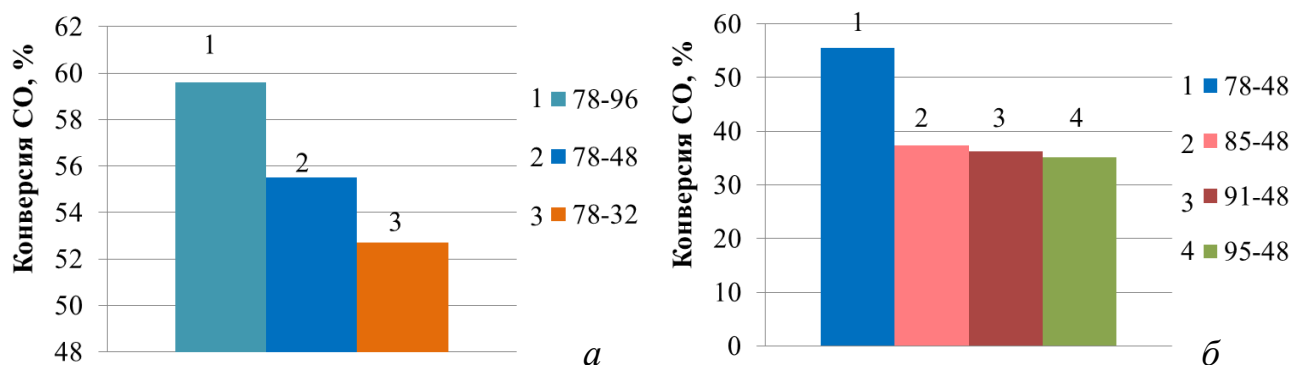


Рисунок 5.2. Зависимость конверсии СО на различных ВПЯМ-носителях с катализатором при одинаковой нагрузке смеси на катализатор 0,477 кг смеси/ (м² геометрической поверхности ВПЯМ-носителя × с). а – носители с порозностью 78% и различным числом пор на дюйм, б – носители с числом пор на дюйм 48 и различной порозностью

В табл. 5.4 рассчитана разница в величине конверсии катализаторов на ВПЯМ 78-96 и 78-48, а также 78-48 и 95-48 (первого катализатора минус второго).

Таблица 5.4

Различия в величине конверсии СО для катализаторов на ВПЯМ-носителях

Катализатор	Первый	Второй	Первый	Второй
	78-96	78-48	78-48	95-48
Размер поры, мм	0,136	0,271	0,271	0,765
Конверсия СО, %	59,6	55,5	55,5	35,1
$D_{eff,NO}, м^2 \times с$	$2,44 \times 10^{-3}$	$4,78 \times 10^{-3}$	$4,78 \times 10^{-3}$	$2,02 \times 10^{-4}$
Различия в величине конверсии из-за величины абсолютного давления, %	1,8		7,3	
Различия в величине конверсии из-за толщины пограничного слоя, %	2,3		15,4	
Общая разница, %	4,1		22,7	

Создавая искусственно для катализатора 78-96 такой же профиль давления по слою, как в катализаторе 78-48, и при этом, сохраняя структуру потока (это

можно сделать при компьютерном моделировании), получаем различие в величине конверсии CO 1,8% из-за разницы в величине абсолютного давления внутри образцов (табл. 5.4). Оставшаяся разница объясняется изменением толщины диффузионного пограничного слоя.

Итак, различия в конверсии CO на катализаторах на ВПЯМ-носителях различной макроструктуры (порозность, число пор на дюйм) объясняются двумя причинами: изменением толщины пограничного слоя вследствие турбулентного характера течения и изменения характерного размера и избыточным давлением в слое ВЛЯМ. За характерный размер примем диаметр поры.

Хотя коэффициент турбулентной диффузии почти в два раза выше для ВПЯМ 78-48, чем для ВПЯМ 78-96, последний показывает большую величину конверсии на 2,3% (табл. 5.4). Заметим, что ВПЯМ 78-96 имеет меньший в два раза диаметр пор и ячеек, чем 78-48 (табл. 5.4), а значит, влияние размера пор сильнее влияния эффективного коэффициента диффузии на скорость переноса. Это связано с тем, что время диффузии реагентов до стенки пропорционально квадрату расстояния, которое преодолевают молекулы, и обратно пропорционально квадрату коэффициента диффузии [307]

$$t = \frac{\overline{\Delta y^2}}{2D_{eff}} \quad (5.2)$$

где $\overline{\Delta y^2}$ – характерное среднеквадратичное перемещение за время t , с, вдоль одного из измерений пространства, м²,

D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии, м²/с.

Влияние размера пор на время диффузии можно приближенно считать квадратичным, что сильнее влияния эффективного коэффициента диффузии. Итак, увеличение числа пор на дюйм от 48 до 96 привело к небольшому увеличению конверсии на 4,1 % (табл. 5.4).

В то же время, катализатор 78-48 демонстрирует значительный прирост конверсии CO (22,7 %) по сравнению с катализатором 95-48 при одинаковой нагрузке потока на катализатор. Это связано как с уменьшением размера пор (\approx в

2,8 раза), так и значительно большим (\approx в 23,7 раза) эффективным коэффициентом диффузии (табл. 5.4, рис. 5.3).

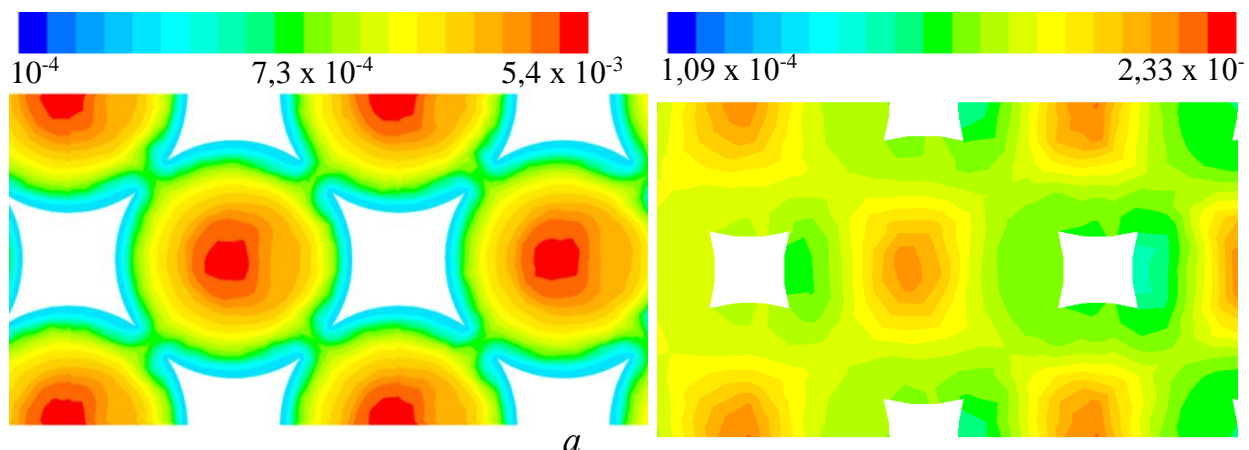


Рисунок 5.3. Значения эффективного коэффициента диффузии NO в осевом сечении модели ВПЯМ-носителя катализатора: а – ВПЯМ 78-48, логарифмический масштаб; б – ВПЯМ 95-48

Аналогичные выводы справедливы, если рассматривать конверсию NO при одинаковой нагрузке на катализатор.

Итак, уменьшение порозности с 95% до 78% при одинаковом числе пор на дюйм 48 PPI и одинаковой нагрузке на катализатор позволило значительно увеличить конверсию CO, на 22,7% (табл. 5.4). Значит, для катализаторов с порозностью 78% одинаковое значение конверсии с катализатором с 95%-й порозностью достигается при меньшем количестве Pt катализатора (при одинаковой площади фронтального сечения, то есть ширине и высоте образца ВПЯМ). Увеличение числа пор на дюйм также позволяет использовать меньше Pt.

Поэтому, если первоочередной целью является сокращение количества дорогостоящего активного компонента Pt в катализаторе, то для проведения процесса одновременного окисления CO и восстановления NO следует использовать ВПЯМ-носитель с наименьшей допустимой порозностью и наибольшим числом пор на дюйм. Но как известно из главы 2, с уменьшением порозности сильно возрастает гидравлическое сопротивление ВПЯМ, что может сделать невозможным использование ВПЯМ с низкой порозностью в некоторых процессах в связи с эксплуатационными ограничениями.

5.1.4 Влияние макроструктуры ВПЯМ на конверсию СО и NO при заданной величине перепада давления

Произведем сравнение рассматриваемых вариантов структуры высокопористого ячеистого катализатора при одинаковом перепаде давления 660 Па. Такой перепад давления реализуется, например, в устройстве очистки отходящих газов газотурбинных установок, содержащих СО и оксиды азота [308]. Изменяя длину участка катализатора, можно добиться данного значения перепада давления на всех образцах, участвующих в сравнении. При этом значение нагрузки на катализатор уже будет различным для различных носителей. Значения конверсии NO и СО, равно как и соответствующая заданному перепаду давления длина участка носителя катализатора (эквивалентная длина), представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5

Значения конверсии веществ-загрязнителей и массовой доли N_2O ω_{N_2O} на эквивалентной длине, обеспечивающей равный перепад давления для всех носителей катализаторов

Носитель	Удельная поверхность, m^2/m^3	Перепад давления, кПа/м	Эквивалентная длина, мм	Перепад давления, Па	X_{CO} , %	X_{NO} , %	$\omega_{N_2O} \times 10^5$
78-96	5814,5	$1,40 \times 10^4$	0,0473	660	3,73	4,44	1,01
91-96	3536,3	319,9	2,08		22,88	26,69	3,44
95-96	2249,4	99,58	6,67		38,34	44,64	5,41
95-48	1124,7	38,98	17,04		41,86	48,60	5,31
95-32	749,8	24,51	27,10		40,64	47,15	4,95

Анализируя данные таблицы 5.5, заключаем, что при одинаковой величине перепада давления и одинаковом числе пор на дюйм материала катализатора на ВПЯМ-носителях с высокой порозностью (95 %) предпочтительны, поскольку они обеспечивают более высокую конверсию NO и СО. К аналогичным выводам

ВПЯМ пришли авторы [309], которые утверждали, что наилучшими среди ВПЯМ по соотношению «производительность/перепад давления» являются материалы с высокой порозностью.

Относительно влияния числа пор на дюйм на конверсию реагентов при заданном перепаде давления (660 Па) установлено, что зависимость имеет экстремум – максимум. При увеличении числа пор на дюйм (при постоянной порозности) произведение удельной поверхности на эквивалентную длину снижается по линейному закону вида $A-B \times PPI$, где A и B – постоянные коэффициенты. Поэтому, если бы на величину конверсии влияла только суммарная доступная поверхность катализатора, то следовало бы сколь возможно уменьшать число пор на дюйм. На самом же деле при уменьшении числа пор на дюйм наблюдается максимум по конверсии. Это объясняется тем, что толщина пограничного слоя при уменьшении числа пор на дюйм увеличивается, и с некоторого момента этот фактор заставляет конверсию CO снижаться, несмотря на увеличение общей поверхности катализатора.

С помощью дополнительных вычислительных экспериментов (рис. 5.4) установлено, что указанный максимум и оптимальное число пор на дюйм соответствуют ≈ 43 PPI (ВПЯМ 95-43).

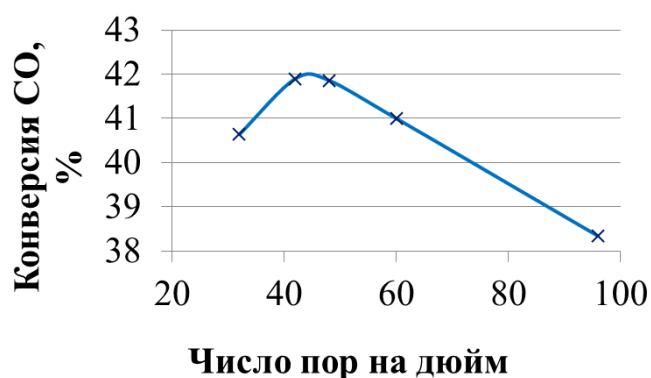


Рисунок 5.4. Зависимость конверсии CO от числа пор на дюйм на эквивалентной длине, обеспечивающей перепад давления 660 Па

5.1.5 Влияние величины расхода подаваемой смеси на величину конверсии

Данное сравнение произведем при одинаковой длине носителей катализатора 5 мм. Изменялся расход смеси на единицу площади фронтального сечения (см. рис. 5.1).

ВПЯМ-носитель катализатора 78-96 обеспечивает наибольшую конверсию при одинаковой длине носителя 5 мм вне зависимости от величины расхода подаваемой смеси (рис. 5.5). Это связано с его высокой удельной поверхностью, малым размером пор, высоким эффективным коэффициентом диффузии внутри его структуры.

ВПЯМ-носитель катализатора 95-96 имеет большую удельную поверхность, чем носитель 78-32, однако при расходе смеси на единицу площади фронтального сечения выше $4 \text{ кг} / (\text{м}^2 \times \text{с})$, катализатор на носителе 78-32 демонстрирует более высокую конверсию CO (рис. 5.5). Это связано с малой порозностью (78%) катализатора 78-32, где при одинаковом расходе (и, следовательно, линейной скорости потока перед образцом ВПЯМ) наблюдается более интенсивное турбулентное перемешивание и высокие значения эффективного коэффициента диффузии (см. п. 2.12). Диаметр поры ВПЯМ-носителя 95-96 (0,383 мм) незначительно ниже диаметра поры ВПЯМ 78-32 (0,407 мм).

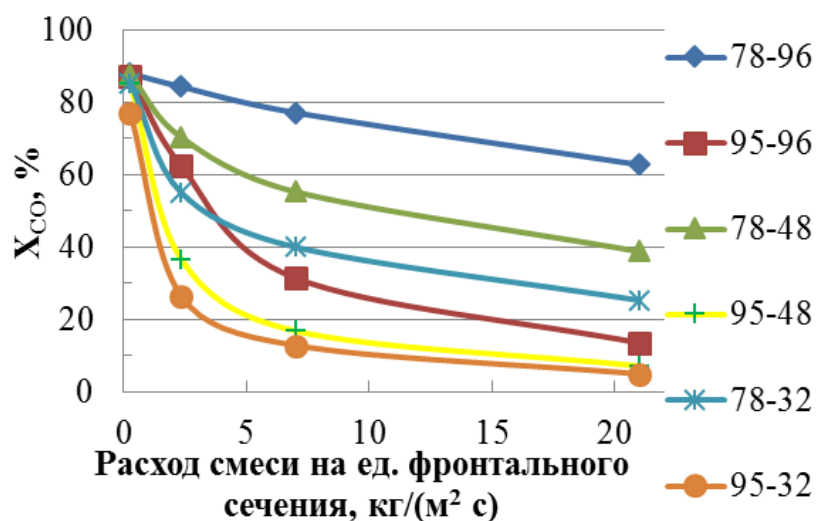


Рисунок 5.5. Зависимости конверсии CO от расхода подаваемой газовой смеси на длине 5 мм от входа в каталитический блок

5.1.6 Зависимость конверсии от температуры подаваемой смеси

Данное сравнение произведем при одинаковой длине носителей катализатора 5 мм. Расход смеси на единицу площади фронтального сечения составляет $7 \text{ кг} / (\text{м}^2 \times \text{с})$ (как на рис. 5.1).

Катализатор 78-96 позволяет достичь наибольших значений конверсии NO и CO во всем рассмотренном диапазоне температур (600-850 К, рис. 5.6).

Анализируя зависимости конверсии CO и NO от температуры, представленные на рис. 5.6, можно заметить, что порядок катализаторов по величине конверсии не изменяется при изменении температуры от 650 К до 850 К. Порядок катализаторов по величине конверсии CO следующий: $78-96 > 78-32 > 95-96 > 95-32$, что не совпадает с порядком катализаторов по величине удельной поверхности: $78-96 > 95-96 > 78-32 > 95-32$. Это связано с тем, что катализатор 78-32 имеет низкую порозность 78%, которая по причинам, обсуждаемым выше (п. 5.1.3), оказывает сильное положительное влияние на величину конверсии CO и NO. Поэтому при температурах 600-850 К этот катализатор дает значения конверсии CO более высокие, чем катализатор 95-96.

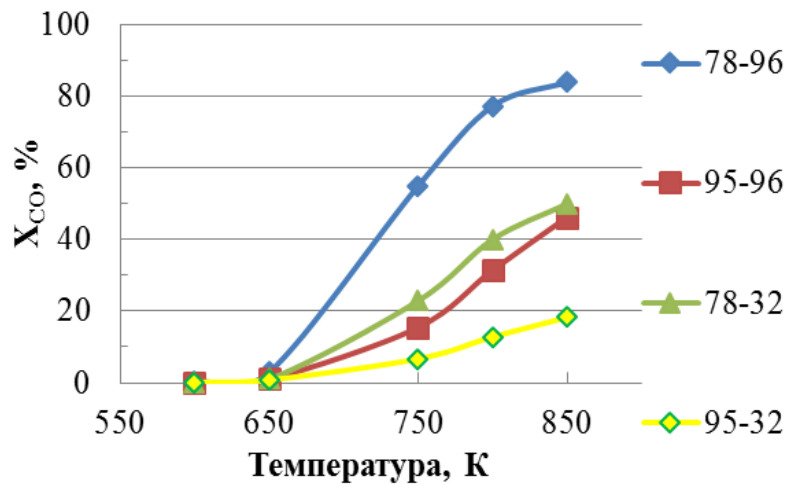


Рисунок 5.6. Зависимости конверсии CO от температуры на длине 5 мм от входа в каталитический блок

5.1.7 Оптимизация макроструктуры ВПЯМ-носителя для окисления СО и восстановления NO в отходящих газах автомобиля

Рассмотрим следующий состав смеси (мол. %): 1,5 % СО, 0,1 % NO, 14% СО₂, 13% Н₂O, N₂ – до 100%, где концентрации СО и NO соответствуют концентрациям в выхлопе автомобиля с двигателем, работающем на бензине [3, 167]. Боковая поверхность автомобильного катализатора покрыта теплоизоляцией, поскольку температура окружающей среды на несколько сотен градусов ниже температуры протекания реакции между NO и СО. При этом в катализаторе реализуется адиабатический режим протекания реакции, и все тепло реакции аккумулируется и переносится потоком протекающей газовой смеси.

При рассматриваемом в работе расходе смеси 7 кг / (м² × с) общий массовый расход смеси составляет 0,0568 кг/с (движение 100 км/ч). Действующий в ЕС в настоящее время стандарт Евро-6 ограничивает выброс NO_x пассажирскими легковыми машинами на уровне 0,06 г/км [310]. Получим, что максимальный удовлетворяющий стандарту выброс оксидов азота с потоком отходящего газа составит $1,67 \times 10^{-6}$ кг/с, или 0,00293 масс. % от общего расхода отходящего газа.

Была поставлена задача поиска наиболее компактного по длине носителя катализатора:

- целевая функция: минимум длины носителя катализатора,
- ограничения:
 - 1) перепад давления 7 кПа,
 - 2) значение массовой доли NO ω_{NO} после прохождения потоком каталитического блока не должно превышать 0,00293 масс. %,
 - оптимизируемые переменные: порозность 78-95,2 %, число пор на дюйм 32-96 PPI,
 - температура, состав газа, удельная активная поверхность катализатора и расход смеси фиксированы на номинальных значениях (см. п. 5.1).

Оптимизация производилась методом градиентного спуска.

Максимальная величина перепада давления была выбрана, исходя из той же величины для сотового носителя катализатора легкового автомобиля, работающего на бензиновом топливе (6,5-8,7 кПа по данным [311]).

Было получено, что оптимальным (минимальная длина) является носитель катализатора ВПЯМ 95-96 (порозность 95,2%, 96 PPI) длиной 70 мм. Концентрация NO не превышает заданной нормами Евро-6 при этой длине, величина конверсии NO равна 98,19% (рис. 5.7, а), а перепад давления равен 7 кПа. Концентрация N₂O после катализатора составит 0,00105 масс % (нормами не лимитируется), общий выброс N₂O 0,0215 г/км, выброс NO 0,0385 г/км.

