

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Рижої Ірини Андріївни на тему: **“Математичне моделювання процесів оксидації чадного газу на неоднорідних каталізаторах”**,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.05.02 – математичне моделювання та обчислювальні методи

Актуальність теми дисертаційної роботи. Каталіз відіграє основну роль у сучасній хімічній промисловості і залучений до більш ніж 60% промислового і товарного виробництва. У каталітичних процесах ключовими є каталізатори, які можуть змінювати хід хімічних реакцій, покращувати селективність цільових продуктів чи зменшувати кількість побічних продуктів, у тому числі екологічно-шкідливих викидів. Переважна більшість промислово-значущих реакції хімічного синтезу є реакціями гетерогенного каталізу, які відбуваються на поверхні каталізатора або у приповерхневому шарі. Експериментальне дослідження ефективного протікання таких реакцій ускладнюється тим, що з одного боку властивості поверхні каталізатора істотно впливають на перебіг реакційно-дифузійних процесів, які на ній відбуваються, а з іншого – наявність приповерхневого шару суттєво змінює як структуру поверхні каталізатора, так і хід реакції. Тому виникає потреба побудови та дослідження математичних моделей каталітичних систем, які враховують вплив ряду факторів, а саме реконструкції поверхні, що стимулюється взаємодією адсорбованих на поверхні молекул та атомів підкладу, топології поверхні, структури приповерхневого шару, тощо, на перебіг реакційно-дифузійних процесів, які відбуваються на поверхні каталізатора. У зв'язку з цим тема, мета та завдання, поставлені в дисертаційній роботі Рижої І.А., є без сумніву *актуальними*.

Важливість та перспективність отриманих дисертантом результатів підтверджується також тим, що робота відповідає програмам і планам наукових досліджень Національного університету “Львівська політехніка”, що виконувалась у межах науково-дослідних робіт кафедри прикладної математики зокрема за темами: “Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах” (номер державної реєстрації 01107U001091, 2012-2013 р.); “Побудова і дослідження методів розв'язування задач прикладної

математики та інформатики” (номер державної реєстрації 0113U005296, 2013-2017 р.). У межах цих робіт здобувач була виконавцем та отримала усі результати, які становлять наукову новизну дисертаційного дослідження.

Структура та зміст дисертаційної роботи. Робота складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, який охоплює 97 найменувань, та трьох додатків. Загальний обсяг роботи становить 155 сторінок, у тому числі 110 сторінок основного тексту.

В анотації подано основний зміст роботи з короткою характеристикою кожного розділу.

У вступі висвітлено обґрунтування актуальності теми дисертації, визначено мету, завдання і методи дослідження, окреслено наукову новизну та практичне значення результатів математичного моделювання оксидації чадного газу на неоднорідних катализаторах, відображено зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, наведено дані про апробацію результатів, особистий внесок здобувача та кількість публікацій.

У першому розділі дисертаційної роботи проаналізовано відомі з експериментальних даних особливості геометрії поверхні металевого (платинового Pt) катализатора, своєрідність адсорбції, дифузії та десорбції чадного газу (CO) і кисню (O₂) на Pt, а також специфіку механізму Ленгмюра-Гіншелвуда (LH) проходження хімічної реакції каталітичного окиснення CO. Також проведено огляд існуючих підходів до опису реакційно-дифузійних процесів та побудови математичної моделі окиснення CO на поверхні Pt-катализатора. Далі у цьому ж розділі запропоновано і обґрунтовано математичну модель опису реакційно-дифузійних процесів для двосортної суміші частинок, адсорбованих на поверхні катализатора. Показано, що для реакції окиснення чадного газу на поверхні Pt-катализатора запропонована модель узагальнює одновимірну модель Крішер, Айсвірта, Ертла (КЕЕ модель), яка враховує як двовимірність поверхні катализатора, так і скінченність десорбції продукту реакції окиснення вуглекислого газу (CO₂).

Другий розділ присвячено питанням стійкості стаціонарних розв'язків системи кінетичних рівнянь окиснення CO на наноструктурованій плоскій поверхні Pt-катализатора для випадку миттєвої швидкості десорбції CO₂. Використовуючи метод Ляпунова, отримано умови стійкості системи та умови виникнення нестійкості Хопфа (автоколивного режиму). Проаналізовано впливи

параметрів моделі (парціальних тисків, констант реакцій, коефіцієнтів дифузії) на область коливного характеру реакції. Встановлено, що біфуркації Тюрінга для заданих параметрів моделі не існує. Проведено порівняльний аналіз отриманих результатів з відповідним одновимірним випадком.

