



«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора ИИХС РАН

А.Б. Куликов

«01» _____ 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Родионова Ильи Сергеевича «Макрокинетика гетерогенно-каталитического процесса с псевдоожиженным слоем катализатора на примере синтеза Фишера-Тропша», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность темы и содержание выполненной работы

В современной нефтехимии и энергетике существует острая потребность в получении экологически чистых моторных топлив и химических продуктов без примесей серы, а также в разработке эффективных способов утилизации углекислого газа. Решением, объединяющим обе эти задачи, выступает синтез Фишера-Тропша – процесс каталитической переработки синтез-газа (смеси CO и H₂, получаемой из природного газа, угля, биомассы; также возможно использование CO₂) в синтетические жидкие топлива и ценные кислородсодержащие соединения, включая метанол.

Диссертация Родионова Ильи Сергеевича соответствует Плану мероприятий по импортозамещению в отрасли химической промышленности Российской Федерации (приказ Минпромторга России от 15.11.2022 №4743) в части исследования и оптимального применения катализаторов синтеза метанола.

Катализаторы Cu/ZnO/Al₂O₃, обеспечивающие селективность по метанолу до 99%, обладают низкой термической стабильностью, в результате чего локальный перегрев частиц катализатора приводит к их быстрой дезактивации. Применение реакторов с псевдоожиженным слоем

катализатора позволяет эффективно отводить тепло, однако проектирование и масштабирование таких аппаратов осложняется необходимостью верификации макрокинетических моделей, учитывающих нестационарную гидродинамику секционированных слоев и ее влияние на нестационарные химические превращения при синтезе метанола. Диссертация Родионова И.С., направленная на решение этой задачи методами вычислительной гидродинамики и химической кинетики, является **актуальной** для нефтехимической отрасли, а ее тематика непосредственно связана с макрокинетикой и нестационарными химическими превращениями.

Цель работы – установление влияния гидродинамических условий на макрокинетическую синтез метанола в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора на распределительных решетках.

Основные **задачи**, решенные автором:

- 1) построение дискретной и континуальной гидродинамических моделей псевдооживленного слоя катализатора, определение режимов псевдооживления и их верификация на примере синтеза метанола;
- 2) построение макрокинетической модели гетерогенно-каталитических реакций синтеза метанола на катализаторе $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$;
- 3) проведение вычислительных экспериментов на макрокинетической модели и анализ влияния гидродинамических условий на протекание реакций.

Логика исследования выстроена последовательно в соответствии с задачами исследования. Во **введении** обоснована актуальность и степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, а также основные положения, выносимые на защиту. Отдельно отражены сведения о достоверности результатов, апробации работы и публикациях.

На первом этапе (**глава 1**) критически проанализированы литературные данные по синтезу Фишера-Тропша, катализаторам $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$,

гидродинамике псевдооживленного слоя и численными методами (TFM, DEM). Результаты обзора обосновывают выбор подходов и необходимость параметризации моделей для секционированного слоя.

На втором этапе (**глава 2**) сформулирована расчетная геометрия (одна ячейка распределительной решетки из вертикальных пластин) и представлен математический аппарат: система уравнений движения газа и частиц, модель турбулентности *realizable k-ε*, замыкающие соотношения двухжидкостной модели в рамках кинетической теории гранулярного потока.

На третьем этапе (**глава 3**) содержатся вычислительные эксперименты: анализ сеточной независимости, идентификация режимов псевдооживления с помощью FFT-анализа, параметризация TFM по данным DEM, построение макрокинетической модели синтеза метанола на основе модифицированного уравнения Аррениуса, интеграция кинетики в CFD-расчет и установление противофазной корреляции между флуктуациями гидравлического сопротивления и выходом продукта.

В **заключении** подведены итоги и намечены пути дальнейших исследований.

Диссертация имеет объем 118 страниц включает 35 рисунков, 5 таблиц и список литературы из 134 наименований.

Новизна исследования, выводов и рекомендаций

Автором получены следующие новые результаты.