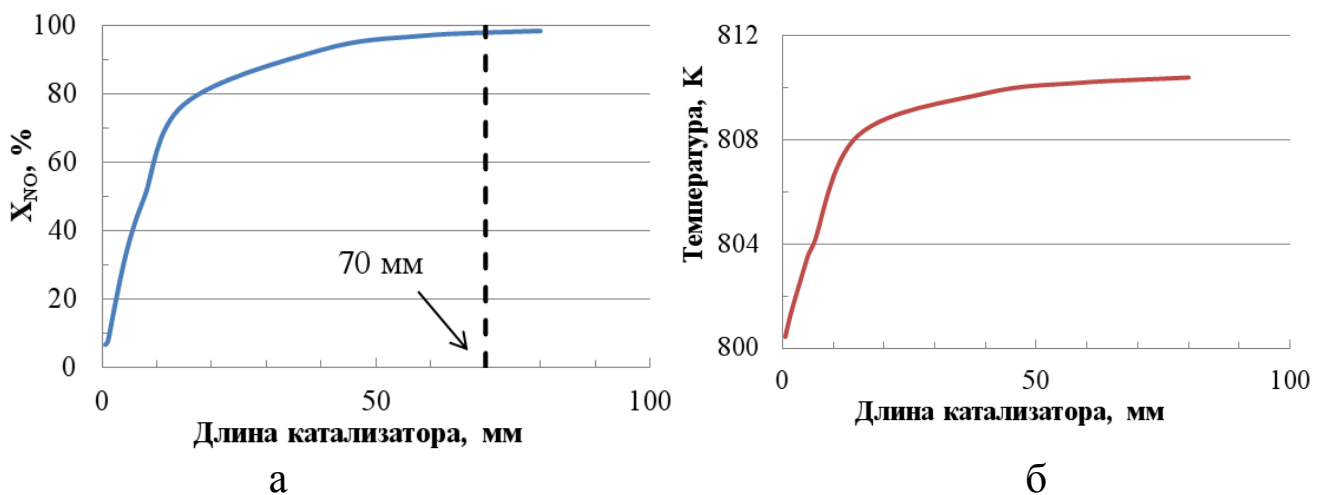


Рисунок 5.7. Зависимость конверсии (а) и температуры (б) от длины носителя катализатора 95-96 при обезвреживании выхлопного газа автомобиля, содержащего 0,1 % NO. Адиабатический режим. Величины конверсии и температуры рассчитаны как средние по поперечному сечению носителя

В п. 5.1.5-5.1.6 было показано, что при одинаковой длине носителя катализатора наибольшую величину конверсии показывает ВПЯМ 78-96. Обратно, заданную конверсию можно получить при наименьшей длине, используя этот носитель катализатора. Но при уменьшении порозности сильно растет перепад давления на ВПЯМ. Поэтому, носитель 78-96 не может одновременно удовлетворить наложенному ограничению по давлению 7 кПа и демонстрировать высокую конверсию. С другой стороны, при заданном давлении оптимален носитель 95-43 (п. 5.1.4), но он имеет слишком большую

эквивалентную длину. В данном случае оказывается оптимальным катализатор 95-96. Именно он из катализаторов порозностью 95%, которые имеют близкие значения конверсии CO при заданном перепаде давления (табл. 5.5) имеет минимальную эквивалентную длину. Заметим, что данный результат зависит от разрешенной величины перепада давления на носителе.

График зависимости температуры от длины носителя катализатора имеет вид, схожий с графиком зависимости конверсии (рис. 5.7, б). Адиабатический разогрев при полной конверсии NO в данном случае составляет $10,5^\circ$, что соответствует значению, вычисленному по формуле (1.18). Величина разогрева невысока, и, следовательно, выводы предыдущих подразделов, где моделирование реакции проводилось в изотермическом приближении, будут применимы для случая обезвреживания малых концентраций NO в отходящих газах автомобиля.

Также была рассмотрена другая задачи оптимизации, а именно, производился поиск ВПЯМ-носителя катализатора, обеспечивающего минимальную массовую долю монооксида азота ω_{NO} после прохождения потока через катализатор (минимальный выброс), при ограничении на длину носителя катализатора и перепад давления на ВПЯМ:

- целевая функция: минимальное значение ω_{NO} после катализатора,
- ограничение: перепад давления 7 кПа, длина 25 см,
- оптимизируемые переменные: порозность 78-95,2%, число пор на дюйм 32-96.

Получен следующий результат: оптимальная порозность 95,2%, число пор на дюйм 43 PPI (размер элементарной кубической ячейки fcc модели $a = 2,25$ мм). При этом перепад давления составил 7 кПа, длина катализатора 22,4 см, величина конверсии NO 98,48 %. Данное значение конверсии удовлетворяет нормам Евро-6 при движении со скоростью 100 км/ч на автомобиле Volkswagen Golf VII 1.4 TSI, как указано в предыдущем подразделе.

Как мы видим, в данном случае ключевым оказывается ограничение по давлению – оптимальным является тот катализатор, который показывает

наибольшую конверсию СО при заданной величине перепада давления на носителе (ср. с п. 5.1.4). В отличие от оптимизации, где целевой функцией являлась наименьшая длина (см. выше текущий параграф), при данной оптимизации длина играет второстепенную роль. Поэтому, носитель ВПЯМ 95-43 оказывается оптимальным. Однако, конверсия NO по сравнению с катализатором 95-96 выше всего на 0,29%, в то время как требуемая длина выросла от 70 до 224 мм. Поэтому, производителям автомобильных катализаторов, вероятно, будет интересней носитель ВПЯМ 95-96, поскольку длина носителя также важна помимо величины перепада давления на носителе для использования в автомобилях. Разницу конверсии в 0,29% можно легко компенсировать усовершенствованием каталитической композиции.

Итак, в данном параграфе мы нашли оптимальные параметры ВПЯМ-носителя катализатора с активным компонентом – платиной для одновременного окисления СО и восстановления NO. При одинаковой нагрузке смеси на катализатор (одинаковый расход смеси, приходящийся на геометрическую поверхность носителя катализатора) наибольшую конверсию показывает ВПЯМ с низкой порозностью (78 %) и высоким числом пор на дюйм (96 PPI). Данная структура ВПЯМ оптимальна и при одинаковой длине носителей (при различной нагрузке). Однако при одинаковом перепаде давления на носителе (при различной нагрузке и длине носителей) оптимальны материалы с большей порозностью (95 %) и числом пор на дюйм, равным 43. Для применения в устройстве нейтрализации отходящих газов автомобилей наибольший интерес представляют ВПЯМы с высокой порозностью и высоким числом пор на дюйм (ВПЯМ 95-96), поскольку они одновременно обеспечивают невысокий перепад давления и невысокую длину носителя, требуемую для достижения заданной конверсии NO.

Не рассматривался случай наличия кислорода в составе смеси, когда процесс восстановления NO может быть затруднен. В таком случае следует изменять композицию катализатора, применять многокомпонентные катализаторы, например, платинородиевый [167].

5.2 Математическое моделирование и оптимизация конструкции реактора селективного каталитического окисления СО с CuO-CeO₂/ВПЯМ катализатором

В данном параграфе с использованием детальной кинетической модели реакции, разработанной в главе 4, решена задача диссертационной работы:

– найти оптимальную макроструктуру керамического ВПЯМ-носителя и конструкционные параметры реактора с целью обеспечения максимальной селективности процесса при ограниченных размерах реактора селективного окисления СО с CuO-CeO₂ катализатором, а также разработать систему автоматического регулирования температуры для этого реактора.

5.2.1 Постановка вычислительных экспериментов

В п. 5.2 рассматривается один состав газовой водородсодержащей смеси, указанный в табл. 5.6, если не оговорено иное.

Таблица 5.6

Исходный состав газовой смеси, использованный при моделировании

Компонент	Мольный состав, %
СО	1
СО ₂	20
О ₂	1,5
Н ₂ О	10
Н ₂	65
Не	2,5

Конверсия СО и селективность (в отношении СО₂) вычисляется по формулам (4.3) и (4.4). При оптимизации конструкции реактора требуемая остаточная концентрации СО после реактора составляет 5 ppm. Данный низкий уровень СО в выходной смеси задан, чтобы обеспечить высокую степень очистки в нестационарном, динамическом режиме, когда возможны колебания в температуре и величине конверсии (п. 5.2.5).

Моделирование проводится по уравнениям RANS течения вязкой сжимаемой газовой смеси с учетом химической реакции (2.1)-(2.8), (2.24)-(2.26), (2.30), (2.32)-(2.35) в предположении, что смесь подчиняется уравнению состояния идеального газа. Использован сокращенный кинетический механизм процесса селективного окисления СО на CuO-CeO₂ катализаторе (табл. 4.5). Используется геометрическая fcc модель ВПЯМ (см. п. 2.7). На выходе потока газа из модели задается атмосферное давление. Со стороны подачи потока в модель задается массовый расход газа, постоянный на единицу сечения, перпендикулярного направлению потока (см. рис. 5.1). Этот расход равен 0,05547 кг/(м² × с) и рассчитан по данным [125] для микрореактора при нагрузке смеси 55000 ч⁻¹ (т.е., при подаче 55000 кг смеси на кг катализатора в час).

В данном параграфе для всех используемых моделей использованы периодические граничные условия, так как геометрия реакторов позволяла их использовать.

5.2.2 Влияние температуры и макроструктуры блочного носителя катализатора на проведение реакции селективного окисления СО на CuO-CeO₂ катализаторе в изотермическом режиме

Мы рассмотрели два варианта структурированного носителя CuO-CeO₂ катализатора для процесса селективного каталитического окисления СО: микрореактор и ВПЯМ-носитель. Выбор обусловлен тем, что эти два носителя могли обеспечить наибольшую селективность (более 50%) при величине конверсии свыше 99,9% по литературным данным, приведенным в таблице 1.4, параграф 1.10. Геометрическая модель цилиндрического канала микрореактора построена по описанию, данному в работе [125].

Структура покрытия каналов микрореактора с нанесенным CuO-CeO₂ катализатором отличается от структуры поверхности CuO-CeO₂ катализатора, изготовленного в виде порошка. Катализатор, рассматриваемый в главе 4, изготовлен методом соосаждения, тогда как на носитель компоненты катализатора обычно наносят последовательной и многократной пропиткой.

Поэтому, был выполнен подбор значения коэффициента разветвленности каталитического покрытия F_{cat}/F_{geo} . Для покрытия со средним диаметром пор 46 нм [312], применяя модель цилиндрических пор, можно рассчитать значение $F_{cat}/F_{geo} \approx 3160$. Варьируя диаметр пор от 7 до 60 нм, мы вычисляли значение F_{cat}/F_{geo} и проводили вычислительные эксперименты. Критерием подбора было наилучшее совпадение результатов моделирования и экспериментальных данных по конверсии CO (рис. 5.8) и O₂ в процессе селективного каталитического окисления CO в микрореакторе (изотермический режим). Оптимальное значение F_{cat}/F_{geo} составило 5500, что соответствует диаметру пор 26,5 нм.

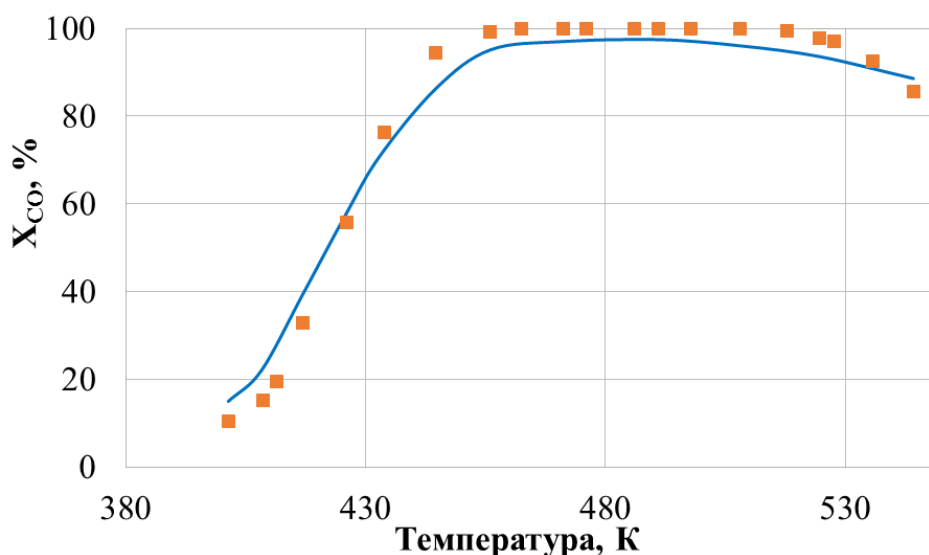


Рисунок 5.8. Зависимость конверсии CO от температуры при селективном окислении CO в микрореакторе в изотермическом режиме. Экспериментальные данные [125] показаны точками, результаты моделирования показаны линиями

Для того чтобы сравнить значения конверсии CO и селективности для микрореактора и ВПЯМ-носителя с CuO-CeO₂ катализатором, мы принимаем для моделирования ВПЯМ-носителя с катализатором такие же значения F_{cat}/F_{geo} , что и для микрореактора. Результаты сравнения катализаторов на ВПЯМ-носителях различной макроструктуры (табл. 5.7) с микрореактором (табл. 5.8) в изотермическом режиме при одинаковой длине каталитических блоков 25 мм представлены на рис. 5.9. При указанной длине только катализатор на носителе ВПЯМ 78-96 смог обеспечить требуемую степень очистки от CO 99,9%.

Таблица 5.7

Параметры использованных для моделирования селективного окисления СО геометрических моделей ВПЯМ

Обозначение ВПЯМ	Диаметр ячейки, мм	Диаметр поры, мм	Порозность, %	Число пор на дюйм	Удельная геометрическая поверхность, м ² /м ³
78-96	0,72	0,136	77,9	96,3	5814,5
91-96	0,776	0,320	91,1	96,3	3536,3
78-48	1,44	0,271	77,9	48,1	2907,2

Таблица 5.8

Параметры геометрической модели канала микрореактора, использованной для моделирования селективного окисления СО

Диаметр отверстия канала, мм	Доля свободного объема, %	Удельная геометрическая поверхность, м ² /м ³
0,5	34,9	2792,5

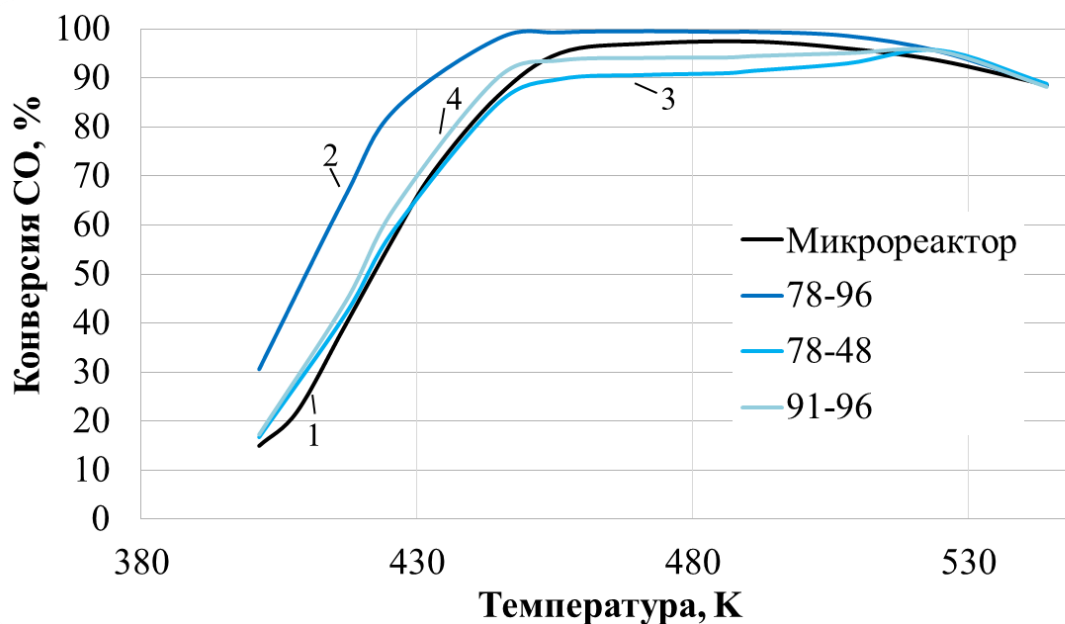


Рисунок 5.9. Зависимость конверсии СО от температуры для микрореактора (1) и катализаторов на ВПЯМ-носителях (2-4) при длине носителя катализатора 25 мм

Изменение в модели удельной активной поверхности катализатора влияет на величину конверсии. Поэтому, реакция протекает либо в кинетическом, либо в переходном режиме. Мы определили, что замедление окисления СО при температуре свыше 440 К (рис. 5.9) связано с кинетическими эффектами (начало окисления водорода). Тем не менее, катализаторы 78-48 и 91-96 показывают более низкие максимальные степени превращения СО, чем микрореактор, поскольку режим течения – ламинарный (максимальное значение $Re_K = 0,214$ имеет ВПЯМ 91-96, что ниже критического значения, см. п. 2.13), присутствуют застойные зоны, и часть поверхности ВПЯМ не участвует в реакции. То есть, режим протекания реакции – переходный. Наличие внешнедиффузионных ограничений при низких линейных скоростях потока ранее сообщалось в [131] для селективного окисления СО на Pt-Fe/ВПЯМ.

Однако ВПЯМ 78-96, где количество катализатора выше, чем в микрореакторе, превосходит рассмотренный микрореактор по величине конверсии при одинаковой физической длине и объеме реактора. Катализатор CuO-CeO₂ – недорогой, и количество загруженного катализатора незначительно влияет на стоимость реактора. Поэтому мы рассматривали ВПЯМ-носитель 78-96 при проведении моделирования и оптимизации далее.

Отметим, что в этих и дальнейших расчетах внутридиффузионное лимитирование в модели учитывалось с помощью фактора эффективности η (2.30). При этом конверсия СО снизилась менее, чем на 0,3%, а конверсия O₂ – менее, чем на 1,2%, по сравнению со случаем $\eta = 1$ (отсутствие внутридиффузионных ограничений скорости).

Минимальная длина, которая потребовалась чтобы достичь конверсии 99,9% в микрореакторе, работающем в изотермическом режиме, составила 50 мм. При этом температура составляет 471,1 К, селективность 45,5%. Катализатор на ВПЯМ 78-96 при такой же длине обеспечивает конверсию СО 99,9% уже при температуре 433 К, селективность при этом составляет 67,3 %, рис. 5.10.

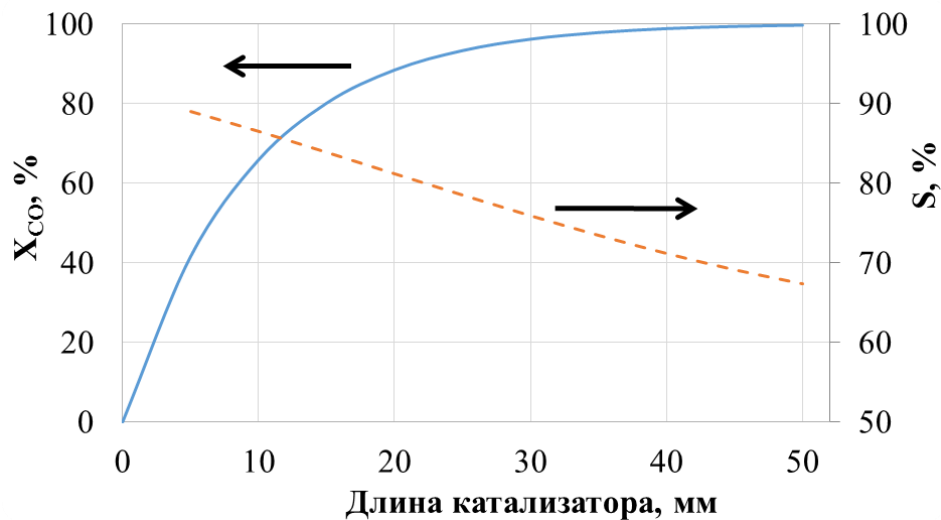


Рисунок 5.10. Зависимость конверсии X и селективности S по длине катализатора с носителем ВПЯМ 78-96 при температуре 433 К

С ростом температуры в изотермическом режиме проведения реакции на фиксированной длине катализатора селективность снижается. С точки зрения повышения селективности выгодно снижать температуру процесса, увеличивая при этом длину катализатора (рис. 5.11). Если целью является достижение минимальной длины катализатора, то процесс нужно проводить в изотермическом режиме при температуре ≈ 472 К (рис. 5.11). При более высоких температурах реакция окисления СО снижает свою скорость по причине расходования кислорода на активное окисление водорода.

