

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Родионова Ильи Сергеевича «Макрокинетика гетерогенно-каталитического процесса с псевдооживленным слоем катализатора на примере синтеза Фишера-Тропша», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность темы диссертации

Актуальность темы диссертации обусловлена необходимостью развития методов математического описания гетерогенных каталитических систем с псевдооживленным слоем, широко применяемых в процессах крупнотоннажного органического синтеза и переработки углеродсодержащего сырья. Реакторы с псевдооживленным слоем характеризуются сложным нестационарным взаимодействием газовой и твердой фаз, сопровождающимся образованием неоднородностей распределения скоростей, концентраций и температур. Указанные особенности существенно осложняют прогнозирование гидродинамических и макрокинетических характеристик процесса, особенно при масштабировании лабораторных реакторов и переходе к промышленным условиям эксплуатации.

Научная новизна выполненных исследований

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке сопряженного подхода к описанию гидродинамики и макрокинеки гетерогенно-каталитического процесса синтеза метанола в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Впервые выполнена параметризация континуальной модели псевдооживленного слоя на основе результатов дискретного моделирования системы «газ – полидисперсные частицы катализатора и инертного материала» для реактора с вертикальными распределительными решётками. На основе дискретной модели идентифицированы поршнеобразный, кипящий и турбулентный режимы псевдооживления, установлены соответствующие им характерные скорости газа и определены параметры замыкающих соотношений, обеспечивающие согласование континуального и дискретного описания.

Научной новизной обладают результаты, связанные с выявлением ограничений континуального описания псевдооживленного слоя. Установлено, что использование стандартной модели межфазного сопротивления не обеспечивает адекватного

воспроизведения гидродинамики слоя без введения дополнительного поправочного коэффициента. Показано наличие систематических различий между дискретным и континуальным подходами, выражающихся в завышении гидравлического сопротивления, сглаживании высокочастотных флуктуаций давления и более вязком характере движения твёрдой фазы в континуальной модели вследствие не учёта локальных межчастичных взаимодействий и полидисперсности.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в разработке макрокинетической модели синтеза метанола на катализаторе $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ в реакторе с псевдооживленным слоем и распределительными решётками слоя.

Практическая значимость работы заключается в получении значения эмпирических параметров замыкания рассматриваемой модели и установленные диапазоны гидродинамических режимов, что позволяет оценивать рабочие скорости газа, прогнозировать гидравлическое сопротивление слоя и выбирать оптимальные режимы эксплуатации реакторов.

Основное содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы, содержащего 134 ссылки. Материалы представленной работы были изложены на 118 страницах машинописного текста и содержат 35 рисунков и 5 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов исследования.

В **первой главе** выполнен анализ литературных данных по гидродинамике псевдооживленного слоя, современным методам вычислительной гидродинамики и подходам к моделированию систем газ- твёрдое тело. Рассмотрены исторические этапы развития представлений о псевдооживлении, классификация режимов псевдооживленного слоя и методы их экспериментального и численного исследования. Особое внимание уделено континуальным и дискретным подходам к моделированию псевдооживленного слоя, моделям межфазного взаимодействия и современным CFD-подходам к описанию реакторов каталитического синтеза. Представлены основные сведения о механизмах процесса Фишера-Тропша с применением железокобальтовых и медьцинккалюминиевых каталитических систем, указаны условия проведения синтеза в промышленных условиях. Рассмотрены основные варианты технологического оформления синтеза Фишера-Тропша.

В конце первой главы сделаны основные выводы и обобщения, на основании которых сформулирована цель работы.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования, обоснован выбор рассматриваемых моделей расчета гидродинамики. Сформулирована двухэтапная методология исследования: на первом этапе на модельном объекте (воздух при нормальных условиях и при условиях синтеза) методом CFD-DEM определяются и режимы псевдооживления и их характерные скорости; на втором этапе выполняется параметризация континуальной двухжидкостной модели (TFM) по результатам CFD-DEM с последующей интеграцией в CFD-TFM макрокинетической модели синтеза метанола.

В качестве реального каталитического процесса рассмотрен процесс синтеза метанола протекающий в псевдооживленном слое, в работе использованы экспериментальные данные по активности промышленного образца медьцинкалюминиевого катализатора.

Третья глава посвящена результатам вычислительных экспериментов и их обсуждению. Выполнено построение дискретной и континуальной гидродинамических моделей псевдооживленного слоя катализатора с определением режимов псевдооживления и их характерных скоростей газа. Проведён анализ сеточной независимости, исследовано влияние скорости газа на структуру слоя, распределение твёрдой фазы и характер флуктуаций давления. Выполнена параметризация двухжидкостной модели по результатам CFD-DEM моделирования и проведена её верификация применительно к синтезу метанола в присутствии катализатора $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Построена макрокинетическая модель гетерогенно-каталитических реакций синтеза метанола на основе модифицированного уравнения Аррениуса и выполнена её интеграция в CFD-TFM модель реактора. В результате вычислительных экспериментов установлена взаимосвязь между нестационарной гидродинамикой псевдооживленного слоя и флуктуациями концентрации метанола. Показано, что максимальные значения концентрации продукта соответствуют моментам наиболее интенсивного взвешивания слоя вследствие улучшения контакта реагирующего газа с поверхностью катализатора. Определены оптимальные гидродинамические условия процесса для исследуемой конфигурации распределительных решёток.

Результаты исследования обоснованы использованием современных методов вычислительной гидродинамики, сопоставлением дискретного и континуального подходов, а также согласованием расчётных данных и литературными данными.