1. Для системы «газ – полидисперсные частицы Cu/ZnO/Al₂O₃ и инертного материала» в секционированном псевдооживленном слое с вертикальными распределительными решетками определены эмпирические параметры замыкающих соотношений двухжидкостной модели (предел упаковки, фрикционный предел, угол внутреннего трения, коэффициент восстановления) и установлены характерные скорости газа, соответствующие поршнеобразному, кипящему и турбулентному режимам псевдооживления;

для модели межфазного сопротивления Гидаспова обосновано введение поправочного коэффициента.

2. Разработана макрокинетическая модель синтеза метанола на катализаторе $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ применительно к реактору с псевдооживленным слоем; на основе модифицированного уравнения Аррениуса с использованием литературных экспериментальных данных выполнен пересчет скоростей реакций в объемные с учетом массовой концентрации катализатора, а также подобраны кинетические параметры (предэкспоненциальные множители, энергии активации, температурные показатели), обеспечивающие описание скоростей реакций гидрирования CO_2 и паровой конверсии CO с погрешностью не более $\pm 5\%$ в интервале температур 473-573 К.

3. Обнаружена и количественно охарактеризована корреляция между флуктуациями гидравлического сопротивления псевдооживленного слоя и изменением выхода метанола: установлено, что эти колебания находятся в противофазе – максимумы концентрации продукта приходятся на моменты минимального сопротивления (взвешивания слоя), что ранее для секционированных псевдооживленных слоев не сообщалось.

Значимость полученных результатов для развития соответствующей отрасли науки и рекомендации по использованию

Разработанная методология сопряженного CFD-моделирования гидродинамики и химической кинетики расширяет возможности исследования экзотермических гетерогенно-каталитических процессов в секционированных псевдооживленных слоях. Установленная взаимосвязь между режимом псевдооживления и выходом метанола вносит вклад в фундаментальные представления о влиянии нестационарных гидродинамических условий на макрокинетику.

Рекомендации по использованию результатов.

1. Полученные эмпирические параметры замыкания двухжидкостной модели и идентифицированные режимы псевдооживления

могут быть непосредственно использованы при проектировании и масштабировании реакторов синтеза Фишера-Тропша с секционированным псевдооживленным слоем.

2. Выявленная корреляция «гидравлическое сопротивление – выход метанола» позволяет рекомендовать контроль флуктуаций давления как инструмент оперативной диагностики стабильности слоя и раннего обнаружения нежелательных режимов (поршнеобразование, каналообразование) в промышленных аппаратах.

3. Разработанная методология может быть применена для других экзотермических гетерогенно-каталитических процессов (например, окисления углеводородов, гидрирования углеводородов, полимеризации этилена) в псевдооживленном слое.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты и выводы диссертации будут интересны организациям, в которых проводятся экспериментальные и теоретические исследования гетерогенно-каталитических процессов, проводимых в псевдооживленном слое катализатора. Среди этих организаций такие **университеты**, как Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Ивановский государственный химико-технологический университет, Казанский государственный энергетический университет, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (г. Москва), такие **институты РАН**, как Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (г. Уфа), Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Уфимский институт химии УФИЦ РАН, такие **промышленные предприятия**, как ООО «Газпром метанол», ООО «Еврохим», ООО «Сибметакхим», ПАО «СИБУР Холдинг».

Представленные в диссертации результаты могут использоваться как для проектирования новых эффективных гетерогенно-каталитических реакторов, так и для оптимизации и повышения эффективности имеющихся реакторов без проведения дорогостоящего моделирования и верификации моделей.

Результаты диссертации могут использоваться при подготовке бакалавров, магистров, специалистов и аспирантов в дисциплинах по кинетике и катализу, исследованию режимов работы аппаратов химической промышленности, промышленным каталитическим процессам.

Достоверность и обоснованность научных положений

Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений обеспечивается следующим:

- 1) использованием апробированного CFD-пакета ANSYS Fluent, реализующего метод конечных объемов;
- 2) проведением анализа сеточной независимости;
- 3) параметризацией континуальной модели на основе детальной дискретной модели (DEM), верифицированной по литературным данным;
- 4) согласованием рассчитанных скоростей реакций с экспериментальными данными независимых авторов с погрешностью не более $\pm 5\%$;
- 5) непротиворечивостью выводов, подтвержденной FFT-анализом длительных зависимостей флуктуаций давления от времени.