У *третьому розділі* дисертаційної роботи за допомогою удосконаленого програмного забезпечення для числового розв'язування жорстких систем диференціальних рівнянь проведено числовий аналіз моделі окиснення CO на поверхні Pt(110) з миттєвою та скінченною швидкістю десорбції продукту реакції CO₂. В обох випадках отримано просторово-часові періодичні хімічні коливання поверхневих покриттів CO, O та частки поверхні неперебудованої (1×1) структури. У цьому ж розділі поведінку системи чисельно змодельовано на стійкій відносно перебудови грані (111) кристаліту Pt. Аналогічно до випадку Pt(110), наведено математичні викладки дослідження області стійкості стаціонарних розв'язків відповідної системи кінетичних рівнянь, здійснено числове дослідження та проведено аналіз отриманих результатів.

У *четвертому розділі* з використанням розроблених моделей досліджено вплив нанонеоднорідностей поверхні каталізатора та температури металевого підкладу на каталітичну оксидацію CO. Показано, що структурні зміни поверхні Pt(110) суттєво впливають на характер коливного режиму реакції, викликаючи появу тонкої структури (коливань змішаного режиму), яка спостерігається експериментально. Встановлено, що врахування рівняння для зміни температури каталізатора незначно позначається на динаміці процесу окиснення CO (відхилення становить не більше 2%), тому при моделюванні температуру підкладу можна вважати сталою і враховувати її вплив лише через відповідні залежності для параметрів моделі.

У *додатках* подано довідки про використання результатів дисертаційного дослідження, список опублікованих праць за темою дисертації, відомості про апробацію результатів дисертації, а також тексти комп'ютерних програм моделювання окиснення CO для випадків миттєвої швидкості десорбції CO₂ та змінної температури підкладу каталізатора.

Достовірність одержаних результатів, обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечується строгими теоретичними викладками при побудові математичної моделі реакційно-дифузійних процесів для механізму LH на поверхні металевого каталізатора, використанням

відповідних числових методів і сучасних засобів обчислювальної техніки для числового дослідження математичної моделі реакційно-дифузійних процесів окиснення чадного газу на плоскій поверхні платиногового каталізатора, а також узгодження окремих результатів з відомими у літературі теоретичними та експериментальними даними.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

- вперше обґрунтовано та побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів для механізму Ленгмюра-Гіншелвуда на поверхні металевого каталізатора, яка базується на описі нерівноважних процесів методом нерівноважного статистичного оператора Д. Зубарева, що дало змогу врахувати особливості протікання хімічних реакцій типу окиснення на поверхні платиногового каталізатора;
- вперше розроблено континуальну математичну модель реакційно-дифузійних процесів окиснення чадного газу (CO) на плоскій поверхні платиногового каталізатора, яка базується на узагальнених рівняннях кінетики хімічних реакцій для моделі типу ґраткового газу, що дало можливість врахувати скінченність швидкості десорбції продукту окиснення вуглекислого газу (CO₂) з поверхні каталізатора;
- вперше досліджено області стійкості стаціонарних розв'язків системи кінетичних рівнянь окисації CO на наноструктурованій плоскій поверхні платиногового каталізатора, що дало можливість проаналізувати вплив параметрів моделі (парціальних тисків, констант реакцій, коефіцієнтів дифузії) на область коливного характеру реакції, а також встановити умови існування просторово-часових нестійкостей (Хопфа та Тюрінга);
- вперше для побудованої математичної моделі виявлено просторово-часові періодичні хімічні коливання поверхневих покриттів CO, кисню (O), CO₂ та частки неперебудованої структури (1×1) поверхні каталізатора; показано, що врахування скінченності десорбції CO₂ незначно впливає як на хід реакції окиснення, так і на область стійкості реакції;
- вперше в рамках запропонованої моделі досліджено вплив наноструктури поверхні каталізатора на кінетику окиснення чадного газу та показано, що врахування огранювання та двовимірності поверхні каталізатора веде як до зміни області існування автоколивного режиму реакції окиснення CO, так і до

появи тонкої структури коливного протікання реакції (змішаний режим), яка спостерігається експериментально.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені математичні моделі та програмний продукт є ефективними для аналізу динаміки реакційно-дифузійних процесів на поверхні металевих катализаторів. Досліджені в роботі математичні моделі окиснення чадного газу можна застосовувати для вивчення інших типів каталітичних процесів та для технологічного проектування металевих катализаторів, на поверхнях яких проходить реакція окиснення. Практична цінність одержаних у роботі результатів підтверджена довідками про їхнє використання, зокрема у роботі ТзОВ “Інтер-Синтез” (м. Борислав, Львівська обл.) для здійснення оперативного моделювання та автоматизації конструювання структури поверхонь катализаторів. Крім того теоретичні результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі в Національному університеті “Львівська політехніка” при викладанні дисциплін: “Стохастичні моделі систем”, “Моделювання в нанотехнологіях”, “Рівняння математичної фізики” та “Чисельні методи математичної фізики”.