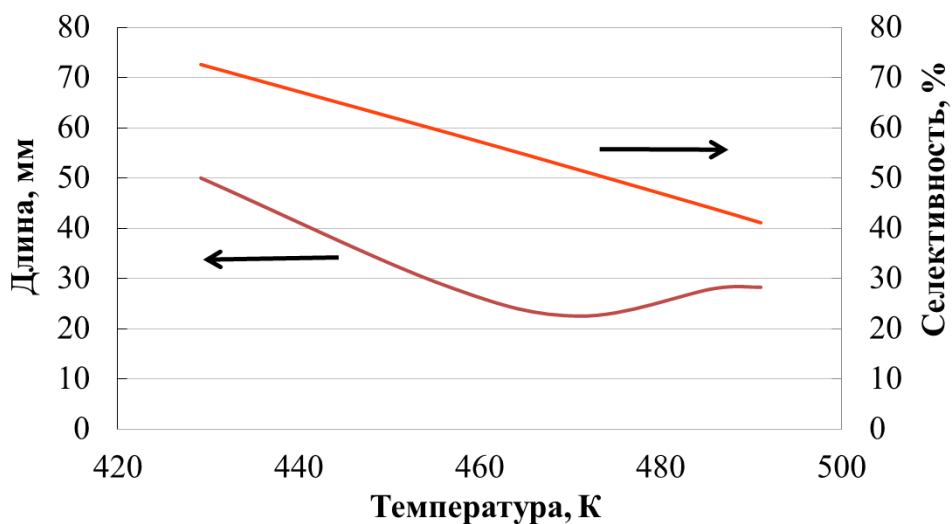


Рисунок 5.11. Зависимость длины катализатора ВПЯМ 78-96, необходимой для достижения величины конверсии 99%, и соответствующие значения селективности

5.2.3 Определение оптимальной конструкции реактора селективного окисления СО

Создание изотермического режима с реализованным интенсивным теплоотводом через стенку (реактор с совмещенным теплообменником, п. 1.8) для ВПЯМ-носителей катализатора требует применения металлического ВПЯМ. К задачам данной работы же относилась разработка новой конструкции реактора с катализатором на керамическом ВПЯМ-носителе с целью снижения затрат металла, удешевления конструкции (что обсуждается в п. 1.10). Проводя реакцию с использованием керамических носителей ВПЯМ-корунд можно создать режим, близкий к адиабатическому. Реакцию невыгодно проводить в одной адиабатической секции по причине высокого адиабатического разогрева (около 122 К по формуле (1.18)) и низкой селективности (ниже 40%). По этой причине, мы выбрали конструкцию с двумя каталитическими секциями с адиабатическим тепловым режимом и промежуточным теплообменником (рис. 5.12, ср. с известными конструкциями реакторов селективного окисления СО в п. 1.10 и рис. 1.14). Каталитические секции (рис. 5.12) заполнены ВПЯМ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, на который нанесено каталитическое покрытие. Итоговая, после нанесения покрытия, порозность составляет 78%, как у ВПЯМ 78-96.

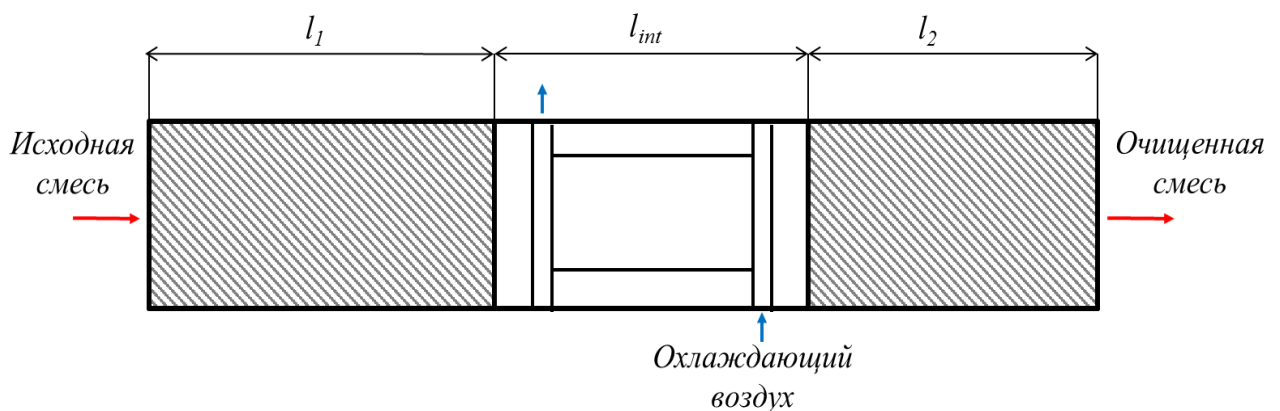



Рисунок 5.12. Исходная схема реактора селективного окисления СО.  – каталитическая секция

Необходимо отметить, что конструкция является хорошо масштабируемой: за счет изменения ширины и высоты реактора эту конструкцию можно

использовать в топливных процессорах различной мощности. При этом линейная скорость водородсодержащей смеси в различных участках реактора, разность температур горячего и холодного теплоносителя в теплообменнике остаются неизменными.

К критическим характеристикам топливного процессора относят его габариты. Существующие конструкции реакторов селективного каталитического окисления СО со структурированным носителем катализатора имеют суммарную длину каталитических секций около 50 мм (Cu/CeO_{2-x}/нержавеющая сталь, микрореактор с каналами длиной 50 мм [313]; Pt-Fe/ВПЯМ-Al₂O₃ длиной 50,8 мм [131]; Pt/Al₂O₃/Si микроканал длиной 45 мм [254]). Поэтому, мы фиксировали максимальное значение суммы длин каталитических секций, в мм:

$$l_1 + l_2 = 50. \quad (5.3)$$

Теплообменник должен обеспечить заданную величину снижения температуры потока, выходящего из первой секции. Его оптимизацию можно производить отдельно от оптимизации каталитических секций.

Была поставлена задача оптимизации двух каталитических секций (рис. 5.12):

- оптимизируемые параметры:
 - длина первой и второй каталитической секции l_1 и l_2 ,
 - температура на входе в первую и вторую каталитические секции T_1 и T_2 ;
- ограничения:
 - длина секции не менее 20 мм,
 - $l_1 + l_2 = 50$ мм,
 - концентрация СО на выходе из второй секции менее 5 ppm;
- критерий оптимизации: максимальная селективность S процесса.

Секция не должна быть очень короткой (менее 20 мм), чтобы обеспечить возможность регулирования температуры (п. 5.2.5). Оптимальную длину секций из ВПЯМ определяли с точностью до 1 мм, температуру – с точностью до 0,1 К.

По результатам оптимизации значений селективности, превышающих 60%, можно достичь в узком диапазоне величины длины первой секции (20-22 мм) и

температуры на входе в первую секцию (397-399 К). Найденные оптимальные параметры l_1 , l_2 , T_1 , T_2 представлены в табл. 5.9. Значения технологических параметров после первой и второй каталитической секции представлены в табл. 5.10. Конверсия X и селективность S рассчитаны относительно начальной массовой доли CO на входе в реактор.

Таблица 5.9

Оптимальные параметры конструкции реактора селективного окисления CO

l_1 , мм	l_2 , мм	T_1 , К	T_2 , К	l_h , мм	h_h , мм	l_{mixer} , мм	l_{gap} , мм
21	29	398	419,3	4	19,9	4	5

Таблица 5.10

Значения технологических параметров после первой и второй каталитической секции

Секция	X_{CO} , %	S , %	T , К
1	81,91	77,28	484,92
2	99,81 ^a	60,30	461,08

^a – соответствует остаточной концентрации CO 5 ppm

Теперь рассмотрим задачу оптимизации теплообменника, располагающегося между первой и второй каталитической секцией (рис. 5.12). Выбранный нами теплообменник состоит из параллельных пластин, между которыми образуются каналы равной величины (рис. 5.13). Каналы с водородсодержащей смесью и воздухом чередуются, причем для увеличения поверхности теплопередачи каналы заполнены ВПЯМ-медь высокой порозности ($\epsilon = 95\%$), обладающим высоким коэффициентом теплопроводности. Теплообмен организован по принципу противотока. Общая ширина и высота теплообменника определяются теми же параметрами для каталитических секций.

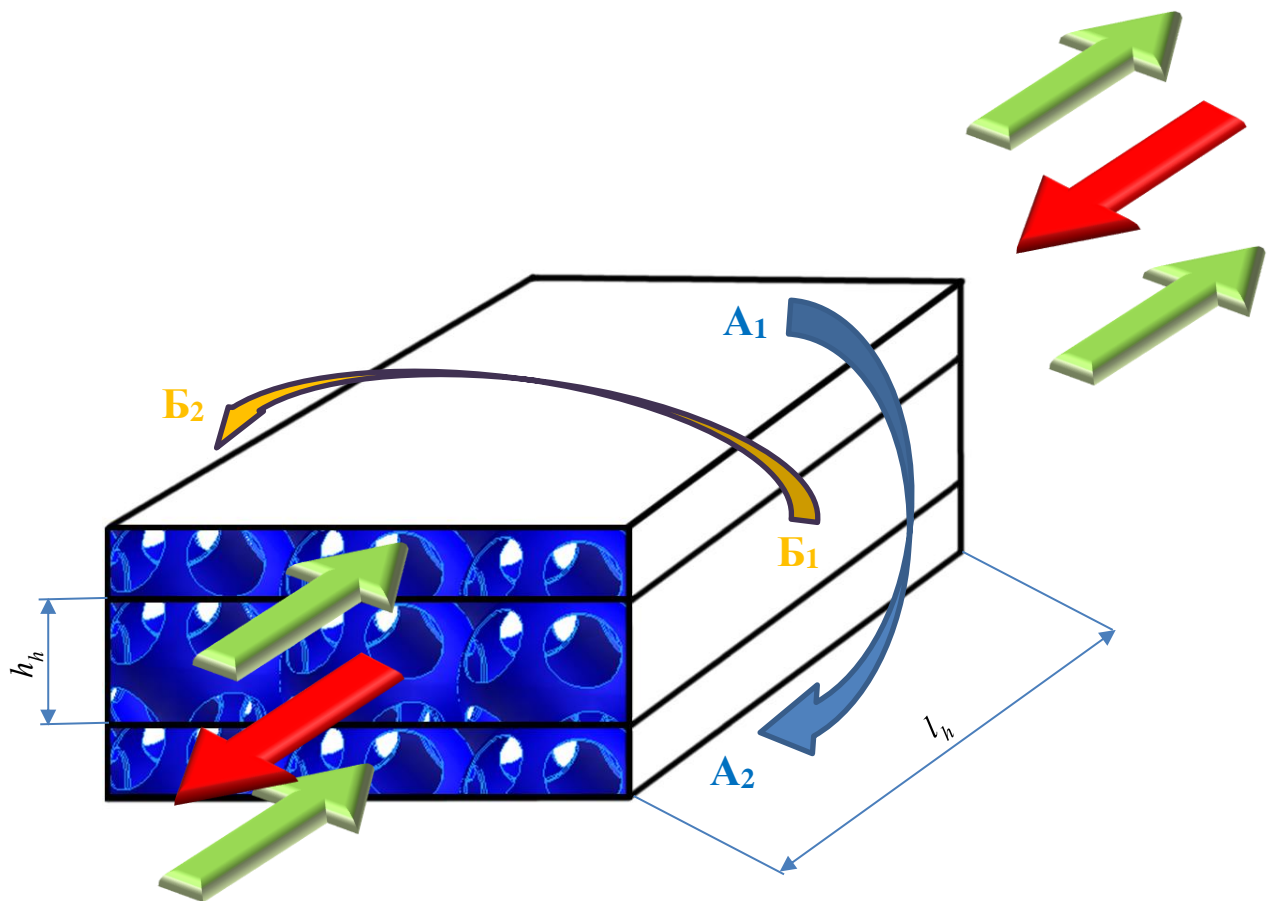


Рисунок 5.13. Модель расположения каналов теплообменника. Зеленые стрелки указывают направление водородсодержащей смеси, красные стрелки – направление воздуха. Показана повторяющаяся часть структуры, на плоскостях A_1 , A_2 и B_1 , B_2 заданы периодические граничные условия

Задачу оптимизации формулируем следующим образом

– оптимизируемые параметры:

– высота каналов h_h и длина каналов l_h ,

– ограничения:

– температура водородсодержащей смеси после теплообменника 419,3 К;

– $h_h \geq 4$ мм, $l_h \geq 4$ мм;

– критерий оптимизации: минимальная длина каналов l_h .

Начальная температура водородсодержащей смеси задана как 484,9 К, начальная температура воздуха равна 298,15 К. Минимально возможный линейный размер канала составлял 4 мм, так как ВПЯМ меньшей толщины не имеет устойчивой формы и его трудно изготовить. Для заполнения каналов

теплообменника выбран ВПЯМ 96 PPI с высокой порозностью 95% для экономии металла.

Найденные оптимальные параметры приведены в табл. 5.9. Зависимость средней температуры T_h водородсодержащей смеси после прохождения теплообменника при оптимальной длине каналов l_h представлена на рис. 5.14.

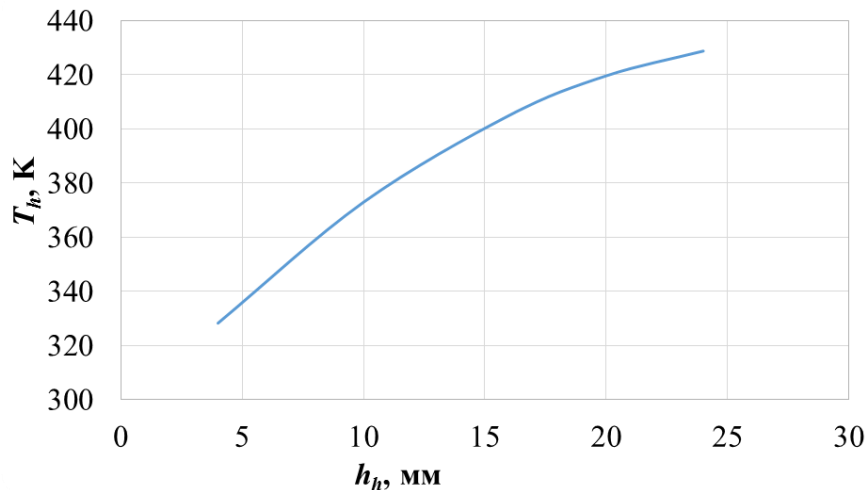


Рисунок 5.14. Зависимость температуры водородсодержащей смеси после прохождения теплообменника от высоты каналов h_h

У краев каналов температура водородсодержащей смеси ниже, чем в центре канала. По этой причине необходимо в конструкцию реактора добавить смеситель водородсодержащей смеси. Этот смеситель представляет собой ВПЯМ-медь и имеет длину l_{mixer} (табл. 5.9, рис. 5.15). При прохождении потока через ячейки смесителя из ВПЯМ температура в направлении, перпендикулярном потоку, быстро выравнивается. Чтобы за счет контактного теплообмена смесителя и теплообменника не продолжалось дальнейшее охлаждение смеси, смеситель отделен зазором длиной l_{gap} (табл. 5.9) от теплообменника. Зазоры аналогичной величины l_{gap} также должны присутствовать между каталитическими секциями и теплообменной секцией. Распределительные устройства для охлаждающего воздуха также будут занимать часть объема зазора (в работе не рассматриваются). Итоговая схема реактора приведена на рис. 5.15. Изменение конверсии CO, селективности и температуры водородсодержащей смеси по длине реактора показано на рис. 5.16.

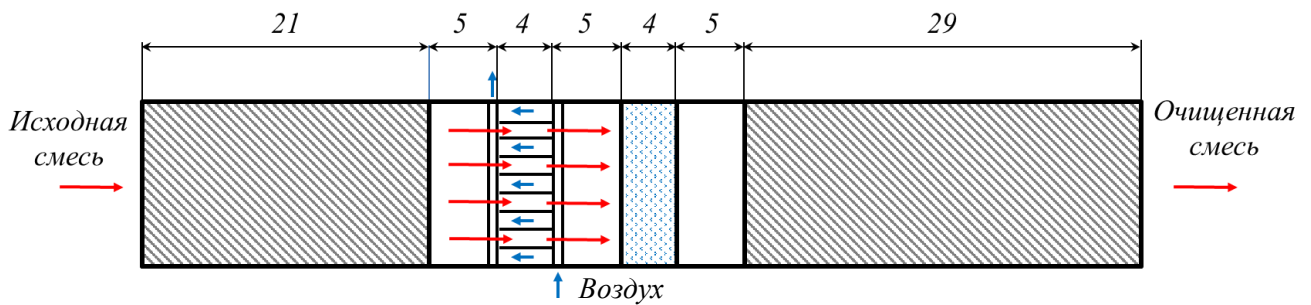


Рисунок 5.15. Итоговая схема реактора селективного окисления СО.

▨ – каталитическая секция, ▤ – смеситель. Размеры в мм

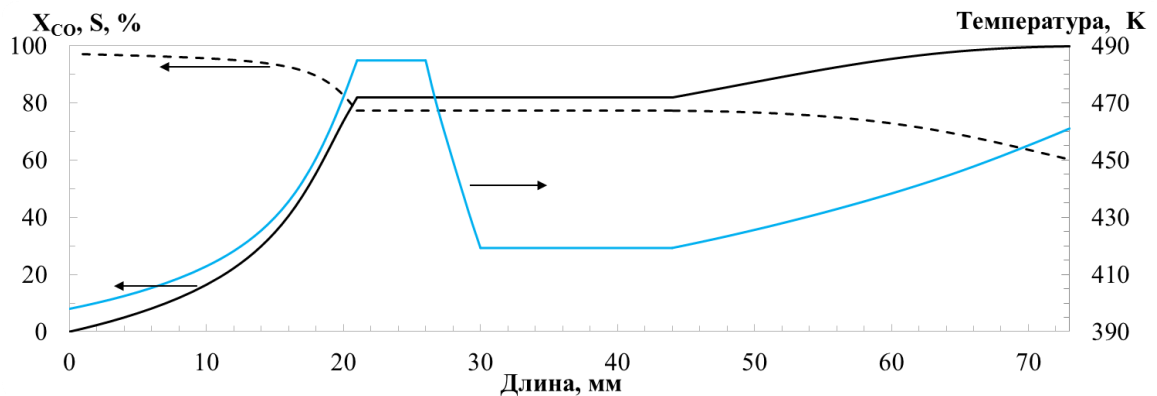


Рисунок 5.16. Изменение конверсии СО, селективности и температуры водородсодержащей смеси по длине реактора. Сплошная черная линия – конверсия СО (X_{CO}), пунктирная линия – селективность (S), сплошная синяя линия – средняя по сечению реактора температура

Следует отметить, что во второй каталитической секции конверсия асимптотически приближается к величине 100%, но температура растет с ускорением вдоль всей длины секции. Данный рост температуры связан с активным окислением водорода.

5.2.4 Масштабирование конструкции реактора селективного окисления СО для очистки водорода, требуемого для работы топливного элемента мощностью 20 кВт

Зная массовый расход смеси (п. 5.2.1) и состав смеси, вычисляем массовый расход водорода на единицу площади фронтального сечения $20,2 \text{ кг} / (\text{м}^2 \times \text{ч})$. По данным Ogawa и соавт. [314], исследовавших производительность низкотемпературного топливного элемента по водороду, конвертируя 1 кг

водорода, можно получить $16,5 \text{ кВт} \times \text{ч}$ энергии. Отсюда находим общее фронтальное сечение S ВПЯМ-реактора, мм^2 , который может обеспечить очищенным от СО водородом топливный элемент с мощностью 20 кВт:

$$S = 20 / (16,5 \times 20,2) \times 10^6 \approx 60000 \text{ мм}^2. \quad (5.4)$$

Общая производительность установки по водороду составит 1,2 кг/ч.

Для реактора с адиабатическими каталитическими секциями заданного сечения соотношение ширины и высоты может быть варьируемо. Например, выберем ширину и высоту реактора следующими: 200 мм \times 300 мм. Получим, что при габаритах 200 мм \times 300 мм \times 73 мм (без учета фитингов и распределительных устройств) реактор способен выполнять очистку от СО водорода, необходимого для обеспечения работы низкотемпературного топливного элемента мощностью 20 кВт. Элементы данной мощности могут быть использованы для автономной электрогенерации, например, в загородном хозяйстве. Масштабируемость конструкции вдоль двух измерений (кроме длины) позволяет спроектировать реактор окисления СО для топливных элементов различной мощности.

Можно произвести оценку стоимости материала, требуемого для реактора. Основную вклад в стоимость дает стоимость ВПЯМ-медь, используемая в качестве наполнителя каналов теплообменника и как смеситель. Общая стоимость ВПЯМ- Al_2O_3 составляет менее 1/80 доли от стоимости ВПЯМ-медь. С учетом перегородок каналов доля металла в разработанной конструкции реактора составляет 0,41 % по объему, тогда как в микрореакторе одинакового объема и производительности (ширина канала и толщина стенки 500 мкм) составляет 80,4%. Поэтому, используя разработанную нами конструкцию удастся сократить расход (объем) металла в 196 раз. Микрореактор обычно выполняют из нержавеющей стали, которая на рынке металла дешевле меди за единицу объема в 3,3 раза (2016 г.). Получаем, что себестоимость металла для изготовления микрореактора выше себестоимости материала, требуемого для изготовления нашего многосекционного реактора (рис. 5.15), приблизительно в 60 раз.