Соответствие содержания автореферата диссертации

и подтверждение основных результатов в опубликованных работах

Автореферат по форме и содержанию соответствует диссертации и требованиям ВАК Минобрнауки России. Замечаний по оформлению и структуре автореферата и диссертации нет, требования ГОСТ Р 7.0.11-2011 соблюдены.

Основное результаты исследования, представленного в диссертации, опубликованы в 3 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России (в т.ч. Scopus/Web of Science), а также в 3 публикациях в сборниках материалов международных и всероссийских конференций.

Замечания по диссертации

1. Синтез метанола неправомерно называть синтезом Фишера-Тропша. Несмотря на схожесть аппаратного оформления, условий и сырьевой базы, это реакции с принципиально разными катализаторами и термодинамикой.

2. Расчеты выполнены для одной ячейки распределительной решетки лабораторного масштаба (90×90×140 мм). В промышленном реакторе ячейки объединены в кассеты, и газ может перетекать между ними над перегородками. Автор не обсуждает, как полученные эмпирические параметры (коэффициент 0.225 к модели Гидаспова, углы внутреннего трения) будут изменяться при масштабировании, и не предлагает критериев подобия.

3. При кипящем и турбулентном режимах (скорости газа 3-5 м/с) неизбежен частичный вынос мелких частиц катализатора. В модели предполагается, что все частицы остаются в расчетной области, тогда как в реальности унос изменяет гранулометрический состав слоя во времени и, следовательно, гидродинамику и активность катализатора.

4. Параметры модифицированного уравнения Аррениуса подобраны для 473-573 К, но не объяснено, почему выбран именно этот диапазон для Cu/ZnO/Al₂O₃, учитывая, что при температурах выше 573 К катализатор быстро дезактивируется (как указано во введении). Не показано, насколько экстраполяция модели за пределы этого диапазона сохраняет точность.

5. В диссертации констатируется завышение сопротивления в TFM на ~ 50 Па, однако не сопоставляются профили порозности по высоте ячейки или распределение времени пребывания газа. Без такого сравнения неясно, насколько TFM адекватно воспроизводит внутреннюю структуру слоя.

6. Автор исключил из исходной модели летучести компонентов и константы адсорбции, перейдя к модифицированному уравнению Аррениуса, и подобрал параметры для фиксированного состава ($\text{CO} - 18\%$, $\text{CO}_2 - 12\%$, $\text{H}_2 - 70\%$). В промышленности состав синтез-газа может колебаться; не показано, как изменится погрешность расчета выхода метанола при отклонении состава на $\pm 5-10\%$.

7. В исследовании использована единственная конфигурация распределительной решетки (вертикальные пластины высотой 60 мм, расстояние между решетками 80 мм). Для инженерных рекомендаций следовало бы провести параметрическое исследование влияния геометрических параметров на режим псевдооживления и выход продукта.

Указанные замечания не ставят под сомнение научные результаты диссертации.

Заключение

Диссертация Родионова Ильи Сергеевича является самостоятельно выполненной и завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена задача установления влияния нестационарной гидродинамики псевдооживленного слоя катализатора на кинетику синтеза метанола. Результаты решения этой задачи, представленные в диссертации, значимы для кинетики и гетерогенного катализа и соответствуют пункту 5 в части «Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах.» и пункту 6 «Разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов и технологий. Макрокинетика. Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов. Нестационарные химические превращения.» паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ. По новизне, научной и практической значимости диссертация полностью отвечает требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства

Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор работы, Родионов Илья Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Отзыв подготовил:

Константин Игоревич Дементьев, кандидат химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия.

 / К.И. Дементьев /
01.06.2026

Отзыв на диссертацию заслушан и обсужден на секции Ученого совета ИНХС РАН «Нефтехимия, кинетика и катализ» 26 мая 2026 г, протокол №4.

Подпись К.И. Дементьева заверяю.
И.о. Ученого секретаря ИНХС РАН, к.х.н.





Грушевенко Е.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)
Адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29
Тел.: +7 (495) 955-42-01, e-mail: director@ips.ac.ru, сайт: <http://www.ips.ac.ru>

Вход. № 05-2024
« 10 » 06 2026 г.
подпись 