Публікації та апробація результатів дисертаційної роботи. Результати дисертаційної роботи опубліковані у 18 наукових праць, з них: 6 статей у наукових фахових виданнях України (серед яких 3 – у журналах, що входять до наукометричної бази Scopus, 2 – у журналі, що входить до наукометричної бази Index Copernicus Journals Master List, 1 – одноосібна), та 12 публікацій у матеріалах наукових конференцій. В опублікованих працях у повному обсязі викладено основні положення дисертаційної роботи, які винесено на захист. Особистий внесок здобувача у сумісних публікаціях є підтвердженим. Кількість публікацій та їх рівень відповідають встановленим вимогам до кандидатських дисертацій.

Оформлення дисертації та автореферату. Викладені в авторефераті актуальність теми, мета і завдання дослідження, наукова новизна одержаних результатів та їхнє практичне значення, стислий опис розділів повністю відповідають змісту дисертації. Особистий внесок здобувача у спільних публікаціях відображено в авторефераті та дисертації. Автореферат оформлений згідно з вимогами.

Дисертаційна робота Рижої І.А. написана грамотно, послідовно та має завершену логічну структуру, а також відповідає діючим вимогам щодо

оформлення дисертаційних робіт. Стиль викладення наукових положень та отриманих результатів забезпечує доступність їх сприйняття. Поставлену автором мету досягнуто, сформульовані завдання вирішено, а висновки повністю відображають основний зміст роботи.

Кандидатська дисертація Рижої І.А. за метою та змістом дослідження відповідає паспорту спеціальності 01.05.02 – “математичне моделювання та обчислювальні методи” (технічні науки), а саме напрямку досліджень “Розроблення або розвиток теорії математичного моделювання реальних явищ, об’єктів, систем чи процесів як сукупності формалізованих дій (операцій) для складання ефективних математичних описів досліджуваних об’єктів ...”.

Зауваження до дисертаційної роботи

1. Запропонована в роботі математична модель не містить складових, що описують дифузію атомів кисню. Наведені у роботі міркування про можливість нехтування такими процесами є тільки якісними. Автору слід було оцінити вплив процесів дифузії кисню на кінетику протікання реакції каталітичної оксидації CO.
2. Запропонована математична модель містить рівняння динаміки продукту реакції окиснення CO₂, в якому є два параметри a та b . У роботі не наведено міркувань, з яких умов вибираються значення цих параметрів та наскільки вибрані значення є оптимальними.
3. Описана рівнянням для параметра W можливість перебудови ґраткової структури поверхні каталізатора є миттєвою. Однак в реальному часі існує запізнення між перебудовою ґратки та зміною параметрів реакції окиснення. Оцінок впливу процесів запізнення, на жаль, не приведено.
4. При розгляді моделі оксидації CO на кристаліті (110), який перебудовується в процесі реакції, дисертант не враховує можливість залежності коефіцієнта дифузії D_{CO} від локальної координати $\vec{R} = (x, y)$, що, напевно, є важливим. Дифузійна складова рівняння еволюції для покриття CO не сильно ускладнюється при врахуванні такої залежності і підлягає числовому аналізу. На жаль, у дисертаційній роботі не наведено міркувань щодо можливості нехтування залежності $D_{CO}(\vec{R})$.

Вказані зауваження не зменшують загального позитивного враження щодо новизни та якості дисертаційної роботи в цілому.

Загальна оцінка роботи і висновок. Подана до захисту дисертаційна робота Рижої І.А. "Математичне моделювання процесів окисації чадного газу на неоднорідних каталізаторах" є оригінальним і завершеним науковим дослідженням, присвяченим розв'язанню актуального наукового завдання побудови та дослідження математичних моделей реакційно-дифузійних процесів окисації чадного газу на наноструктурованих платинових каталізаторах.

За своїм змістом, новизною отриманих результатів, їх науковим рівнем, обґрунтованістю висновків та практичним значенням отриманих результатів дисертаційна робота відповідає усім вимогам "Порядку присудження наукових ступенів" (зокрема п. 11 щодо кандидатських дисертацій), а її автор Рижа Ірина Андріївна виявила себе, як ерудований висококваліфікований спеціаліст в галузі математичного моделювання та обчислювальних методів, яка заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.05.02 – математичне моделювання та обчислювальні методи.

Офіційний опонент,

завідувач кафедри

економіко-математичного моделювання

та інформаційних технологій

Національного університету

"Острозька академія",

доктор технічних наук, професор



А.П. Власюк

ПІЛПИС *Власюк А.П.*
ПІЧТІВЕР ЖУЮ
НАЧАЛЬНИК ВІДДІЛУ
КАДРІВ НАУ «ОА»