Рассчитаем затраты, связанные с созданием и эксплуатацией конструкции реактора. Приведенные на год затраты (Пр.3.) складываются из капитальных

затрат (К.З.), поделенных на срок эксплуатации в годах (Т), и эксплуатационных затрат (Э.З.). Первые состоят, в свою очередь, из стоимости материалов и оборудования (С) и стоимости изготовления и монтажа конструкций (М). Вторые состоят из ежегодных амортизационных отчислений (А) и эксплуатационных расходов (Э), зависящих от времени эксплуатации $t_{\text{экспл.}}$, ч [315]:

$$\text{Пр. З.} = \text{К.З.}/\text{T} + \text{Э.З.} = (\text{С} + \text{М}) / \text{T} + \text{А} + \text{Э} t_{\text{экспл.}} \quad (5.5)$$

Годовые амортизационные расходы принимаем как 1% от себестоимости оборудования, $\text{А} = 0,01 \text{ С} = 445$ руб [315]. Установка непрерывного действия в среднем работает 320 дней в году, поэтому $t_{\text{экспл.}} = 23040$ ч за три года (срок службы Т реактора).

Эксплуатационные расходы за час представляют собой стоимость электроэнергии, необходимой для нагнетания воздуха в теплообменник при заданной его скорости ($2 \times 200 \text{ м}^3/\text{ч}$), а также электроэнергии, требуемой для преодоления гидравлического сопротивления всех ВПЯМ (катализатора, теплообменника, смесителя) водородсодержащей смесью. Потери энергии на создание дополнительного давления для преодоления гидравлического сопротивления составляют

$$W = q \Delta P / \eta = 3,29 \text{ Вт}, \quad (5.6)$$

где $\eta = 0,6$ – КПД насоса,

$\Delta P = 190$ Па – суммарный перепад давления на ВПЯМ,

$q = 0,0104 \text{ м}^3/\text{с}$ – общий объем протекающей смеси.

$\text{Э} = (2 \times 75 \text{ Вт} + 3,29) \times 0,006 \text{ руб}/(\text{Вт ч}) = 0,92 \text{ руб}/\text{ч}$.

Оценив капитальные (табл. 5.11) и эксплуатационные затраты, получим приведенные годовые затраты

$$\text{Пр. З.} = 98000 / 3 + 445 + 0,92 \times 23040 \approx 54308 \text{ руб}/\text{год}. \quad (5.7)$$

Структура капитальных затрат

	Капитальные затраты						
	Каталитические секции		Теплообменник + смеситель				Соединительное оборудование
	ВПЯМ с катализатором	Корпус	ВПЯМ	Корпус	Система автоматического управления	Вентиляторы	
Стоимость, руб	1500 ^a	500	6400	500	25000	7600	3000
Изготовление и монтаж, руб	36000 ^a	1000	5000	5000	4000	500	2000
Сумма, руб	37500	1500	11400	5500	29000	8100	5000
Итог (С+М), руб	98000						

^a – с учетом смены ВПЯМ с катализатором каждые 1400 часов [316]

В то же время, топливный элемент (20 кВт) за год при работе 320 суток в году выработает энергии на

$$0,006 \text{ руб}/(\text{Вт ч}) \times 20000 \text{ Вт/ч} \times 7680 \text{ ч/год} = 921600 \text{ руб/год.} \quad (5.8)$$

Таким образом, 5,89 % стоимости энергии, произведенной топливным элементом, будет тратиться на необходимую очистку водородсодержащей смеси от СО методом селективного каталитического окисления.

5.2.5 Разработка технологической схемы с регулированием температуры для реактора селективного окисления СО

Для моделирования протекания процесса селективного окисления СО в реальном времени была построена технологическая схема реактора в программном пакете UniSim Design Suite[®] (рис. 5.17). Поток «С паровой конверсии» содержит горячую водородсодержащую смесь, которая поступает с предыдущего этапа получения водорода в топливном процессоре – процесса паровой конверсии СО (в данной работе не рассматривается). Поток охлаждается

до заданной температуры в «Воздушном теплообменнике 1» и затем поступает на секцию 1 реактора селективного окисления CO. Смесь последовательно проходит каталитическую секцию «Секция 1», «Воздушный теплообменник 2» и каталитическую секцию «Секция» 2. Из второй каталитической секции выходит поток «Продукт», который должен содержать менее 10 ppm CO. Массовый расход смеси в топливном процессоре фиксирован.

«Воздушный теплообменник 2» позволяет получить требуемую температуру смеси, поступающей на секцию 2. Полный коэффициент теплопередачи 13,99 кВт / (К × ч) для него определен по результатам моделирования для теплообмена воздуха и горячей водородсодержащей смеси внутри теплообменного участка ВПЯМ 95% порозности, 96 PPI, длиной 4 мм (см. п. 5.2.3).

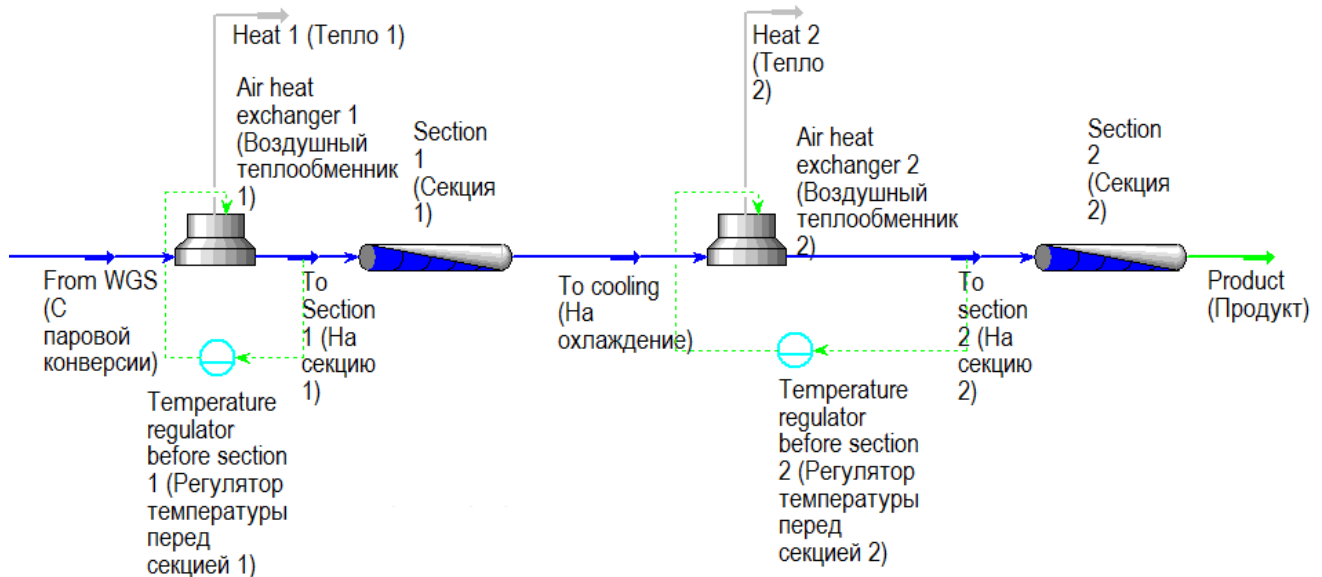


Рисунок 5.17. Технологическая схема реактора селективного окисления монооксида углерода

Было проведено моделирование в стационарном режиме. В программе UniSim Design Suite рассчитываются массовые и тепловые балансы для каждого аппарата. Скорость реакции в каталитических секциях рассчитывается по формуле (4.7) с использованием найденных ранее параметров брутто-реакций (табл. 4.6).

Значения температуры на входе в первую каталитическую секцию реактора и концентраций компонентов смеси были выбраны как для оптимальной конструкции, найденной в п. 5.2.3 (табл. 5.9). Расчет в программном пакете UniSim Design Suite® дает значение селективности 61,4% и значение конверсии CO, равное 99,89% в стационарном режиме работы реактора, что близко к значениям 60,3% и 99,81%, полученным при оптимизации (табл. 5.10).

Было выполнено моделирование технологического процесса селективного окисления CO в нестационарном режиме. Технологическая схема дополнена двумя регуляторами. Наилучшее регулирование обеспечивали два ПИ-регулятора. Параметры регуляторов K_p (коэффициент усиления регулятора) и T_i (время интегрирования, с) найдены методом Циглера-Никольса [317], а затем модифицированы для устранения осцилляций (табл. 5.12). Помимо этого, значения температуры смеси на входе в первый и второй слой (уставка, табл. 5.12) были скорректированы на перепад давления в реакторе и на входном вентиле с задатчиком массового расхода (на рис. 5.17 не показан).

Таблица 5.12

Параметры, относящиеся к регулированию процесса селективного окисления CO

ПИ-регулятор				Параметр регулятора	Параметры, найденные методом Циглера-Никольса	Модифицированные параметры
№	Параметр процесса	Уставка, К	Регулируемая переменная			
1	Температура на входе в секцию 1	397,8	Расход смеси	K_p	0,0315	0,0315
				T_i , с	4,17	0,6
2	Температура на входе в секцию 2	422,9	Расход воздуха	K_p	0,18	0,15
				T_i , с	2,38	6

С использованием указанных регуляторов обеспечивается устойчивый стационарный режим работы реактора без колебаний показателей процесса,

конверсия CO остается в пределах $99,92 \pm 0,02\%$, а селективность – в пределах $60,8 \pm 0,5 \%$.

Также изучался отклик температуры в различных точках реактора на типовые возмущения по температуре поступающей с паровой конверсии смеси величиной 1° (табл. 5.13, рис. 5.18-5.20). Время регулирования температуры определялось как время переходного процесса от подачи возмущения до выхода на установившееся значение температуры в пределах $0,2\%$. Переходный период при наличии регулятора продолжается не более 15 с (табл. 5.13).

Таблица 5.13

Время регулирования в системе с двумя ПИ-регуляторами при подаче возмущений

Возмущение			Время регулирования, с	
Поток	Тип	Начальная и конечная температура, К	Параметры, найденные методом Циглера-Никольса	Модифицированные параметры
С паровой конверсии	Ступенчатое	573,15 → 574,15	– ^a	5
	Ступенчатое	574,15 → 573,15	85	17
	Импульсное, длина 1 с	573,15 → 574,15 → 573,15	– ^b	4

При отсутствии регуляторов после снятия возмущения также происходит возврат к предыдущим значениям показателей процесса и температуры, но переходный процесс продолжается намного дольше (например, 37 с против 4 с после подачи импульсного возмущения, рис. 5.21). Возврат к предыдущим значениям показателей после флуктуации означает тепловую устойчивость реактора [107].

Итак, разработана система автоматического регулирования температуры в реакторе селективного окисления CO, способная поддерживать заданный режим работы реактора и устойчивая к небольшим флуктуациям по температуре.

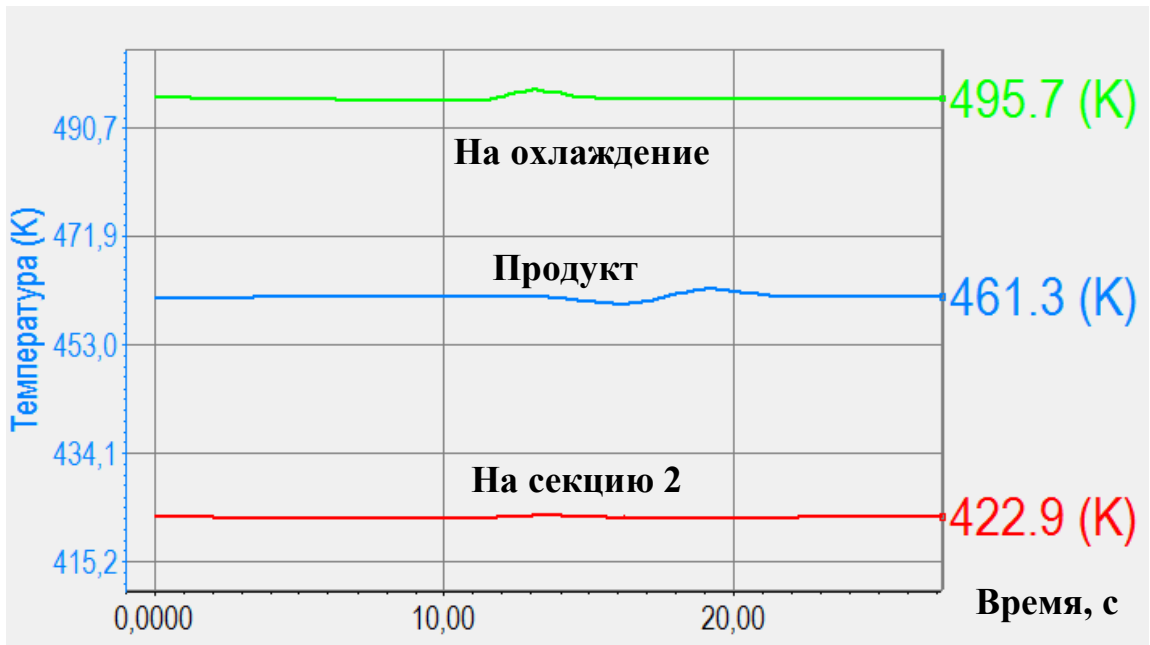


Рисунок 5.18. Переходный процесс при ступенчатом повышении температуры потока, приходящего с паровой конверсии, на 1° . Начальное время подачи возмущения 8 с. Подписи материальных потоков реактора приведены на рисунке

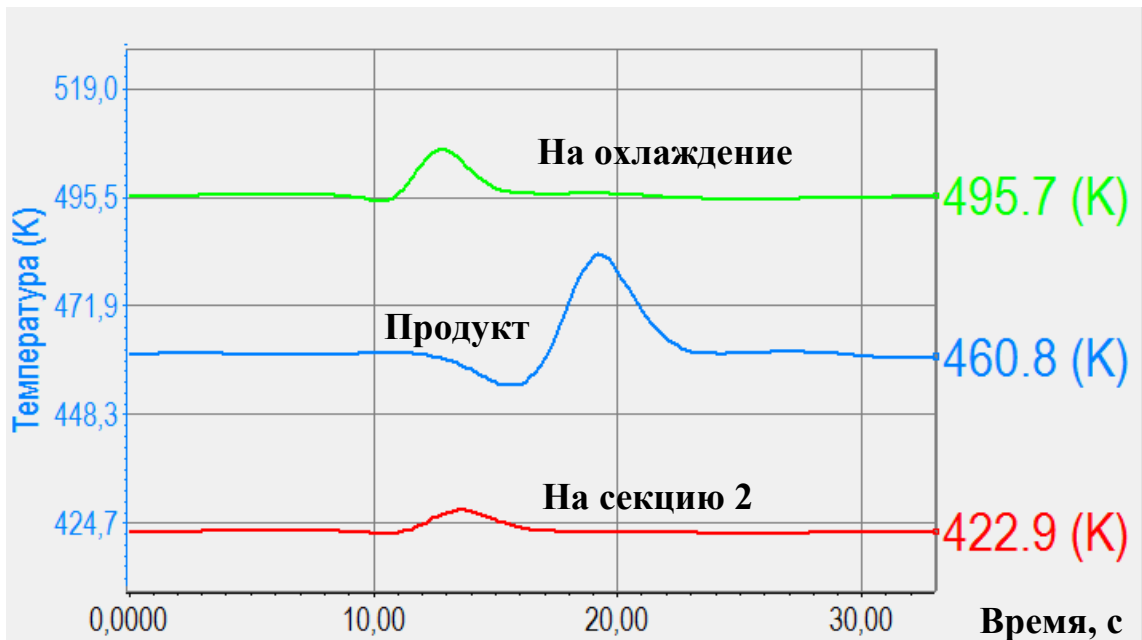


Рисунок 5.19. Переходный процесс при ступенчатом понижении температуры потока, приходящего с паровой конверсии, на 1° . Начальное время подачи возмущения 8 с. Подписи материальных потоков реактора приведены на рисунке

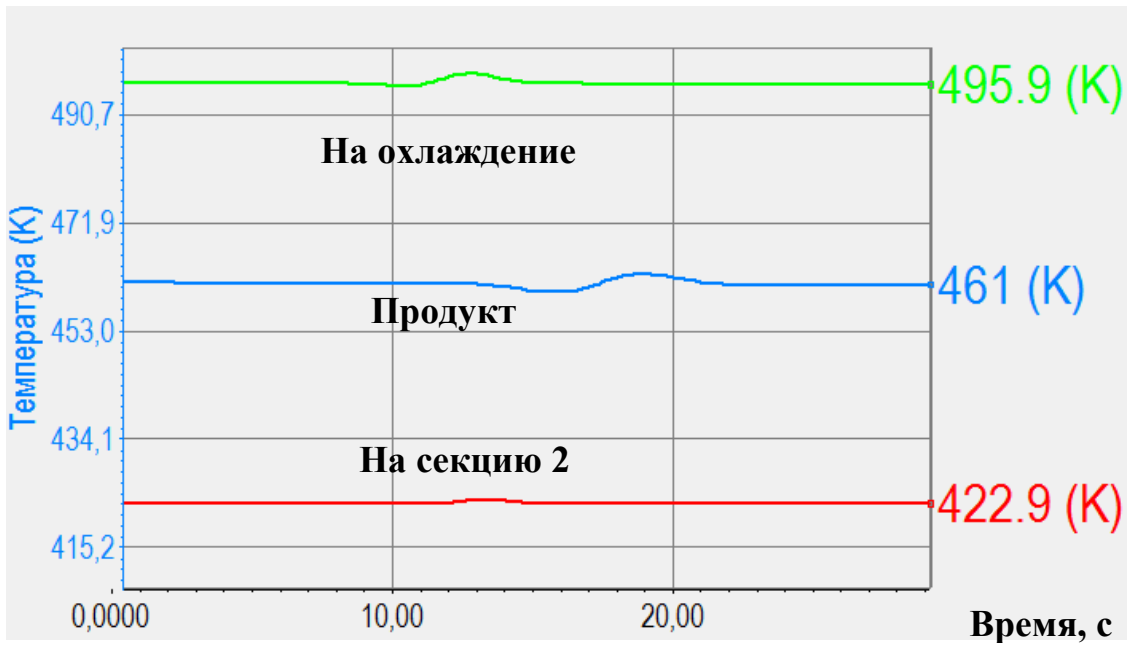


Рисунок 5.20. Переходный процесс при импульсном повышении температуры потока, приходящего с паровой конверсии, на 1° в течение 1 с. Начальное время подачи возмущения 8 с. Подписи материальных потоков реактора приведены на рисунке

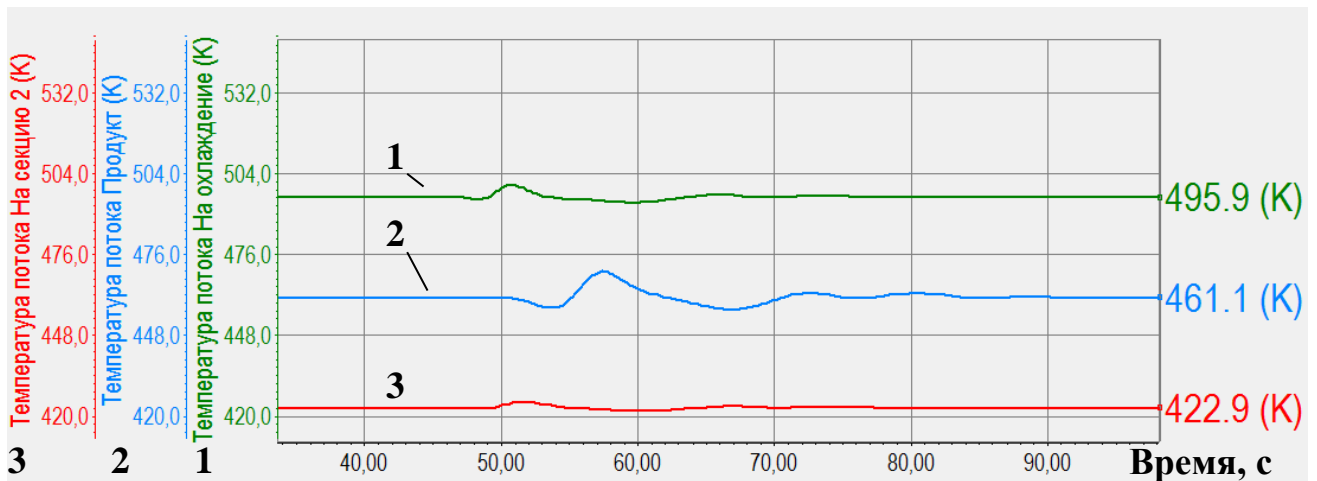


Рисунок 5.21. Переходный процесс при отсутствии регуляторов температуры при импульсном повышении температуры потока, приходящего с паровой конверсии, на 1° в течение 1 с. Начальное время подачи возмущения 42 с. Подписи материальных потоков реактора приведены на рисунке

5.3 Выводы по главе 5

1. Режим протекания реакции окисления СО и восстановления NO на катализаторе Pt/ВПЯМ при температуре 800 К и коэффициенте разветвления поверхности $F_{cat}/F_{geo} = 30$ – переходный между кинетическим и внешнедиффузионным.