В разделе **заклучении** сформулированы основные результаты полученные автором. Выводы в полной мере отражают содержание работы, имеют полное соответствие цели и поставленным задачам.

Достоверность результатов и выводов

С позиции достоверности результатов у оппонента к автору нет претензий: все методики расчета апробированы, надежны, причем автор подробно описывает все детали расчета, что, несомненно, является достоинством диссертационной работы.

Вопросы и замечания по диссертации

1. В псевдооживленном слое происходят столкновения частиц катализатора, из-за чего гранулы перетираются и разрушаются, а пыль уносится вместе с газом, выбранный катализатор синтеза метанола MegaMax 700 не предназначен для использования в данных гидродинамических условиях. Учитывались ли в модели прочностные характеристики гранул катализатора? И почему был выбран именно MegaMax 700?

2. В процессе синтеза уменьшается количество вещества за счёт связывания углерода, при этом уменьшаются удельный объём и давление газа. Учитывалось ли это в модели и как?

3. Проводилось ли сравнение модели с экспериментальными данными? Работа [123], на которую ссылается автор, также посвящена моделированию кинетики и сопоставлению нескольких кинетических моделей, экспериментальных данных как таковых там нет.

4. Каким образом обосновывался выбор именно модели сопротивления Гидаспова для описания межфазного взаимодействия в псевдооживленном слое, и проводилось ли сравнение с альтернативными моделями межфазного сопротивления, применяемыми при моделировании газо-твёрдых систем?

5. С чем может быть связано существенное различие спектров флуктуаций давления, полученных в дискретной и континуальной моделях, и насколько выявленные расхождения влияют на корректность прогноза макрокинетических характеристик процесса?

6. Учитывалось ли влияние тепловых эффектов экзотермических реакций на локальную гидродинамику слоя и распределение концентраций компонентов в объёме реактора?

7. Чем объясняется снижение расчётной мольной доли метанола относительно экспериментально ожидаемых значений, помимо уменьшения времени пребывания газа в реакционной зоне, и анализировалось ли влияние распределения пузырьковой фазы на эффективность контакта реагентов с катализатором?

8. Рассматривалась ли возможность учёта дезактивации катализатора $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ вследствие локальных перегревов и спекания активной фазы при длительной эксплуатации катализатора, и каким образом это могло бы повлиять на устойчивость рассчитанных гидродинамических и макрокинетических режимов?

9. Насколько легко адаптировать предложенные подходы к моделированию при смене катализатора, например на традиционные для синтеза Фишера-Тропша катализаторы на основе железа или кобальта?

10. «Однако» в начале предложения является союзом и не требует обособления запятыми, а в середине предложения становится вводным словом, которое необходимо выделять пунктуационно.

11. Все выводы о режимах псевдооживления (поршнеобразный, кипящий, турбулентный) и значениях гидравлического сопротивления базируются исключительно на численных расчетах. Автор не приводит сравнения с независимыми экспериментальными измерениями (например, перепада давления на слое или визуализации пузырей) для выбранной геометрии распределительных решеток. Параметризация континуальной модели по результатам расчетов на дискретной модели, безусловно, повышает внутреннюю согласованность, но не заменяет прямого сопоставления с физическим опытом.

12. Автор отмечает, что катализатор $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ характеризуется низкой термической стабильностью и быстро дезактивируется при температуре выше 300°C . Однако в макрокинетической модели и вычислительных экспериментах дезактивация не учитывается, т.е. предполагается постоянная активность во времени. В реальных промышленных условиях, особенно при возможных локальных перегревах в псевдооживленном слое, это могло бы существенно изменить прогноз выхода метанола. Автору следовало бы обсудить пределы применимости модели с учетом этого фактора.

Перечисленные замечания не влияют на положительную общую оценку работы.

Заключение по работе

Диссертационная работа Родионова Ильи Сергеевича на тему «Макрокинетика гетерогенно-каталитического процесса с псевдооживленным слоем катализатора на примере синтеза Фишера-Тропша» является законченной научно-квалификационной работой, в которой получено решение актуальной проблемы – установление

количественного соотношения между гидродинамическими режимами и макрокинетикой экзотермического каталитического процесса синтеза метанола в секционированном псевдооживленном слое.

По актуальности темы, степени обоснованности научных положений, достоверности полученных результатов, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Родионова Ильи Сергеевича соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Считаю, что соискатель заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

доктор химических наук, специальность
02.00.04 – физическая химия,
главный научный сотрудник научно-
исследовательской лаборатории синтеза,
исследований и испытания каталитических
и адсорбционных систем для процессов
переработки углеводородного сырья
e-mail: prozorovda@mail.ru
8-905-059-40-24



Прозоров Дмитрий Алексеевич

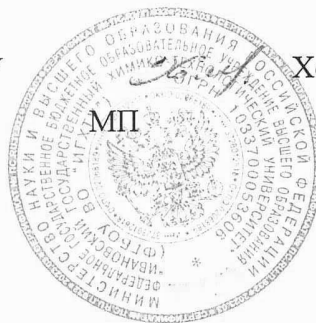
01.06.2026

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, д. 7
Контактные телефоны: телефон: +7 (4932) 32-92-41; Факс: +7 (4932) 41-79-95
Адреса электронной почты: rector@isuct.ru

Достоверность сведений об оппоненте *Дмитрии Алексеевиче Прозорове* подтверждаю:

Ученый секретарь ученого совета ИГХТУ

Хомякова А.А.



Вход. № 05-9025
« 10 » 06 2026 г.
подпись *Прошу*