2. При одинаковой нагрузке смеси на каталитический носитель (одинаковый расход смеси на единицу площади фронтального сечения, разная длина, нет ограничений на величину гидравлического сопротивления) наибольшую конверсию в процессе одновременного окисления СО и восстановления NO обеспечивают ВПЯМ-носители катализаторов с наименьшей допустимой порозностью и наибольшим числом пор на дюйм (например, с порозностью 78% и числом пор на дюйм 96). Эти носители катализаторов позволяют сократить количество дорогостоящих благородных металлов (Pt) в катализаторе. Также ВПЯМ-носители с наименьшей допустимой порозностью и наибольшим числом пор на дюйм оптимальны при одинаковой длине носителя катализатора (одинаковый расход на фронтальное сечение, нет ограничений на величину гидравлического сопротивления). Однако носители указанной макроструктуры имеют высокое гидравлическое сопротивление.

3. При одинаковом перепаде давления на носителе катализатора (одинаковый расход смеси на единицу площади фронтального сечения, разная нагрузка смеси, разная длина) наибольшую конверсию NO и СО позволяет получить ВПЯМ-носитель с наибольшей порозностью (95,2 %) и числом пор на дюйм, равным 43. Катализатор на носителе ВПЯМ с порозностью 95,2 % и 43 PPI позволяет минимизировать долю монооксида азота на выходе из катализатора легкового автомобиля с бензиновым двигателем при ограничении 7 кПа на величину перепада давления на каталитическом носителе.

4. Катализатор на носителе ВПЯМ с наибольшей порозностью (95,2 %) и наибольшим числом пор на дюйм (96 PPI) позволяет сократить длину носителя катализатора при одновременном окислении СО и восстановлении NO в отходящих газах автомобиля (при ограничении 7 кПа на величину перепада

давления на каталитическом носителе). ВПЯМ-носители данной структуры представляют наибольший интерес для применения в устройствах обезвреживания отходящих газов автомобилей, поскольку они одновременно обеспечивают невысокий перепад давления и невысокую длину носителя, требуемую для получения заданной конверсии NO и CO. Конверсия NO на этом катализаторе по сравнению с катализатором на носителе с порозностью 95,2 % и 43 PPI ниже всего на 0,29 %, в то время как длина уменьшается с 224 мм до 70 мм (для рассмотренных условий обезвреживания выхлопного газа автомобиля).

5. Для процесса селективного окисления CO установлено, что катализатор на ВПЯМ с порозностью 78% и числом пор на дюйм, равным 96, при одинаковом объеме реактора, расходе смеси на единицу площади фронтального сечения реактора и величине конверсии CO в изотермическом режиме позволяет получить значение селективности на 21,8% большее, чем микрореактор с диаметром канала 500 мкм.

6. 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 топливного элемента мощностью 20 кВт. Разработана система автоматического регулирования температуры для данного реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе получены детальные кинетические модели для процесса одновременного окисления СО и восстановления NO на Pt катализаторе и процесса селективного окисления СО на CuO-CeO₂-катализаторе.

1. Для процесса одновременного окисления СО и восстановления NO на Pt катализаторе для известной из литературы кинетической схемы найден термодинамически непротиворечивый набор кинетических параметров. Модель хорошо согласуется с данными эксперимента по концентрации NO, СО, N₂O на выходе из реактора при различных соотношениях NO и СО (3:3,4; 1:3,4), что является улучшением по сравнению с существующей в литературе моделью.

2. Для процесса селективного окисления СО на CuO-CeO₂ катализаторе составлена кинетическая схема процесса и выявлен наиболее вероятный кинетический механизм: СО и водород реагируют на границе контакта частиц меди (оксида меди) и диоксида церия, кислород адсорбируется на поверхности диоксида церия. Основным маршрутом окисления СО в процессе селективного окисления является маршрут, где сначала СО адсорбируется на активных центрах в состоянии Cu⁺, а затем происходит миграция кислорода с поверхности диоксида церия на активные центры. Основным маршрутом окисления водорода является его адсорбция на активных центрах в степени окисления Cu⁺ с последующим образованием молекул воды.

3. Установлено, что каталитическими дескрипторами, управляющими селективностью CuO-CeO₂ катализаторов с различным содержанием меди (2,8-8,7 масс. %) в отношении СО в водородсодержащих смесях являются соотношение ионов Ce³⁺/Ce⁴⁺ для активных центров адсорбции кислорода и доля интермедиата Cu⁺СО на поверхности катализатора. Модель предсказывает последовательное восстановление меди (Cu²⁺ → Cu⁺ → Cu⁰), которое наблюдается в эксперименте.

4. Найдены лимитирующие стадии процесса селективного окисления СО на CuO-CeO₂-катализаторе. При температуре до 470 К – это окисление СО на активных центрах Cu²⁺, при температуре свыше 470 К – переокисление

поверхности диоксида церия кислородом. В то же время, при 450 К и выше окисление СО ингибируется окислением водорода, поскольку водород занимает активные центры в степени окисления Cu^+ , требуемые для адсорбции СО, и восстанавливает медь до степени окисления Cu^0 . Микрокинетическая модель отражает смену лимитирующей стадии с повышением температуры, что является ее преимуществом.

5. Разработан программный комплекс и методология для оценки параметров и анализа детальных кинетических механизмов каталитических реакций (с газофазными реагентами и продуктами реакции, а также твердым катализатором). Разработана усовершенствованная процедура согласования кинетических параметров прямых и обратных стадий каталитических реакций в соответствии с принципом термодинамической непротиворечивости. Эта процедура позволяет получать кинетические параметры, согласованные со значениями стандартного изменения энтальпии и энтропии реакции, в процессе оценки.

Полученные детальные кинетические модели были применены для оптимизации химико-технологических процессов, проводимых на современных структурированных каталитических носителях – высокопористых ячеистых материалах (ВПЯМ).

6. Показано, что при использовании ВПЯМ-носителей на каталитические процессы влияет режим течения внутри ячеек ВПЯМ. Объяснены причины роста эффективного коэффициента диффузии при уменьшении порозности ВПЯМ на основе аналогии с диффузор-конфузорными аппаратами.

7. Показано, что турбулизация во ВПЯМ начинается при гораздо более низких скоростях потока, чем для гладких труб. Для ВПЯМ с порозностью 85% и числом пор на дюйм 34 PPI переход к турбулентности начинается при средней скорости потока воздуха 0,059 м/с, что в 270 раз ниже, чем для гладкой цилиндрической трубы с диаметром, равным диаметру ячеек ВПЯМ (2,11 мм).

8. Определено, что только для одного из пяти известных выражений для расчета гидравлического диаметра ВПЯМ, на основе проницаемости ВПЯМ $d_h = \sqrt{K}$, зависимость коэффициента гидравлического сопротивления от числа

Рейнольдса в ламинарном режиме одинакова при различной порозности, как это наблюдается для других пористых сред. Это выражение следует использовать при расчете гидродинамических характеристик ВПЯМ.

9. Для ВПЯМ с порозностью 75-97% и числом пор на дюйм от 32 до 96 переходный режим течения начинается при значении числа Рейнольдса, основанного на проницаемости, определяемому по выражению $Re_{K,кр.} = 27,081\varepsilon^2 - 38,715\varepsilon + 13,814$. Турбулентный режим реализуется при значениях Re_K выше, чем $Re_{K,турб.} = 1110,3\varepsilon^2 - 1592,1\varepsilon + 569,54$, где ε – порозность.

10. Интенсивность турбулентности при заданном числе Рейнольдса Re_K не зависит от числа пор на дюйм ВПЯМ и растет с уменьшением порозности ВПЯМ. При одинаковой линейной скорости потока интенсивность турбулентности выше, если меньше число пор на дюйм или меньше порозность ВПЯМ.

11. Режим протекания реакции одновременного окисления СО и восстановления NO на платиновом катализаторе при температуре 800 К и коэффициенте разветвления поверхности $F_{cat}/F_{geo} = 30$ – переходный между кинетическим и внешнедиффузионным.

12. При одинаковой нагрузке смеси на каталитический носитель (одинаковый расход смеси на единицу площади фронтального сечения, нет ограничений на величину гидравлического сопротивления) наибольшую конверсию в процессе одновременного окисления СО и восстановления NO обеспечивают ВПЯМ-носители катализаторов с наименьшей допустимой порозностью и наибольшим числом пор на дюйм (например, ВПЯМ порозностью 78% с числом пор на дюйм, равным 96). Эти носители катализаторов позволяют сократить количество дорогостоящих благородных металлов (Pt) в катализаторе. Также ВПЯМ-носители этой макроструктуры оптимальны при одинаковой длине носителя катализатора (одинаковый расход на фронтальное сечение, нет ограничений на величину гидравлического сопротивления). Однако следует отметить, что эти носители имеют высокое гидравлическое сопротивление.

13. При заданной величине перепада давления на носителе катализатора (одинаковый расход смеси на единицу площади фронтального сечения, разная

нагрузка на катализатор) наибольшую конверсию CO и NO позволяет получить ВПЯМ-носитель с наибольшей порозностью (95,2 %) и числом пор на дюйм, равным 43. Катализатор на носителе ВПЯМ с порозностью 95,2 % и 43 PPI позволяет минимизировать долю монооксида азота на выходе из катализатора легкового автомобиля с бензиновым двигателем при ограничении 7 кПа на величину перепада давления на каталитическом носителе.

14. Катализатор на носителе ВПЯМ с наибольшей порозностью (95,2 %) и наибольшим числом пор на дюйм (96 PPI) позволяет сократить длину носителя при одновременном окислении CO и восстановлении NO в отходящих газах автомобиля (при ограничении 7 кПа на величину перепада давления на каталитическом носителе). Конверсия NO на этом катализаторе незначительно ниже, чем на катализаторе на носителе с порозностью 95,2 % и числом пор на дюйм 43, при существенно большей длине последнего. В связи с этим, носители с наибольшей порозностью и наибольшим числом пор на дюйм представляют интерес для применения при обезвреживании отходящих газов автомобилей.

15. Для процесса селективного окисления CO на CuO-CeO₂ катализаторе установлено, что оптимальной структурой ВПЯМ-носителя является структура с наименьшей порозностью и наибольшим числом пор на дюйм. Носитель с порозностью 78% и 96 PPI при одинаковом объеме реактора, расходе смеси на единицу площади фронтального сечения и величине конверсии CO с микрореактором в изотермическом режиме обеспечивает значение селективности на 21,8% больше, чем микрореактор с диаметром канала 500 мкм.

16. 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 топливного элемента мощностью 20 кВт. Разработана система автоматического регулирования температуры для данного реактора.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

a	отношение активной поверхности катализатора к объему реактора, $\text{м}^2/\text{м}^3$ (глава 3, 4)
a	величина стороны элементарного куба геометрической модели ВПЯМ (глава 2, 5)
a_{lk}	коэффициенты термодинамических полиномов NASA
A_r	предэкспоненциальный множитель r -й стадии, $\left(\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2}\right)^{1-\sum_j \nu'_{rj}} \text{с}^{-1}$
A_ρ	значение химического сродства ρ -ой реакции, Дж/кмоль
b (индекс)	индекс, относящийся к обратной стадии реакции
$Bo_{a,m}$	осевое число Боденштейна для реактора
C_j	концентрация адсорбата j на поверхности, кмоль/ м^2
\tilde{c}_p	удельная теплоемкость смеси, Дж / (кг \times К)
d_{cell}	диаметр ячейки ВПЯМ, м
$D_{eff,k}$	эффективный коэффициент диффузии k -го компонента
$\left \frac{d_{ext} S}{dt}\right $	модуль скорости изменения энтропии в системе за счет обмена с окружающей средой, Дж / (К \times с)
$\frac{d_i S}{dt}$	интегральная скорость производства энтропии, Дж / (К \times с)
d_p	средний диаметр частиц, м
d_{pore}	диаметр поры ВПЯМ, м
D_t	коэффициент турбулентной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$
E	полная удельная энергия, Дж/кг
E_r	энергия активации r -й стадии, Дж/моль
f	коэффициент гидравлического сопротивления
f (индекс)	индекс, относящийся к прямой стадии реакции
F/V	удельная поверхность ВПЯМ, $\text{м}^2/\text{м}^3$
F_{cat}	общая площадь поверхности носителя с катализатором, м^2
F_{cat} / F_{geo}	коэффициент разветвленности каталитического покрытия
F_{geo}	геометрическая (внешняя) площадь поверхности носителя с

	катализатором, м^2
G	массовый расход газовой смеси, кг/с
h	удельная энтальпия газовой смеси, Дж/кг
h_h	высота каналов теплообменника, м
h_k^0	энтальпия образования k -го компонента смеси, Дж/кг
H_T^0	приведенная энтальпия, Дж/моль
I	интенсивность турбулентности, %
j (индекс)	индекс, относящийся к частицам на поверхности катализатора
\vec{J}_k	диффузионный поток компонента k , $\text{кг}/(\text{м}^2 \times \text{с})$
k	кинетическая энергия турбулентности, $\text{м}^2/\text{с}^2$
k (индекс)	индекс компонента газовой смеси
K	проницаемость, м^2
$k_{b,u}$	кинетическая константа обратной стадии реакции u
$K_{eq,u}$	константа равновесия для реакции u
$k_{f,u}$	кинетическая константа прямой стадии реакции u
k_r	константа скорости r -й стадии, $\left(\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2}\right)^{1-\sum_j \nu'_{rj}} \text{с}^{-1}$
K_1	множество наборов кинетических параметров, удовлетворяющие дополнительной экспериментальной информации
K_2	множество наборов кинетических параметров, входящих в глобальную доверительную область
L	длина, м
l_h	длина каналов теплообменника, м
l_{gap}	величина зазора, м
l_{mixer}	длина смесителя водородсодержащей смеси, м
l_1, l_2	длина первой и второй каталитических секций, м
M_k	молярная масса k -го компонента смеси, кг/кмоль
N	число ячеек в модели реактора
N_b	число неизвестных параметров стадий, выбранных в качестве

обратных

N_f	число неизвестных параметров стадий, выбранных в качестве прямых
N_i	число опытов
N_{ind}	число независимых интермедиатов в кинетическом механизме
N_g	число компонентов газовой смеси
N_r	число стадий кинетического механизма
N_u	число откликов
P	давление, Па
$Pe_{a,m}$	осевое число Пекле для реактора
P_k	парциальное давление компонента k газовой смеси
Pr_t	турбулентное число Прандтля
q	поток тепла, Вт/м ²
r (индекс)	индекс, относящийся к стадии реакции
R	универсальная газовая постоянная, Дж / (моль × К)
Re	число Рейнольдса
Re_K	числа Рейнольдса, основанное на проницаемости
$Re_{K,кр.}$	критическое число Рейнольдса, указывающее на начало переходного режима течения
$Re_{K,турб.}$	значение числа Рейнольдса, указывающее на начало турбулентного режима течения
Re_{Sv}	число Рейнольдса, основанное на удельной площади поверхности
$R_{k,mol}$	мольная скорость изменения концентраций компонента k за счет протекания химических реакций (скорость реакции по компоненту k)
R_r	скорость стадии r кинетического механизма, протекающей на поверхности, кмоль/(м ² × с)
R_p	скорость реакции на поверхности, кмоль/(м ² × с)
S	селективность по продукту CO ₂ в процессе селективного окисления CO, % (глава 4)

$S_{\text{ВЕТ}}$	удельная полная поверхность м ² /г
Sc_t	турбулентное число Шмидта
S_v	отношение площади поверхности пористого материала к полному объему, включающему поры (удельная площадь поверхности), м ² /м ³
S_T^0	стандартная энтропия, Дж/(моль × К)
T	температура, К
T_1, T_2	температура на входе в первую и вторую каталитические секции, К
u	модуль вектора скорости
u'	флуктуационная составляющая вектора скорости, м/с
u_i	i -ая компонента вектора скорости, м/с
u_{cp}	средняя скорость потока газа, м/с
$V_{O^{\bullet\bullet}}, V$	кислородная вакансия в кристаллической решетке
w_s	весовой коэффициент для Δ_s
w_{tc}	весовой коэффициент для критерия термодинамической непротиворечивости
x_k	мольная доля k -го компонента газовой смеси
X_k	конверсия компонента k , %
$X_{RC,u,A}$	степень управления скоростью реакции по компоненту A для реакции u
Y_k	массовая доля компонента k в смеси
y^+	безразмерное расстояние до стенки, м
Z	активный центр, включающий ион меди и два иона церия
α	активные центры низкотемпературного окисления СО (глава 4)
β	неактивные в отношении низкотемпературного окисления СО частицы (глава 4)
β_r	показатель степени при температуре
γ	активные центры адсорбции кислорода на поверхности диоксида церия (глава 4)
$\gamma_{0,r}$	коэффициент аккомодации для стадии r (коэффициент

	прилипания)
Γ_{tot}	число активных центров всех типов на единицу поверхности, кмоль/м ²
ΔG_{ρ}^0	стандартное изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции ρ , Дж/моль, рассчитанное через константу равновесия ρ -й реакции
$\Delta \tilde{G}_{\rho}^0$	стандартное изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции ρ , Дж/моль, рассчитанное через стандартные величины приведенной энергии Гиббса участников реакции
ΔH_{ρ}^0	стандартное изменение энтальпии в ходе химической реакции ρ , Дж/моль, рассчитанное через константу равновесия ρ -й реакции
$\Delta \tilde{H}_{\rho}^0$	стандартное изменение энтальпии в ходе химической реакции ρ , Дж/моль, рассчитанное через стандартные величины приведенной энтальпии участников реакции
ΔP	перепад давления (гидравлическое сопротивление), Па
ΔS	величина рассогласования значений скорости изменения энтропии, Дж/(К × с)
ΔS_{ρ}^0	стандартное изменение энтропии в ходе химической реакции ρ , Дж/(моль × К), рассчитанное через константу равновесия ρ -й реакции
$\Delta \tilde{S}_{\rho}^0$	стандартное изменение энтропии в ходе химической реакции ρ , Дж/(моль × К), рассчитанное через стандартные величины энтропии участников реакции
ΔT_{ad}	адиабатический разогрев, К
ε	диссипация кинетической энергии турбулентного движения, м ² /с ³ (п. 2.1)
ε	порозность ВПЯМ
ε_{rj}	изменение энергии активации стадии r при полном заполнении поверхности j -м адсорбатом по сравнению с незанятой поверхностью
ε_{tol}	пороговое значение скорости реакций, используемое при

сокращении кинетических механизмов

ε_x	точность решения математической модели реактора неподвижного каталитического слоя по мольным долям компонентов x_k
ε_σ	пороговое значение скорости производства энтропии, используемое при сокращении кинетических механизмов
η	фактор эффективности диффузии в пористом покрытии
$\eta_{overall}$	итоговый коэффициент эффективности, учитывающий как внешнедиффузионное, так и внутридиффузионное лимитирование скорости реакции
θ_j	степень (доля) покрытия поверхности j -ым адсорбатом
λ_{eff}	эффективный коэффициент теплопроводности газовой смеси, Вт / (м × К)
λ_s	коэффициент теплопроводности носителя катализатора, Вт / (м × К)
μ	молекулярная (динамическая) вязкость, Па × с
μ_k	частный порядок реакции по k -му компоненту газовой смеси
μ_t	турбулентная вязкость, Па × с
ν'	стехиометрический коэффициент реагента стадии реакции
ν''	стехиометрический коэффициент продукта стадии реакции
$\nu_{\rho k}$	изменение числа молей k -го компонента в ρ -ой реакции
ρ	плотность газовой смеси, кг/м ³
σ	локальная скорость производства энтропии в реакторе, Дж/(К × м ³ × с)
σ_j	число активных центров, занимаемых адсорбатом j на поверхности
$\bar{\tau}$	тензор вязких напряжений
$\bar{\varphi}$	нормализованный коэффициент чувствительности
Φ	целевая функция при оценке кинетических параметров
Φ_{conv}	критерий согласованности экспериментальных данных и результатов вычислений с помощью модели

Φ_{tc}	критерий термодинамической непротиворечивости
*	свободный активный центр на поверхности катализатора
bcc	объемноцентрированная кубическая решетка
CFD	вычислительная гидродинамика
CPSI	число каналов на квадратный дюйм
CVD	метод химического осаждения из газовой фазы
DNS	Прямое численное моделирование турбулентных течений на основе неосредненных уравнений движения
fcc	гранецентрированная кубическая решетка
LES	метод моделирования крупных вихрей для расчета турбулентных течений
NIPALS	итерационный метод нахождения главных компонент
PPI	число пор на линейный дюйм пористого материала
RANS	уравнения Навье-Стокса, осредненные по Рейнольдсу
TPD	метод температурно-программируемой десорбции
TPR	температурно-программируемое восстановление катализатора
WALE	подсеточная модель турбулентности, адаптированная для пристеночных течений
XPS	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ГА	генетический алгоритм
ГУ	граничные условия
БЭТ	метод измерения удельной полной поверхности Брунауэра-Эмметт-Теллера
ВПЯМ	высокопористые ячеистые материалы
КПД	коэффициент полезного действия
МГК	метод главных компонент
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бесков В. С., Сафронов В. С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: Учебник для вузов. – М.: Химия, 1999. – 472 с.
2. Characterization of on-road CO, HC and NO emissions for petrol vehicle fleet in China city / H. Guo et al. // Journal of Zhejiang University Science B. – 2006. – Т. 7. – №. 7. – С. 532-541.
3. Self-Study Programme 230: Motor Vehicle Exhaust Emissions [Электронный документ] / Volkswagen AG, 2000. URL: http://www.volkspage.net/technik/ssp/ssp/SSP_230.pdf (дата обращения 28.04.2014).
4. Studies in Surface Science and Catalysis, V. 171. Past and Present in DeNO_x Catalysis: From Molecular Modelling to Chemical Engineering / ed. P. Granger, V. Pârvulescu. Amsterdam: Elsevier, 2007. – 418 p.
5. Comparison of Pt/MnO_x/SiO₂ and Pt/CoO_x/SiO₂ catalysts for the CO oxidation with O₂ and the NO reduction with CO / Y. J. Mergler et al. // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1995. – Т. 96. – С. 163-177.
6. Mantri D., Aghalayam P. Micro-kinetic study of reduction of NO on Pt group catalysts // International Journal of Chemical Reactor Engineering. – 2007. – №5. – A1.
7. Lorimer D., Bell A. T. Reduction of NO by CO over a silica-supported platinum catalyst: Infrared and kinetic studies // Journal of Catalysis. – 1979. – Т. 59. – №. 2. – С. 223-238.
8. The mechanism of the “explosive” NO+ CO reaction on Pt (100): experiments and mathematical modeling / T. Fink et al. // Surface science. – 1991. – Т. 245. – №. 1-2. – С. 96-110.
9. Eichler A., Hafner J. NO reduction by CO on the Pt (100) surface: A density functional theory study // Journal of Catalysis. – 2001. – Т. 204. – №. 1. – С. 118-128.

10. Electrochemical promotion by Na of the platinum-catalyzed reaction between CO and NO / A. Palermo et al. // *Journal of Catalysis*. – 1996. – Т. 161. – №. 1. – С. 471-479.
11. Gorban A. N., Yablonsky G. S. Extended detailed balance for systems with irreversible reactions // *Chemical Engineering Science*. – 2011. – Т. 66. – №. 21. – С. 5388-5399.
12. Коротаяев Ю.Л. Избранные труды: В 3 т. / Под ред. Р.И. Вяхирева. – М.: Недра, 1999. – Т. 3. – 364 с.
13. Топливные процессоры [Электронный документ] / ООО «Сибмикрореактор». URL: <http://www.sibmicroreactor.ru/index.php/toplivnyye-protssory> – Загл. с экрана (дата обращения 02.09.2016).
14. Wee J. H. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems // *Renewable and sustainable energy reviews*. – 2007. – Т. 11. – №. 8. – С. 1720-1738.
15. Fuel Cells: Data, Facts, and Figures / ed. D. Stolten, R. C. Samsun, N. Garland. – John Wiley & Sons, 2016. – 408 p.
16. Performance evaluation and comparison of fuel processors integrated with PEM fuel cell based on steam or autothermal reforming and on CO preferential oxidation or selective methanation / G. Ercolino et al. // *Applied Energy*. – 2015. – Т. 143. – С. 138-153.
17. Final step for CO syngas clean-up: comparison between CO-PROX and CO-SMET processes / M. A. Ashraf et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Т. 39. – №. 31. – С. 18109-18119.
18. Dudfield C. D., Chen R., Adcock P. L. Evaluation and modelling of a CO selective oxidation reactor for solid polymer fuel cell automotive applications // *Journal of power sources*. – 2000. – Т. 85. – №. 2. – С. 237-244.
19. A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO–CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen / G. Avgouropoulos et al. // *Catalysis Today*. – 2002. – Т. 75. – №. 1. – С. 157-167.

20. Maciel C. G., Belgacem M. N., Assaf J. M. Performance of CuO–CeO₂ catalysts with low copper content in CO preferential oxidation reaction // *Catalysis letters*. – 2011. – T. 141. – №. 2. – С. 316-321.
21. Effect of nature of ceria support in CuO/CeO₂ catalyst for PROX-CO reaction / C. G. Maciel et al. // *Fuel*. – 2012. – T. 97. – С. 245-252.
22. High-surface area CuO–CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation / M. F. Luo et al. // *Journal of Catalysis*. – 2007. – T. 246. – №. 1. – С. 52-59.
23. Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO₂ catalysts / X. Tang et al. // *Catalysis Today*. – 2004. – T. 93. – С. 191-198.
24. Liu W., Flytzani-Stephanopoulos M. Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal fluorite oxide composite catalysts: I. Catalyst composition and activity // *Journal of Catalysis*. – 1995. – T. 153. – №. 2. – С. 304-316.
25. Luo M. F., Song Y. P., Lu J. Q. Identification of CuO Species in High Surface Area CuO-CeO₂ Catalysts and Their Catalytic Activities for CO Oxidation // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – T. 111. – №. 34. – С. 12686-12692.
26. Kehoe A. B., Scanlon D. O., Watson G. W. Role of lattice distortions in the oxygen storage capacity of divalently doped CeO₂ // *Chemistry of Materials*. – 2011. – T. 23. – №. 20. – С. 4464-4468.
27. Зуев А. Ю. Дефекты и свойства перспективных оксидных материалов: учебное пособие. Екатеринбург: Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 2008. – 64 с.
28. Physisorbed, Chemisorbed, and Oxidized CO on Highly Active Cu–CeO₂(111) / Z. Yang et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – T. 114. – №. 10. – С. 4486-4494.
29. Shan W., Shen W., Li C. Structural Characteristics and Redox Behaviors of Ce_{1-x}Cu_xO_y Solid Solutions // *Chemistry of materials*. – 2003. – T. 15. – №. 25. – С. 4761-4767.

30. Enhanced activity for CO oxidation over Pr- and Cu-doped CeO₂ catalysts: effect of oxygen vacancies / Z. Y. Pu et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – T. 112. – №. 38. – C. 15045-15051.
31. Study of catalytic activity at the CuO–CeO₂ interface for CO oxidation / A. P. Jia et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – T. 114. – №. 49. – C. 21605-21610.
32. Sedmak G., Hocevar S., Levec J. Transient kinetic model of CO oxidation over a nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst // *Journal of Catalysis*. – 2004. – T. 222. – №. 1. – C. 87-99.
33. Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO₂ and CuO/ZrCeO₄ catalysts / A. Martinez-Arias et al. // *Journal of Catalysis*. – 2000. – T. 195. – №. 1. – C. 207-216.
34. Konsolakis M. The role of Copper–Ceria interactions in catalysis science: Recent theoretical and experimental advances // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – T. 198. – C. 49-66.
35. Aguila G., Gracia F., Araya P. CuO and CeO₂ catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂, and SiO₂ in the oxidation of CO at low temperature // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – T. 343. – №. 1. – C. 16-24.
36. On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases / T. Caputo et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – T. 348. – №. 1. – C. 42-53.
37. CuO–CeO₂ catalysts synthesized in one-step: characterization and PROX performance / V. D. Araujo et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – T. 37. – №. 7. – C. 5498-5507
38. Avgouropoulos G. Development of a catalytic process for the selective catalytic oxidation of CO in the presence of excess hydrogen. PhD Thesis. – University of Patras, 2003. – 326 p.
39. Liu W., Flytzani-Stephanopoulos M. Total oxidation of carbon-monoxide and methane over transition metal fluorite oxide composite catalysts: II. Catalyst

characterization and reaction-kinetics // *Journal of Catalysis*. – 1995. – T. 153. – №. 2. – C. 317-332.

40. Il'ichev A. N., Firsova A. A., Korchak V. N. Mechanism of CO oxidation in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: ESR and TPD studies // *Kinetics and catalysis*. – 2006. – T. 47. – №. 4. – C. 585-592.

41. Temperature-induced evolution of reaction sites and mechanisms during preferential oxidation of CO / R. Kydd et al. // *Journal of catalysis*. – 2011. – T. 277. – №. 1. – C. 64-71.

42. Mechanism of CO oxidation over CuO/CeO₂ catalysts / M. Moreno et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – T. 35. – № 11. – C. 5918-5924.

43. Sedmak G., Hočevár S., Levec J. Kinetics of selective CO oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst // *Journal of Catalysis*. – 2003. – T. 213. – № 2. – C. 135-150.

44. Vannice M. A. Kinetics of catalytic reactions. – New York: Springer, 2005. – 240 p.

45. Characterization of active sites/entities and redox/catalytic correlations in copper-ceria-based catalysts for preferential oxidation of CO in H₂-rich streams / A. Martínez-Arias et al. // *Catalysts*. – 2013. – T. 3. – №. 2. – C. 378-400.

46. Unraveling the Dynamic Nature of a CuO/CeO₂ Catalyst for CO Oxidation in Operando: A Combined Study of XANES (Fluorescence) and DRIFTS / S. Yao et al. // *ACS Catalysis*. – 2014. – T. 4. – №. 6. – C. 1650-1661.

47. Kinetics of preferential CO oxidation in H₂ excess (COPROX) over CuO/CeO₂ catalysts / M. Moreno et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – T. 33. – №. 13. – C. 3538-3542.

48. In Situ EPR Study of the Redox Properties of CuO–CeO₂ Catalysts for Preferential CO Oxidation (PROX) / F. Wang et al. // *ACS Catalysis*. – 2016. – T. 6. – №. 6. – C. 3520-3530.

49. Polster C. S., Nair H., Baertsch C. D. Study of active sites and mechanism responsible for highly selective CO oxidation in H₂ rich atmospheres on a mixed Cu and Ce oxide catalyst // *Journal of Catalysis*. – 2009. – T. 266. – №. 2. – C. 308-319.

50. Роль поверхности диоксида церия в процессе окисления CO на CuO–CeO₂ катализаторе: вычислительное исследование / И.И. Митричев и др. // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – № 6, ч. 1. – С. 55-59.
51. Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts / A. Martínez-Arias et al. // Catalysis Today. – 2009. – Т. 143. – №. 3. – С. 211-217.
52. Liu W., Flytzani-Stephanopoulos M. Transition metal-promoted oxidation catalysis by fluorite oxides: A study of CO oxidation over Cu-CeO₂ // The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal. – 1996. – Т. 64. – №. 2. – С. 283-294.
53. Avgouropoulos G., Ioannides T. Kinetics of CO and H₂ oxidation over CuO–CeO₂ and CuO catalysts // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Т. 176. – С. 14-21.
54. Cusumano J. Catalysis in coal conversion. – Elsevier, 1978. – 286 p.
55. Kolasinski K. W. Surface science: foundations of catalysis and nanoscience. – John Wiley & Sons, 2012. – 574 p.
56. Напольский К. С., Лукашин А. В., Елисеев А. А. Кластеры и наноструктуры. Методические материалы. М.: МГУ им. МВ Ломоносова, 2007. – 60 с.
57. Comparative study of CuO/Ce_{0.7}Sn_{0.3}O₂, CuO/CeO₂ and CuO/SnO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation / R. Lin et al. // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Т. 255. – №. 2. – С. 331-336.
58. Structure sensitivity of the low-temperature water-gas shift reaction on Cu–CeO₂ catalysts / R. Si et al. // Catalysis today. – 2012. – Т. 180. – №. 1. – С. 68-80.
59. Highly dispersed copper oxide clusters as active species in copper-ceria catalyst for preferential oxidation of carbon monoxide / W. W. Wang et al. // ACS Catalysis. – 2015. – Т. 5. – №. 4. – С. 2088-2099.
60. Elucidating the nature of the active phase in copper/ceria catalysts for CO oxidation / J. S. Elias et al. // ACS Catalysis. – 2016. – Т. 6. – №. 3. – С. 1675-1679.

61. Interfacial redox processes under CO/O₂ in a nanoceria-supported copper oxide catalyst / A. Martínez-Arias et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – T. 108. – №. 46. – C. 17983-17991.

62. Selective CO oxidation in excess H₂ over copper– ceria catalysts: identification of active entities/species / D. Gamarra et al. // *Journal of the American Chemical society*. – 2007. – T. 129. – №. 40. – C. 12064-12065.

63. Active sites over CuO/CeO₂ and inverse CeO₂/CuO catalysts for preferential CO oxidation / S. Zeng et al. // *Journal of Power Sources*. – 2014. – T. 256. – C. 301-311.

64. Identification of the active sites for CO and C₃H₈ total oxidation over nanostructured CuO–CeO₂ and Co₃O₄–CeO₂ catalysts / J. Y. Luo et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – T. 112. – №. 23. – C. 8694-8701.

65. Nature of the active sites for the total oxidation of toluene by CuO–CeO₂/Al₂O₃ / U. Menon et al. // *Journal of catalysis*. – 2012. – T. 295. – C. 91-103.

66. Pintar A., Batista J., Hočevár S. TPR, TPO, and TPD examinations of Cu_{0.15}Ce_{0.85}O_{2-y} mixed oxides prepared by co-precipitation, by the sol–gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis // *Journal of colloid and interface science*. – 2005. – T. 285. – №. 1. – C. 218-231.

67. Comparative study on catalytic properties for low-temperature CO oxidation of Cu/CeO₂ and CuO/CeO₂ prepared via solvated metal atom impregnation and conventional impregnation / S. M. Zhang et al. // *Catalysis letters*. – 2002. – T. 80. – №. 1. – C. 41-46.

68. NO reduction by CO over CuO–CeO₂ catalysts: effect of preparation methods / X. Yao et al. // *Catalysis Science & Technology*. – 2013. – T. 3. – №. 5. – C. 1355-1366.

69. Lee H. C., Kim D. H. Kinetics of CO and H₂ oxidation over CuO–CeO₂ catalyst in H₂ mixtures with CO₂ and H₂O // *Catalysis Today*. – 2008. – T. 132. – №. 1. – C. 109-116.

70. Polster C. S., Baertsch C. D. Application of $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts as selective sensor substrates for detection of CO in H_2 fuel // *Chemical Communications*. – 2008. – №. 34. – C. 4046-4048.

71. Effect of Carbon Dioxide and Water on the Performances of an Iron-promoted Copper/ceria Catalyst for CO Preferential Oxidation in H_2 -rich Streams / G. Landi et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – T. 41. – №. 18. – C. 7332-7341.

72. Role of CO_2 on CO preferential oxidation over CuO/CeO_2 catalyst / A. Di Benedetto et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – T. 142. – C. 169-177.

73. Inverse CeO_2/CuO catalyst as an alternative to classical direct configurations for preferential oxidation of CO in hydrogen-rich stream / A. Hornés et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 132. – №. 1. – C. 34-35.

74. Operando DRIFTS and XANES study of deactivating effect of CO_2 on a $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ CO-PROX catalyst / D. Gamarra et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – T. 114. – №. 43. – C. 18576-18582.

75. Avgouropoulos G., Ioannides T. Adsorption and reaction of CO on CuO-CeO_2 catalysts prepared by the combustion method // *Catalysis Letters*. – 2007. – V. 116. – I. 1-2. – P. 15-22.

76. Zou H., Dong X., Lin W. Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over CuO/CeO_2 catalysts // *Applied Surface Science*. – 2006. – T. 253. – №. 5. – C. 2893-2898.

77. Liu Y., Fu Q., Stephanopoulos M. F. Preferential oxidation of CO in H_2 over CuO-CeO_2 catalysts // *Catalysis Today*. – 2004. – T. 93. – C. 241-246.

78. Kinetics of carbon monoxide oxidation over CuO supported on nanosized CeO_2 / J. L. Ayastuy et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. – T. 48. – №. 12. – C. 5633-5641.

79. Kinetics of the preferential oxidation of CO over CuO/CeO_2 catalysts in H_2 -rich gases / T. Caputo et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2007. – T. 46. – №. 21. – C. 6793-6800.

80. Role of Hydroxyl Groups in the Preferential Oxidation of CO over Copper Oxide–Cerium Oxide Catalysts / A. Davó-Quiñonero et al. // *ACS Catalysis*. – 2016. – Т. 6. – №. 3. – С. 1723-1731.
81. Structured catalysts and reactors / A. Cybulski, J. A. Moulijn (ed.). – CRC press, 2005. – 856 p.
82. Грунский В. Н. Малообъемные блочные каталитические системы ячеистой структуры с развитой регулируемой внешней поверхностью : дис. ... доктора технических наук : 05.17.01 : Москва, 2009. – 329 с.
83. Tronconi E., Groppi G., Visconti C. G. Structured catalysts for non-adiabatic applications // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – 2014. – Т. 5. – С. 55-67.
84. Nikolaidis G. S. Preferential oxidation of carbon monoxide in microchannels – development of catalysts for the low temperature regime and kinetic study. Dissertation. – Saarland University, 2007. – 126 p.
85. Fino D., Russo N., Bensaid S. Aftertreatment Technologies: State-of-the-Art and Emerging Technologies // *Handbook of Clean Energy Systems*. V. 2, Ch. 14. – P. 1083-1109.
86. Adamowska M., Da Costa P. Structured Pd/ γ -Al₂O₃ Prepared by Washcoated Deposition on a Ceramic Honeycomb for Compressed Natural Gas Applications // *Journal of Nanoparticles*. – 2015. – V. 2015. – Article ID 601941.
87. Абиев Р. Ш. Современное состояние и перспективы применения микротехники в химической промышленности // *Рос. хим. журн.* – 2011. – Т. 55, № 2, с. 3-8.
88. Бранднер Ю. Дж. Микроустройства из металла, керамики и полимеров // *Рос. хим. журн.* – 2011. – Т. 55, № 2, с. 9-15.
89. Катализаторы нового поколения и микроструктурированные реакторы-теплообменники для паровой конверсии монооксида углерода / А. Р. Дубровский и др. // *Рос. хим. журн.* – 2011. – Т. 55, № 2, с. 43-51.
90. Макаров А. А. Очистка газовых выбросов от аэрозолей агрессивных, токсичных и радиоактивных соединений высокопористой керамикой.

[Электронный ресурс] // Мир Гальваники. – Режим доступа: http://www.galvanicworld.com/articles/articles_178.html – Загл. с экрана (дата обращения 02.09.2015).

91. Queheillalt D. T., Katsumura Y., Wadley H. N. G. Synthesis of stochastic open cell Ni-based foams // *Scripta Materialia*. – 2004. – Т. 50. – №. 3. – С. 313-317.

92. Патент № 2417840 РФ. МПК⁸ B01J35/10, B01J32/00, B01J23/42, B01J23/44, B01J21/04. Каталитический элемент / А.Г. Тарарыкин. – № 2009139305/04, Заявл. 26.10.2009; Оpubл. 10.05.2011, Бюл. № 13.

93. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review / A. R. Studart et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – Т. 89. – № 6. – С. 1771–1789.

94. Патент № 2377224 РФ. МПК⁸ C04B38/06 C04B35/103. Способ изготовления высокопористых ячеистых керамических изделий / А.И. Козлов и др. – № 2008114080/03, Заявл. 14.04.2008; Оpubл. 27.12.09, Бюл. №36.

95. Preparation of γ -alumina foams of high surface area employing the polyurethane sponge replica method / A. B. Sifontes et al. // *Latin American applied research*. – 2010. – Т. 40. – №. 2. – С. 185-191.

96. Synthesis of open-cell metal foams by templated directed vapor deposition / D. T. Queheillalt et al. // *Journal of Materials Research*. – 2001. – Т. 16. – №. 04. – С. 1028-1036.

97. Патент РФ №2348487, МПК⁸ C04B 35/10, B22P 3/11, C22C 1/08. Беляков А. В., Булавлев В. М. – № 2007115150/02, Заявл. 23.04.2007; Оpubл. 10.03.2009, Бюл. №7.

98. 3D printed cellular solid outperforms traditional stochastic foam in long-term mechanical response / A. Maiti et al. // *Scientific reports*. – 2016. – Т. 6. 24871.

99. Татарина И. Н. Блочный высокопористый ячеистый палладийсодержащий катализатор для жидкофазного каталитического процесса : автореферат дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2008. – 17 с.

100. Ruggeri M. P., Nova I., Tronconi E. Experimental and modeling study of the impact of interphase and intraphase diffusional limitations on the DeNO_x efficiency

of a V-based extruded catalyst for NH_3 -SCR of Diesel exhausts // *Chemical engineering journal*. – 2012. – Т. 207. – С. 57-65.

101. Giani L., Groppi G., Tronconi E. Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2005. – Т. 44. – №. 14. – С. 4993-5002.

102. Patcas F. C., Garrido G. I., Kraushaar-Czarnetzki B. CO oxidation over structured carriers: a comparison of ceramic foams, honeycombs and beads // *Chemical Engineering Science*. – 2007. – Т. 62. – №. 15. – С. 3984-3990.

103. Филимонова И. В. Структурообразование и свойства высокопористого блочного катализатора окисления молекулярного водорода : автореф. дис. .. канд. техн. наук : 05.16.06 / Пермь: Изд-во ПГТУ, 1998. – 15 с.

104. Федосова Н. А. Разработка и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композита, армированного углеродными нанотрубками : дис. .. канд. техн. наук : 05.17.08, 05.17.11 / Москва, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 270 с.

105. Pestryakov A., Kolobova E., Lunin V. Silver nanoparticles supported on foam ceramics for catalytic CO oxidation // *International Journal of Nanotechnology*. – 2016. – Т. 13. – №. 1-3. – С. 200-207.

106. On the catalytic performance of open cell structures versus honeycombs / F. Lucci et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Т. 264. – С. 514-521.

107. Бесков В. С. Общая химическая технология: учеб. для вузов // М.: Академкнига, 2005. – 452 с.

108. Верниковская Н. В. Каталитические процессы в реакторах с неподвижным слоем: учебно-методическое пособие / Н. В. Верниковская, Ю. В. Малоземов, С. А. Покровская. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2008. – 68 с.

109. Transient modelling of flow distribution in automotive catalytic converters / D. N. Tsinoglou et al. // *Applied Mathematical Modelling*. – 2004. – Т. 28. – №. 9. – С. 775-794.

110. Кутепов А.М., Бондарева Т. И., Беренгартен М. Г. Общая химическая технология: Учебник для вузов / 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высшая школа, 1990. – 520 с.

111. Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. – М.: Химия. 1972. – 464 с.

112. Denbigh K. G., Turner J. C. R. Chemical Reactor Theory: An Introduction / 3rd ed., Cambridge University Press, 1984. – 253 p.

113. Ребров Е. В. Теоретические основы разработки микроструктурированных реакторов для каталитических процессов: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.17.08 / [Место защиты: Моск. гос. ун-т тонких хим. технол. им. М.В. Ломоносова]. – Москва, 2012. – 41 с.

114. Лебедев В. П., Макаров А. М., Басов В. Н. Термокаталитическая очистка выбросов от углеводородов и оксидов азота // Экология и промышленность России. – 2009. – № 4. – С. 14-15.

115. Остроушко А. А. Учебно-методический комплекс дисциплины «Защита атмосферы от выбросов токсичных веществ» [Электронный ресурс] // Федер. агентство по образованию, Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, ИОНЦ "Экология и природопользование" и др. – Электрон. дан. (64,4 Мб). – Екатеринбург : [б. и.], 2007.

116. Макаров А. М. Процессы формирования структуры и свойств композиционных высокопористых ячеистых материалов : дис. ... д. техн. наук : 05.16.06 / Перм. гос. техн. ун-т, Пермь, 2006. – 348 с.

117. Макаров А. М. Термокаталитическая очистка газовых выбросов промышленных предприятий с рекуперацией тепла // Экология промышленного производства. – 2006. – №. 2. – С. 12-16.

118. Шаймарданов А. С. Повышение эффективности процесса очистки выхлопных газов на высокопористых ячеистых катализаторах : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 186 с.

119. Патент US5853674 А, МПК⁸ B01J 19/24; B01J 12/00; B01J 19/00; B01J 15/00; C01B 3/00; C01B 3/58; F28D 9/00; H01M 8/06; F01N 031/10. Compact

selective oxidizer assemblage for fuel cell power plant / R. R. Lesieur; UTC Fuel Cells, LLC. Заяв. 08/584,512. Приоритет 11.01.1996. Оpubл. 29.12.1998.

120. Патент US 6284206 B1, МПК⁸ C01B 3/00; C01B 3/58; F28F 13/00; F28D 7/16; F28D 7/00; H01M 8/06; F01N 003/00; F28D 001/04. Compact selective oxidizer assemblage for a fuel cell power plant / R. R. Lesieur, T. J. Corrigan, D. W. Hildreth; UTC Fuel Cells, LLC. Заяв. 09/273,735. Приоритет 22.03.1999. Оpubл. 04.09.2001.

121. Патент US 7507384 B2, МПК⁸ B01J 8/04. Preferential oxidation reactor temperature regulation / D. Pollica, W. F. Northrop, C. Qi, M. R. Hagan, A. Smith, L. Clawson; United States Department of Energy. Заяв. 10/463,763. Приоритет 13.06.2003. Оpubл. 24.03.2009.

122. Патент US7195742 B2, МПК⁸ B01D 50/00; B01D 53/34; B01D 53/94; B01J 7/00; F28D 21/00. Preferential oxidation reactor and process / K. Liu, S. C. Emerson, R. J. Bellows; Doosan Fuel Cell America, Inc. Заяв. 10/207,704. Приоритет 26.07.2002. Оpubл. 27.03.2007.

123. Dudfield C. D., Chen R., Adcock P. L. Evaluation and modelling of a CO selective oxidation reactor for solid polymer fuel cell automotive applications // Journal of power sources. – 2000. – Т. 85. – №. 2. – С. 237-244.

124. Design and testing of a microchannel reactor for the PROX reaction / S. Cruz et al. // Chemical engineering journal. – 2011. – Т. 167. – №. 2. – С. 634-642.

125. Preferential CO oxidation over a copper–cerium oxide catalyst in a microchannel reactor / P. V. Snytnikov et al. // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Т. 350. – №. 1. – С. 53-62.

126. Papavasiliou J., Avgouropoulos G., Ioannides T. In situ combustion synthesis of structured Cu-Ce-O and Cu-Mn-O catalysts for the production and purification of hydrogen // Applied Catalysis B: Environmental. – 2006. – Т. 66. – №. 3. – С. 168-174.

127. Zhang Q., Shore L., Farrauto R. J. Selective CO oxidation over a commercial PROX monolith catalyst for hydrogen fuel cell applications // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Т. 37. – №. 14. – С. 10874-10880.

128. CuO/CeO₂ based monoliths for CO preferential oxidation in H₂-rich streams / P. S. Barbato et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – T. 279. – C. 983-993.

129. Preferential oxidation of carbon monoxide with Pt/Fe monolithic catalysts: interactions between external transport and the reverse water-gas-shift reaction / G. W. Roberts et al. // *Applied catalysis B: environmental*. – 2003. – T. 46. – №. 3. – C. 601-611.

130. Kipnis M. Gold in CO oxidation and PROX: the role of reaction exothermicity and nanometer-scale particle size // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – T. 152. – C. 38-45.

131. Preferential oxidation of carbon monoxide with iron-promoted platinum catalysts supported on metal foams / P. Chin et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – T. 302. – №. 1. – C. 22-31.

132. Model-based investigation of a CO preferential oxidation reactor for polymer electrolyte fuel cell systems / F. Cipiti et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – T. 32. – №. 16. – C. 4040-4051.

133. Dumesic J. A. The microkinetics of heterogeneous catalysis. – An American Chemical Society Publication, Washington, DC, 1993. – 315 p.

134. Campbell C. T. Future directions and industrial perspectives micro-and macro-kinetics: their relationship in heterogeneous catalysis // *Topics in Catalysis*. – 1994. – T. 1. – №. 3-4. – C. 353-366.

135. A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: Mechanism development for complexity and emergent behavior / M. Saliccioli et al. // *Chemical Engineering Science*. – 2011. – T. 66. – №. 19. – C. 4319-4355.

136. Hellman A., Honkala K. Including lateral interactions into microkinetic models of catalytic reactions // *The Journal of Chemical Physics*. – 2007. – T. 127. – №. 19. – C. 194704.

137. Kee R. J., Coltrin M. E., Glarborg P. Chemically reacting flow: theory and practice. – John Wiley & Sons, 2005. – 928 p.

138. Goodwin D. G., Moffat H. K., Speth R. L. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. Version 2.2.1. [Электронный ресурс]. URL <http://www.cantera.org> (дата обращения 17.01.2016).

139. Stoltze P. Microkinetic simulation of catalytic reactions // *Progress in surface science*. – 2000. – Т. 65. – №. 3. – С. 65-150.

140. Modeling and simulation of heterogeneous catalytic reactions: from the molecular process to the technical system / ed. O. Deutschmann. Weinheim: John Wiley & Sons. – 2011. – 370 p.

141. Combined DFT, microkinetic, and experimental study of ethanol steam reforming on Pt / J. E. Sutton et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Т. 117. – №. 9. – С. 4691-4706.

142. Kinetics of the water-gas shift reaction over Rh/Al₂O₃ catalysts / C. Karakaya et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Т. 470. – С. 31-44.

143. Grabow L. C., Mavrikakis M. Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO₂ and CO hydrogenation // *ACS Catalysis*. – 2011. – Т. 1. – №. 4. – С. 365-384.

144. Thermochemistry and micro-kinetic analysis of methanol synthesis on ZnO (0001) / A. J. Medford et al. // *Journal of Catalysis*. – 2014. – Т. 309. – С. 397-407.

145. Spatial Resolution of Species and Temperature Profiles in Catalytic Reactors: In-Situ Sampling Techniques and CFD Modeling / C. Diehm et al.; in *Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalytic Processes*, ed. A. Dixon. – Academic Press, 2014. – *Advances in Chemical Engineering*. – Т. 45. – С. 41-95.

146. Dudukovic M. P., Mills P. L. Challenges in Reaction Engineering Practice of Heterogeneous Catalytic Systems / in *Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalytic Processes*, ed. A. Dixon. – Academic Press, 2014. – *Advances in Chemical Engineering*. – Т. 45. – С. 2-40.

147. Assessment of overall rate expressions and multiscale, microkinetic model uniqueness via experimental data injection: ammonia decomposition on Ru/ γ -Al₂O₃ for

hydrogen production / V. Prasad et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. – Т. 48. – №. 11. – С. 5255-5265.

148. Губайдуллин И. М., Линд Ю. Б. Информационно-аналитическая система решения задач химической кинетики на основе современных высокопроизводительных вычислений // *Вестник Омского университета*. – 2010. – №. 4. – С. 137-146.

149. A microkinetic vision on high-throughput catalyst formulation and optimization: development of an appropriate software tool / K. Metaxas et al. // *Topics in Catalysis*. – 2010. – Т. 53. – №. 1-2. – С. 64-76.

150. Mhadeshwar A. B., Wang H., Vlachos D. G. Thermodynamic consistency in microkinetic development of surface reaction mechanisms // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Т. 107. – №. 46. – С. 12721-12733.

151. Двухкритериальная идентификация кинетических параметров реакции гидроалюминирования олефинов алкилаланами / И. М. Губайдуллин и др. // *Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н. Э. Баумана*. – 2013. – №. 12. – С. 431-456.

152. Wesseling P. *Principles of computational fluid dynamics*. – Springer Berlin Heidelberg, 2009. – 657 p.

153. Снегирев А. Ю. *Высокопроизводительные вычисления в технической физике. Численное моделирование турбулентных течений : учеб. пособие*. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. – 143 с.

154. Юн А. А., Крылов Б. А. *Расчет и моделирование турбулентных течений с теплообменом, смешением, химическими реакциями и двухфазных течений в программном комплексе Fastest-3D: учеб. пособие*. – М.: Изд-во МАИ, 2007. – 116 с.

155. ANSYS, Inc. *ANSYS Fluent Theory Guide, Release 17.1*; ANSYS, Inc.: Canonsburg, PA, USA, 2016.

156. Михеев М. А., Михеева И. М. *Основы теплопередачи* / Изд. 2-е, стереотип. – М.: Энергия, 1977. – 344 с.

157. A new $k-\epsilon$ eddy viscosity model for high Reynolds number turbulent flows / T. H. Shih et al. // *Computers & Fluids*. – 1995. – Т. 24. – №. 3. – С. 227-238.

158. Аникеев А. А., Молчанов А. М., Янышев Д. С. Основы вычислительного теплообмена и гидродинамики. – М.: URSS, 2009. – 149 с.
159. ANSYS, Inc. ANSYS CFX Theory Guide, Release 17.1; ANSYS, Inc.: Canonsburg, PA, USA, 2016.
160. Волков К. Н., Емельянов В. Н., Зазимко В. А. Турбулентные струи – статистические модели и моделирование крупных вихрей. – М.: Физматлит, 2013. – 359 с.
161. Versteeg H. K., Malalasekera W. An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method. – 2nd ed.; Pearson Education, 2007. – 520 p.
162. Chen H. C., Patel V. C. Near-Wall Turbulence Models for Complex Flows Including Separation // AIAA Journal. – 1988. – Т. 26. – № 6. – С. 641-648.
163. Modest M. F. Radiative heat transfer / 3rd ed. – Academic press, 2013. – 904 p.
164. Кольцова Э. М., Третьяков Ю. Д., Гордеев Л. С. Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии. – М.: Химия, 2001. – 408 с.
165. Modeling gas flow through microchannels and nanopores / S. Roy et al. // Journal of applied physics. – 2003. – Т. 93. – №. 8. – С. 4870-4879.
166. SURFACE CHEMKIN: A Software Package for the Analysis of Heterogeneous Chemical Kinetics at a Solid-Surface – Gas-Phase Interface / R. J. Kee et al.; Reaction Design, Inc., San Diego, CA, USA, 2000. – 170 p.
167. Chatterjee D., Deutschmann O., Warnatz J. Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst // Faraday Discuss. – 2001. – Т. 119. – С. 371–384.
168. Зеттлер Х. У. Влияние свойств поверхности и распределения потока на загрязнение поверхностей теплообмена / Пер. с англ. – СПб.: Страта, 2014. – 452 с.
169. Смирнов Е.М., Зайцев Д.К. Метод конечных объемов в приложении к задачам гидрогазодинамики и теплообмена в областях сложной геометрии // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – № 2. – 2004. – С. 70-81.

170. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости / Пер. с англ. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 152 с.
171. Ferziger J. H., Peric M. Computational Method for Fluid Dynamics /3rd ed., Springer-Verlag, New York, 2002. – 426 p.
172. Roache P. J. Quantification of uncertainty in computational fluid dynamics // Annu. Rev. Fluid. Mech. – 1997. – Т. 29. – С. 123-160.
173. An experimentally validated and parameterized periodic unit-cell reconstruction of open-cell foams / P. De Jaeger et al. // Journal of Applied Physics. – 2011. – Т. 109. – №. 10. – С. 103519.
174. Evaluation of Open Cell Foam Heat Transfer Enhancement for Liquid Rocket Engines / J. Chung et al.; 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 8-12 July 2006, Sacramento, California.
175. Прогнозирование физико-механических свойств ВПЯМ на основе структурного моделирования / Л. Д. Сиротенко и др. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2010. – Т. 12. – №. 1. – С. 17-29.
176. Zhu H. X., Mills N. J., Knott J. F. Analysis of the high strain compression of open-cell foams // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 1997. – Т. 45. – №. 11. – С. 1875-1904.
177. Проблемы порошкового материаловедения. Часть II. Высокопористые проницаемые материалы / В. Н. Анциферов и др. // Екатеринбург: УрО РАН. – 2002. – 262 с.
178. Krishnan S., Garimella S. V., Murthy J. Y. Simulation of thermal transport in open-cell metal foams: effect of periodic unit-cell structure // Journal of Heat Transfer. – 2008. – Т. 130. – №. 2. – С. 024503.
179. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // Journal of Applied Crystallography. – 2011. – Т. 44. – №. 6. – С. 1272-1276.
180. Gibson L. J., Ashby M. F. Cellular solids: structure and properties. – Cambridge university press, 1999. – 532 p.

181. Модели и свойства высокопористых ячеистых материалов / В. Н. Анциферов и др. // Перспективные материалы. – 2010. – №3. – С. 5-9.
182. Boomsma K., Poulikakos D. The effects of compression and pore size variations on the liquid flow characteristics in metal foams // Journal of fluids engineering. – 2002. – Т. 124. – №. 1. – С. 263-272.
183. Патент № 2127408 RU, МПК F28F1/44. Теплообменная труба / Ю. Ф. Гортышов, К. Э. Гулицкий, И. А. Попов. Заявл. 10.06.1997. Опубл. 10.03.1999 // Бюл. № 7.
184. Попов И.А. Гидродинамика и теплообмен в пористых теплообменных элементах и аппаратах. Интенсификация теплообмена / под общ. ред. Ю. Ф. Гортышова. – Казань: Центр инновационных технологий, 2007. – 240 с.
185. Гидравлическое сопротивление шликерного ВПЯМ / С. В. Тищенко и др. // Химическая промышленность сегодня. – 2005. – №2. – С. 42-51.
186. Vicente J., Topin F., Daurelle J. V. Open celled material structural properties measurement: from morphology to transport properties // Materials transactions. – 2006. – Т. 47. – №. 9. – С. 2195-2202.
187. Buciuman F. C., Kraushaar-Czarnetzki B. Ceramic foam monoliths as catalyst carriers. 1. Adjustment and description of the morphology // Industrial & engineering chemistry research. – 2003. – Т. 42. – №. 9. – С. 1863-1869.
188. Morphological characterization of ceramic sponges for applications in chemical engineering / J. Grosse et al. // Industrial & engineering chemistry research. – 2009. – Т. 48. – №. 23. – С. 10395-10401.
189. Determining the specific surface area of ceramic foams: The tetrakaidecahedra model revisited / A. Inayat et al. // Chemical Engineering Science. – 2011. – Т. 66. – №. 6. – С. 1179-1188.
190. Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: a description for different pore sizes and porosities / G. I. Garrido et al. // Chemical Engineering Science. – 2008. – Т. 63. – №. 21. – С. 5202-5217.
191. Holdich R. Fundamentals of particle technology. Midland Information Technology and Publishing. U.K., Loughborough, 2002. – 182 p.

192. Krishnan S., Murthy J. Y., Garimella S. V. Direct simulation of transport in open-cell metal foam // *Journal of heat transfer*. – 2006. – Т. 128. – №. 8. – С. 793-799.

193. Bağcı Ö., Dukhan N. Experimental hydrodynamics of high-porosity metal foam: Effect of pore density // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2016. – Т. 103. – С. 879-885.

194. Dukhan N., Bağcı Ö., Özdemir M. Experimental flow in various porous media and reconciliation of Forchheimer and Ergun relations // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2014. – Т. 57. – С. 425-433.

195. Pressure drop measurements of ceramic sponges—Determining the hydraulic diameter / B. Dietrich et al. // *Chemical Engineering Science*. – 2009. – Т. 64. – №. 16. – С. 3633-3640.

196. Гельперин И. И., Каган А. М. Развитие аэродинамических исследований неподвижного зернистого слоя // *Химическая промышленность*. – 1984. – № 12. – С. 741-746.

197. Bird R., Stewart W., Lightfoot E. *Transport Phenomena* / 2nd ed. Wiley, New York, 2007. – 905 p.

198. Pressure drop modeling on SOLID foam: State-of-the art correlation / D. Edouard et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2008. – Т. 144. – №. 2. – С. 299-311.

199. Требин Г. Ф. Фильтрация жидкостей и газов в пористых средах. – Гостоптехиздат, 1959. – 161 с.

200. Dukhan N., Minjeur C. A. A two-permeability approach for assessing flow properties in metal foam // *Journal of Porous Materials*. – 2011. – Т. 18. – №. 4. – С. 417-424.

201. Venkataraman P., Rao P. R. M. Darcian, transitional, and turbulent flow through porous media // *Journal of Hydraulic Engineering*. – 1998. – Т. 124. – №. 8. – С. 840-846.

202. Пористые порошковые материалы и изделия на их основе для защиты здоровья человека и охраны окружающей среды: получение, свойства, применение / М. В. Тумилович и др. – Минск: Белорусская наука, 2010. – 365 с.

203. Зиганшин А. М. Вычислительная гидродинамика. Постановка и решение задач в процессоре Fluent. Методическое пособие для учебной и научной работы. – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитект.-строит. ун-та, 2013. – 79 с.

204. Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов / В. П. Захаров и др. – М.: Наука, 2008. – 346 с.

205. Захаров В. П. Быстрые процессы при синтезе полимеров в турбулентных потоках : автореферат дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.06. – Уфа, 2000. – 20 с.

206. Монаков Ю. Б., Берлин А. А., Захаров В. П. Быстрые жидкофазные химические процессы в турбулентном режиме // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – № 9. – С. 3-17.

207. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. – М.: Мир, 2002. – 461 с.

208. Пармон В. Н. Лекции по термодинамике неравновесных процессов для химиков. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2005. – 296 с.

209. де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. – 456 с.

210. Цирлин А. М. Методы оптимизации в необратимой термодинамике и микроэкономике. М.: Физматлит. 2003. – 416 с.

211. Surface reaction kinetics of steam-and CO₂-reforming as well as oxidation of methane over Nickel-based catalysts / К. Н. Delgado et al. // Catalysts. – 2015. – Т. 5. – №. 2. – С. 871-904.

212. 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.

213. Nichols B., Buttler D., Farrell J. Pthreads programming: A POSIX standard for better multiprocessing. O'Reilly Media, Inc, 1996. – 286 p.

214. Boozarjomehry R. B., Masoori M. Which method is better for the kinetic modeling: Decimal encoded or Binary Genetic Algorithm? // *Chemical Engineering Journal*. – 2007. – T. 130. – №. 1. – C. 29-37.
215. Mitchell M. *An introduction to genetic algorithms*. – MIT press, 1998. – 221 p.
216. De Jong K. A., Spears W. M. A formal analysis of the role of multi-point crossover in genetic algorithms // *Annals of mathematics and Artificial intelligence*. – 1992. – T. 5. – №. 1. – C. 1-26.
217. Syswerda G. Uniform Crossover in Genetic Algorithms. In: *Proceedings of the Third International Conference on Genetic Algorithms*, Morgan Kaufmann, San Francisco, 1989. – P. 2-9.
218. Park T. Y., Froment G. F. A hybrid genetic algorithm for the estimation of parameters in detailed kinetic models // *Computers & Chemical Engineering*. – 1998. – T. 22. – C. S103-S110.
219. Wolf D., Moros R. Estimating rate constants of heterogeneous catalytic reactions without supposition of rate determining surface steps—an application of a genetic algorithm // *Chemical Engineering Science*. – 1997. – T. 52. – №. 7. – C. 1189-1199.
220. *Genetic algorithms for changing environments* / J. J. Grefenstette et al.; ed. B. R. Maenner, B. Manderick *Parallel Problem Solving from Nature*. V. 2. North Holland: Amsterdam. – 1992. – C. 137-144.
221. Mears D. E. Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1971. – T. 10. – №. 4. – C. 541-547.
222. Fogler H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 4rd Ed. Prentice-Hall, 2005. – 792 p.
223. Young L. C., Finlayson B. A. Axial dispersion in nonisothermal packed bed chemical reactors // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1973. – T. 12. – №. 4. – C. 412-422.

224. Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. 3rd ed. – John Wiley & Sons, Inc., 1999. – 685 p.
225. Helfferich F. G. Kinetics of multistep reactions. – Elsevier, 2004. – 508 p.
226. Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. – 280 с.
227. Burcat A., Ruscic B. Third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables. – Argonne, IL : Argonne National Laboratory, 2005. – 417 p.
228. Thermodynamic consistency of kinetic data / A. N. Gorban' et al. // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 1989. – Т. 25. – №. 5. – С. 593-600.
229. Campbell C. T. Future directions and industrial perspectives micro-and macro-kinetics: their relationship in heterogeneous catalysis // Topics in Catalysis. – 1994. – Т. 1. – №. 3-4. – С. 353-366.
230. Stegelmann C., Andreasen A., Campbell C. T. Degree of rate control: How much the energies of intermediates and transition states control rates // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – Т. 131. – №. 23. – С. 8077-8082.
231. Cortright R. D., Dumesic J. A. Kinetics of heterogeneous catalytic reactions: Analysis of reaction schemes // Advances in catalysis. – 2001. – Т. 46. – С. 161-264.
232. Microkinetic modeling of ethylene oxidation over silver / C. Stegelmann et al. // Journal of Catalysis. – 2004. – Т. 221. – №. 2. – С. 630-649.
233. Entropy production analysis for mechanism reduction / M. Kooshkbaghi et al. // Combustion and Flame. – 2014. – Т. 161. – №. 6. – С. 1507-1515.
234. Martí R. Multi-start methods // Handbook of metaheuristics. – Springer US, 2003. – С. 355-368.
235. Microkinetic modeling of the Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalysts / P. Azadi et al. // ChemCatChem. – 2015. – Т. 7. – №. 1. – С. 137-143.
236. Введение в JSON [Электронный ресурс] [Загл. с экрана] Режим доступа: <http://www.json.org/json-ru.htm> (дата обращения 12.02.2016).

237. Publication manual of the American psychological association. – Washington : American Psychological Association, 2011. – 272 p.

238. McLean K. A. P., McAuley K. B. Mathematical modelling of chemical processes—obtaining the best model predictions and parameter estimates using identifiability and estimability procedures // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2012. – Т. 90. – №. 2. – С. 351-366.

239. Писаренко Е. В. Метод оценки констант нелинейных кинетических моделей многостадийных химических реакций // Программные продукты и системы. – 2011. – №. 4.

240. Model-based experimental screening for DOC parameter estimation / B. Lundberg et al. // Computers & Chemical Engineering. – 2015. – Т. 74. – С. 144-157.

241. Modeling ethylene/butene copolymerization with multi-site catalysts: parameter estimability and experimental design / K. Z. Yao et al. // Polymer Reaction Engineering. – 2003. – Т. 11. – №. 3. – С. 563-588.

242. Kang G., Bates D. M. Approximate inferences in multiresponse regression analysis // Biometrika. – 1990. – С. 321-331.

243. Pomerantsev A. L. Chemometrics in Excel. John Wiley & Sons, 2014. – 314 p.

244. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных. ... Черноголовка: Изд-во ИПХФ РАН, 2005. – 160 с.

245. Seber G. A. F., Wild C. J. Nonlinear regression. Hoboken: Wiley Interscience, 2003. – 768 p.

246. Emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate in the presence of a chain transfer agent. Part 2: Parameters estimability and confidence regions / B. Benyahia et al. // Chemical Engineering Science. – 2013. – Т. 90. – С. 110-118.

247. Frank B., Renken A. Kinetics and deactivation of the NO reduction by CO on Pt-supported catalysts // Chemical engineering & technology. – 1999. – Т. 22. – №. LGRC-ARTICLE-1999-011. – С. 490-494.

248. Horino H., Matsushima T. Inclined N₂ Desorption in a Steady-State NO + CO Reaction on Pt (100) // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – T. 109. – №. 2. – C. 675-677.

249. Masel R. I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. – New York: Wiley Interscience, 1996. – 818 p.

250. A microkinetic model of ammonia decomposition on a Pt overlayer on Au (111) / K. Rasim et al. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2010. – T. 325. – №. 1. – C. 15-24.

251. Sharma H., Mhadeshwar A. A detailed microkinetic model for diesel engine emissions oxidation on platinum based diesel oxidation catalysts (DOC) // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – T. 127. – C. 190-204.

252. Chambers D. C., Angove D. E., Cant N. W. The formation and hydrolysis of isocyanic acid during the reaction of NO, CO, and H₂ mixtures on supported platinum, palladium, and rhodium // *Journal of Catalysis*. – 2001. – T. 204. – №. 1. – C. 11-22.

253. Cant N. W., Chambers D. C., Liu I. O. Y. The formation of isocyanic acid during the reaction of NH₃ with NO and excess CO over silica-supported platinum, palladium, and rhodium // *Journal of Catalysis*. – 2005. – T. 231. – №. 1. – C. 201-212.

254. Preferential oxidation (PrOx) in a thin-film catalytic microreactor: Advantages and limitations / X. Ouyang et al. // *AIChE journal*. – 2005. – T. 51. – №. 6. – C. 1758-1772.

255. Yeo Y. Y., Vattuone L., King D. A. Energetics and kinetics of CO and NO adsorption on Pt {100}: Restructuring and lateral interactions // *The Journal of chemical physics*. – 1996. – T. 104. – №. 10. – C. 3810-3821.

256. Yeo Y. Y., Vattuone L., King D. A. Calorimetric heats for CO and oxygen adsorption and for the catalytic CO oxidation reaction on Pt {111} // *The Journal of chemical physics*. – 1997. – T. 106. – №. 1. – C. 392-401.

257. Correlation between catalytic activity and catalytic surface area of a Pt/Al₂O₃ DOC: An experimental and microkinetic modeling study / D. Chan et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – T. 156. – C. 153-165.

258. Lin T. H., Somorjai G. A. Modulated molecular beam scattering of CO and NO from Pt (111) and the stepped Pt (557) crystal surfaces // *Surface Science*. – 1981. – T. 107. – №. 2-3. – C. 573-585.
259. Kota A. S., Luss D., Balakotaiah V. Micro-kinetics of NO_x storage and reduction with H₂/CO/C₃H₆ on Pt/BaO/Al₂O₃ monolith catalysts // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – T. 262. – C. 541-551.
260. Deutschmann O. et al. Numerical modeling of catalytic ignition // *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*. – Elsevier, 1996. – C. 1747-1754.
261. Koop J., Deutschmann O. Detailed surface reaction mechanism for Pt-catalyzed abatement of automotive exhaust gases // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – T. 91. – №. 1. – C. 47-58.
262. De Sarkar A., Khanra B. C. Microkinetic model studies of impurity effects on CO+ O₂, CO+ NO and CO+ NO+ O₂ reactions over supported Pt–Rh nanocatalysts // *Chemical physics letters*. – 2004. – T. 384. – №. 4. – C. 339-343.
263. Rankovic N. et al. Kinetic modeling study of the oxidation of carbon monoxide–hydrogen mixtures over Pt/Al₂O₃ and Rh/Al₂O₃ catalysts // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – T. 115. – №. 41. – C. 20225-20236.
264. Modeling the simultaneous oxidation of CO and H₂ on Pt–Promoting effect of H₂ on the CO-light-off / W. Hauptmann et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – T. 397. – №. 1. – C. 174-182.
265. Steininger H., Lehwald S., Ibach H. On the adsorption of CO on Pt (111) // *Surface Science*. – 1982. – T. 123. – №. 2-3. – C. 264-282.
266. Sticking probabilities for CO adsorption on Pt (111) surfaces revisited / J. Liu et al. // *Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – T. 99. – №. 16. – C. 6167-6175.
267. Mhadeshwar A. B., Vlachos D. G. A catalytic reaction mechanism for methane partial oxidation at short contact times, reforming, and combustion, and for oxygenate decomposition and oxidation on platinum // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2007. – T. 46. – №. 16. – C. 5310-5324.

268. Aghalayam P., Park Y. K., Vlachos D. G. A detailed surface reaction mechanism for CO oxidation on Pt // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2000. – T. 28. – №. 1. – C. 1331-1339.
269. CO₂ sticking on Pt (111): The role of kinetic energy and internal degrees of freedom / D. Kulginov et al. // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1995. – T. 13. – №. 3. – C. 1511-1516.
270. Kao C. L., Carlsson A., Madix R. J. The adsorption dynamics of molecular carbon dioxide on Pt (111) and Pd (111) // *Surface science*. – 2002. – T. 497. – №. 1. – C. 356-372.
271. First-principles-based kinetic Monte Carlo simulation of nitric oxide decomposition over Pt and Rh surfaces under lean-burn conditions / D. Mei et al. // *Molecular Physics*. – 2004. – T. 102. – №. 4. – C. 361-369.
272. A fast approach to predictive models: NO-oxidation in exhaust gas aftertreatment systems / W. Hauptmann et al. // *Topics in Catalysis*. – 2009. – T. 52. – №. 13-20. – C. 1925-1928.
273. Campbell C. T., Ertl G., Segner J. A molecular beam study on the interaction of NO with a Pt (111) surface // *Surface Science*. – 1982. – T. 115. – №. 2. – C. 309-322.
274. A Kinetic Study of NO Oxidation and NO_x Storage on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃ / L. Olsson et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – T. 105. – №. 29. – C. 6895-6906.
275. Farberow C. A., Dumesic J. A., Mavrikakis M. Density functional theory calculations and analysis of reaction pathways for reduction of nitric Oxide by hydrogen on Pt (111) // *ACS Catalysis*. – 2014. – T. 4. – №. 10. – C. 3307-3319.
276. Pattern formation during the oxidation of CO on Pt {100}: a mesoscopic model / R. B. Hoyle et al. // *Physical review letters*. – 2007. – T. 98. – №. 22. – C. 226102.
277. Chemisorption of CO and mechanism of CO oxidation on supported platinum nanoclusters / A. D. Allian et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 133. – №. 12. – C. 4498-4517.

278. Equilibrated adsorption of CO on silica-supported Pt catalysts / S. G. Podkolzin et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – T. 104. – №. 17. – C. 4169-4180.

279. Kinetics of the water–gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria / A. A. Phatak et al. // *Catalysis Today*. – 2007. – T. 123. – №. 1. – C. 224-234.

280. Bourane A., Dulaurent O., Bianchi D. Heats of adsorption of linear and multibound adsorbed CO species on a Pt/Al₂O₃ catalyst using in situ infrared spectroscopy under adsorption equilibrium // *Journal of Catalysis*. – 2000. – T. 196. – №. 1. – C. 115-125.

281. Bourane A., Bianchi D. Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ catalyst: from the surface elementary steps to light-off tests: V. Experimental and kinetic model for light-off tests in excess of O₂ // *Journal of Catalysis*. – 2004. – T. 222. – №. 2. – C. 499-510.

282. Theoretical study of CO₂ activation on Pt (111) induced by coadsorbed K atoms / J. M. Ricart et al. // *Surface science*. – 2000. – T. 460. – №. 1. – C. 170-181.

283. The striking difference in the behaviour of Rh and Pt towards their interaction with CO₂ / M. F. H. Van Tol et al. // *Surface science*. – 1993. – T. 287. – C. 201-207.

284. Callaghan C. A. Kinetics and catalysis of the water-gas-shift reaction: A microkinetic and graph theoretic approach. PhD Dissertation. – Worcester Polytechnic Institute, 2006. – 400 p.

285. Getman R. B., Schneider W. F. DFT-Based Coverage-Dependent Model of Pt-Catalyzed NO Oxidation // *ChemCatChem*. – 2010. – T. 2. – №. 11. – C. 1450-1460.

286. Avery N. R. An EELS study of N₂O adsorption on Pt (111) // *Surface science*. – 1983. – T. 131. – №. 2-3. – C. 501-510.

287. A new model for the ‘explosive’ NO+ CO reaction on Pt (100) / T. Fink et al. // *Vacuum*. – 1990. – T. 41. – №. 1-3. – C. 301-303.

288. Burch R., Daniells S. T., Hu P. N₂O and NO₂ formation on Pt (111): A density functional theory study // *The Journal of chemical physics*. – 2002. – T. 117. – №. 6. – C. 2902-2908.

289. Detailed reaction kinetics over commercial three-way catalysts / H. J. Kwon et al. // *Chemical Engineering Science*. – 2007. – T. 62. – №. 18. – C. 5042-5047.
290. Davies J. A., Norton P. R. Absolute coverage measurement of adsorbed CO and D₂ on platinum // *Nuclear Instruments and Methods*. – 1980. – T. 168. – №. 1. – C. 611-615.
291. Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt (111) / N. P. Lebedeva et al. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2002. – T. 524. – C. 242-251.
292. Ertl G., Neumann M., Streit K. M. Chemisorption of CO on the Pt (111) surface // *Surface Science*. – 1977. – T. 64. – №. 2. – C. 393-410.
293. High-pressure carbon monoxide adsorption on Pt (111) revisited: a sum frequency generation study / G. Rupprechter et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – T. 105. – №. 18. – C. 3797-3802.
294. Dong L., Jin Y., Chen Y. Dispersion state of CuO on CeO₂ – An incorporation model for the interaction between metal oxide and oxide support // *Science in China (B series)*. – 1996. – T. 26. – №. 6. – C. 561-566.
295. CuO–CeO₂ mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen / G. Avgouropoulos et al. // *Catalysis Letters*. – 2001. – T. 73. – №. 1. – C. 33-40.
296. Synergistic effects towards H₂ oxidation on the Cu–CeO₂ electrode: a combination study with DFT calculations and experiments / S. Wang et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – T. 4. – №. 15. – C. 5745-5754.
297. Jernigan G. G., Somorjai G. A. Carbon monoxide oxidation over three different oxidation states of copper: metallic copper, copper (I) oxide, and copper (II) oxide – a surface science and kinetic study // *Journal of Catalysis*. – 1994. – T. 147. – №. 2. – C. 567-577.
298. Study of cupric oxide nanopowders as efficient catalysts for low-temperature CO oxidation / D. A. Svintsitskiy et al. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2013. – T. 368. – C. 95-106.

299. Maimaiti Y., Nolan M., Elliott S. D. Reduction mechanisms of the CuO (111) surface through surface oxygen vacancy formation and hydrogen adsorption // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Т. 16. – №. 7. – С. 3036-3046.

300. Quantitative depth profiling of Ce³⁺ in Pt/CeO₂ by in situ high-energy XPS in a hydrogen atmosphere / Kato S. et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Т. 17. – №. 7. – С. 5078-5083.

301. Луценко В. А., Финякин Л. Н. Математическое моделирование химико-технологических процессов на аналоговых вычислительных машинах. Лабораторно-практические работы. М.: Химия, 1975. – 336 с.

302. 2013 Volkswagen Golf - Technik und Preise [Электронный документ] / Volkswagen AG. URL: http://volkswagen.de/content/medialib/vwd4/de/dialog/pdf/golfa7/preisliste/_jcr_content/renditions/rendition.download_attachment.file/golf_preisliste.pdf (дата обращения 16.05.2016).

303. Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 272 с.

304. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. – 502 с.

305. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки : справочник / Г.Г. Рабинович и др.; под ред. Е.Н. Судакова. М.: Химия, 1979. – 566 с.

306. Santos H., Costa M. The relative importance of external and internal transport phenomena in three way catalysts // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2008. – Т. 51. – №. 5. – С. 1409-1422.

307. Денбиг К. Г. Теория химических реакторов / Пер. с англ. Д. С. Азбеля; Под ред. акад. Н. М. Жаворонкова. – М.: Наука, 1968. – 191 с.

308. Streichsbier M. Non-catalytic NO_x removal from gas turbine exhaust with cyanuric acid in a recirculating reactor. PhD Thesis. – University of California, Berkeley, 1998. – 248 p.

309. Multi-scale modelling of mass transfer limited heterogeneous reactions in open cell foams / von Rickenbach J. et al. // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2014. – Т. 75. – С. 337-346.

310. The European Parliament and the Council of the European Union. Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information // Off. J. Eur. Union L Series, 2007. –V. 171. – P. 1-16.

311. The Effect of Three-way Catalyst Selection on Component Pressure Drop and System Performance / J. D. Pesansky et al. – SAE Technical Paper, 2009. – №. 2009-01-1072.

312. Preferential CO oxidation over Cu/CeO_{2-x} catalyst: internal mass transport limitation / D. I. Potemkin et al. // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Т. 176. – С. 165-171.

313. Snytnikov P. V. et al. Design, scale-out, and operation of a microchannel reactor with a Cu/CeO_{2-x} catalytic coating for preferential CO oxidation // Chemical Engineering Journal. – 2010. – Т. 160. – №. 3. – С. 923-929.

314. Energy efficiency and fuel consumption of fuel cells powered test railway vehicle / K. Ogawa et al. In: Proceedings of the 8th World Congress on Railway Research, 18-22 May 2008, Seoul, Korea, PS. 2.26.

315. Кафаров В. В., Глебов М. Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. – М.: Высшая школа, 1991. – 400 с.

316. CO preferential oxidation in H₂-rich stream over a CuO/CeO₂ catalyst with high H₂O and CO₂ tolerance / Z. Wu et al. // Fuel. – 2013. – Т. 104. – С. 41-45.

317. Дубровский И. И., Лукьянов В. Л. Проектирование автоматизированных систем управления химико-технологическими процессами и системами. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 211 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2012660475

Параллельное программное обеспечение для подбора
параметров деталей кинетических механизмов

Правообладатель(ли): **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU)**

Автор(ы): **Митричев Иван Игоревич,
Кольцова Элеонора Моисеевна, Женса Андрей Николаевич (RU)**

Заявка № 2012618096

Дата поступления 27 сентября 2012 г.

Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ
21 ноября 2012 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2016618809

Программа для построения и анализа микрокинетических механизмов поверхностных реакций

Правообладатель: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (RU)**

Авторы: **Митричев Иван Игоревич (RU), Женса Андрей Вячеславович (RU), Кольцова Элеонора Моисеевна (RU), Василенко Виолетта Анатольевна (RU)**

Заявка № 2016616562

Дата поступления 22 июня 2016 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 08 августа 2016 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев