

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи



**РОДИОНОВ ИЛЬЯ СЕРГЕЕВИЧ**

**МАКРОКИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА  
С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА НА ПРИМЕРЕ  
СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША**

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Н.В. Улитин

Казань-2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР .....	11
1.1 Синтез Фишера-Тропша .....	11
1.1.1 Механизм реакции .....	13
1.1.2 Применяемые катализаторы.....	17
1.2 Псевдооживление в химической технологии .....	19
1.2.1 Основные понятия.....	21
1.2.2 Аппаратурное оформление .....	26
1.2.3 Экспериментальные и теоретические методы исследования.....	30
1.3 Характеристика численных методов описания сплошной среды и дискретной фазы .....	32
1.3.1 Модель Эйлера-Эйлера, или TFM .....	36
1.3.2 Модель дискретных элементов, или DEM .....	38
1.4 Модели турбулентности .....	43
1.4.1 $k$ - $\varepsilon$ модели.....	45
1.4.2 $k$ - $\omega$ модели.....	47
1.4.3 Модель напряжений Рейнольдса, или RSM .....	48
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	51
2.1 Объект исследования .....	51
2.1.1 Модельный объект .....	55
2.1.2 Реальный объект.....	56
2.2 Методы исследования.....	57
2.2.1 Модели движения газа и частиц .....	57
2.2.2 Модель турбулентности .....	60
2.2.3 Уравнение переноса компонентов.....	62
2.2.4 Замыкающие соотношения двухжидкостной модели .....	63
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	68
3.1 Построение дискретной и континуальной гидродинамических моделей псевдооживленного слоя катализатора на модельном объекте с определением	

режимов псевдооживления, с их дальнейшей верификацией на примере синтеза метанола в присутствии катализатора Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
3.2 Построение макрокинетической модели гетерогенно-каталитических реакций синтеза метанола в присутствии катализатора Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	85
3.3 Проведение вычислительных экспериментов на макрокинетической модели и анализ влияния гидродинамических условий на протекание гетерогенно-каталитических реакций синтеза метанола .....	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	100
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	103

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Синтез Фишера-Тропша представляет собой универсальную и масштабируемую технологию превращения синтез-газа в углеводородные производные, позволяющую получать не только высококачественные моторные топлива, но и ценные кислородсодержащие продукты – высшие спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, а также метанол. В частности, на гетерогенных катализаторах на основе меди, модифицированных оксидами цинка и алюминия ( $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ), достигается селективность по метанолу до 99% в мягких условиях, однако такие катализаторы характеризуются низкой термической стабильностью и быстро дезактивируются при превышении температуры выше  $300^\circ\text{C}$  из-за агломерации наночастиц меди и спекания оксидной фазы. Поскольку сам синтез Фишера-Тропша является сильно экзотермичным и проводится в присутствии гетерогенных катализаторов, использование традиционного неподвижного слоя создает риск локальных перегревов, что приводит к дезактивации катализатора, падению селективности и повышению опасности аварий. Перспективным решением проблемы тепло- и массообмена выступает применение реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора, однако проектирование и исследование таких аппаратов сложны из-за гидродинамики псевдоожиженного слоя частиц – образование пузырей, неоднородности потока, зависимость от свойств частиц и условий в реакторе. В настоящее время для описания псевдоожиженных систем широко используются методы вычислительной гидродинамики (CFD) совместно с двумя основными подходами: методом дискретных элементов (DEM, или дискретная модель) и двухжидкостной моделью (TFM, или континуальная модель). DEM, основанный на отслеживании траекторий каждой частицы, является вычислительно затратным и поэтому практически неприменим для моделирования крупных сегментов промышленных реакторов. TFM, напротив, рассматривает обе фазы как взаимопроникающие континуумы, но требует определения большого числа замыкающих соотношений (для межфазного взаимодействия, гранулярной температуры и т.д.), что делает необходимой объемную верификацию модели на

экспериментальных данных. Таким образом, для каждой конкретной комбинации «конструкция реактора – газ – частицы», особенно с учетом химических превращений и тепловыделения, требуется индивидуальная параметризация и валидация гидродинамических и макрокинетических моделей. В связи с вышесказанным **актуальной задачей** является установление влияния гидродинамических условий на макрокинетику гетерогенно-каталитического синтеза Фишера-Тропша в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора, расположенном на распределительных решетках, с применением методов вычислительной гидродинамики, что и стало **целью настоящей диссертации**. Для достижения данной цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1) построение дискретной и континуальной гидродинамических моделей псевдооживленного слоя катализатора на модельном объекте с определением режимов псевдооживления и их дальнейшей верификацией на примере синтеза метанола в присутствии катализатора  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ;

2) построение макрокинетической модели гетерогенно-каталитических реакций синтеза метанола в присутствии катализатора  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ;

3) проведение вычислительных экспериментов на макрокинетической модели и анализ влияния гидродинамических условий на протекание гетерогенно-каталитических реакций синтеза метанола.

Диссертационное исследование выполнено в рамках государственного задания «Молекулярный дизайн катализаторов с применением искусственного интеллекта», соглашение № 075-00021-26-00 от 12.01.2026.

### **Научная новизна**

1. Впервые выполнена параметризация континуальной модели на основе результатов моделирования дискретной модели для системы «газ – полидисперсные частицы катализатора  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  и инертного материала» в реакторе синтеза метанола с псевдооживленным слоем, расположенным в вертикальных распределительных решетках. С использованием дискретной модели идентифицированы режимы псевдооживления (поршнеобразный, кипящий, турбулентный) и их характерные скорости газа (1.4; 3.0 и 5.0 м/с соответственно).

Для континуальной модели подобраны эмпирические параметры замыкающих соотношений (предел упаковки 0.64, фрикционный предел упаковки 0.6, угол внутреннего трения  $29^\circ$ , коэффициент восстановления 0.92). Показано, что стандартная модель межфазного сопротивления Гидаспова требует введения эмпирического поправочного коэффициента 0.225 для адекватного воспроизведения поведения слоя, полученного для дискретной модели. Сравнение результатов расчетов дискретной и континуальной модели выявило систематические различия: гидравлическое сопротивление слоя в континуальной модели оказывается завышенным в среднем на  $\sim 50$  Па; в спектре флуктуаций давления отсутствуют высокочастотные хаотические составляющие, характерные для дискретной модели; движение твердой фазы в континуальной модели носит более «вязкий» характер. Это связано с неучетом полидисперсности частиц и локальных эффектов межчастичного взаимодействия из-за континуального приближения модели.

2. Построена макрокинетическая модель синтеза метанола на катализаторе  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  в реакторе с псевдооживленным слоем, основанная на подборе параметров модифицированного уравнения Аррениуса по экспериментальным данным о скоростях реакций гидрирования  $\text{CO}_2$  и пароводяной конверсии  $\text{CO}$ . Впервые для реактора с псевдооживленным слоем катализатора, расположенным в распределительной решетке из вертикальных пластин и условий процесса синтеза метанола (50 бар, 473-573 К) экспериментальные скорости реакций, представленные в литературе, были пересчитаны в объемные скорости с учетом массовой концентрации катализатора в слое твердых частиц. По полученным значениям выполнен подбор параметров модифицированного уравнения Аррениуса констант скоростей обеих реакций (предэкспоненциальных множителей, температурных показателей степени и энергий активации), обеспечивающих описание скоростей реакций с погрешностью не более  $\pm 5\%$  во всем исследованном диапазоне температур. Полученная макрокинетическая модель интегрирована в верифицированную континуальную модель, что позволило выполнить сопряженные расчеты гидродинамики и химических превращений в

трехмерной нестационарной постановке. В результате вычислительных экспериментов показано, что мольная доля метанола на выходе составила  $\sim 1.75\%$  мол., что ниже ожидаемой по эксперименту вследствие меньшего времени пребывания газа в зоне реакции. Установлено, что флуктуации гидравлического сопротивления слоя и колебания выхода метанола находятся в противофазе: максимумы концентрации продукта соответствуют моментам взвешивания слоя (минимальному сопротивлению) и наилучшему контакту газа с катализатором. Выявленная корреляция объясняет влияние нестационарной гидродинамики на макрокинетику процесса.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Разработанная макрокинетическая модель синтеза метанола на катализаторе  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  в реакторе с псевдооживленным слоем и распределительными решетками слоя: 1) может служить основой для выявления взаимосвязи между нестационарной гидродинамикой (режимами псевдооживления, флуктуациями гидравлического сопротивления, частотными характеристиками) и макрокинетикой экзотермических гетерогенно-каталитических реакций синтеза Фишера-Тропша; 2) расширяет методологию сопряженного CFD-моделирования гидродинамики и химической кинетики в секционированных псевдооживленных слоях с учетом полидисперсности катализатора и неидеальности межфазного взаимодействия.

Полученные в работе значения эмпирических параметров замыкания континуальной модели и установленные гидродинамические режимы псевдооживленного слоя полидисперсных частиц катализатора  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  в ячейках распределительной решетки позволяют осуществить выбор диапазона рабочих скоростей газа и оценить гидравлическое сопротивление слоя при проектировании и масштабировании реакторов синтеза Фишера-Тропша.

Выявленная корреляция между флуктуациями гидравлического сопротивления слоя и колебаниями концентрации метанола на выходе (максимумы выхода продукта соответствуют моментам взвешивания слоя) может использоваться для оперативной диагностики и управления режимом

псевдоожигения в промышленных реакторах; использованный в работе FFT-анализ флуктуаций давления применим для мониторинга стабильности слоя и раннего обнаружения нежелательных режимов (поршнеобразование, каналообразование).

### **Методология и методы исследования**

Все гидродинамические и макрокинетические расчеты, а также анализ на основе быстрого преобразования Фурье (FFT-анализ) выполнили в программном пакете ANSYS Fluent 2021R1, реализующем метод конечных объемов.

Исследование разделили на два этапа.

1. Исследование гидродинамики с использованием дискретной модели на модельном объекте (воздух при нормальных условиях) с последующей параметризацией и верификацией континуальной модели.

2. Совместное моделирование гидродинамики и макрокинетики на континуальной модели в условиях, приближенных к реальному процессу синтеза метанола на катализаторе  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ .

Движение газовой фазы описывали осредненными по объему уравнениями Навье-Стокса, движение твердых частиц описывали уравнениями баланса сил и момента в рамках модели мягких сфер DEM для дискретной модели и уравнениями кинетической теории гранулярного потока для континуальной модели. Взаимодействие между фазами задавали моделью сопротивления Гидаспова. Для учета турбулентности газа применили realizable  $k$ - $\epsilon$  модель. На основе дискретной модели определили минимальную скорость псевдоожигения, критические скорости для различных режимов (поршнеобразного, кипящего, турбулентного) и их частотные характеристики (FFT-анализ).

Параметризацию континуальной модели выполнили по результатам расчета дискретной модели. Для замыкающих соотношений в рамках кинетической теории гранулярных потоков подобрали эмпирические параметры (предел упаковки, фрикционный предел упаковки, угол внутреннего трения, коэффициент восстановления). Для адекватного воспроизведения поведения слоя ввели поправочный коэффициент к модели сопротивления Гидаспова.

В верифицированную континуальную модель интегрировали макрокинетическую модель синтеза метанола на катализаторе  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . В основу макрокинетической модели положена кинетическая схема, состоящая из двух реакций – гидрирования  $\text{CO}_2$  и паровой конверсии  $\text{CO}$ . На основе экспериментальных данных о скоростях этих реакций, с учетом массовой концентрации катализатора в слое, подобрали параметры модифицированного уравнения Аррениуса констант скоростей обеих реакций (энергии активации, предэкспоненциальные множители, температурные показатели степени). Для расчета свойств газовой смеси использовали уравнение состояния Соаве-Редлиха-Квонга.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Интерпретация гидродинамических режимов псевдооживления (поршнеобразного, кипящего, турбулентного) полидисперсного катализатора  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  в реакторе синтеза метанола с распределительными решетками слоя с помощью анализа их частотных характеристик.

2. Закономерности влияния нестационарной гидродинамики псевдооживленного слоя катализатора  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  на макрокинетику синтеза метанола.

**Достоверность полученных результатов и обоснованность положений, выносимых на защиту**, обеспечивается комплексным подходом к исследованию, включающим использование современных и надежных методов компьютерного моделирования, а также сопоставлением расчетных данных с экспериментальными результатами.

**Личный вклад автора** заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения задач исследования, анализе результатов, формулировании заключения и участии в написании и подготовке публикаций. Работа выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ».

#### **Соответствие специальности**

Содержание диссертации соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ:

п. 5 в части «Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах.»;

п. 6 «Разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов и технологий. Макрокинетика. Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов. Нестационарные химические превращения.».

### **Апробация результатов работы**

Результаты обсуждались на всероссийских и международных конференциях: IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2024), XIII Международной молодежной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, 2023), конференция «Жить в XXI веке – 2025» (Казань, 2025).

### **Публикации**

Результаты работы представлены в 3 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России для размещения материалов диссертаций, и в 3 публикациях в сборниках материалов конференций.

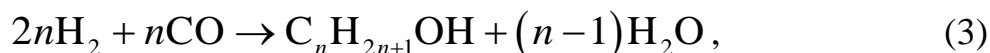
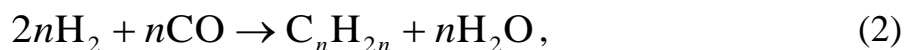
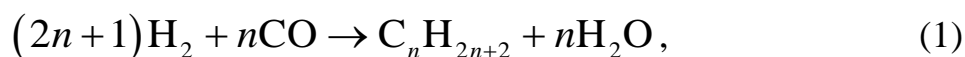
**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 118 страницах, содержит 35 рисунков и 5 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения и списка использованной литературы, насчитывающего 134 наименования.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

### 1.1 Синтез Фишера-Тропша

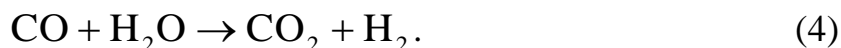
Синтез Фишера-Тропша представляет собой серию гетерогенно-каталитических химических реакций полимеризационного типа, в ходе которых синтез-газ (смесь CO и H<sub>2</sub>) превращается в углеводородные производные [1]. Данный синтез был впервые применен в Германии в 1920-х годах и с тех пор стал промышленно проверенным методом производства высокочистых синтетических жидких топлив и химических веществ. Ключевая особенность процесса – возможность использования синтез-газа, получаемого из широкого спектра углеродсодержащих ресурсов: природный газ, уголь или биомассу [2, 3]. Основное назначение синтеза Фишера-Тропша – это производство чистых, практически лишенных серы парафиновых углеводородов, которые могут быть использованы для получения высококачественного дизельного топлива, авиационного керосина и других нефтепродуктов [4, 5]. Помимо получения углеводородных топлив, модифицированные варианты синтеза Фишера-Тропша целенаправленно применяются для производства ценных оксигенатов, включая высшие спирты, альдегиды и карбоновые кислоты [6]. Эти соединения выступают важными полупродуктами в промышленном органическом синтезе, а также используются как экологичные компоненты моторных топлив и полярные растворители [6]. Сдвиг селективности синтеза в сторону кислородсодержащих продуктов достигается за счет введения специфических промоторов (например, щелочных металлов, меди или молибдена) и оптимизации парциальных давлений синтез-газа, что стабилизирует промежуточные поверхностные ацильные и алкоксильные комплексы, предотвращая их полное гидрирование до парафинов [7].

Химическая сущность синтеза заключается в полимеризации молекул синтез-газа на поверхности катализатора [8, 9]. Основные реакции получения парафинов, олефинов и спиртов могут быть представлены в виде упрощенных балансовых уравнений [8-10]:



где  $n$  – число атомов углерода в образующейся углеводородной цепи.

Также на катализаторах синтеза ФТ может протекать реакция паровой конверсии СО:



Продуктовый поток после реактора Фишера-Тропша состоит из смеси газообразных углеводородов (преимущественно метана), жидких парафинов и длинноцепочечных восков [11, 12]. Этот комплексный состав требует дальнейшей переработки (например, гидрокрекинга) для отделения целевых фракций от менее ценных продуктов [13, 14].

Экономика и географическое распределение производств на основе синтеза Фишера-Тропша зависит от того, что является источником сырья для процесса. Наиболее распространенными являются три пути [10, 15-17]:

1. производство из угля (coal-to-liquids, CTL) – путь исторически был одним из первых, используемых в Германии во время Второй мировой войны, при котором уголь подвергается процессу газификации для получения синтез-газа с высоким содержанием СО и низким содержанием  $H_2$ ;

2. производство из природного газа (gas-to-liquids, GTL) – природный газ сначала конвертируется в синтез-газ через процесс паровой конверсии с получением оптимального соотношения  $H_2/CO$  около 2:1;

3. производство из биомассы (biomass-to-liquids, BTL) – биомасса проходит через стадию газификации для получения синтез-газа по аналогии с углем.

Синтез Фишера-Тропша является универсальной и масштабируемой технологией, обеспечивающей стратегическую гибкость в производстве топлив и ценных химических продуктов. Его ключевое преимущество заключается в возможности использования разнообразных и доступных углеродных ресурсов для

получения чистых, высококачественных продуктов. Его высокая эффективность в производстве топлива и ценных химических продуктов, возможность интеграции с возобновляемыми источниками энергии и технологиями улавливания  $\text{CO}_2$  делают его одним из наиболее перспективных направлений в современной энергетике и химической промышленности [9, 18].

### 1.1.1 Механизм реакции

Реакционный механизм синтеза Фишера-Тропша является предметом интенсивных научных исследований на протяжении почти столетия, и, несмотря на значительные достижения в его понимании, многие детали все еще остаются предметом дискуссий [19]. Тем не менее, существует общепринятая модель, описывающая последовательность основных реакций процесса, которая успешно применяется для разработки и анализа кинетических моделей [20, 21]. Эта модель, основанная на подходах Лэнгмюра-Хиншельвуда-Хоуглунда-Уотсона, рассматривает реакции Фишера-Тропша как поверхностную полимеризацию, происходящую на металлических активных центрах катализатора [20, 21]. Процесс можно условно разделить на четыре последовательных этапа: адсорбцию реагентов, инициирование, рост цепи и завершение цепи [20, 21].

Первым шагом в механизме синтеза Фишера-Тропша является адсорбция реагентов – молекул оксида углерода ( $\text{CO}$ ) и водорода ( $\text{H}_2$ ) – на активных центрах катализатора [20-22]. Адсорбция происходит на поверхности частиц переходных металлов, таких как железо или кобальт. Важно отметить, что  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  конкурируют за одни и те же адсорбционные центры на поверхности катализатора, что создает эффект подавления [23].

Второй, и, как правило, самый медленный этап – инициирование. Он начинается с диссоциативной адсорбции молекулы  $\text{CO}$ , когда прочная тройная связь  $\text{C}\equiv\text{O}$  разрывается [24, 25]. Разрыв  $\text{C}-\text{O}$  связи считается лимитирующей стадией для многих катализаторов, поскольку он требует значительной энергии активации [24, 25]. Теоретически, этот процесс может идти несколькими путями.

Один из первых предложенных механизмов предполагал участие карбида металла (например,  $\text{Co}_2\text{C}$ ), который реагирует с адсорбированным водородом, образуя метиленовую группу ( $-\text{CH}_2-$ ), являющуюся мономером для роста цепи [26]. Однако современные расчеты на основе теории функционала плотности показывают, что на поверхности кобальта доминирует альтернативный путь, при котором диссоциация  $\text{CO}$  происходит с участием водорода [27, 28]. В рамках этого механизма  $\text{CO}$  гидрируется до формила ( $\text{HCO}$ ), который затем диссоциирует с образованием адсорбированной  $\text{CH}_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) группы и атома кислорода. Эти  $\text{CH}_x$ -группы являются отправной точкой для образования первой углерод-углеродной связи, что и составляет суть этапа инициирования [27, 28]. В общем виде механизм инициирования представлен на рис. 1.

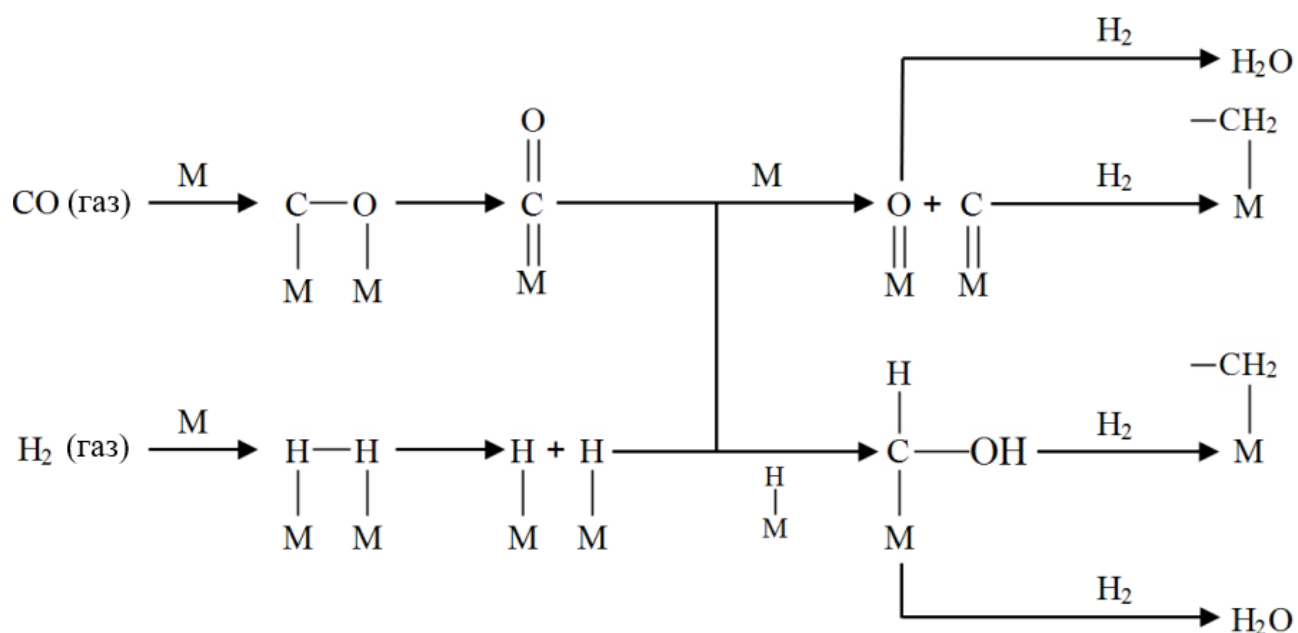


Рисунок 1 – Этап инициирования в карбидном механизме реакций синтеза Фишера-Тропша [29]

Третий и самый длительный этап – рост цепи. Образованные  $\text{CH}_x$ -группы, адсорбированные на соседних активных центрах катализатора, соединяются с образованием первой углерод-углеродной связи [30, 31]. После того как первая углерод-углеродная связь образована, начинается циклический процесс увеличения ее длины на один атом углерода за каждый цикл (рис. 2) [30, 31]. Кроме

объединения  $\text{C}_n\text{H}_x$ -групп в углеводородную цепь, также возможна вставка CO (рис. 3) [32].

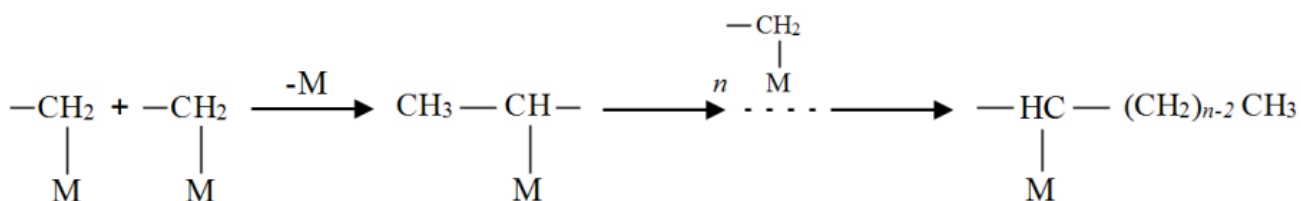


Рисунок 2 – Реакции продолжения цепи в карбидном механизме синтеза Фишера-Тропша [29]

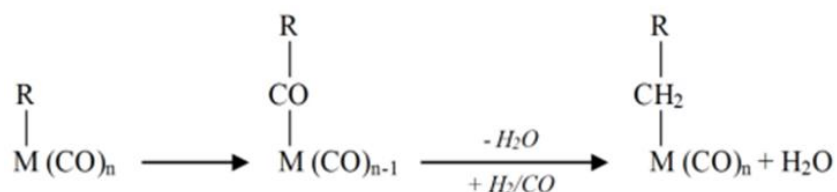


Рисунок 3 – Общая схема роста цепи в механизме внедрения CO (R обозначает водород или алкильную группу) [32]

Четвертый этап – обрыв цепи. Рост цепи не является бесконечным и может быть прекращен двумя основными способами. Первый – полная гидрогенизация, при которой олефиновая группа полностью насыщается водородом, образуя парафин (алкан). Второй – дегидрирование, при котором углеводородная цепь отщепляется от поверхности в виде олефина (алкена). Механизм образования различных продуктов представлен на рис. 4.

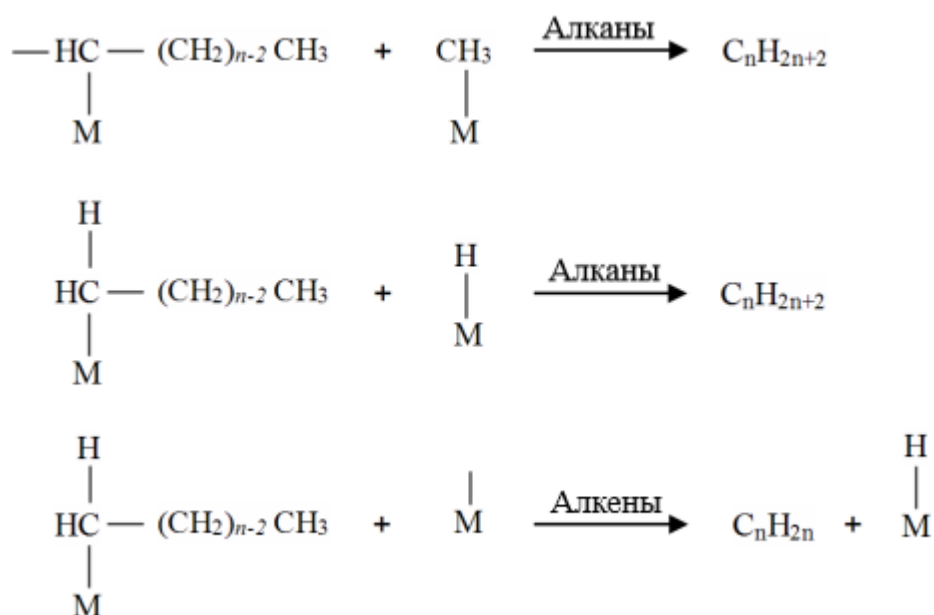


Рисунок 4 – Реакции образования различных продуктов в карбидном механизме синтеза Фишера-Тропша [33]

Образование кислородсодержащих продуктов происходит через образование промежуточных гидроксикарбенов (СНОН), образующихся путем гидрирования монооксидов углерода на поверхности металла (рис. 5) [8, 34]. Удаление воды за счет конденсации двух гидроксиметиленовых групп приводит к образованию углерод-углеродной связи. Цепочка растет за счет взаимодействия кислородсодержащих поверхностных промежуточных соединений [8, 34].

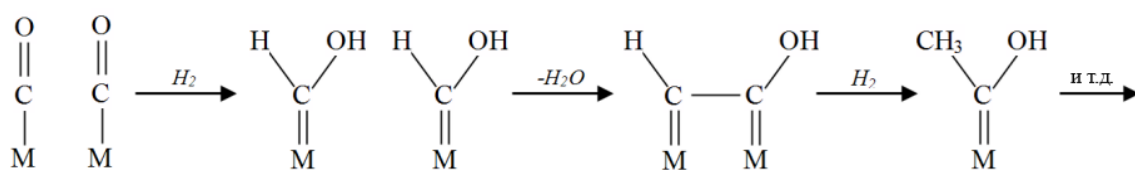


Рисунок 5 – Механизм образования гидроксикарбеновых промежуточных соединений и рост цепи при их взаимодействии в синтезе Фишера-Тропша [32]

### 1.1.2 Применяемые катализаторы

Первое поколение гетерогенных катализаторов было основано на двух переходных металлах: железе (Fe) и кобальте (Co) [35, 36]. Эти материалы стали промышленным стандартом благодаря их коммерческой доступности и хорошей каталитической активности. Выбор между этими двумя металлами определялся в первую очередь экономическими соображениями и свойствами исходного сырья (синтез-газа из угля или природного газа).

Катализаторы на основе Fe являются более дешевым вариантом и широко используются в процессах CTL и VTL, где сырье богато оксидом углерода, а соотношение  $H_2/CO$  невелико [37, 38]. Главным преимуществом Fe является его способность катализировать реакцию паровой конверсии CO (уравнение (1.4)) [39]. Эта способность позволяет использовать синтез-газ с низким соотношением  $H_2/CO$ , которое можно регулировать прямо в реакторе, что делает катализаторы на основе Fe гибкими в отношении качества сырья [39]. Однако такие катализаторы обладают меньшей активностью по сравнению с катализаторами на основе Co и более склонны к образованию метана, особенно при низких температурах [39]. Кроме того, они могут подвергаться более быстрой деактивации из-за окисления или образования карбидов, неактивных в реакциях Фишера-Тропша [40].

Катализаторы на основе Co, в свою очередь, считаются более активными и селективными катализаторами, особенно для образования длинноцепочечных углеводородов ( $C_{5+}$ ), что делает их идеальным выбором для GTL-процессов, где сырьем служит природный газ, позволяющий получать синтез-газ с оптимальным соотношением  $H_2/CO \approx 2:1$  [38, 41]. Катализаторы на основе Co имеют низкую активность в реакции паровой конверсии CO, что требует предварительной подготовки синтез-газа [10]. Они обладают высокой стабильностью при низких температурах, но их основными механизмами дезактивации являются окисление активных центров, коксование и агломерация частиц металла [42]. Несмотря на более высокую стоимость, их высокая эффективность в производстве топлива часто оправдывает затраты.

Второе поколение катализаторов было создано для преодоления ограничений первого поколения путем модификации существующих систем. Основная идея заключалась во введении в состав основного металла (Fe или Co) небольших количеств других элементов – промоторов, – которые изменяют электронные и структурные свойства катализатора, улучшая его каталитические характеристики [43-45]. Промоторы могут влиять на размер и распределение частиц активного металла, его способность к регенерации, силу взаимодействия с носителем и, как следствие, на активность, селективность и долговечность катализаторов [43-45]. В качестве промоторов для катализаторов на основе Co применяют благородные металлы и лантаноиды, для Fe – щелочные и некоторые переходные металлы [46-49].

Третье поколение катализаторов разрабатывается с использованием принципов нанотехнологии для создания материалов с точно заданной структурой на нано- и атомарном уровне [16]. Основная цель исследования – максимально эффективно использовать дорогостоящий активный компонент, снижая его расход и одновременно увеличивая количество доступных активных центров [16].

Для получения кислородсодержащих продуктов (преимущественно спиртов) применяют гетерогенные катализаторы на основе меди, модифицированные оксидами цинка, алюминия или циркония ( $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2$ ) [50, 51]. Введение цинка и циркония в состав катализатора повышает селективность по метанолу и высшим спиртам за счет стабилизации поверхностных формил- ( $\text{HCO}^*$ ) и метокси- ( $\text{CH}_3\text{O}^*$ ) промежуточных соединений на границе раздела Cu-ZnO, что препятствует их полной гидрогенизации до углеводородов [52]. Данные катализаторы обеспечивают селективность по метанолу до 99% в мягких условиях (200-250°C, 50-100 бар) [53]. Однако медь-цинк-оксидные катализаторы характеризуются низкой термической стабильностью: при превышении рабочей температуры выше 300°C происходит быстрая агломерация наночастиц меди и спекание оксидной фазы, что приводит к резкому падению активности [53]. В связи с этим разработка эффективных методов температурного контроля в реакторах синтеза Фишера-Тропша остается актуальной научной задачей.

## 1.2 Псевдооживление в химической технологии

В XX веке возникла настоятельная потребность в математическом описании сложных систем (от атомно-молекулярного уровня до уровня промышленных комплексов), экспериментальное исследование которых затруднено либо в силу их многомасштабности, либо из-за наличия явлений, трудно поддающихся прямому экспериментальному наблюдению. В ответ на эту потребность в середине XX века начала формироваться химическая кибернетика [54-57].

Параллельно предпринимались попытки теоретического описания работы реакторов с псевдооживленным слоем, где фундаментом служила двухфазная теория. Она рассматривала поведение газа в пузырьках и в пространстве между частицами через упрощенные гидродинамические схемы – от полного перемешивания до пробкового режима [58]. Несмотря на то, что ранние аналитические модели (работы Шена, Джонстона, Матиса, Льюиса и др.) не всегда успешно сопоставлялись с экспериментальными данными, они создали необходимый теоретический задел для разработки более совершенных подходов [58, 59].

Ключевым достижением стало появление теории Дэвидсона (1961 г.), предложившей физически обоснованную модель пузырькового потока в предположении о несжимаемости сред [58, 60]. Хотя данная теория базировалась на идеализированных представлениях, что форма пузыря сферическая, она до сих пор находит применение в некоторых случаях [58].

Классификация Гелдарта (1970-е гг.) систематизировала влияние свойств частиц на поведение системы. Это позволило прогнозировать гидродинамику псевдооживленного слоя до проведения эксперимента [58, 59].

В 1993 г. для отслеживания траекторий движения отдельных частиц начали применять метод позитронной эмиссии [58].

Дальнейшее развитие теоретической базы, в частности, работы Фосколо и Гибиларо, позволило интерпретировать различия в поведении частиц через гидродинамические параметры, а появление методов отлаживания траекторий

частиц (например, позитронной эмиссии) открыло новые возможности для верификации моделей [58, 59].

Важным теоретическим достижением десятилетия стало создание модели слоя частиц (The Particle-bed Model), развитой Фосколо и Гибиларо (1984 г.), которые на базе гидродинамических принципов объяснили различие в поведении четырех групп Гелдарта [58, 59].

С 2000-х гг. важным инструментом исследования гидродинамики, а впоследствии макрокинетики, стал метод вычислительной гидродинамики (Computational Fluid Dynamics, CFD). Исследовались два основных класса подходов: Лагранжа и Эйлера [58, 61]. Первый базируется на решении уравнений движения Ньютона для отдельных частиц с учетом неупругих столкновений. Лагранжево-эйлеровское моделирование, представленное Торнтоном и Кафуи (2004 г.), реализует прямое численное интегрирование траекторий частиц, сопряженное с континуальным описанием движения жидкости через члены межфазного взаимодействия [58, 61]. Подход Эйлера-Эйлера, восходящий к работам Джексона (1971 г.), рассматривает слой как систему двух взаимопроникающих сплошных сред [58, 61].

XXI век характеризуется развитием методов экспериментального исследования псевдооживленных слоев, включая томографические исследования, лазерную доплеровскую велосиметрию и акустическое зондирование [58, 59]. Внедрение современных датчиков давления, емкостных и оптических сенсоров позволяет детально исследовать динамику и распределение фаз [58, 59]. Рост интереса к моделированию горения в псевдооживленном слое и химическому петлевому сжиганию обусловлен задачами получения экологически более чистой энергии [58, 59]. Параллельно расширяется спектр исследований, направленных на применение наночастиц в различных отраслях – от катализа до медицины и биоматериалов [58, 59].

В настоящее время описание псевдооживленного слоя остается сложной математической задачей, обусловленной необходимостью учета динамики огромного числа частиц и потоков газа и жидкости, обменивающихся импульсом,

энергией и веществом [62, 63]. Самоорганизация структур в таких неравновесных системах, сопровождающаяся переходом к турбулентности и хаотическому поведению, делает получение адекватной модели, описывающей эволюцию псевдооживленного слоя частиц, актуальной и сложной задачей для современной вычислительной гидродинамики [57].

### 1.2.1 Основные понятия

Под псевдооживлением понимают процесс, в котором восходящий поток газа или жидкости (ожижающая среда, далее называемая просто средой) взвешивает слой твердых частиц различного химического состава, чаще всего частиц катализатора (далее называемых просто частицами), что приводит их в подвижное, или «оживленное», состояние. Слой частиц в этом состоянии обладает некоторыми свойствами жидкости: частицы свободно перемещаются друг относительно друга; предметы, помещенные в слой частиц, могут тонуть или всплывать в зависимости от их удельного веса; поверхность слоя частиц всегда принимает горизонтальное положение; при наличии бокового отверстия в стенке реактора частицы вытекают как жидкость и т.д. [58-60, 64, 65]. Слой частиц переходит из уплотненного состояния (рис. 6, А) в псевдооживленное состояние (на рис. 6 это промежуточное положение между А и Б), когда сила сопротивления и объемные силы, действующие на частицы со стороны потока среды, превышают гравитационную силу [58-60, 64, 65]. Приведенная скорость потока (отношение скорости потока к площади поперечного сечения реактора), при которой происходит псевдооживление, называется критической, или минимальной, скоростью псевдооживления  $U_{mf}$ , она зависит от свойств частиц и ожижающей среды, но не зависит от высоты слоя частиц [65]:

$$U_{mf} = \frac{\varepsilon_{mfp}^3}{5(1 - \varepsilon_{mf})} \frac{(\rho_p - \rho)g}{S^2 \mu}, \quad (5)$$

где  $S$  – площадь горизонтального сечения слоя частиц;  $\mu$  – динамическая вязкость среды;  $\varepsilon_{mfp}$  – порозность слоя частиц в точке псевдооживления;  $\rho_p$  – плотность

частиц;  $\rho$  – плотность среды. Данная зависимость является эмпирической, применяется для предварительной оценки  $U_{mf}$  при отсутствии экспериментальных данных, ошибка в среднем составляет 15-20% [65].

При достижении скорости псевдоожижения  $U_{mf}$  разница в давлении среды до и после слоя частиц, пропорциональная весу всех частиц, перестает изменяться [58-60, 64, 65]. Поведение слоя частиц при дальнейшем увеличении скорости среды зависит от свойств частиц и природы среды [58-60, 64, 65]. Если среда – жидкость, слой частиц будет равномерно расширяться, пока определенный порог порозности слоя  $\varepsilon_p$  не будет достигнут, это называется однородным псевдоожижением [58-60, 64, 65]. Дальнейшее увеличение скорости среды приведет к постепенному уносу всех частиц из реактора, поэтому различные режимы псевдоожижения при оживлении жидкостью отсутствуют [58-60, 64, 65]. Если среда – газ, поведение слоя частиц определяется тем, насколько превышена минимальная скорость псевдоожижения и каковы плотность и средний диаметр частиц [66, 67]. Независимо от этих условий равномерного псевдоожижения достигнуть не получится – в слое частиц начнут образовываться пузыри газа, поэтому такое псевдоожижение называют неоднородным (рис. 6, Б), а режим псевдоожижения становится кипящим (рис. 6, В) [58, 66, 68, 69]. С увеличением скорости газа частота образования пузырей газа будет возрастать, размеры пузырей будут увеличиваться, пузыри начнут сливаться друг с другом, занимая все поперечное сечение аппарата, – это режим псевдоожижения с поршнеобразованием [58, 66, 68, 69]. Такой режим крайне негативно сказывается на тепло- и массообмене между газом и частицами слоя [58, 66, 68, 69]. При дальнейшем увеличении скорости газа четкая граница раздела слоя частиц и пузырей газа размывается, образуются вихри, и происходит частичный унос частиц из аппарата. Такой режим называется турбулентным (рис.6, Г) [58, 66, 68, 69]. Дальнейшее увеличение скорости газа приводит к постоянному уносу частиц из реактора и переходу режима псевдоожижения в быстрое псевдоожижение (рис. 6, Д) и далее – в пневмотранспорт (рис.1, Е), а четко различаемая поверхность слоя частиц исчезает [58, 66, 68, 69].

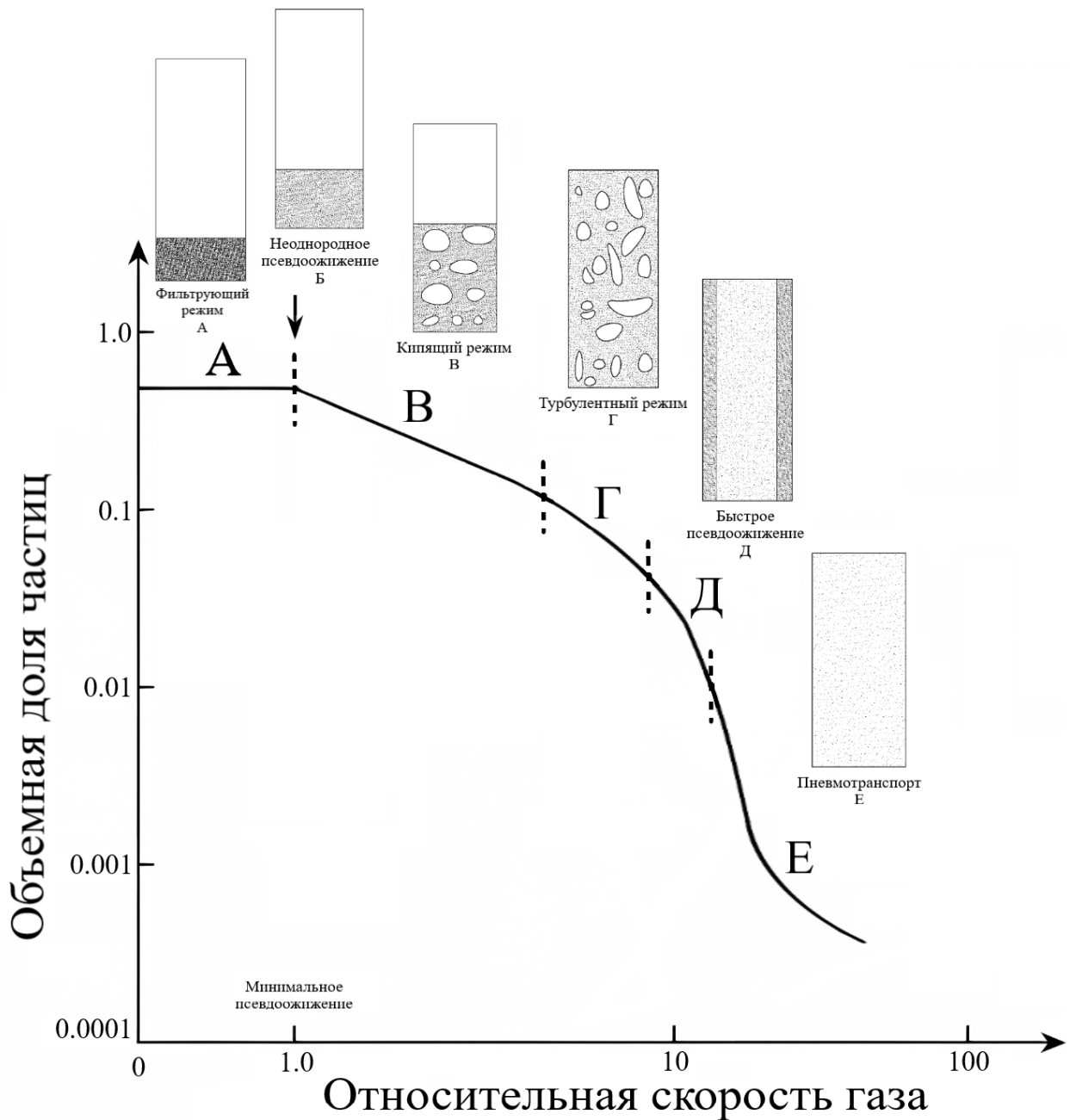


Рисунок 6 – Зависимость режима псевдооживления от скорости газа и от объемной доли частиц: А – неподвижный режим; Б – неоднородное псевдооживление; В – кипящий режим; Г – турбулентный режим; Д – быстрое псевдооживление; Е – пневмотранспорт. Вертикальными пунктирными линиями обозначается диапазон скоростей, в котором существует тот или иной режим псевдооживления. Схематичные изображения режимов псевдооживления находятся возле соответствующих им диапазонов скоростей

Физико-химические свойства частиц значительно влияют на гидродинамический режим псевдооживленного слоя. Наиболее распространенная классификация Гелдарта подразделяет порошкообразные материалы на четыре группы. Принадлежность частиц к той или иной группе определяется по соотношению их среднего размера и разности плотностей частиц и оживающего агента (рис. 7) [70-72].

Типичным представителем группы А является катализатор крекинга [58, 59, 66]. Для частиц данной группы характерно значительное расширение слоя в диапазоне скоростей между минимальной скоростью псевдооживления и минимальной скоростью пузыреобразования; в этом интервале газовый поток проходит через слой без формирования пузырей [58, 59, 66, 71, 72]. При прекращении подачи оживающего агента слой демонстрирует замедленную седиментацию [58, 59, 66, 71]. В ходе движения в слое пузыри претерпевают циклы дробления и коалесценции, достигая стабильного размера на высоте около 1 м от распределительного устройства [58, 59, 66, 71].

Для частиц группы В (например, крупнозернистого песка) значения минимальных скоростей псевдооживления и пузыреобразования практически совпадают, что обуславливает незначительное расширение слоя при переходе в пузырьковый режим [58, 59, 66]. При прекращении подачи оживающего агента слой характеризуется быстрой седиментацией до исходного объема [58, 59, 66, 71]. На удалении около 1 м от распределительного устройства средний диаметр пузырей меньше, чем для группы А, при этом значительная доля газового потока движется через плотную фазу по каналам между частицами [58, 59, 66, 71, 72]. Рост пузырей протекает преимущественно вследствие процессов коалесценции и инфильтрации газа из межчастичного пространства [58, 59, 66, 71]. При этом объемная доля газа, проходящего в пузырьковой фазе, ниже, чем для частиц группы А. Описанный тип течения классифицируется как агрегативное псевдооживление [58, 59, 66, 71].

Для мелкодисперсных частиц группы С (например, муки или цемента) характерны доминирующие силы межчастичного взаимодействия,

препятствующие эффективному псевдоожигению. В обычных условиях слой остается неподвижным, а газовый поток проходит через систему каналов (т.н. каналообразование). Псевдоожигение данных сред возможно при внешнем механическом или вибрационном воздействии либо при скоростях газа, приближающихся к критическим скоростям пневмотранспорта [58, 59, 66, 71, 72].

Порошки группы D включают крупные и плотные частицы (например, свинцовую дробь), склонные к уносу из слоя вместо формирования стабильного псевдоожигенного состояния [58, 59, 66]. Пузыреобразование в таких системах начинается на значительном удалении от газораспределительного устройства (более 5 см), при этом пузыри характеризуются увеличенным горизонтальным размером. Для данного режима течения характерны слабая интенсивность перемешивания и высокая склонность к поршнеобразованию [58, 59, 66, 71, 72].

В подавляющем большинстве промышленных реакторов с псевдоожигенным слоем используются дисперсные материалы групп А и В [58, 59, 66, 71, 72].

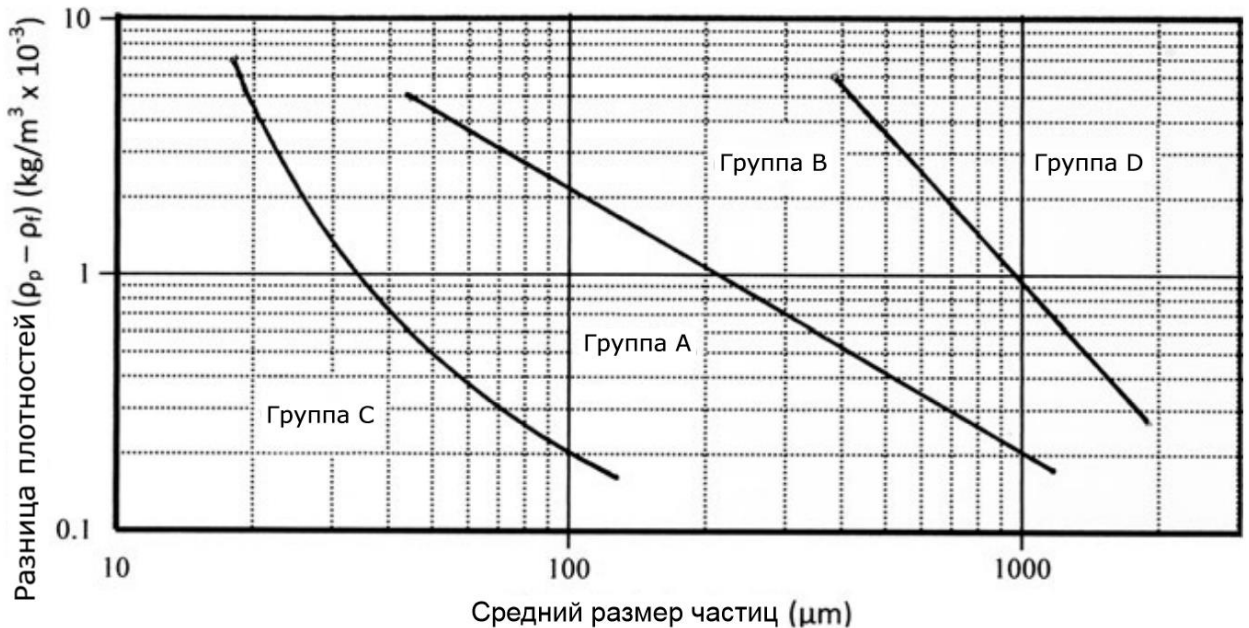


Рисунок 7 – Диаграмма классификации сыпучих материалов по Гелдарту ( $\rho_p$  – плотность частицы,  $\rho_f$  – плотность огибающего агента) [58]

### 1.2.2 Аппаратурное оформление

Псевдооживление сразу привлекло к себе большое внимание за счет следующих преимуществ [58, 67, 70, 73, 74].

1. Интенсивное перемешивание частиц обеспечивает высокие скорости массо- и теплопереноса между средой и частицами и большие значения коэффициента теплоотдачи между слоем частиц и стенкой реактора.

2. Благодаря тому, что слой частиц в псевдооживленном состоянии обладает некоторыми свойствами жидкости, появляется возможность проектировать аппараты с циркулирующим слоем частиц и использовать различные выносные устройства.

3. Простое аппаратурное оформление процесса псевдооживления позволяет применять его во многих отраслях промышленности.

Наряду с перечисленными преимуществами, реактор с псевдооживленным слоем имеет и определенные недостатки: истирание частиц, приводящее к загрязнению среды и потере катализатора, эрозия стенок корпуса реактора и установленных внутренних устройств, агломерация частиц, приводящая к дефлюидизации слоя частиц (т.е. переходу в неподвижное состояние), байпас реагентов в пузырях среды [58, 67, 70, 73, 74].

Несмотря на перечисленные недостатки, на сегодняшний день псевдооживление получило широкое промышленное применение во многих отраслях промышленности, в особенности, в химической и нефтехимической. Его применяют для ряда некаталитических процессов, таких как эффективное сжигание топлив [75], обжиг руд [76], сушка [77], адсорбция [78], нанесение покрытий [79], грануляция [80] и др., но наибольшее распространение оно получило в нефтехимической промышленности в ряде каталитических процессов, таких как крекинг [81] и риформинг углеводородов [82], карбонизация [83] и газификация угля [84], синтез Фишера-Тропша [85], пиролиз (в т.ч. биомассы) [86], гидрирование и дегидрирование углеводородов [87, 88].

Конструкция реактора с псевдооживленным слоем частиц зависит от каталитического или некаталитического характера процесса и условий его проведения [65, 66]. Например, при сушке в псевдооживленном слое влажные частицы проходят через аппарат один раз, поэтому не требуется конструктивно предусматривать возврат частиц обратно в аппарат [65, 66]. Подобные аппараты сравнительно просты по конструкции [65, 66]. Однако в промышленности зачастую необходимо предусмотреть возврат уносимых из аппарата частиц [65, 66]. Например, в синтезе Фишера-Тропша используется циркулирующий псевдооживленный слой частиц катализатора: реакционный газ захватывает частицы катализатора и пневмотранспортом несет их в реакционную зону, снабженную охлаждающим теплообменным устройством для поддержания условий процесса, на выходе из реакционной зоны частицы катализатора отделяются от газа несколькими внутренними циклонами, очищенный газ выходит сверху циклонов, а частицы поступают вниз, где их подхватывает реакционный газ, и цикл повторяется [65, 66]. Несмотря на особенности конструкции реактора, подобная организация процесса синтеза Фишера-Тропша привела к снижению затрат на проведение процесса [65, 66].

Однако классификация аппаратов с псевдооживленным слоем по отраслевому признаку не содержательна, поскольку применение псевдооживления для решения технологических задач определяется не отраслевой принадлежностью, а конструктивным исполнением реактора и его узлов [59, 69, 70, 89].

Простейшим типом конструкции выступает однокамерный аппарат [59, 69, 70, 89]. Такие реакторы широко используются в лабораторной практике и в малотоннажных производствах, вследствие чего их характеристики исследованы наиболее полно [59, 69, 70, 89]. Геометрия аппарата может варьироваться, однако, как правило, их изготавливают вертикальными с цилиндрическим корпусом [59, 69, 70, 89].

При значениях скорости газа  $U$ , не превышающих минимальную скорость псевдооживления  $U_{mf}$  более чем в 20 раз, слой находится в кипящем режиме; унос

частиц практически отсутствует, вследствие чего рециркуляция материала не требуется (рис. 8, а) [59, 69, 70, 89].

В интервале скоростей от  $20 \cdot U_{mf}$  до  $200 \cdot U_{mf}$  слой переходит в турбулентный режим. При этом скорость потока еще недостаточна для выноса значительного количества частиц, поэтому возврат материала также не предусматривается. В случае необходимости в зону слоя могут быть установлены теплообменные устройства (рис. 8, б, з, и) [59, 69, 70, 89].

При скоростях, превышающих  $\cdot U_{mf}$  в 200 раз, унос частиц становится значительным, поэтому требуется рецикл – возврат частиц в реактор (рис. 8, д) [59, 69, 70, 89]. Для улавливания частиц применяют циклоны, устанавливаемые в верхней части аппарата (рис. 8, в, г) [59, 69, 70, 89]. На линии рецикла может быть установлено теплообменное устройство для нагрева или охлаждения частиц перед их возвратом (рис. 8, к) [59, 69, 70, 89]. Однокамерный аппарат может также работать в проточном режиме, при котором материал непрерывно подается на входе и выгружается на выходе (рис. 8, е) [59, 69, 70, 89].

Описанная классификация, разумеется, не является исчерпывающей, но очевидно, что описание широкого спектра технологических установок, использующих технику псевдоожижения, может быть осуществлено на базе единой методологии.

Внутренние устройства реактора, применяемые для организации слоя частиц, также называют распределительными устройствами. Они представляют собой различные перфорированные пластины, жалюзи, перегородки и т.п. [90-92]. Распределительные устройства позволяют структурировать слой, избавиться от образования особо крупных пузырей, негативно сказывающихся на процессе, и еще больше интенсифицировать перемешивание [90-92]. Влияние на гидродинамику нескольких типов конструкций устройств исследовали экспериментально и путем моделирования в работах [90-92]. В данных работах исследовали влияние различных перфорированных пластин и жалюзи на поведение псевдоожиженного слоя. В то же время, вертикальные перегородки в меньшей степени, чем перфорированные пластины подвержены эрозии и меньше влияют на истирание

частиц, а также позволяют при наличии нескольких сепарированных слоев частиц в одном реакторе управлять режимом работы каждого слоя независимо друг от друга, если имеется возможность контролировать поток среды с помощью распределительного устройства [90-92]. К тому же, разнообразие самих распределительных устройств, свойств применяемых сред и твердых частиц вынуждают при моделировании нового оборудования подбирать и проверять параметры модели и адекватность описания.

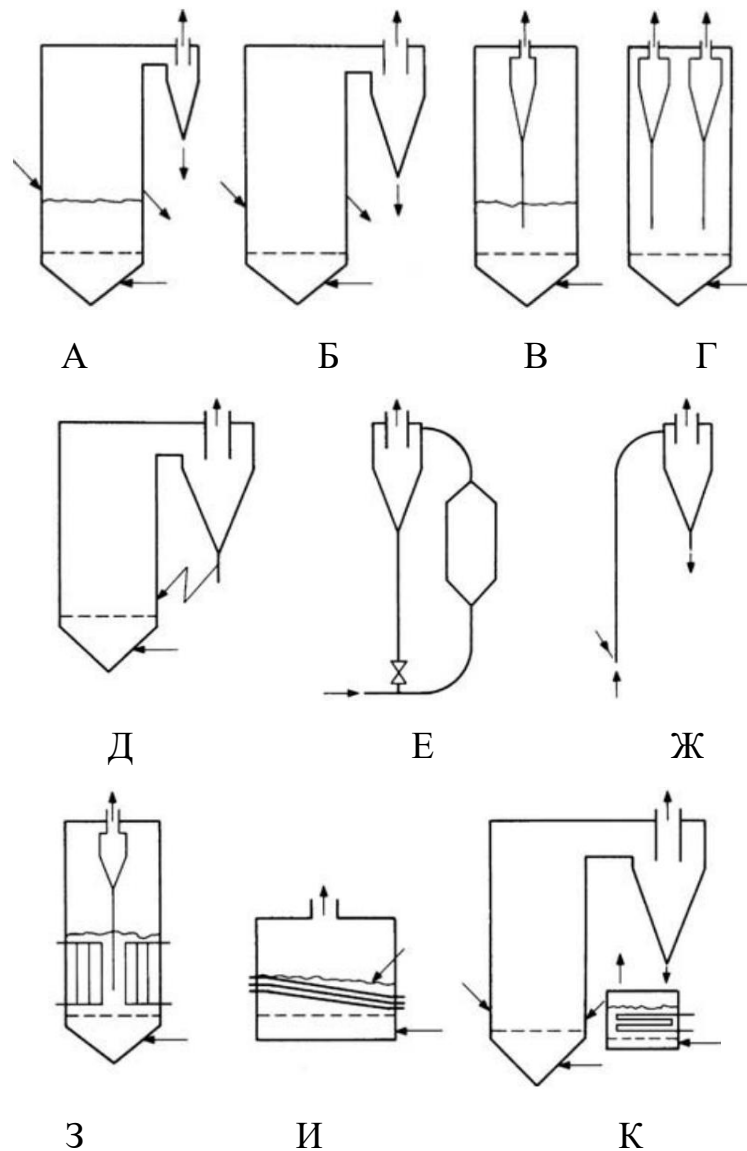


Рисунок 8 – Типовые схемы аппаратного оформления псевдооживления в технологических установках: А – кипящий слой, внешний циклон; Б – турбулентный режим, внешний циклон; В – кипящий слой, внутренний циклон; Г – турбулентный режим, внутренние циклоны; Д – циркулирующий слой, внешний циклон; Е – циркулирующий слой; Ж – пневмотранспорт; З, И – кипящий или турбулентный режимы с внутренним теплообменом; К – циркулирующий слой с внешним теплообменом [59]

### 1.2.3 Экспериментальные и теоретические методы исследования

Важным этапом проектирования реактора с псевдооживленным слоем является определение его гидродинамических параметров путем проведения экспериментов на лабораторных и пилотных установках и моделирования в рамках CFD. На режим псевдооживления влияют конструкция реактора, свойства газа и частиц, скорость, давление и температура газа, а также конструкция различных внутренних устройств, применяемых для организации слоя частиц [74].

Измерив гидравлическое сопротивление слоя частиц, можно определить критическую скорость псевдооживления или некоторые характеристики режима псевдооживления (частоту образования и размер газовых пузырей, скорость их движения и пр.) [93]. Измерение гидравлического сопротивления осуществляют установкой датчиков давления по высоте реактора, первый датчик устанавливают до слоя частиц [93].

Для измерения температур в толщине слоя частиц используются термопары, кроме них также могут быть использованы инфракрасные термометры и пирометры [94, 95]. Датчики теплопроводности, основанные на измерении диэлектрической проводимости, могут быть настроены для измерения порозности среды [94, 95].

Для измерений локальных значений порозности слоя частиц используются оптические датчики, работа которых основана на отражении света от частиц [66, 96]. Если оптический датчик содержит один излучающий и два принимающих канала, то становится возможным определение скорости частиц [66, 96]. При использовании различных видов ламп, например, излучающих в ультрафиолетовом диапазоне, можно отслеживать специально помещенные в слой частицы-индикаторы [66, 96].

Все вышеперечисленные способы измерений параметров псевдооживленного слоя являются инвазивными (т.е. требуют установки датчиков непосредственно в слое частиц), неинвазивные измерения осложняются непрозрачностью одной из фаз [66]. Для исследования псевдооживленных слоев, работающих в режиме

быстрого псевдооживления, используют метод лазерного листа (Laser Sheet) или лазерную доплеровскую велосиметрию [66, 97]. Они основаны на просвечивании лазерным лучом прозрачного сегмента стенки и регистрации количества прошедшего света [66, 97]. Кроме того, развитие высокоскоростной съемки и цифрового анализа изображений позволяют отслеживать траектории частиц и определять их скорость без дополнительных устройств или частиц-индикаторов [66, 98].

Наиболее достоверными экспериментальными методами определения гидродинамических параметров псевдооживленного слоя, реализованного в промышленности, являются различные виды томографии: рентгеновская, компьютерная, электроемкостная, основанная на измерении разницы между относительными электрическими проницаемостями частиц и среды [99, 100].

Для получения представления о траекториях движения частиц и их времени пребывания в слой частиц вводят частицы-индикаторы, содержащие в своем составе радиоактивные изотопы [66, 101]. Положения частиц-индикаторов определяют методами отслеживания частиц с эмиссией позитронов (PEPT) и отслеживания радиоактивных частиц (RPT) [66, 101].

Однако, за последнее десятилетие методы вычислительной гидродинамики в совокупности с методом дискретных элементов (discrete elements method, DEM), который был впервые предложен Кандааллом и Стрэком [102], стали основой при изучении систем газ-твердое тело [103-106]. Численное моделирование позволяет исследовать то, как особенности взаимодействий среды и частиц на небольшом масштабе влияют на свойства псевдооживленного слоя в целом [61, 67, 106]. DEM основан на подходе Эйлера-Лагранжа (среда описывается с использованием подхода Эйлера, а частицы – подхода Лагранжа), но также распространена двухжидкостная модель (two-fluid model, или TFM), основанная на подходе Эйлера-Эйлера (обе фазы, среда и частицы, описываются с использованием подхода Эйлера) [61, 67]. Подход Эйлера рассматривает фазы как непрерывные и взаимопроникающие [61, 67]. Подход Лагранжа рассматривает частицы как дискретные объекты, т.е. траектория каждой частицы или их группы отслеживается

отдельно [61, 67]. В случае DEM среда представляется непрерывной, а частицы дискретными объектами [61, 67]. Этот метод в основном применяется для относительно небольших систем и сложно применим для промышленных аппаратов, поскольку в них могут находиться сотни тысяч частиц, что потребует огромных вычислительных мощностей [61, 67]. В подобных случаях применяют методы, основанные на подходе Эйлера, такие как TFM, однако они требуют замыкающих уравнений, необходимых для вычисления значений дополнительных параметров модели, выбор которых сильно влияет на точность расчета, что ограничивает их применение [61, 67, 106].

### **1.3 Характеристика численных методов описания сплошной среды и дискретной фазы**

Для выбора адекватной модели движения газового потока используют локальное число Кнудсена ( $Kn$ ), которое вычисляется следующим образом [67, 107, 108]:

$$Kn = \frac{\lambda}{L}, \quad (6)$$

где  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега молекул,  $L$  – характерный масштаб потока.

В крупномасштабных системах, когда  $Kn < 0.01$ , газовый поток рассматривают как континуальную (сплошную) среду, движение которой описывается в рамках классической гидродинамики. При этом макроскопические поля (плотность, скорость и т.д.) описываются уравнениям Эйлера или Навье-Стокса, записанными в трехмерном пространстве. Для численного решения этих уравнений разработаны различные алгоритмы, реализованные в CFD-пакетах [67, 107, 108].

При уменьшении масштаба системы до  $Kn < 0.1$ , уравнения Навье-Стокса все еще применимы, если использовать соответствующие граничные условия [67, 107, 108]. Однако при  $Kn > 0.1$  поток становится разреженным газом и уже не описывается как сплошная среда [67, 107, 108]. Для расчета характеристик таких систем используют кинетическую теорию молекулярных газов [67, 107, 108].

Основное уравнение этой теории – уравнение Больцмана, которое описывает эволюцию функции плотности  $f$  в шестимерном пространстве (три координаты и три компоненты скорости) [67, 107, 108]. Решение подобных систем реализуется в пакетах молекулярной динамики (molecular dynamics, MD) и прямого моделирования Монте Карло (direct modeling Monte-Carlo), в основе которых лежит отслеживание траектории каждой отдельной молекулы, а макроскопические характеристики (давление, температура газа и т.п.) определяются методами статистической механики. На рис. 9 показаны области применимости каждой из моделей [67, 107, 108].

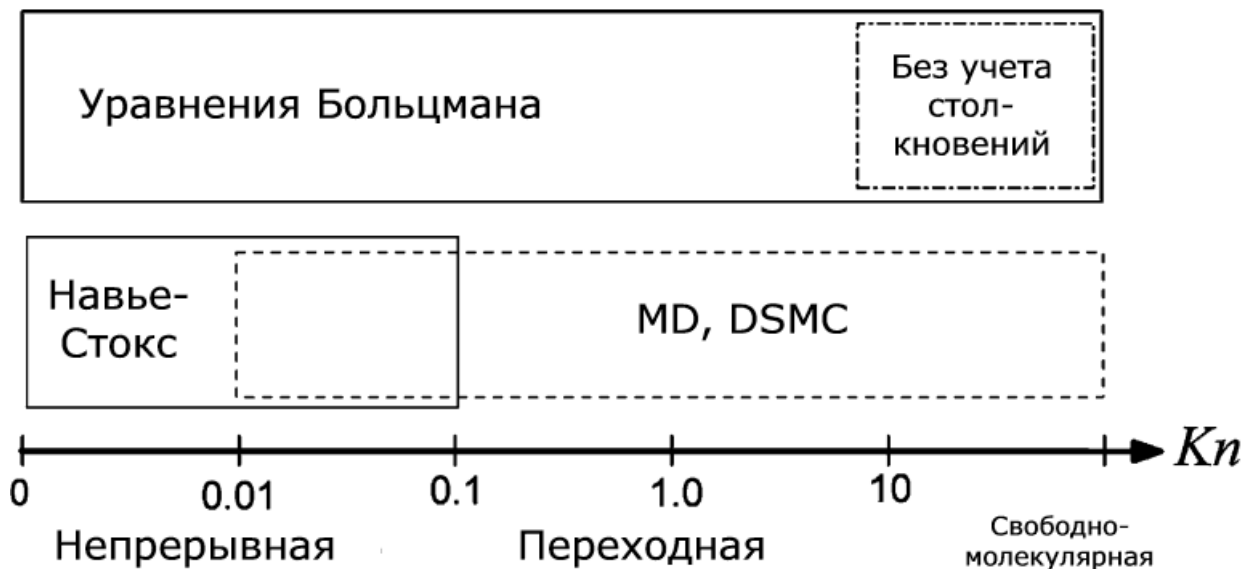


Рисунок 9 – Различные уровни моделирования течения газа [107]

Псевдооживленные системы характеризуются неоднородностью как во времени, так и в пространстве [61, 107, 109]. Выбор допущений при их описании, аналогично случаю с газовым потоком, определяется рассматриваемым масштабом. В подходе Эйлера слой частиц трактуется как сплошная фаза. Подход Лагранжа, напротив, описывает движение каждой частицы индивидуально [61, 107, 109].

Наиболее удобной отправной точкой для анализа различий между моделями, приведенными в табл. 1 и на рис. 10, служат модели «Лагранж-Лагранж» (ЛЛ, или MD) и «Эйлер-Эйлер» (ЭЭ) [61, 107, 109].

В первом случае как непрерывная, так и дискретная фаза представляются в виде отдельных частиц, поэтому взаимодействие частиц с газом сводится к обычным столкновениям. Эта модель является наиболее фундаментальной. Положение и скорость каждой из фаз определяются методами MD. Модель ЛЛ применима только к очень малым масштабам и не используется для описания псевдооживленных слоев [61, 107, 109].

Модель ЭЭ также известна как двухжидкостная модель (TFM). В ее рамках и газовая и твердая фазы описываются как сплошные взаимопроникающие среды [61, 107, 109]. Взаимодействие между фазами задается через давление, коэффициенты межфазного обмена и силы сопротивления, которые зависят от локальных скоростей фаз и объемной доли твердого вещества [61, 107, 109]. Основным недостатком модели ЭЭ является неучет деталей взаимодействия частица-частица и частица-газ [61, 107, 109].

Этого недостатка лишена модель Эйлера-Лагранжа (ЭЛ), или модель дискретных частиц (discrete particle model, DPM). Она объединяет описание газового потока по Эйлеру (как непрерывной среды) и описание зернистого материала по Лагранжу (в виде отдельных частиц) [61, 107, 109]. Такое сочетание позволяет детально моделировать слой частиц любого при любом режиме течения газа. Однако вычислительные затраты DPM существенно выше, чем у чистого подхода Эйлера, поэтому основным ограничением для применения модели служат доступные вычислительные мощности [61, 107, 109]. В рамках модели DPM выделяют два варианта описания связи между фазами: неразрешенный (unresolved) и разрешенный (resolved) [61, 107, 109].

В первом случае (Unresolved DPM) эйлерова расчетная сетка (в которой разрешаются поля сплошной фазы) крупнее размера частиц. Поэтому для описания межфазного взаимодействия применяются те же корреляционные зависимости, что и в TFM [61, 107, 109].

Во втором случае (Resolved DPM) сетка, напротив, мельче частиц, что позволяет рассчитывать потоки между частицами. При таком подходе взаимодействие фаз определяется граничными условиями на поверхности частиц,

а необходимость в эмпирических корреляциях отпадает, поскольку моделирование становится прямым [61, 107, 109].

Помимо DPM, существует также метод дискретных элементов (DEM). DPM не учитывает столкновения частиц. В качестве альтернативы для плотных потоков разработана модель плотной дискретной фазы (dense discrete phase model, DDPM), в которой столкновения учитываются косвенно – через гранулярную температуру по аналогии с TFM (мера флуктуаций скорости частиц, эквивалентна температуре в кинетической теории газов) [61, 107, 109]. В отличие от этих подходов, DEM явно рассчитывает силы взаимодействия между частицами, а также между частицами и стенками аппарата [61, 105, 107, 109]. При этом взаимодействие в системе частица-газ по-прежнему описывается с помощью эмпирических моделей сопротивления, поскольку движение частиц отслеживается ансамблем без разрешения пограничных условий на их поверхности.

Таблица 1 – Виды моделей взаимодействия фаз

Название модели	Описание газовой фазы	Описание твердой фазы	Взаимодействие фаз	Масштаб системы
Модель дискретных пузырей (двухфазная теория)	Лагранжевое	Эйлеровское	Коэффициент сопротивления пузырей	Индустриальный (10 м)
TFM	Эйлеровское	Эйлеровское	Коэффициент сопротивления газ-твердая фаза	Инженерный (1 м)
UDPM	Эйлеровское	Лагранжевое	Коэффициент сопротивления газ-частица	Лабораторный (0.1 м)
RDPM	Эйлеровское	Лагранжевое	Граничные условия на поверхности частицы	Лабораторный (0.01 м)
MD	Лагранжевое	Лагранжевое	Упругие столкновения частиц и молекул	Мезоскопический (< 0.001 м)

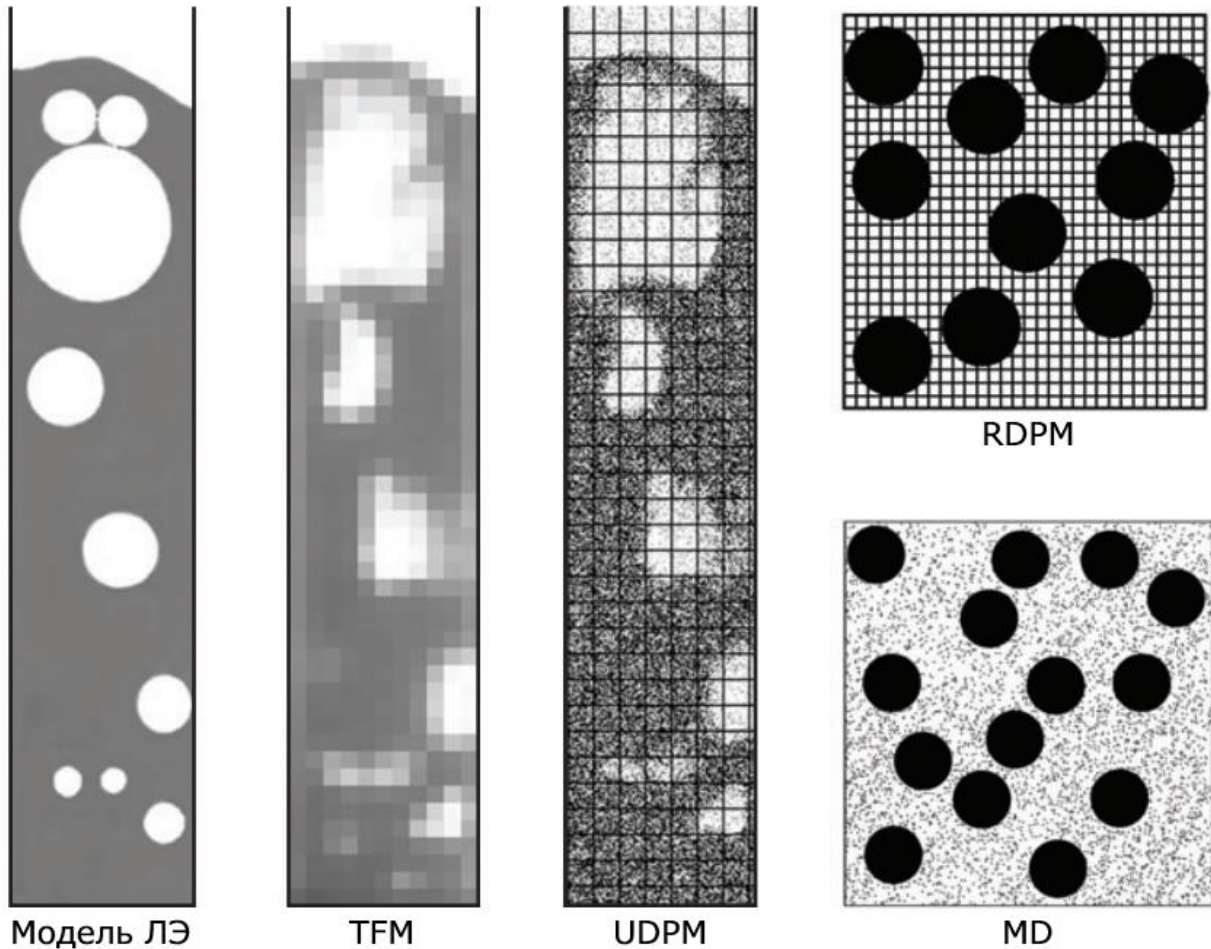


Рисунок 10 – Графическое представление моделей (сетка указывает масштаб, в котором решается сплошная фаза)

### 1.3.1 Модель Эйлера-Эйлера, или TFM

В рамках данной модели фазы рассматриваются как континуальные и взаимопроникающие; они могут представлять собой газы, жидкости или твердые тела в любых сочетаниях [61, 107, 109]. Движение потоков описывается уравнениями гидромеханики при заданных начальных и граничных условиях, которые формулируются для бесконечно малого объема  $V$ , содержащего газовую и твердую фазы. На основании этого могут быть записаны выражения для порозности  $\varepsilon$ , приведенных плотностей  $\rho$  и скорости любой из фаз [61, 107, 109]:

$$\varepsilon_i = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{V_i}{V}, \quad (7)$$

$$\rho_i = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{m_i}{V}, \quad (8)$$

$$\rho_i \vec{u}_i = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\vec{K}_i}{V}, \quad (9)$$

где индекс « $i$ » представляет собой одну из фаз: газовую (далее « $g$ ») или твердую (далее « $s$ »).

В основе механики кипящего слоя лежат законы сохранения массы и импульса, которые записываются для каждой фазы в отдельности [61, 107, 109]:

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} + \nabla(\varepsilon_s \vec{u}_g) = 0, \quad (10)$$

$$-\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} + \nabla((1 - \varepsilon_s) \vec{u}_g) = 0. \quad (11)$$

При выводе уравнений (10) и (11) были приняты следующие допущения: массообмен между фазами отсутствует, плотности частиц и газа постоянны, то есть обе среды являются несжимаемыми.

Дифференциальные уравнения, описывающие изменение импульса фаз, с учетом уравнений неразрывности и при отсутствии массообмена записываются следующим образом [61, 107, 109]:

$$\varepsilon \rho_g \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u}_g \nabla \right) \vec{u}_g = \nabla \sigma_g + \varepsilon \rho_g g - \vec{F}, \quad (12)$$

$$(1 - \varepsilon) \rho_s \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u}_s \nabla \right) \vec{u}_s = \nabla \sigma_s + (1 - \varepsilon) \rho_s g + \vec{F}, \quad (13)$$

где  $\sigma$  – тензор напряжений;  $\vec{F}$  – силы межфазного взаимодействия;  $g$  – ускорение силы тяжести. Система уравнений (10)-(13) представляет собой систему уравнений механики кипящего слоя. Многие исследования псевдооживленного слоя в рамках подхода Эйлера-Эйлера базируются на этих уравнениях, различаясь лишь формой их записи [61, 107, 109].

Следует отметить, что, помимо порозности и скоростей фаз, которые определяются при решении системы, неизвестными остаются также тензоры напряжений и межфазные силы. Таким образом, возникает необходимость замыкания уравнений гидромеханики, то есть выражения указанных неизвестных через  $\varepsilon$  и  $\vec{u}$  [61, 107, 109]. Выбор замыкающих зависимостей сопряжен со сложностью: допускается несколько альтернативных способов решения, что приводит к различиям в конечных результатах. Кроме того, эти зависимости

основаны на эмпирических и полуэмпирических величинах, определение которых нередко вызывает затруднения. Все это ограничивает применение модели Эйлера-Эйлера в инженерной практике. Однако развитие вычислительной техники и совершенствование численных алгоритмов позволяют более полно использовать данную модель.

### 1.3.2 Модель дискретных элементов, или DEM

Как отмечалось выше, модель DEM представляет собой более строгую альтернативу DPM. Эта модель широко применяется для моделирования зернистых сыпучих материалов в различных промышленных процессах: измельчении, грануляции, пневмотранспорте и псевдооживлении [61, 67, 69, 107, 109]. DEM основывается на том же подходе, что и MD, в рамках которого движение частиц описывается уравнениями Ньютона и контактной механики. Отслеживание частиц сводится к расчету изменения координат их центров масс и углов поворота относительно этих центров [61, 67, 69, 107, 109].

Расчет изменения положения частиц требует определения результирующей силы в каждый момент времени [61, 67, 69, 107, 109, 110]. Кроме воздействия потока газа, на частицу также могут действовать другие частицы, которые или находятся в непосредственном контакте, или сталкиваются с ней [61, 67, 69, 107, 109, 110]. Существуют две модели определения столкновений частиц, которые используются в DEM: модель твердых сфер [111] (Hard-sphere model) и модель мягких сфер [112] (Soft-sphere model). Модель твердых сфер является событийно-ориентированной, траектории частиц определяются бинарными мгновенными столкновениями, сохраняющими импульс [61, 67, 69, 107, 109, 110]. В промежутках частицы совершают свободный полет при постоянной скорости, поэтому эволюция системы происходит от столкновения к столкновению [61, 67, 69, 107, 109, 110]. Столкновения обрабатываются друг за другом в порядке, в котором они произошли [61, 67, 69, 107, 109, 110]. При больших плотностях частиц такие событийно-ориентированные методы численно неосуществимы, поскольку столкновения

происходят слишком часто, временной интервал, как и относительные скорости, стремятся к нулю [61, 67, 69, 107, 109, 110]. По этой причине математическое описание принципа не будет нами рассмотрено.

В свою очередь, модель мягких сфер является время-ориентированной и работает как для разбавленных систем (хоть и с меньшей эффективностью), так и для плотных, поскольку система эволюционирует с определенным шагом по времени, к выбору значения которого следует отнестись особенно серьезно [61, 67, 69, 107, 109, 110]. Столкновение частиц происходит с небольшим взаимопроникновением, при котором определяются силы отталкивания на основе одной из выбранных реологических схем [61, 67, 69, 107, 109, 110]. В рамках модели мягких сфер применяется гладкий (smooth) и негладкий (non-smooth) DEM [113]. Главное отличие между типами DEM заключается в способе вычисления столкновений: гладкий DEM рассчитывает столкновения в явном виде при небольшом шаге по времени локально для каждой пары частиц [113]. В негладкой DEM взаимное проникновение частиц предотвращается изменением их скорости, столкновения просчитываются неявно и в глобальном масштабе [113]. Поскольку модель мягких сфер является время-ориентированной, появляется возможность моделировать псевдооживленный слой при любом режиме его работы: от неподвижного до турбулентного или пневмотранспорта [113]. А детальный расчет столкновений частиц позволяет проводить моделирование реакторов с различными внутренними устройствами, применяемыми для организации псевдооживленного слоя, и определять степень их влияния на поведение слоя. К тому же, проще включить силы сопротивления и Ван-дер-Вальса во время-ориентированную схему, чем в событийно-ориентированную, обновление которой не основано на силах. Приведенные далее уравнения относятся именно к принципу мягких сфер.

Угловой момент частицы определяется выражением [61, 67, 69, 107, 109, 110]:

$$I_i \frac{d\omega_i}{dt} = T_i, \quad (14)$$

где  $i$  – порядковый номер частицы в рассматриваемом ансамбле ( $i=1, 2 \dots N_a$ ,  $N_a$  – число частиц в ансамбле);  $t$  – время;  $I$  – момент инерции;  $\omega$  – угловая скорость;  $T$  – крутящий момент.

Движение  $i$ -ой частицы описывается вторым законом Ньютона [61, 67, 69, 107, 109, 110]:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_{cont,i} + F_{pp,i} + F_{ext,i}, \quad (15)$$

где  $m$  – масса частицы;  $r$  – координата центра тяжести;  $F_{cont}$  – суммарная контактная сила, представляющая собой сумму нормальных и тангенциальных контактных сил, действующих на частицу  $i$  от соприкосновения с другими частицами;  $F_{ext}$  – суммарная внешняя сила, включающая силу гравитации и силу, действующую со стороны газовой фазы: силу сопротивления и силу от градиента давления;  $F_{pp}$  – включает все остальные не учтенные силы межчастичных взаимодействий (силы сцепления, Ван-дер-Ваальса и др.).

Система уравнений (14) и (15) позволяет определить положение каждой частицы в произвольный момент времени при условии, что заданы начальные координаты и векторы скоростей.

Для описания взаимодействия частиц между собой и со стенкой применяют стандартные реологические элементы, включая жесткий контакт, пружину, вязкий демпфер и другие [61, 67, 69, 107, 109, 110]. Реологическая схема «жесткий контакт» (рис. 11, а) соответствует случаю, когда материал частицы ведет себя как абсолютно жесткое тело (деформация отсутствует); схема «упругая пружина» – как абсолютно упругий материал; остальные схемы описывают вязкоупругое поведение [61, 67, 69, 107, 109, 110].

Поскольку расчет траекторий частиц выполняется с определенным шагом по времени, возможно их незначительное взаимное перекрытие на величину  $\xi$ . То есть выбранная реологическая схема активируется только при выполнении следующего условия [61, 67, 69, 107, 109, 110]:

$$\xi_{ij} = (R_{p,i} + R_{p,j} - |r_i - r_j|) > 0, \quad (16)$$

где  $R_p$  – радиус соответствующей сферической частицы;  $r$  – радиус-вектор, задающий положение частиц.

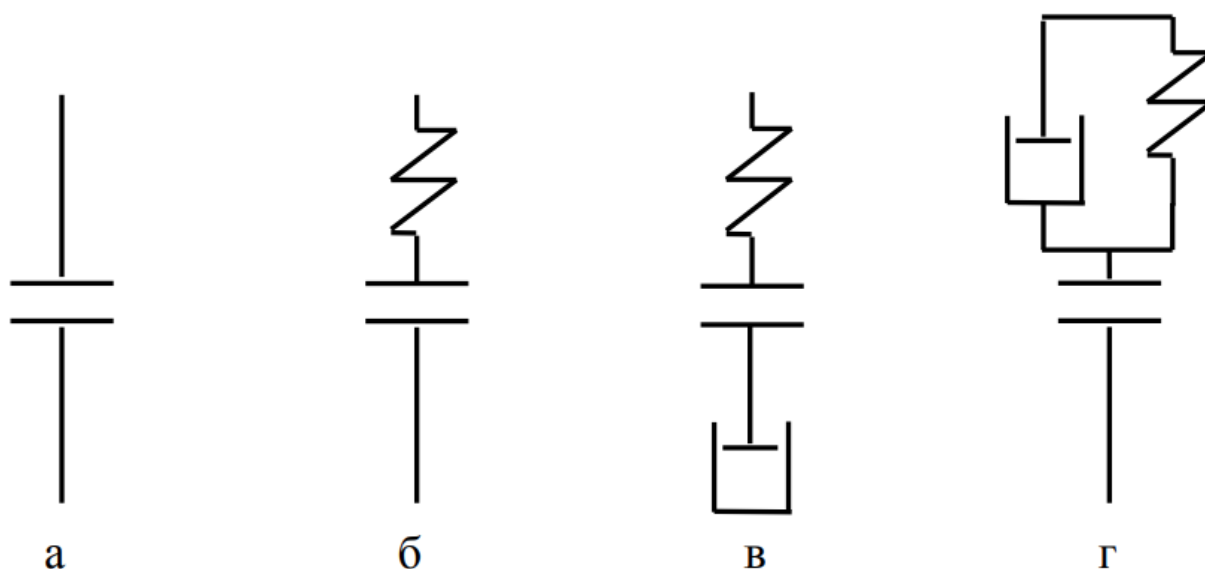


Рисунок 11 – Основные реологические схемы: а – «жесткий контакт»; б – «упругая пружина»; в – «пружина с вязким демпфером» (модель Максвелла); г – модель Кельвина-Фойхта [61, 67, 69, 107, 109, 110]

В рамках метода мягких сфер допускается перекрытие нескольких частиц, при этом результирующая сила определяется суммированием всех парных взаимодействий [61, 67, 69, 107, 109, 110].

Схема, представленная на рис. 12, не учитывает сил сцепления между частицами, которые возникают, например, при наличии на их поверхности жидкой пленки [61, 67, 69, 107, 109, 110]. Для описания таких сил схему необходимо дополнить вязким демпфером, активирующимся в момент отскока частиц; соответствующая схема приведена на рис. 13.

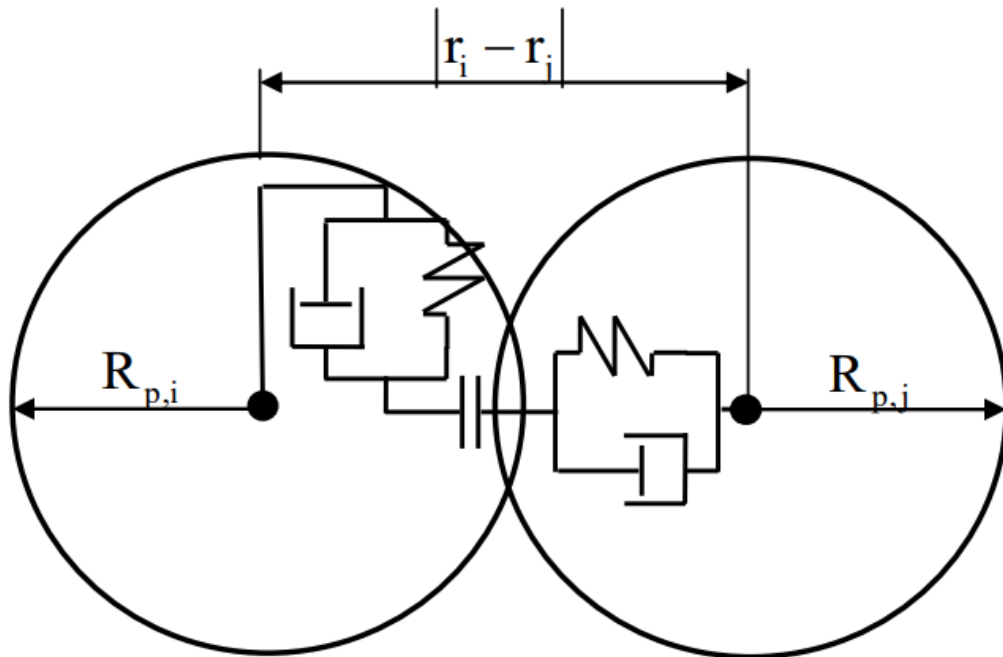


Рисунок 12 – Стандартная реологическая схема контакта между двумя «мягкими» частицами

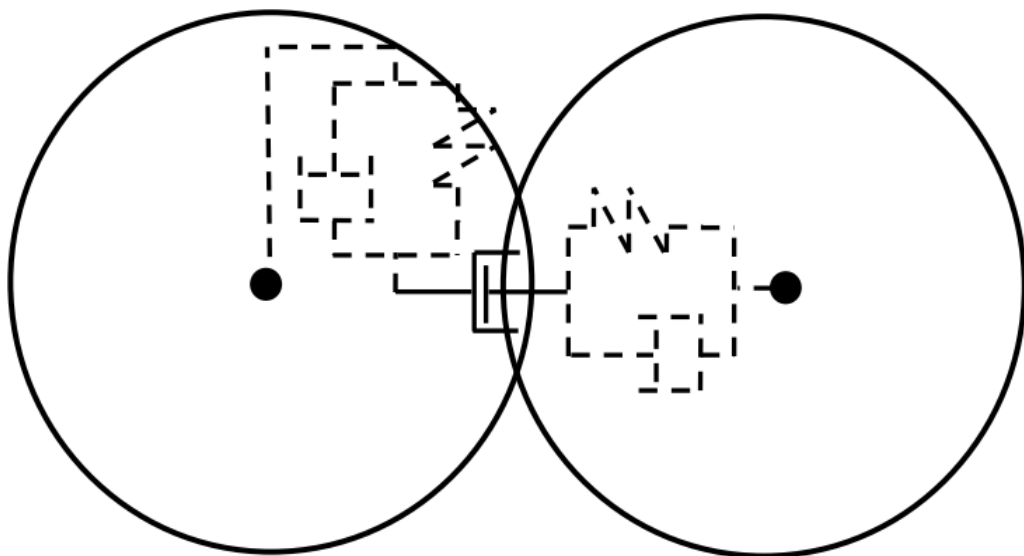


Рисунок. 13 – Реологическая схема столкновения частиц при наличии вязкой силы сцепления между ними (пунктиром показаны элементы схемы, не являющимися обязательными)

Несмотря на наглядность аналогий с пружинами и демпферами, проблемой метода является количественная оценка параметров модели – коэффициентов

жесткости пружин и демпфирования, которые необходимо определять для каждой пары «частица-частица» или «частица-стенка» индивидуально [61, 67, 69, 107, 109, 110].

Другой проблемой выступает высокая вычислительная затратность определения контактов между частицами. При прямом переборе требуется  $N(N-1)/2$  проверок для ансамбля из  $N$  частиц [61, 67, 69, 107, 109, 110]. Поскольку контактные силы действуют только на малых расстояниях, поиск можно ограничить ближайшими соседями. Для этого пространство разбивают на элементарные кубические ячейки размером порядка 2-3 радиусов наименьшей частицы, и поиск ведут в ячейках, соседних с данной частицей [61, 67, 69, 107, 109, 110].

#### 1.4 Модели турбулентности

Большинство промышленных процессов, включая псевдоожижение, реализуются при скоростях газа или жидкости, соответствующих турбулентному режиму течения. В реакторах с псевдоожиженным слоем в кипящем и турбулентном режиме, которые являются наиболее распространенными и оптимальными с точки зрения массо- и теплообмена, течение ожижающего агента также носит турбулентный характер [114, 115]. Следовательно, для корректного гидродинамического описания таких систем необходимо учитывать явления турбулентности [114, 115].

Существенной характеристикой турбулентных потоков является флуктуация поля скорости жидкости или газа как во времени, так и в пространстве [116]. Считается, что такое движение может быть описано уравнениями Навье-Стокса [117]. Однако для большинства прикладных задач прямое численное решение этих уравнений практически невозможно [117]. Поэтому используются различные упрощения мгновенных уравнений Навье-Стокса [117].

Одним из таких упрощений является подход RANS (Reynolds-averaged Navier-Stokes – осредненные по Рейнольдсу уравнения Навье-Стокса). В этом случае

мгновенные значения переменных разделяются на осредненную (по ансамблю или времени) и пульсационную составляющие. Выражение для скорости (далее осредненная составляющая скорости будет записываться без черты над переменной) имеет вид [118]:

$$u_i = \bar{u}_i + u'_i.$$

Аналогичные выражения записываются и для других скалярных величин (давления, энергии и т.д.). После подстановки этих выражений для переменных потока в мгновенные уравнения неразрывности и импульса, и последующего осреднения по времени (или по ансамблю) получаются осредненные уравнения импульса в декартовой тензорной форме [118]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0, \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) = & -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right) \right] + \\ & + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho \overline{u'_i u'_j}), \end{aligned} \quad (18)$$

где  $p$  – давление;  $\mu$  – вязкость;  $\rho$  – плотность.

Уравнения (17) и (18) образуют систему RANS. По форме они совпадают с мгновенными уравнениями Навье-Стокса, однако решаемые переменные теперь осреднены по времени или ансамблю. Дополнительно в уравнениях появляется член, отражающий влияние турбулентности – напряжения Рейнольдса  $-\rho \overline{u'_i u'_j}$ , для которых требуется введение замыкающих соотношений [118].

Все рассматриваемые далее модели турбулентности основаны на подходе Буссинеска (Boussinesq approach), который связывает реynoльдсовы напряжения со средними градиентами скорости [118]:

$$-\rho \overline{u'_i u'_j} = \mu_t \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left( \rho k + \mu_t \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij}, \quad (19)$$

где  $\mu_t$  – турбулентная вязкость,  $k$  – кинетическая энергия турбулентности. Основным достоинством данного подхода является низкая вычислительная стоимость, обусловленная расчетом турбулентной вязкости (для решения достаточно одного-двух уравнений) [118].

Альтернативный подход, реализованный в модели напряжений Рейнольдса (Reynolds stress model, RSM), будет рассмотрен далее. Однако следует заметить, что этот метод требует решения пяти уравнений в двумерной постановке и семи – в трехмерной [118].

Во многих случаях первый подход демонстрирует удовлетворительные результаты, и значительные вычислительные затраты на RSM оказываются неоправданными. Тем не менее для сильно закрученных потоков второй подход обеспечивает более высокую точность [119].

### 1.4.1 $k$ - $\varepsilon$ модели

Следует сразу отметить, что существует множество моделей турбулентности, каждая из которых имеет несколько модификаций. Однако в рамках данной работы рассматриваются только модели  $k$ - $\varepsilon$ ,  $k$ - $\omega$  и RSM. Такой выбор обусловлен использованием CFD-пакета ANSYS Fluent и моделей DEM и TFM для решения поставленных исследовательских задач, что сужает круг доступных для применения моделей турбулентности до указанных. Кроме того, более подробно будет рассмотрена модель realizable (реализуемая)  $k$ - $\varepsilon$ , поскольку она непосредственно использовалась в расчетах.

Модель  $k$ - $\varepsilon$  имеет три разновидности, для которых характерны схожие формы уравнений переноса турбулентной кинетической энергии  $k$  и скорости ее диссипации  $\varepsilon$  [118]:

- 1) стандартная модель  $k$ - $\varepsilon$ ;
- 2) RNG (ренормализованная) модель  $k$ - $\varepsilon$ ;
- 3) realizable (реализуемая) модель  $k$ - $\varepsilon$ .

Основные различия между ними заключаются в [118]:

- 1) способе вычисления турбулентной вязкости;
- 2) турбулентных числах Прандтля, управляющих турбулентной диффузией  $k$  и  $\varepsilon$ ;
- 3) членах генерации и разрушения в уравнении для  $\varepsilon$ .

Модель  $k$ - $\varepsilon$  является полуэмпирической и включает два отдельных уравнения переноса, позволяющих определить как масштаб длины турбулентности, так и временной масштаб. Она обеспечивает приемлемую точность для широкого круга турбулентных течений, отличается хорошей сходимостью и вычислительной экономичностью, что объясняет ее популярность при моделировании промышленных потоков [118].

Данная модель базируется на уравнениях переноса кинетической энергии турбулентности  $k$  и скорости ее диссипации  $\varepsilon$ . Поскольку уравнение переноса для  $\varepsilon$  получено эмпирически, оно меньше похоже на точный математический аналог по сравнению с уравнением для  $k$  [118]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon + Y_M + S_k, \quad (20) \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - \\ &\quad - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon, \quad (21) \end{aligned}$$

где  $G_k$  – член, описывающий генерацию кинетической энергии турбулентности за счет градиентов скорости;  $G_b$  – член, учитывающий генерацию кинетической энергии турбулентности вследствие плавучести;  $Y_M$  – вклад пульсационного расширения в сжимаемой турбулентности в суммарную скорость диссипации;  $C_{1\varepsilon}, C_{2\varepsilon}, C_{3\varepsilon}$  – константы;  $\sigma_k, \sigma_\varepsilon$  – турбулентные числа Прандтля для  $k$  и  $\varepsilon$  соответственно;  $S_k, S_\varepsilon$  – определяемые пользователем источники члены.

Турбулентная вязкость рассчитывается путем объединения  $k$  и  $\varepsilon$  [118]:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}, \quad (22)$$

где  $C_\mu$  – константа.

Значения других констант модели:  $C_{1\varepsilon} = 1.44$ ;  $C_{2\varepsilon} = 1.92$ ;  $C_\mu = 0.09$ ;  $\sigma_k = 1.0$ ;  $\sigma_\varepsilon = 1.3$ . Указанные значения констант являются стандартными для наиболее распространенных типов турбулентных течений (включая сдвиговые). Они получены экспериментально и хорошо описывают экспериментальные данные для широкого диапазона условий [118].

### 1.4.2 $k$ - $\omega$ модели

Модели  $k$ - $\omega$ , модификации которых были предложены Уилкоксоном в 1998 г., относятся к низкорейнольдсовым и учитывают эффекты сжимаемости, а также особенности сдвиговых течений. Их недостатком является чувствительность к значениям  $k$  и  $\omega$  за пределами сдвигового слоя (чувствительность к параметрам набегающего потока), что существенно влияет на точность решения. Существует три модификации [118]:

- 1) стандартная  $k$ - $\omega$  модель;
- 2) BSL (baseline)  $k$ - $\omega$  модель;
- 3) модель переноса касательного напряжения (Shear Stress Transport, SST)  $k$ - $\omega$ .

Стандартная модель является эмпирической и базируется на уравнениях переноса кинетической энергии турбулентности  $k$  и удельной скорости диссипации  $\omega$ , которую также можно интерпретировать как отношение  $\varepsilon$  к  $k$ .

Уравнения переноса кинетической энергии турбулентности и удельной скорости диссипации во многом аналогичны уравнениям стандартной  $k$ - $\varepsilon$  модели и записываются следующим образом [118]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - Y_k + S_k, \quad (23)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \omega u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \Gamma_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + G_\omega + G_{\omega b} - Y_\omega + S_\omega, \quad (24)$$

где  $G_\omega$  – член генерации  $\omega$ ;  $\Gamma_k$  и  $\Gamma_\omega$  – коэффициенты эффективной диффузии  $k$  и  $\omega$  соответственно;  $Y_k$  и  $Y_\omega$  – диссипативные члены, обусловленные турбулентностью.

Эффективная диффузия определяется выражениями [118]:

$$\Gamma_k = \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k}, \quad (25)$$

$$\Gamma_\omega = \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\omega}, \quad (26)$$

где  $\sigma_k$  и  $\sigma_\omega$  – турбулентные числа Прандтля;  $\mu_t$  – турбулентная вязкость, вычисляемая как  $\mu_t = \alpha^* \rho k / \omega$ ;  $\alpha^*$  – коэффициент демпфирования, основанный на поправке для низких чисел Рейнольдса.

### 1.4.3 Модель напряжений Рейнольдса, или RSM

Среди всех моделей турбулентности, реализованных в рамках подхода RANS (по крайней мере, доступных в CFD-пакете ANSYS Fluent), данная модель является наиболее сложной. RSM замыкает осредненные по Рейнольдсу уравнения Навье-Стокса путем решения уравнений переноса для напряжений Рейнольдса совместно с уравнением для скорости диссипации, что требует пяти дополнительных уравнений в двумерной постановке и семи – в трехмерной [118].

Модель обеспечивает наиболее точное прогнозирование сложных течений, поскольку она учитывает эффекты кривизны, завихренности, вращения и быстрых изменений тензора деформации более строго, чем одно- и двухпараметрические модели. Однако точность может снижаться при моделировании условий, определяющих связь давления и деформации, а также скорости диссипации, так как эти задачи являются особенно сложными. Модель также опирается на уравнения масштаба ( $\varepsilon$  или  $\omega$ /BSL) и наследует их недостатки, связанные с допущениями, заложенными в этих уравнениях [118].

Точные уравнения переноса для напряжений Рейнольдса имеют вид [118]:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} (\rho \overline{u'_i u'_j}) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k \overline{u'_i u'_j}) = - \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \rho \overline{u'_i u'_k u'_j} + \overline{p' (\delta_{kj} u'_i + \delta_{ik} u'_j)} \right] + \\
 & \quad (1) \qquad \qquad (2) \qquad \qquad \qquad (3) \\
 & \quad + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \mu \frac{\partial}{\partial x_k} (\overline{u'_i u'_j}) \right] - \rho \left( \overline{u'_i u'_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} + \overline{u'_i u'_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right) - \\
 & \quad \qquad \qquad (4) \qquad \qquad \qquad (5) \\
 & \quad - \rho \beta (g_i \overline{u'_j \theta} + g_j \overline{u'_i \theta}) + p' \left( \frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right) - 2\mu \frac{\partial u'_i}{\partial x_j} \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} - \\
 & \quad \qquad \qquad (6) \qquad \qquad \qquad (7) \qquad \qquad \qquad (8) \\
 & \quad - 2\rho \Omega_k (\overline{u'_j u'_m} \varepsilon_{ikm} + \overline{u'_i u'_m} \varepsilon_{ikm}) + S_{user} \\
 & \quad \qquad \qquad (9) \qquad \qquad \qquad (10), \qquad \qquad (27)
 \end{aligned}$$

где (1) – локальная производная по времени; (2) – конвекция ( $C_{ij}$ ); (3) – турбулентная диффузия ( $D_{T,ij}$ ); (4) – молекулярная диффузия ( $D_{L,ij}$ ); (5) – член генерации напряжений ( $P_{ij}$ ); (6) – член генерации плавучести ( $G_{ij}$ ); (7) –

деформация под давлением ( $\varphi_{ij}$ ); (8) – диссипация ( $\varepsilon_{ij}$ ); (9) – член генерации за счет вращения системы ( $F_{ij}$ ); (10) – пользовательский источниковый член.  $C_{ij}$ ,  $D_{L,ij}$ ,  $P_{ij}$  и  $F_{ij}$  не требуют замыкающих соотношений, а  $D_{T,ij}$ ,  $G_{ij}$ ,  $\varphi_{ij}$  и  $\varepsilon_{ij}$  их требуют [118].

\*\*\*

В результате обзора и анализа литературных источников по теме диссертации можно сделать следующее заключение. Синтез Фишера-Тропша представляет собой универсальную и масштабируемую технологию превращения синтез-газа в углеводородные производные, позволяющую получать не только высококачественные моторные топлива, но и ценные кислородсодержащие продукты – высшие спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, а также метанол. В частности, на гетерогенных катализаторах на основе меди, модифицированных оксидами цинка и алюминия ( $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ), достигается селективность по метанолу до 99% в мягких условиях, однако такие катализаторы характеризуются низкой термической стабильностью и быстро дезактивируются при превышении температуры выше  $300^\circ\text{C}$  из-за агломерации наночастиц меди и спекания оксидной фазы. Поскольку сам синтез Фишера-Тропша является сильно экзотермичным и проводится в присутствии гетерогенных катализаторов, использование традиционного неподвижного слоя создает риск локальных перегревов, что приводит к дезактивации катализатора, падению селективности и повышению опасности аварий. Перспективным решением проблемы тепло- и массообмена выступает применение реакторов с псевдооживленным слоем катализатора, однако проектирование и исследование таких аппаратов сложны из-за гидродинамики псевдооживленного слоя частиц – образование пузырей, неоднородности потока, зависимость от свойств частиц и условий в реакторе. В настоящее время для описания псевдооживленных систем широко используются методы вычислительной гидродинамики (CFD) совместно с двумя основными подходами: методом дискретных элементов (DEM, или дискретная модель) и двухжидкостной моделью (TFM, или континуальная модель). DEM, основанный на отслеживании

траекторий каждой частицы, является вычислительно затратным и поэтому практически неприменим для моделирования крупных сегментов промышленных реакторов. TFM, напротив, рассматривает обе фазы как взаимопроникающие континуумы, но требует определения большого числа замыкающих соотношений (для межфазного взаимодействия, гранулярной температуры и т.д.), что делает необходимой объемную верификацию модели на экспериментальных данных. Таким образом, для каждой конкретной комбинации «конструкция реактора – газ – частицы», особенно с учетом химических превращений и тепловыделения, требуется индивидуальная параметризация и валидация гидродинамических и макрокинетических моделей. В связи с вышесказанным актуальной задачей является установление влияния гидродинамических условий на макрокинетику гетерогенно-каталитического синтеза Фишера-Тропша в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора, расположенном на распределительных решетках, с применением методов вычислительной гидродинамики, что и стало целью настоящей диссертации. Для достижения данной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1) построение дискретной и континуальной гидродинамических моделей псевдоожиженного слоя катализатора на модельном объекте с определением режимов псевдоожижения и их дальнейшей верификацией на примере синтеза метанола в присутствии катализатора  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ;

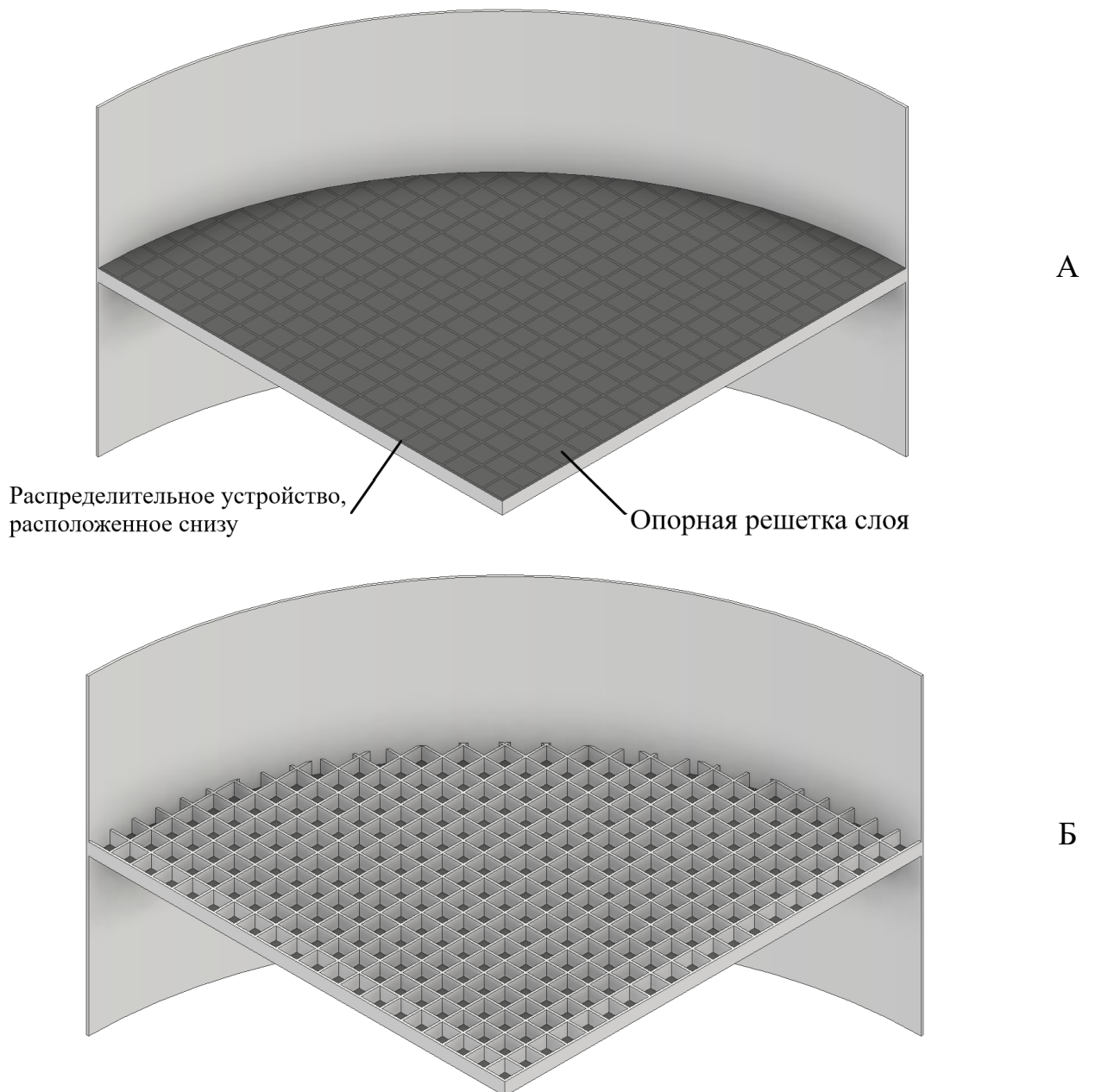
2) построение макрокинетической модели гетерогенно-каталитических реакций синтеза метанола в присутствии катализатора  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ;

3) проведение вычислительных экспериментов на макрокинетической модели и анализ влияния гидродинамических условий на протекание гетерогенно-каталитических реакций синтеза метанола.

## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объект исследования

Объектом исследования является процесс синтеза метанола в присутствии катализатора  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  в реакторе с псевдооживленным слоем частиц катализатора и инертных частиц (и те, и другие частицы, а также их смесь, далее называются просто частицами), расположенных на распределительных решетках (рис. 14, Б, В).



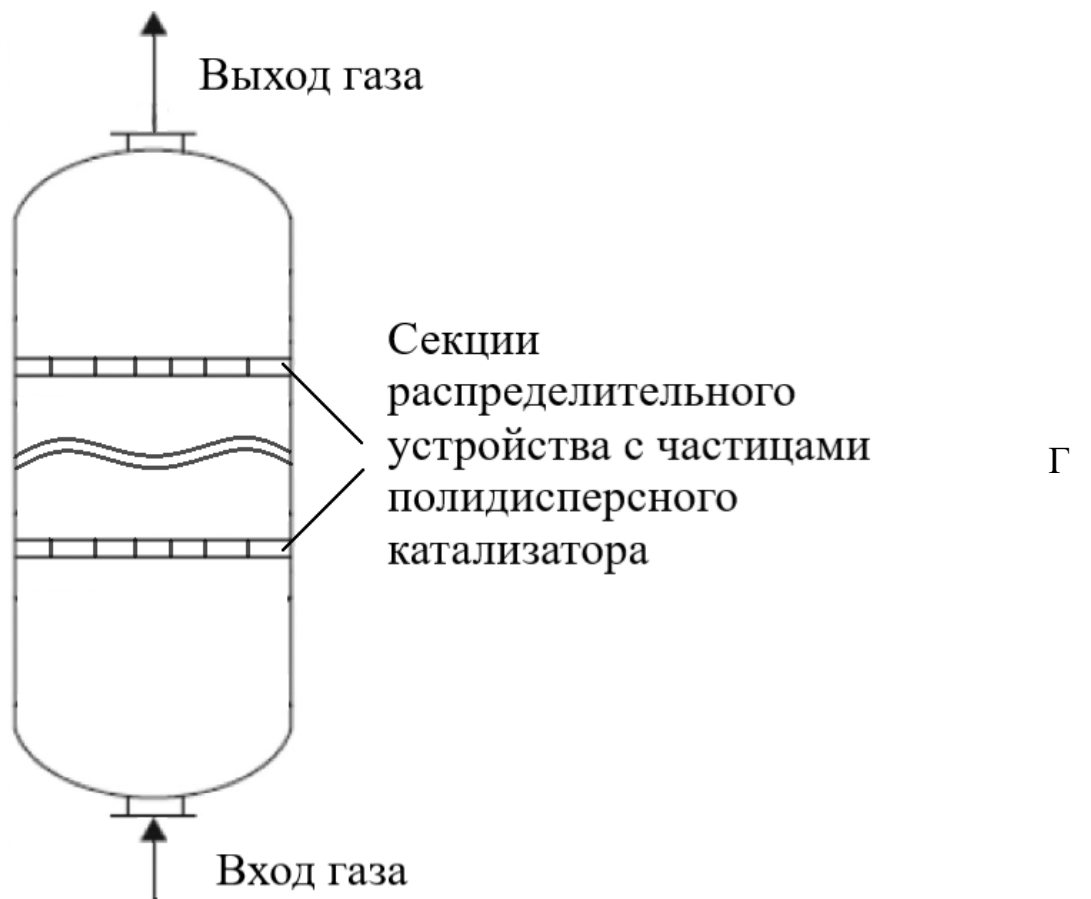
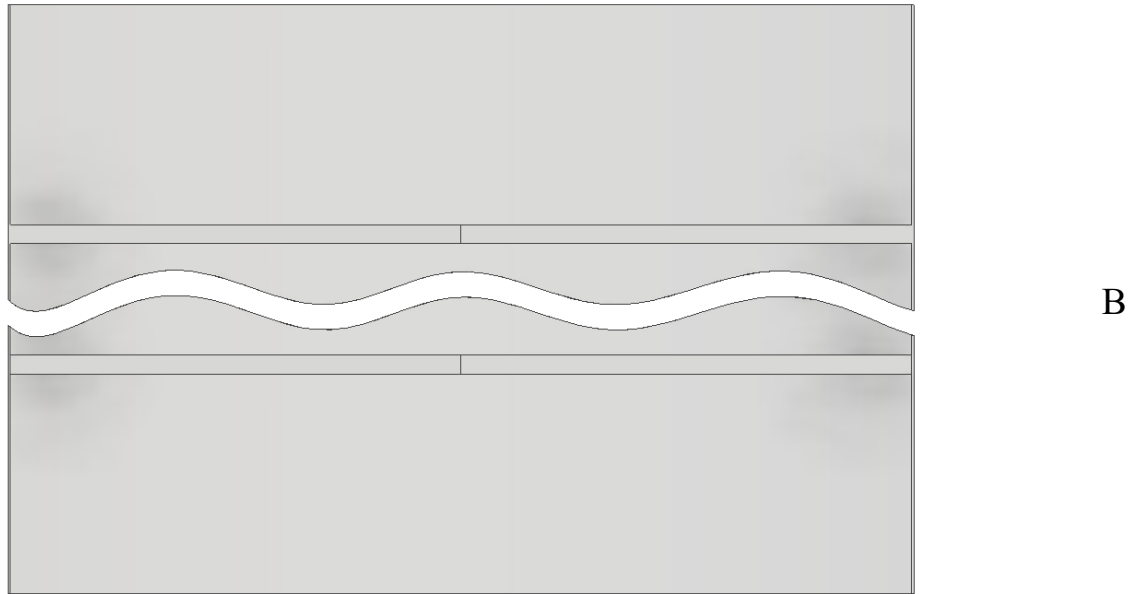


Рисунок 14 – Схематическое представление секции реакционной зоны реактора:  
 А – конструкция из патента [120] (опорная решетка слоя имеет вид металлической сетки, размер отверстий которой меньше размера частиц);  
 Б – предлагаемая нами конструкция; В – вид предлагаемой нами реакционной зоны сбоку; Г – схематичный общий вид реактора

Решетка выполнена из вертикально расположенных пластин высотой 60 мм и толщиной 10 мм, расстояние между решетками 80 мм. Представленные в табл. 2 параметры гипотетических частиц инертного материала и катализатора являются усредненными значениями параметров частиц, представленных в патенте [121].

Таблица 2 – Параметры частиц катализатора и инертного материала

Наименование параметра	Значение параметра
Размер частиц катализатора, мм	1.5-3.0*
Кажущаяся плотность частиц катализатора, кг/м <sup>3</sup>	2500
Теплоемкость частиц катализатора, Дж/(кг·К)	962.6
Объемная доля катализатора в смеси катализатор-инертный материал, %	25
Размер частиц инертного материала, мм	2-4*
Кажущаяся плотность частиц инертного материала, кг/м <sup>3</sup>	2200
Теплоемкость частиц инертного материала, Дж/(кг·К)	879.7

\* Распределение частиц по размерам задавалось степенным законом Розина-Раммлера [118].

На рис. 15 представлена созданная область исследования (ячейки распределительной решетки реактора): размеры нижней части 90x90x60 мм; размеры верхней части 110x110x80 мм. Верхняя часть, свободная от перегородок, необходима как для снижения скорости газа, так и для перераспределения его потоков, что приводит к уменьшению скорости частиц и их свободному горизонтальному перемещению. Данное решение, по сравнению со сплошными вертикальными перегородками, позволяет избежать режима работы с поршнеобразованием, при этом сохраняя преимущества организованного псевдооживленного слоя.

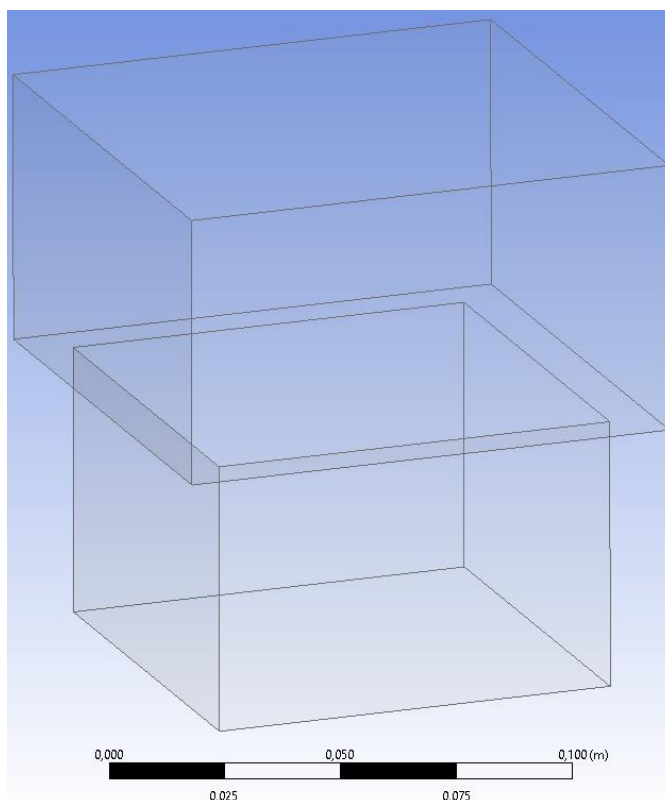


Рисунок 15 – Геометрия области исследования (в нижней части представлена шкала масштаба)

Поскольку весь слой частиц располагается в ячейках распределительного устройства, предположительно «свободное» псевдооживление будет наблюдаться не по всему сечению реактора, а «локально», в каждой ячейке, сформированной распределительной решеткой (рис. 14, Б и рис. 15), индивидуально. По этой причине было принято решение провести моделирование только одной ячейки, а не всего сечения аппарата. Моделирование одной ячейки, а не целого слоя позволяет:

1) провести трехмерное моделирование, поскольку уменьшенный масштаб области исследования освобождает значительное количество вычислительных мощностей;

2) использовать вычислительно дорогой DEM, который описывает движение отдельных частиц и их взаимодействие явно, сводя замыкание модели лишь к параметрам контакта и закону сопротивления, что позволяет описывать

псевдооживление с высокой степенью детализации, опираясь непосредственно на уравнения движения частиц;

3) применение DEM позволяет в дальнейшем осуществить переход к более простой модели TFM для расчета реактора большего масштаба, так как ключевые параметры замыкания TFM, например, пределы упаковки, могут быть откалиброваны по результатам расчетов DEM;

4) уменьшить общее время моделирования, что позволяет провести большее количество расчетов для сбора более подробной информации о системе.

Благодаря малому числу замыкающих соотношений DEM для достижения адекватного описания гидродинамики псевдооживленного слоя требуется не очень большое количество расчетных серий (для подбора параметров контакта и закона сопротивления). Однако каждая такая серия, в силу вычислительной стоимости DEM, занимает продолжительное время. В связи с этим было принято решение разделить исследование на две части:

1) исследование гидродинамики на модельном объекте (воздух при нормальных условиях и при условиях реального процесса – температуре и давлении);

2) исследование гидродинамики и макрокинетики на реальном объекте с учетом состава сырья, условий синтеза (температура, давление) и протекающих химических реакций.

### **2.1.1 Модельный объект**

На первом этапе с использованием DEM выполнялось моделирование псевдооживления воздухом при нормальных условиях. Целью являлось достижение адекватного описания динамики слоя, а именно – воспроизведение кипящего режима с учетом наличия нескольких решеток (слоев). Особое внимание уделялось предотвращению чрезмерного уноса и эрозии частиц об опорную решетку вышележащего слоя, а также оценке перепада давления и других гидродинамических характеристик.

По результатам моделирования CFD-DEM при нормальных условиях проводилась параметризация TFM. Для следующих замыкающих соотношений: гранулярная вязкость, объемная гранулярная вязкость, давление твердой фазы, гранулярная температура, фрикционная вязкость, фрикционное давление, фрикционный предел упаковки, угол внутреннего трения, предел упаковки, функция радиального распределения, – были подобраны значения и модели, обеспечивающие воспроизведение гидродинамического поведения слоя (включая кипящий режим, перепад давления и унос частиц), близкое к полученному решению при использовании CFD-DEM.

После получения удовлетворительных результатов моделирования CFD-DEM и CFD-TFM при нормальных условиях были проведены расчеты при давлении и температуре, соответствующих условиям синтеза метанола, однако в качестве ожижающего агента по-прежнему использовался воздух. Данный этап позволил уточнить параметры TFM перед переходом к моделированию реального химического процесса.

### 2.1.2 Реальный объект

В качестве реального объекта был выбран синтез метанола, кинетическое исследование которого было проведено в работе [122]. Авторы работы [122] провели обширную серию экспериментов на коммерческом катализаторе Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Süd-Chemie, MegaMax 700) и представили 118 экспериментальных точек в широком диапазоне условий: давления 50 и 70 бар, температуры 503-613 К, при различных расходах и составе исходного сырья (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar). Для построения макрокинетической модели использована кинетическая модель, предложенная в работе [123]. Данная модель была получена, в том числе, на основе экспериментальных данных работы [122]. Далее она была упрощена (редуцирована), исключив летучести компонентов, массу катализатора и константы адсорбции, и встроена в TFM в качестве гетерофазной реакции. В

реагентах и продуктах был указан катализатор для учета протекания реакции в его присутствии.

## 2.2 Методы исследования

Все представленные в данной работе результаты были получены с помощью CFD-пакета ANSYS Fluent 2021R1. Данный программный пакет обладает широким набором моделей, позволяющих в полной мере решить поставленные задачи.

ANSYS Fluent для решения использует метод конечного объема (МКО), т.е. весь объем моделируемого объекта делится на множество элементов различной формы (тетраэдр, гексаэдр, полиэдр и др.), полученную сетку также называют эйлеровской (рис. 16).

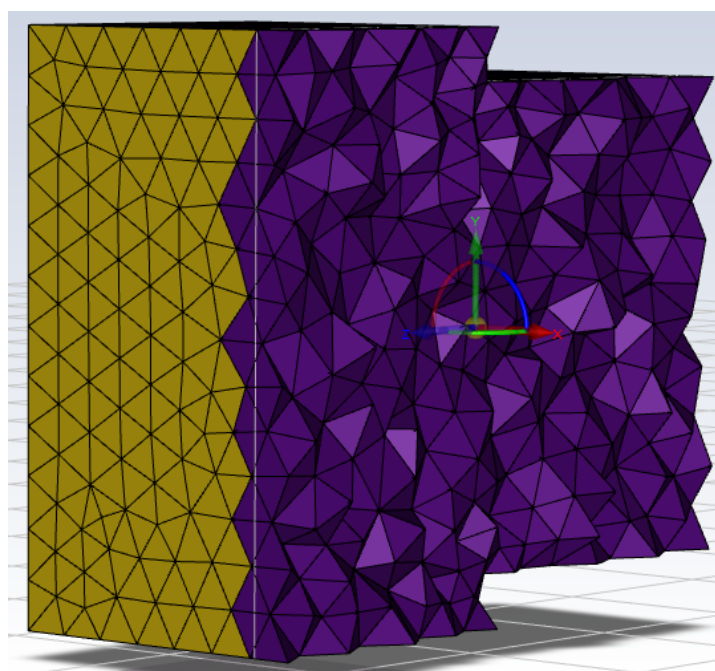


Рисунок 16 – Вид сетки конечных элементов (эйлеровская сетка)

### 2.2.1 Модели движения газа и частиц

Как было отмечено в главе 1, в DEM газ моделируется подходом Эйлера, а частицы – подходом Лагранжа. Поток газа при этом описывается двумя основными

уравнениями: законом сохранения массы (или уравнением неразрывности (28)) и законом сохранения импульса (или уравнением Навье-Стокса (29)) [108, 124-126]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = S_m, \quad (28)$$

где  $\rho$  – плотность газа;  $t$  – время;  $\vec{u}$  – скорость газа;  $S_m$  – источниковый член, определяющий добавляемую из диспергированной второй фазы или другого источника массу (например, испарение капель жидкости),

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{u}) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\bar{\tau}}) + \rho \vec{g} + \vec{F}, \quad (29)$$

где  $p$  – статическое давление;  $\bar{\bar{\tau}}$  – тензор напряжения;  $\vec{g}$  – гравитационная постоянная;  $\rho \vec{g}$  и  $\vec{F}$  – гравитационная и внешняя объемные силы.

Уравнение тензора напряжения имеет вид [108, 124, 125]:

$$\bar{\bar{\tau}} = \mu \left[ \left( \nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T \right) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{u} I \right], \quad (30)$$

где  $\mu$  – динамическая вязкость;  $I$  – единичный тензор; второй член правой части уравнения отвечает за эффект расширения объема;  $T$  – транспонирование вектора.

Однако DEM можно подразделить на разрешенную (RDEM) и неразрешенную (UDEM), по аналогии с DPM. При RDEM поток газа рассчитывается на вычислительной сетке вокруг границ частиц, которые становятся твердыми границами. Такой подход очень детализирован, из-за чего требуются значительные вычислительные мощности для моделирования систем практического масштаба [108, 124-126]. Для возможности моделирования более крупных систем применяют UDEM [108, 124-126]. Эта модель вычисляет средние по объему значения скорости и плотности газа, при этом объем элемента сетки должен превышать размер частиц в несколько раз. Уравнения (28) и (29), усредненные по объему имеют вид [108, 124-126]:

$$\frac{\partial (\rho \varepsilon_p)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \varepsilon_p \vec{u}) = S_m, \quad (31)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \varepsilon_p \vec{u}) + \nabla \cdot (\rho \varepsilon_p \vec{u} \vec{u}) = -\varepsilon_p \nabla p + \nabla \cdot (\bar{\bar{\tau}}) \cdot \varepsilon + \rho \varepsilon_p \vec{g} + \vec{F} + \vec{F}_{drag}, \quad (32)$$

где  $\varepsilon_p$  – порозность слоя частиц;  $\vec{F}_{drag}$  – силы сопротивления. Следует обратить внимание, что для вычисления сил сопротивления требуются замыкающие выражения, вид которых зависит от выбранного подхода DEM: мягких или твердых сфер.

Порозность слоя частиц определяется по методу центроида частиц (particle centroid method, PCM). Частица влияет на значение порозности слоя частиц только той ячейки расчетной сетки, в которой находится ее центр [118]:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\sum n_{p,i} V_{p,i}}{V_\Omega}, \quad (33)$$

где  $n_{p,i}$  –  $i$ -ая частица ячейки;  $V_{p,i}$  – объем  $i$ -ой частицы;  $V_\Omega$  – объем ячейки, для которой рассчитывается значение порозность слоя частиц  $\varepsilon_p$ .

В свою очередь, частицы описываются уравнениями баланса сил (34) и баланса момента (37) [118]:

$$m_p \frac{d\vec{u}_p}{dt} = m_p \frac{\vec{u} - \vec{u}_p}{\tau_r} + m_p \frac{\vec{g}(\rho_p - \rho)}{\rho_p} + \vec{F}, \quad (34)$$

где  $m_p$  – масса частиц;  $\vec{u}_p$  – скорость частиц;  $\rho_p$  – плотность частиц; первый член правой части уравнения – сила сопротивления;  $\tau_r$  – время релаксации частиц.  $\tau_r$  вычисляется по формуле [118]:

$$\tau_r = \frac{\rho_p d_p^2}{18\mu C_d \text{Re}}, \quad (35)$$

где  $\mu$  – динамическая вязкость газа;  $d_p$  – диаметр частиц;  $\text{Re}$  – относительное число Рейнольдса, определяемое по следующей формуле [118]:

$$\text{Re} \equiv \frac{\rho d_p |\vec{u}_p - \vec{u}|}{\mu}. \quad (36)$$

Для учета вращения частицы решается дополнительное обычное дифференциальное уравнение углового момента частицы [118]:

$$I_p \frac{d\vec{\omega}_p}{dt} = \frac{\rho_f}{2} \left( \frac{d_p}{2} \right)^5 C_\omega |\vec{\Omega}| \vec{\Omega} = \vec{T}, \quad (37)$$

где  $I_p$  – момент инерции;  $\bar{\omega}_p$  – угловая скорость частицы;  $\rho_f$  – плотность газа;  $C_\omega$  – коэффициент вращательного сопротивления;  $\vec{T}$  – крутящий момент, приложенный к частице;  $\bar{\Omega}$  – угловая скорость частицы относительно газа, определяемая по формуле [118]:

$$\bar{\Omega} = \frac{1}{2} \nabla \times \vec{u} - \bar{\omega}_p. \quad (38)$$

### 2.2.2 Модель турбулентности

В настоящей работе была применена *realizable k-ε* модель турбулентности, поскольку она удовлетворяет ряду математических ограничений, наложенных на напряжения Рейнольдса. Эти ограничения согласуются с физикой реальных турбулентных течений. Ни стандартная, ни RNG модель не являются «реализуемыми», т.е. в уравнении диссипации кинетической энергии турбулентности знаменатель одного из членов может обратиться в нуль [118].

*Realizable k-ε* модель турбулентности основана на стандартной *k-ε* модели, которая является полуэмпирической [118]. Объединяя подход Буссинеска и уравнение для турбулентной вязкости, можно получить выражение для нормального напряжения Рейнольдса в несжимаемом осредненном сдвиговом потоке [118]:

$$\bar{u}^2 = \frac{2}{3} k - 2v_t \frac{\partial U}{\partial x}. \quad (39)$$

Принимая во внимание выражение  $v_t \equiv \mu_t / \rho$ , получаем, что нормальное напряжение  $\bar{u}^2$ , которое по определению является положительной величиной, становится отрицательной или «нереализуемой» при достаточно больших значениях напряжения, удовлетворяющих условию [118]:

$$\frac{k}{\varepsilon} \frac{\partial U}{\partial x} > \frac{1}{3C_\mu} \approx 3,7. \quad (40)$$

Наиболее простой способ обеспечить «реализуемость» – сделать переменную  $C_\mu$  чувствительной к осредненной деформации и турбулентности (к  $k$  и  $\varepsilon$ ) [118].

Одна из проблем стандартной модели связана со структурой уравнения для скорости диссипации. Речь идет о так называемой «аномалии круглой струи» (round-jet anomaly), суть которой заключается в следующем: скорость распространения плоских струй прогнозируется достаточно хорошо, тогда как для осесимметричных струй расчетное значение скорости распространения заметно отличается от реального. Считается, что данная аномалия обусловлена главным образом самим уравнением диссипации [118].

Для преодоления указанных недостатков стандартной модели в модели realizable  $k$ - $\varepsilon$  заложены следующие два положения [118]:

- 1) формула турбулентной вязкости теперь включает переменную, изначально предложенную Рейнольдсом;
- 2) уравнение диссипации претерпело изменение, основанное на динамическом уравнении среднеквадратичной флуктуации вихря.

Уравнение переноса  $k$  в realizable  $k$ - $\varepsilon$  модели турбулентности идентично уравнению переноса  $k$  в стандартной  $k$ - $\varepsilon$  модели турбулентности. Уравнение переноса  $\varepsilon$  имеет вид [118]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varepsilon) + \nabla \cdot (\rho\varepsilon \vec{u}) = \nabla \cdot \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + \rho C_1 S_\varepsilon - \rho C_2 \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{\nu\varepsilon}} + C_1 \frac{\varepsilon}{k} C_3 G_b + S_k, \quad (41)$$

где

$$C_1 = \max \left[ 0.43; \frac{n}{n+5} \right], \quad (42)$$

$$n = S \frac{k}{\varepsilon}; S = \sqrt{2S_{ij}S_{ji}}. \quad (43)$$

Следует отметить, что второй член в правой части уравнения (41), в отличие от других моделей турбулентности не имеет генерации кинетической энергии турбулентности.

Уравнение для расчета турбулентной вязкости не отличается от аналогичного уравнения для стандартной  $k$ - $\varepsilon$  модели, за тем исключением того, что  $C_\mu$  более не является константой, а рассчитывается по формуле [118]:

$$C_{\mu} = \frac{1}{A_0 + A_s \frac{kU^*}{\varepsilon}}, \quad (44)$$

где

$$U^* = \sqrt{S_{ij}S_{ji} + \Omega_{ij}\Omega_{ji}}, \quad (45)$$

и

$$\Omega_{ij} = \bar{\Omega}_{ij} - 2\varepsilon_{ijk}\omega_k, \quad (46)$$

$$\bar{\Omega}_{ij} = \bar{\Omega}_{ij} - \varepsilon_{ijk}\omega_k, \quad (47)$$

где  $\bar{\Omega}_{ij}$  – тензор средней скорости вращения в движущейся системе отчета с угловой скоростью  $\omega_k$ ; индексы  $j$  и  $k$  являются фиктивными. Константы модели  $A_0$ ,  $A_s$  задаются формулами [118]:

$$A_0 = 4.04; A_s = \sqrt{6} \cos(\varphi), \quad (48)$$

где

$$\varphi = \frac{1}{3} \cos^{-1}(\sqrt{6}W), \quad (49)$$

$$W = \frac{S_{ij}S_{jk}S_{ki}}{S^3}, \quad (50)$$

$$S = \sqrt{S_{ij}S_{ij}}, \quad (51)$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right), \quad (52)$$

здесь  $S_{ij}$  – тензор средней скорости деформации.

### 2.2.3 Уравнение переноса компонентов

Для выполнения сохранения массы при решении задач, учитывающих состав фаз, дополнительно решаются уравнения переносов компонентов для всех веществ фазы. При этом прогнозируется локальная массовая доля каждого компонента  $Y_i$  путем решения уравнения конвекции-диффузии для  $i$ -го компонента. Это уравнение сохранения имеет следующий общий вид [118]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + r_i + S_i, \quad (53)$$

где  $J_i$  – диффузионный поток компонента;  $r_i$  – суммарная скорость образования/расходования компонента в результате протекания химических реакций;  $S_i$  – источниковый член.

Диффузионный поток компонента возникает вследствие градиентов концентрации и температуры. По умолчанию в ANSYS Fluent используется приближение разбавленной смеси (также называемое законом Фика) для моделирования массовой диффузии, обусловленной градиентами концентрации. В рамках этого приближения диффузионный поток можно записать как [118]:

$$\vec{J}_i = -\rho D_{im} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T}, \quad (54)$$

где  $D_{im}$  – коэффициент массовой диффузии компонента  $i$  в смеси;  $D_{T,i}$  – коэффициент термодиффузии (коэффициент Соре).

Уравнение (54) применимо для ламинарных потоков, в случае турбулентных потоков уравнение принимает вид [118]:

$$\vec{J}_i = -\left( \rho D_{im} + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T}, \quad (55)$$

где  $Sc_t$  – турбулентное число Шмидта. Значение этого числа по умолчанию 0.7, при этом турбулентная диффузия обычно преобладает над ламинарной диффузией, поэтому детальное задание свойств ламинарной диффузии в турбулентных потоках, как правило, не требуется.

#### 2.2.4 Замыкающие соотношения двухжидкостной модели

Практическая реализация TFM, основанной на кинетической теории гранулярного потока (kinetic theory of granular flow, KTGF), требует задания ряда эмпирических параметров, отсутствующих в DEM.

1. Гранулярная вязкость – коэффициент сдвиговой вязкости твердой фазы, характеризующий сопротивление сдвиговым деформациям в ансамбле частиц.

Гранулярная вязкость рассчитывается как сумма двух вязкостей: коллизионной и кинетической вязкостей. Поскольку наш слой предполагается плотным, в качестве модели расчета вязкости использовали модель Гидаспова [118]:

$$\begin{aligned} \mu_s = & \frac{4}{5} \alpha_s \rho_s d_s g_{0,ss} (1 + e_{ss}) \left( \frac{\Theta_s}{\pi} \right)^{1/2} + \\ & + \frac{10 \rho_s d_s \sqrt{\Theta_s \pi}}{96 \alpha_s (1 + e_{ss}) g_{0,ss}} \left[ 1 + \frac{4}{5} g_{0,ss} \alpha_s (1 + e_{ss}) \right]^2, \end{aligned} \quad (56)$$

где  $\alpha_s$  – объемная доля твердой фазы;  $\rho_s$  – плотность материала частиц;  $d_s$  – диаметр частиц;  $e_{ss}$  – коэффициент восстановления при столкновении частиц;  $\Theta_s$  – гранулярная температура ( $\text{м}^2/\text{с}^2$ ), характеризующая кинетическую энергию флуктуационного движения частиц;  $g_{0,ss}$  – радиальная функция распределения, описывающая вероятность столкновения частиц.

2. Объемная гранулярная вязкость – характеризует сопротивление твердой фазы равномерному сжатию и расширению; существенна в областях с высокой плотностью упаковки частиц. Рассчитывали моделью Луна [118]:

$$\lambda_s = \frac{4}{3} \alpha_s^2 \rho_s d_s g_{0,ss} (1 + e_{ss}) \left( \frac{\Theta_s}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (57)$$

3. Давление твердой фазы – аналог кинетического давления в газе, возникающее за счет столкновений и флуктуационного движения частиц. Предотвращает нефизичное сжатие слоя выше предела упаковки. Рассчитывали моделью Луна [118]:

$$P_s = \alpha_s \rho_s \Theta_s + 2 \rho_s (1 + e_{ss}) \alpha_s^2 g_{0,ss} \Theta_s. \quad (58)$$

4. Гранулярная температура – скалярная величина, пропорциональная средней квадратичной флуктуационной скорости частиц. Аналог термодинамической температуры в кинетической теории газов, определяет интенсивность псевдотеплового движения частиц [118]:

$$\Theta_s = \frac{1}{3} u_{s,i} u_{s,i}, \quad (59)$$

где  $u_{s,i}$  – флуктуационная составляющая скорости частицы твердой фазы  $s$  по направлению  $i$  ( $x, y, z$ ).

5. Фрикционная вязкость – дополнительная составляющая вязкости, возникающая в режиме медленного сдвига слоя частиц при плотной упаковке, когда доминируют длительные фрикционные контакты между частицами. Рассчитывали моделью Шеффера [118]:

$$\mu_{s,fr} = \frac{P_{s,fr} \sin \varphi}{2\sqrt{I_{2D}}}, \quad (60)$$

где  $P_{s,fr}$  – фрикционное давление;  $\varphi$  – угол внутреннего трения;  $I_{2D}$  – второй инвариант тензора скоростей деформации (интенсивность сдвига в потоке).

6. Фрикционное давление – нормальное напряжение в твердой фазе, обусловленное трением частиц при плотной упаковке; становится значимым при приближении объемной доли твердой фазы к пределу упаковки. Рассчитывали на основе KTGF [118]:

$$P_{fr} = Fr \frac{(\alpha_s = \alpha_{s,min})^n}{(\alpha_{s,max} - \alpha_s)^p}, \quad (61)$$

где  $\alpha_{s,min}$  – фрикционный предел упаковки;  $\alpha_{s,max}$  – предел упаковки;  $Fr, n, p$  – эмпирические коэффициенты.

7. Фрикционный предел упаковки – значение объемной доли твердой фазы, при превышении которого начинают доминировать фрикционные взаимодействия и активируются фрикционные модели.

8. Угол внутреннего трения – эмпирический параметр, характеризующий сопротивление сдвигу в плотном слое при фрикционном режиме; используется в моделях фрикционного давления.

9. Предел упаковки – максимально достижимая объемная доля твердой фазы для данной системы частиц.

10. Функция радиального распределения – поправочный коэффициент, учитывающий увеличение вероятности столкновений частиц при повышении плотности упаковки; стремится к бесконечности при приближении к пределу упаковки [118].

$$g_{0,ss} = \left[ 1 - \left( \frac{\alpha_s}{\alpha_{s,\max}} \right)^{1/3} \right]^{-1}. \quad (62)$$

Также, по аналогии с DEM, в качестве коэффициента взаимодействия газ-частица была выбрана модель сопротивления Гидаспова [118].

\*\*\*

В главе 2 определен объект исследования – процесс синтеза метанола в присутствии полидисперсного катализатора Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакторе с псевдооживленным слоем частиц катализатора и инертного материала, размещенных в распределительной решетке из вертикальных пластин. Для снижения вычислительных затрат обоснован переход к моделированию одной ячейки распределительного устройства в трехмерной постановке, что позволило применить вычислительно затратный DEM для детального анализа гидродинамики слоя. 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. Приведены основные уравнения движения газовой фазы (осредненные по объему уравнения Навье-Стокса) и частиц (уравнения баланса сил и момента в рамках модели мягких сфер), обоснован выбор realizable  $k$ - $\varepsilon$  модели турбулентности, а также представлен перечень эмпирических параметров замыкающих соотношений TFM в рамках

кинетической теории гранулярных потоков. Изложенные в главе методические подходы и численные модели составляют основу для проведения вычислительных экспериментов, результаты которых представлены в главе 3.

## ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### **3.1 Построение дискретной и континуальной гидродинамических моделей псевдооживленного слоя катализатора на модельном объекте с определением режимов псевдооживления, с их дальнейшей верификацией на примере синтеза метанола в присутствии катализатора Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Сначала провели исследование на сеточную независимость для проверки удовлетворительности выбранного значения минимального размера. Для UDEM необходимо, чтобы минимальный размер эйлеровской сетки превышал размер самой большой частицы (частиц инертного материала). Однако в нашей задаче также присутствуют частицы катализатора, которые имеют меньший размер, и чрезмерно большая сетка приведет к тому, что слишком большое количество частиц окажутся в одном ансамбле и моделирование их движения будет некорректным. Создали три модели с нижней границей размера элементов: 9 мм ( $3 \cdot d_{cp}$  инертных частиц), 6 мм ( $3 \cdot d_{cp}$  частиц катализатора) и 4.5 мм ( $3 \cdot d_{мин}$  частиц катализатора). Все три были наименованы по количеству элементов в сетке. Поскольку выбранное нами значение является только нижним ограничением и элементы могут иметь размер больший, хоть и ненамного, чем указанный порог, это приводит к непропорциональному изменению числа элементов при изменении значения ограничения. Первая сетка имеет  $\sim 5500$  ячеек при минимальном размере элементов сетки – 9 мм; вторая сетка –  $\sim 18000$  ячеек при минимальном размере элементов сетки 6 мм; третья сетка –  $\sim 34000$  ячеек при минимальном размере элементов сетки 4.5 мм. Для сравнения результатов расчета использовалось значение средневзвешенного по площади давления на входе в ячейку (вход снизу) на протяжении одной секунды моделирования. Время моделирования, как и скорость потока газа – 1.5 м/с, выбраны произвольно. Результаты представлены на рис. 17.

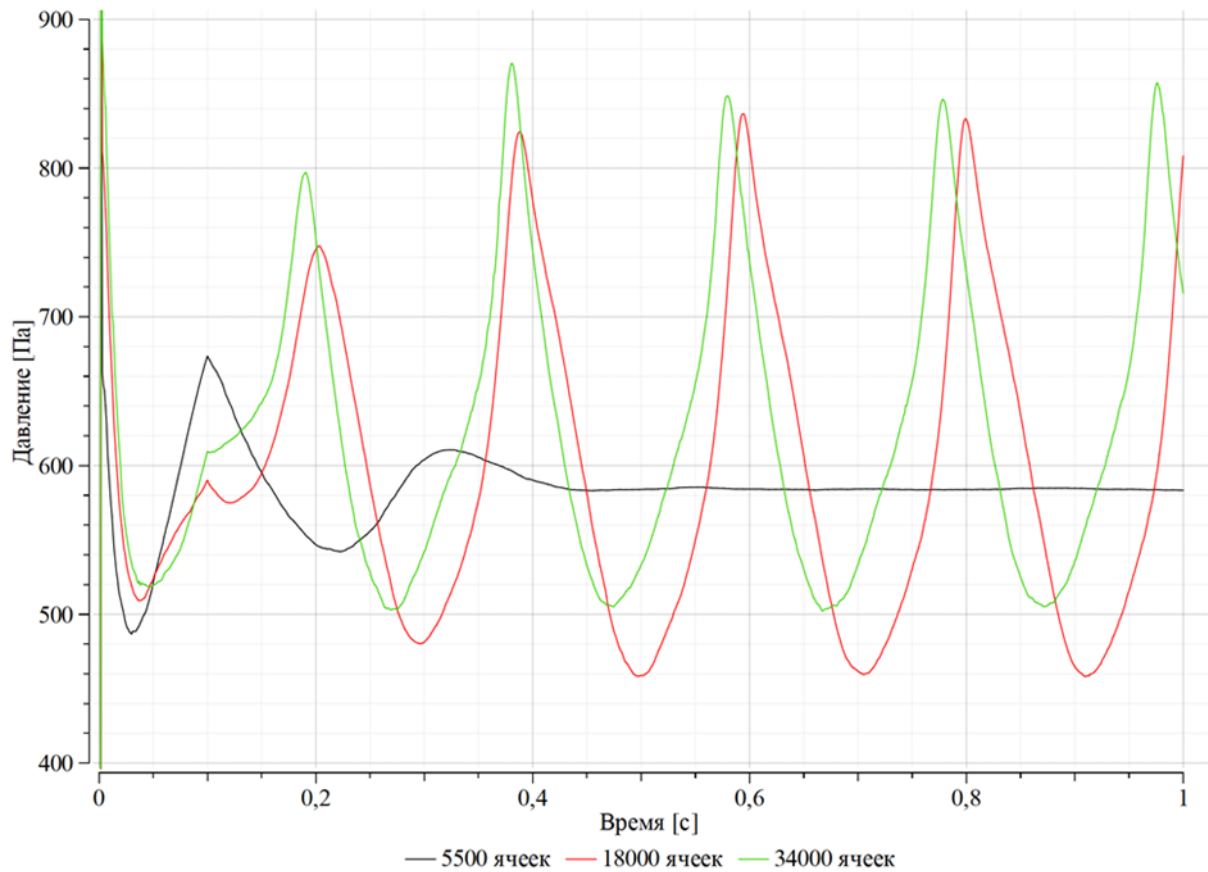


Рисунок 17 – График зависимости средневзвешенного по площади давления на входе в ячейку распределительного устройства от времени

По результатам сравнения средневзвешенного по площади давления на входе в ячейку распределительного устройства для дальнейших расчетов выбрали сетку на 18000 ячеек. Из рис. 17 видно, что при увеличении количества ячеек сетки почти вдвое по сравнению с выбранной нами сеткой пульсации давления по величине практически не изменились. Однако наблюдается сдвиг колебаний по фазе, что объясняется более точным вычислением потоков газа между частицами из-за более мелкой сетки. Но подобное увеличение количества элементов не привело к значительному улучшению результатов, а время расчета увеличилось в несколько раз. В случае сетки на 5500 ячеек высокая скорость расчета достигалась за счет малого числа ячеек, однако крупные элементы сетки не позволяли в достаточной мере рассчитать межчастичные потоки газа. Эти потоки имеют скорость, значительно превышающую скорость газа на входе, и их некорректное моделирование привело к тому, что слой остался в фильтрующем режиме.

Далее определяли минимальную скорость псевдооживления. Моделировали поведение слоя частиц при следующих условиях. В ячейке распределительного устройства находилось  $\sim 25000$  частиц, начальная скорость газа  $0$  м/с, скорость газа на входе в ячейку распределительного устройства постепенно увеличивалась по закону  $a \cdot t$  (где  $t$  – время от начального состояния системы, с;  $a$  – ускорение,  $0.4$  м/с<sup>2</sup>). В результате моделирования определили гидравлическое сопротивление слоя частиц.

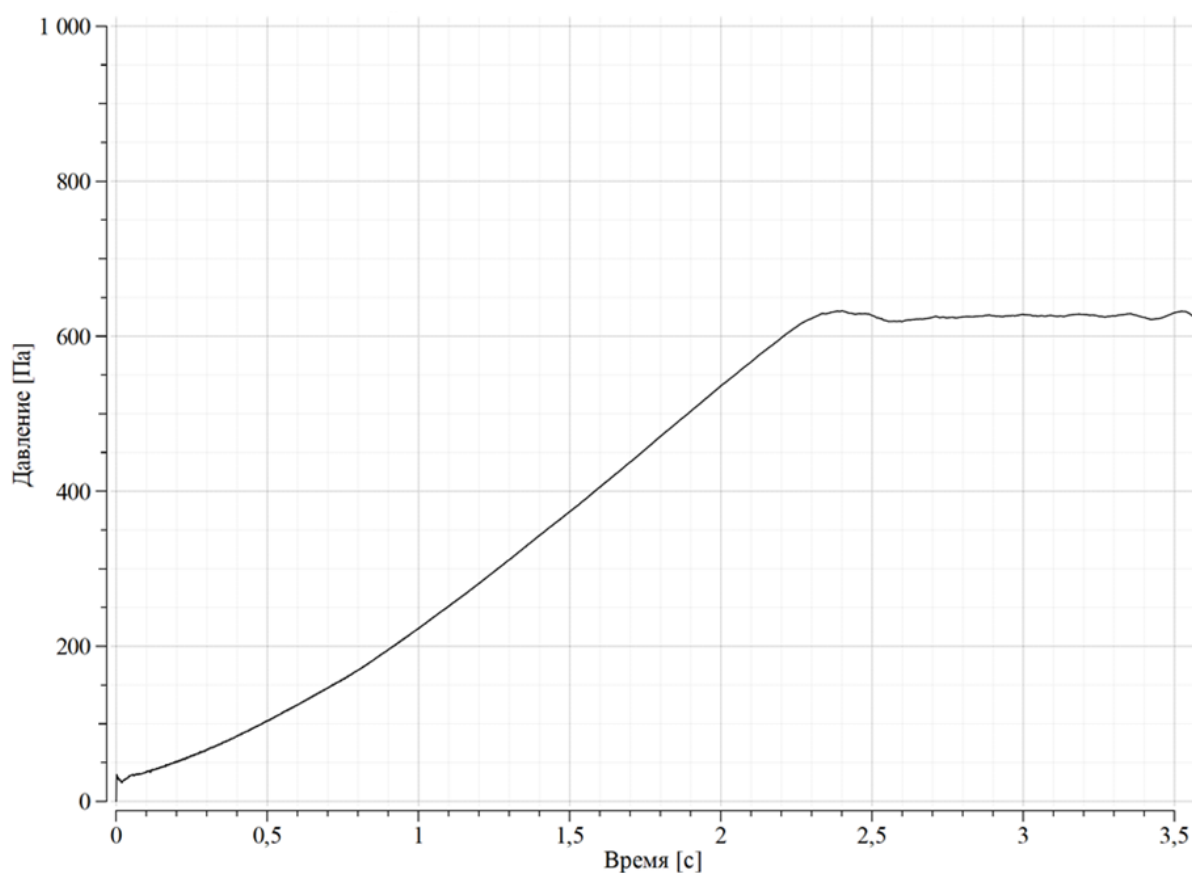
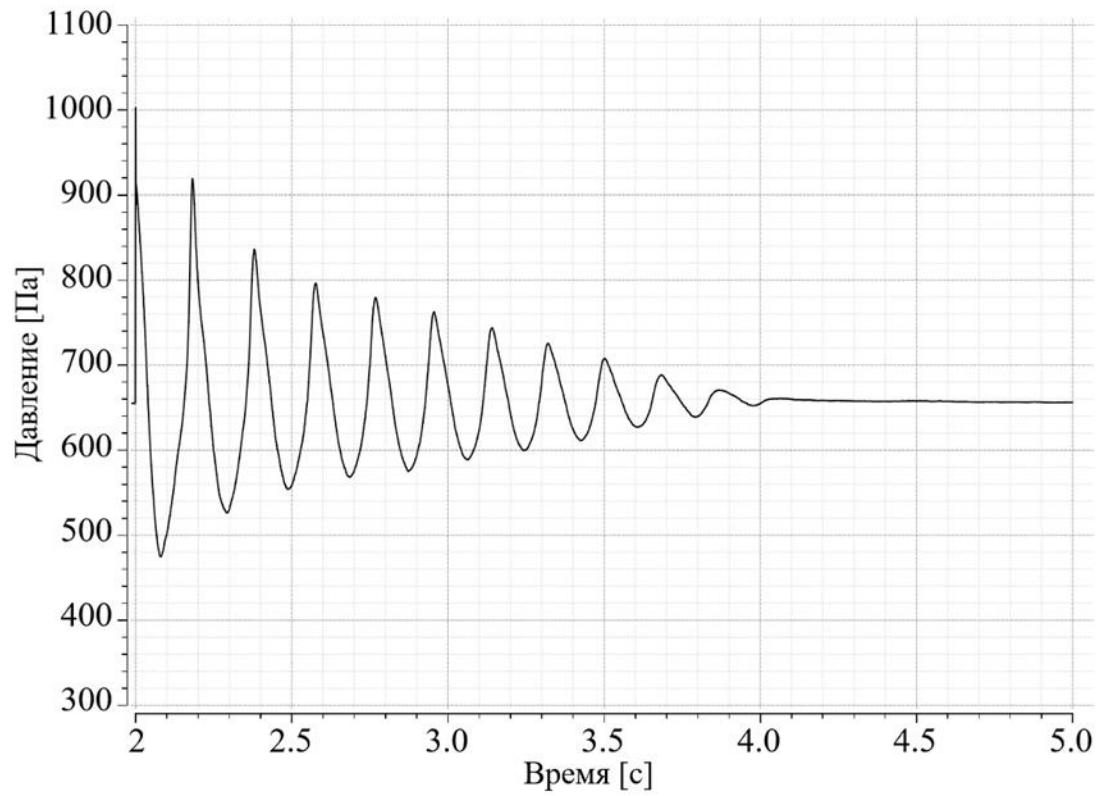


Рисунок 18 – Зависимость средневзвешенного по площади давления на входе в моделируемую ячейку от времени процесса при скорости газа, изменяющейся по закону  $a \cdot t$

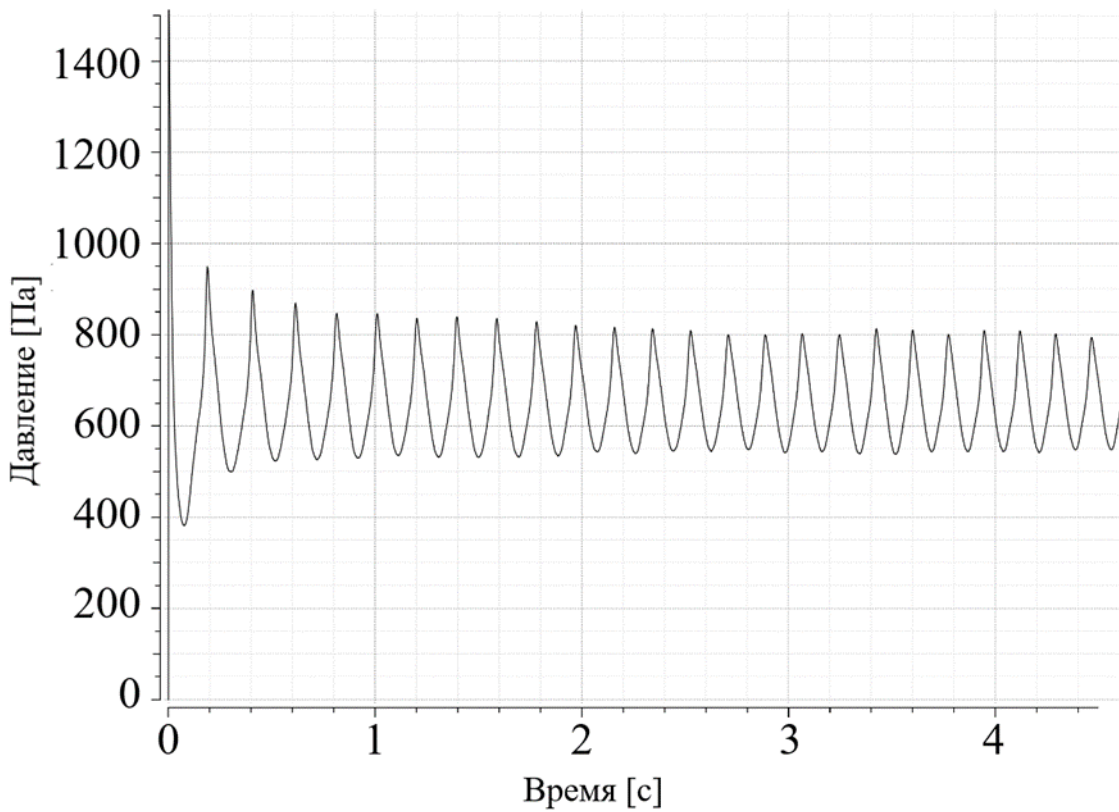
На рис. 18 виден момент, когда давление под слоем частиц перестает изменяться со временем, что свидетельствует о достижении минимальной скорости псевдооживления. Скорость газа, когда это было достигнуто, составляла  $\sim 1$  м/с. Дальнейшее увеличение скорости газа приводит к увеличению высоты слоя частиц.

Далее проводили серию расчетов для определения минимальной скорости газа, при которой режим становится кипящим. Это нужно, поскольку распределительная решетка образует относительно узкие каналы, и слой может иметь тенденцию к работе в режиме с поршнеобразованием при скоростях, немногим больше минимально необходимой скорости псевдооживления. Определили, что при достижении скорости газа 1.4 м/с и выше, наблюдаются периодические незатухающие колебания давления (рис. 19).

По представленной на рис. 20 визуализации решения можно заметить, что образующиеся пузыри газа, занимают все сечение моделируемой ячейки, т.е. наблюдается режим псевдооживления с поршнеобразованием. Это происходит по причине узости ячеек распределительной решетки и относительно крупного размера частиц. Т.е. такие макроструктуры, как пузыри газа, занимают все горизонтальное сечение ячейки распределительного устройства. Подобный режим негативно сказывается на проведении процессов в псевдооживленном слое, поскольку исключает перемешивание частиц, но, в то же время, обладает значительной однородностью (строго периодическое колебание давления). Для перехода из этого режима псевдооживления в кипящий или турбулентный режим требуется увеличить скорость газа.



А



Б

Рисунок 19 – Зависимость средневзвешенного по площади давления на входе в моделируемую ячейку от времени процесса при скорости газа: А – 1.3 м/с; Б – 1.4 м/с

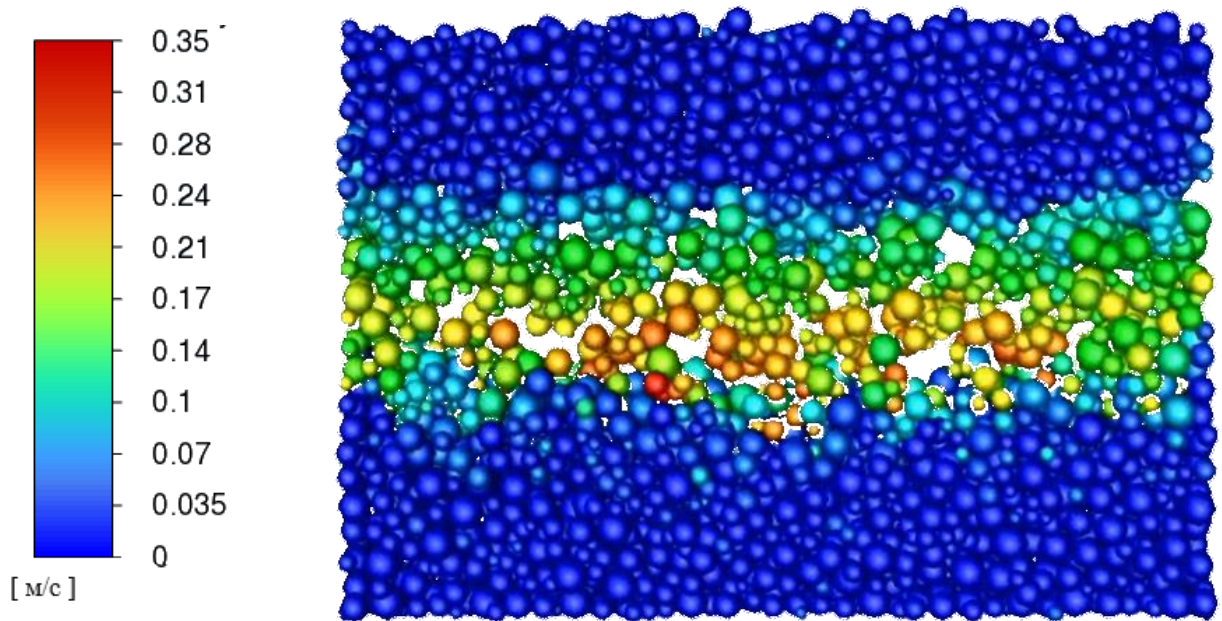


Рисунок 20 – Визуализация полученного решения (цвет обозначает скорость частиц)

Однако моделирование проводили только для одной ячейки одного слоя частиц, поэтому следует учесть потерю скорости газа из-за гидравлического сопротивления, чтобы обеспечить кипящий режим работы верхних слоев частиц. Для этого необходимо увеличить скорость газа на входе до таких значений, чтобы на входе в последний слой частиц она была больше 1.4 м/с. Установили, что при прохождении через слой частиц скорость газа падает на  $\sim 17\%$ , с 1.4 м/с до 1.1-1.2 м/с (рис. 21).

Однако следует отметить, что при значительном повышении скорости газа на входе в первый слой будет происходить унос частиц и они будут биться об опорную решетку второго слоя, что может привести к их разрушению или быстрой эрозии. Это является ограничением на количество слоев зернистого материала. По результатам моделирования, приведенных далее на рис. 22 и 23, заметно, что некоторые частицы близки к удару об опорную решетку следующего слоя (верхняя группа из 7 частиц на рис. 23 при  $t = 0.57$  с находится на расстоянии менее 1.5 см от опорной решетки). Из этого следует, что увеличение скорости газа выше 3 м/с нецелесообразно. Поскольку необходимо обеспечить кипящий режим работы

верхних слоев частиц с учетом потерь на гидравлическое сопротивление слоя, приняли оптимальным количество слоев, равное 4.

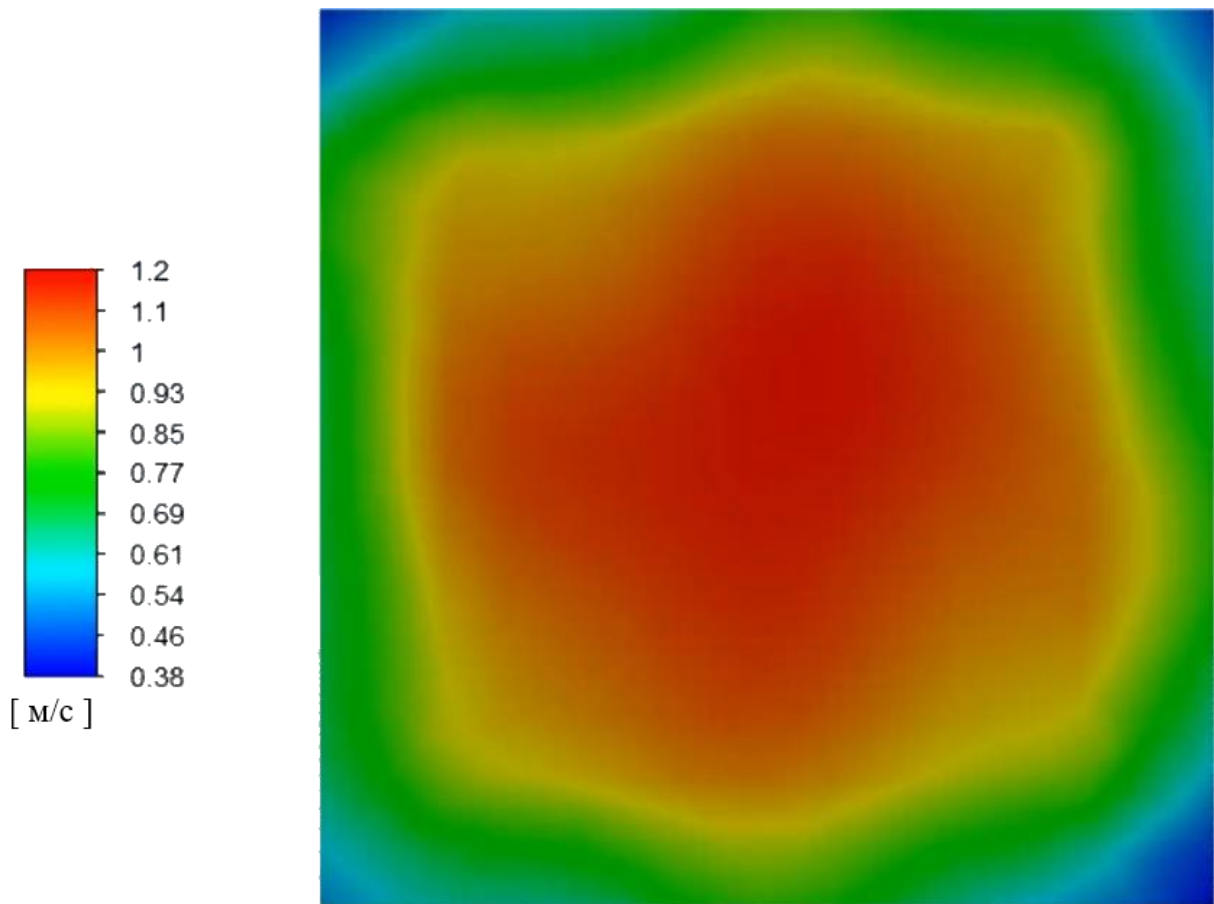


Рисунок 21 – Контур скорости газа на выходе из моделируемой ячейки распределительного устройства в горизонтальной плоскости (желтая плоскость на рис. 16). Общий вид контура скорости газа со временем практически не изменяется, но скорость в красной области варьируется в пределах 1.1-1.2 м/с)

Приняв допущение, что газ будет терять  $\sim 17\%$  скорости в каждом слое частиц, выбрали 3 м/с в качестве оптимального значения. Полученные результаты моделирования представлены на рис. 22 и 23. Временные промежутки выбраны произвольно. Из представленных данных видно, что повышение скорости газа более чем в два раза значительно сказалось как на режиме псевдооживления, так и на его однородности (колебания давления приобрели хаотичный характер). Режим приблизился к турбулентному псевдооживлению, однако по мере уменьшения

скорости из-за гидравлического сопротивления слоев однородность псевдооживления будет возрастать.

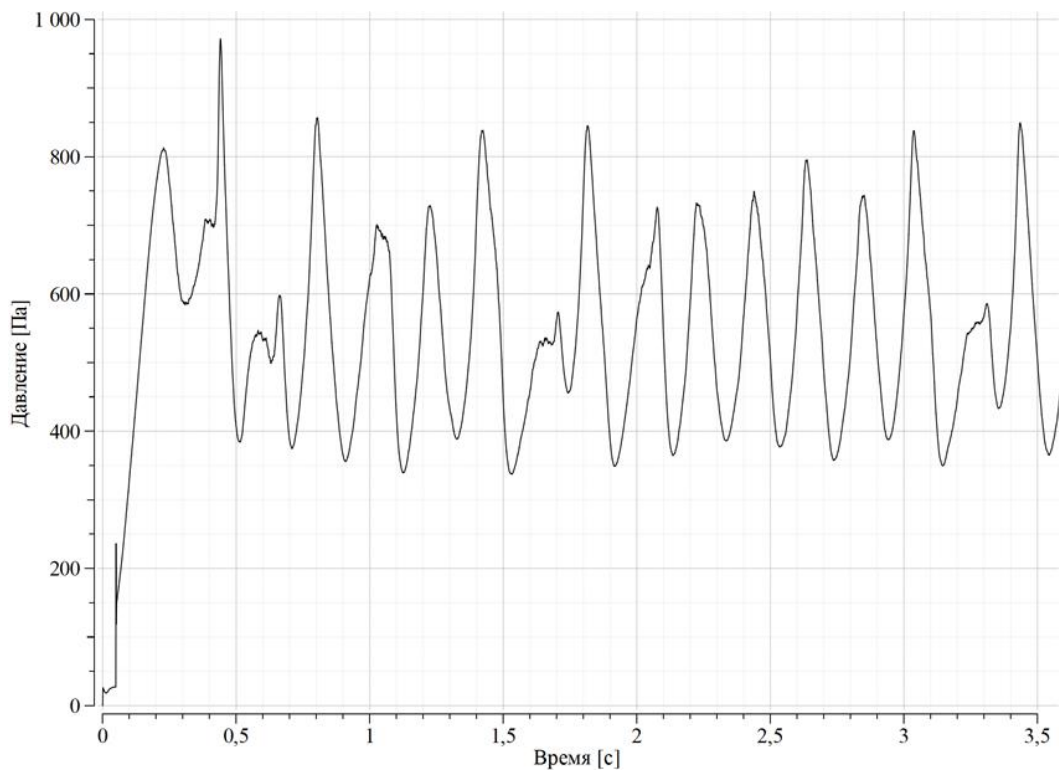


Рисунок 22 – Зависимость средневзвешенного по площади давления газа на входе в моделируемую ячейку распределительного устройства от времени процесса при скорости газа 3 м/с

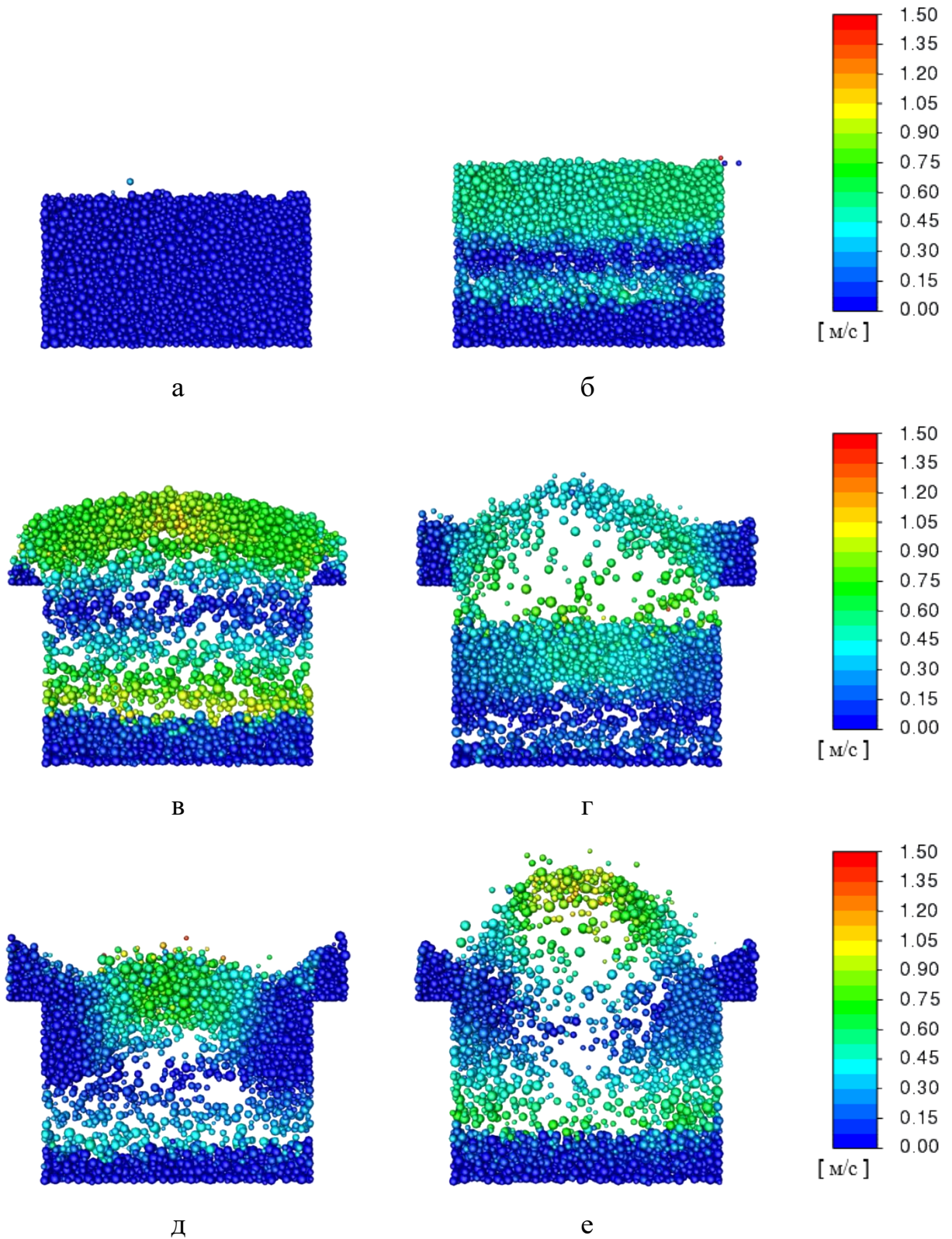


Рисунок 23 – Визуализация полученного решения для скорости газа 3 м/с в разные моменты времени: а – 0 с; б – 0.15 с; в – 0.39 с; г – 0.45 с; д – 0.54 с; е – 0.57 с

Результаты FFT-анализа флуктуаций давления псевдооживленного слоя катализатора при разных скоростях газа приведены на рис. 24-26. При скорости газа 1.4 м/с (рис. 24), соответствующей минимальной скорости псевдооживления, наблюдается стабильный режим с поршнеобразованием, подтверждаемый четким доминирующим пиком (5.4 Гц, 72 Па/Гц) и периодическими малыми пиками через каждые 5 Гц. Это указывает на формирование меньших по размерам пузырей, сливающихся в крупные, однако такой режим снижает эффективность процесса из-за неравномерного теплообмена.

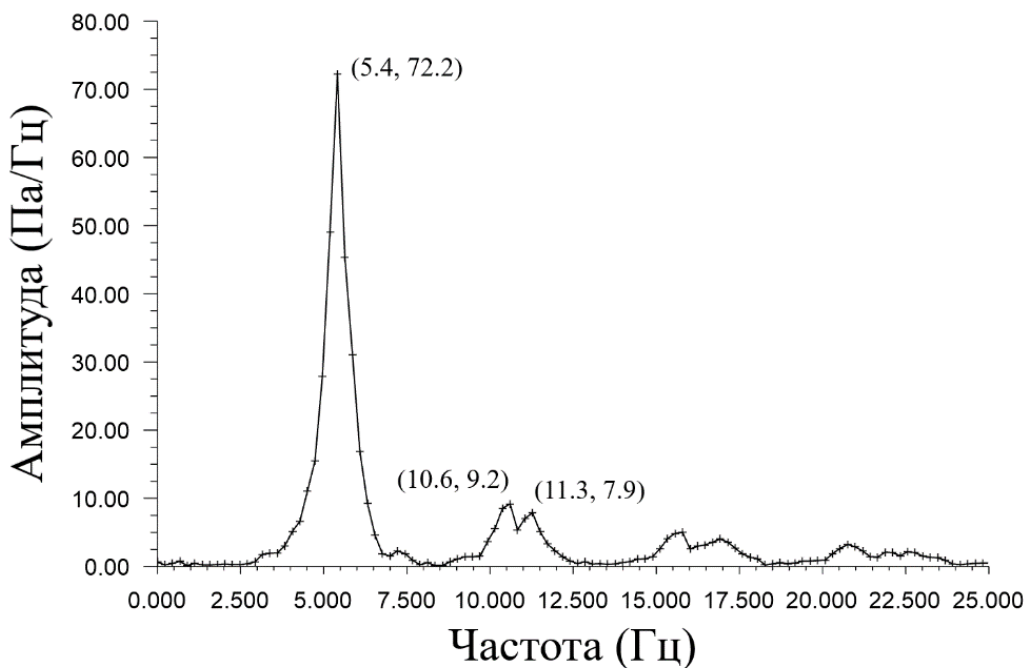


Рисунок 24 — Результаты FFT-анализа флуктуаций давления псевдооживленного слоя катализатора при скорости газа 1.4 м/с: подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

При скорости газа 3 м/с (рис. 25) режим псевдооживления переходит в кипящий, улучшающий тепло- и массообмен. Основной пик смещается до 5.1 Гц с ростом амплитуды до 105.5 Па/Гц, что связано с увеличением высоты и скорости взвешивания частиц и их сопротивлением при возврате. Хаотичность режима проявляется в появлении случайно распределенных вторичных пиков (2.6 Гц и 6.7-

8.0 Гц), отражающих формирование пузырей двух размеров. Явное выделение двух пиков позволяет утверждать об однородности псевдооживления.

При скорости газа 5 м/с (рис. 26) доминирующий пик сдвигается на 2.7 Гц при амплитуде 108.5 Па/Гц, что характерно для турбулентного режима псевдооживления с образованием пузырей трех размеров. Такой сдвиг доминирующего пика обусловлен еще более быстрым формированием пузырей у основания распределительной решетки. При этом наблюдается сохранение пика на 5.5 Гц, характерного для предыдущих режимов псевдооживления. Дальнейший рост скорости может привести к переходу в быстрое псевдооживление или пневмотранспорт, сопровождающийся эрозией частиц и снижением стабильности процесса.

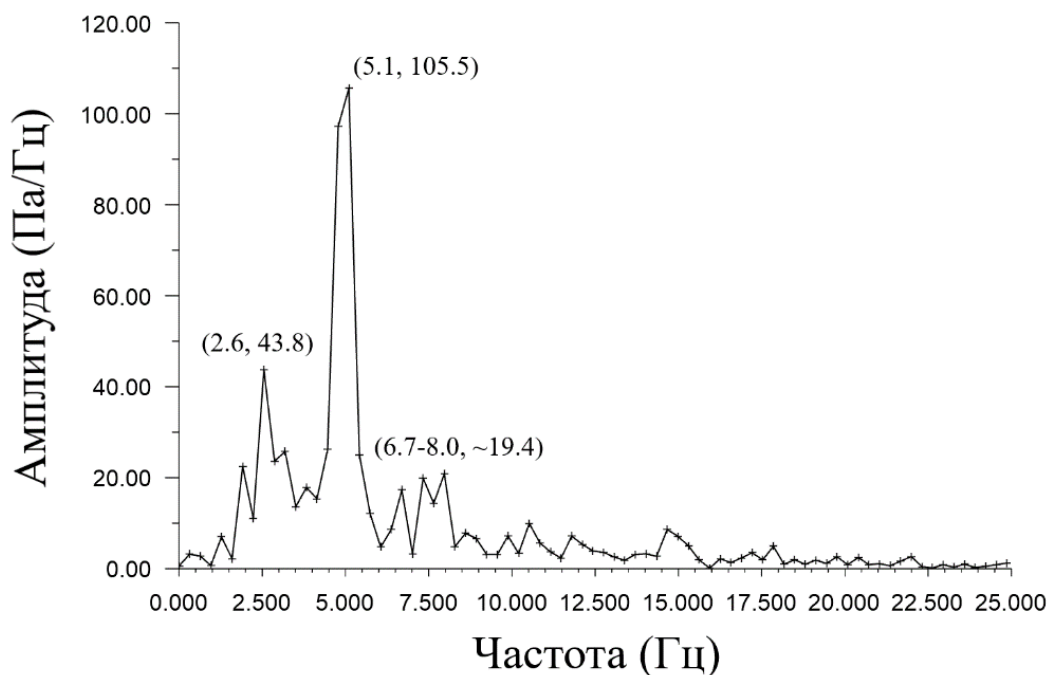


Рисунок 25 – Результаты FFT-анализа флуктуаций давления псевдооживленного слоя катализатора при скорости газа 3 м/с: подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

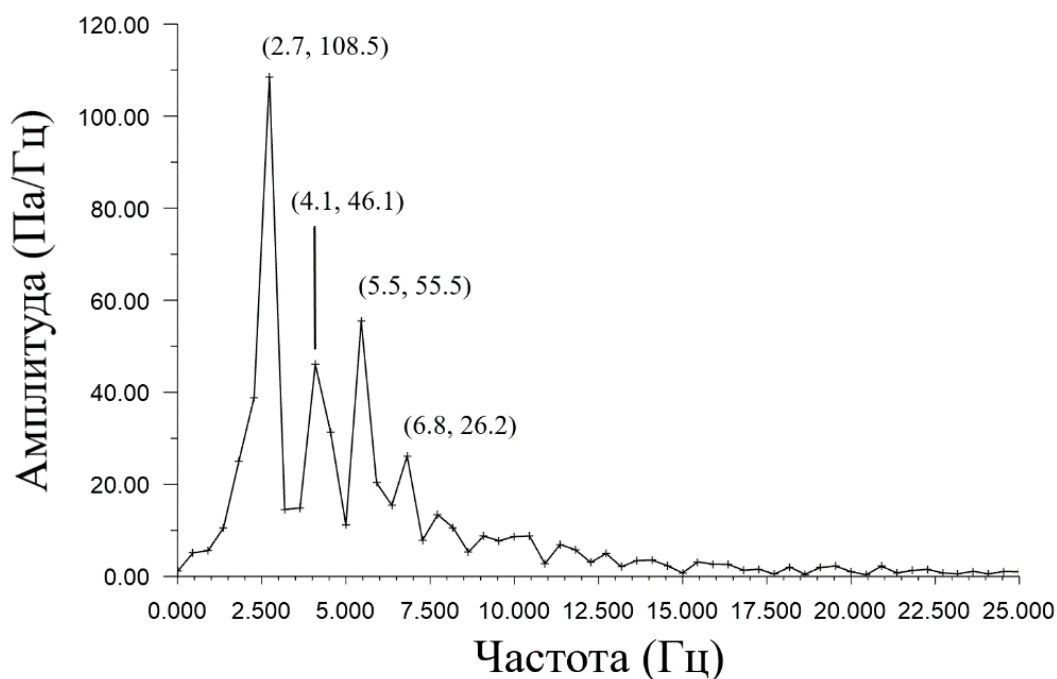


Рисунок 26 – Результаты FFT-анализа флуктуаций давления псевдооживленного слоя катализатора при скорости газа 5 м/с: подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

На основе данных результатов подбирались параметры TFM. При подборе параметров ориентировались на:

- 1) среднее значение и флуктуации гидравлического сопротивления слоя частиц катализатора;
- 2) визуальное корректное (относительно CFD-DEM) поведение слоя частиц.

Среди эмпирических параметров, требуемых для замыкания TFM, только 4 параметра не могут быть рассчитаны встроенными в программу моделями и требуется их указать вручную.

1. Предел упаковки получили из CFD-DEM. Предел упаковки составил 0.63.
2. Фрикционный предел упаковки обычно на  $\sim 5\%$  меньше предела упаковки и при моделировании приняли равным 0.6.
3. Угол внутреннего трения зависит от формы и диаметра частиц. Для сферических частиц диаметром 1.5-4 мм применяют  $28-32^\circ$ . Выбрали среднее значение  $29^\circ$ .

4. Коэффициент восстановления при ударе зависит от упругости материала и в основном изменяется в диапазоне 0.80-0.95. Значение по умолчанию (0.90) использовали как исходное при моделировании. Значение коэффициента, позволившее лучше описать поведение слоя, составило 0.92.

В результате моделирования с указанными параметрами весь слой частиц нефизично взлетает в ячейке при скорости газа равной 3 м/с. В ходе вычислительных экспериментов установили, что это связано с неточным расчетом коэффициента сопротивления, поскольку CFD-DEM содержал частицы различного диаметра и явно учитывал межчастичное расстояние.

Поэтому приняли решение учесть в модели константу, уменьшающую рассчитанное сопротивление. Совпадение поведения слоя, а также его гидравлического сопротивления с CFD-DEM было достигнуто при значении константы 0.225 (т.е. при 22.5% от рассчитанного сопротивления частиц). Результаты моделирования (гидравлическое сопротивление и визуализация решения) представлены на рис. 27 и 28 соответственно.

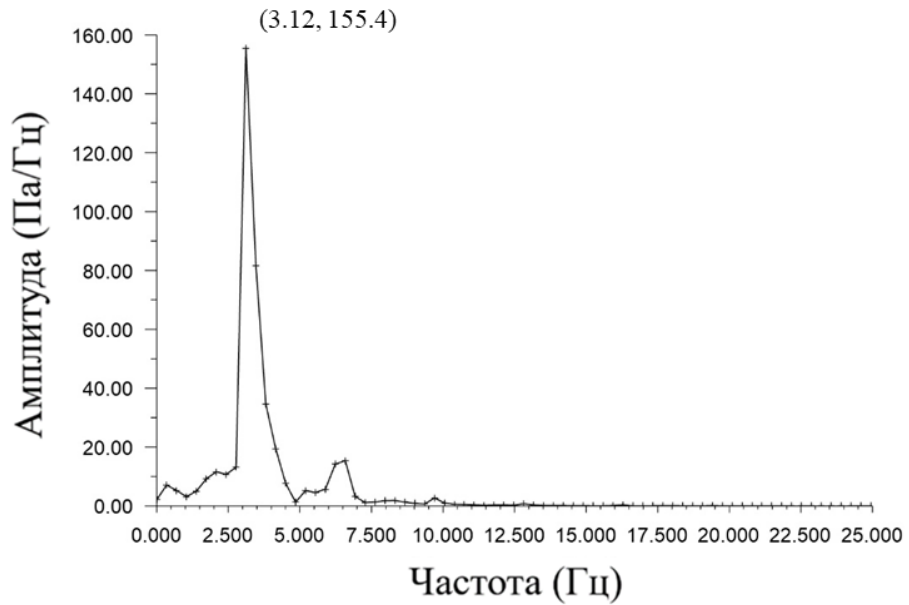
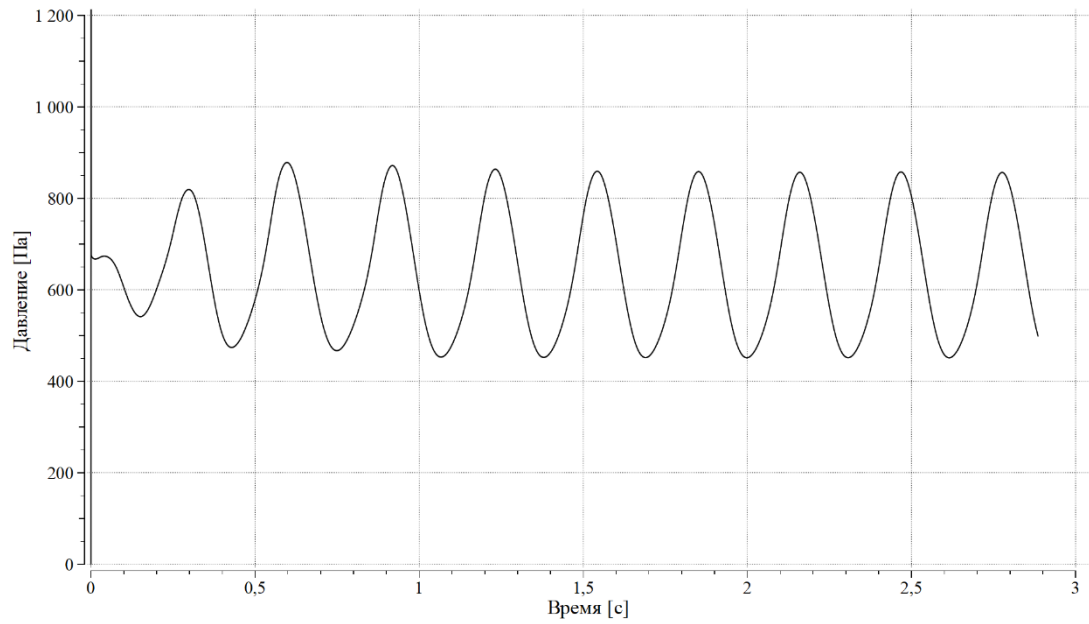


Рисунок 27 – Зависимость средневзвешенного по площади давления на входе в моделируемую ячейку CFD-TFM от времени процесса при скорости газа на входе 3 м/с

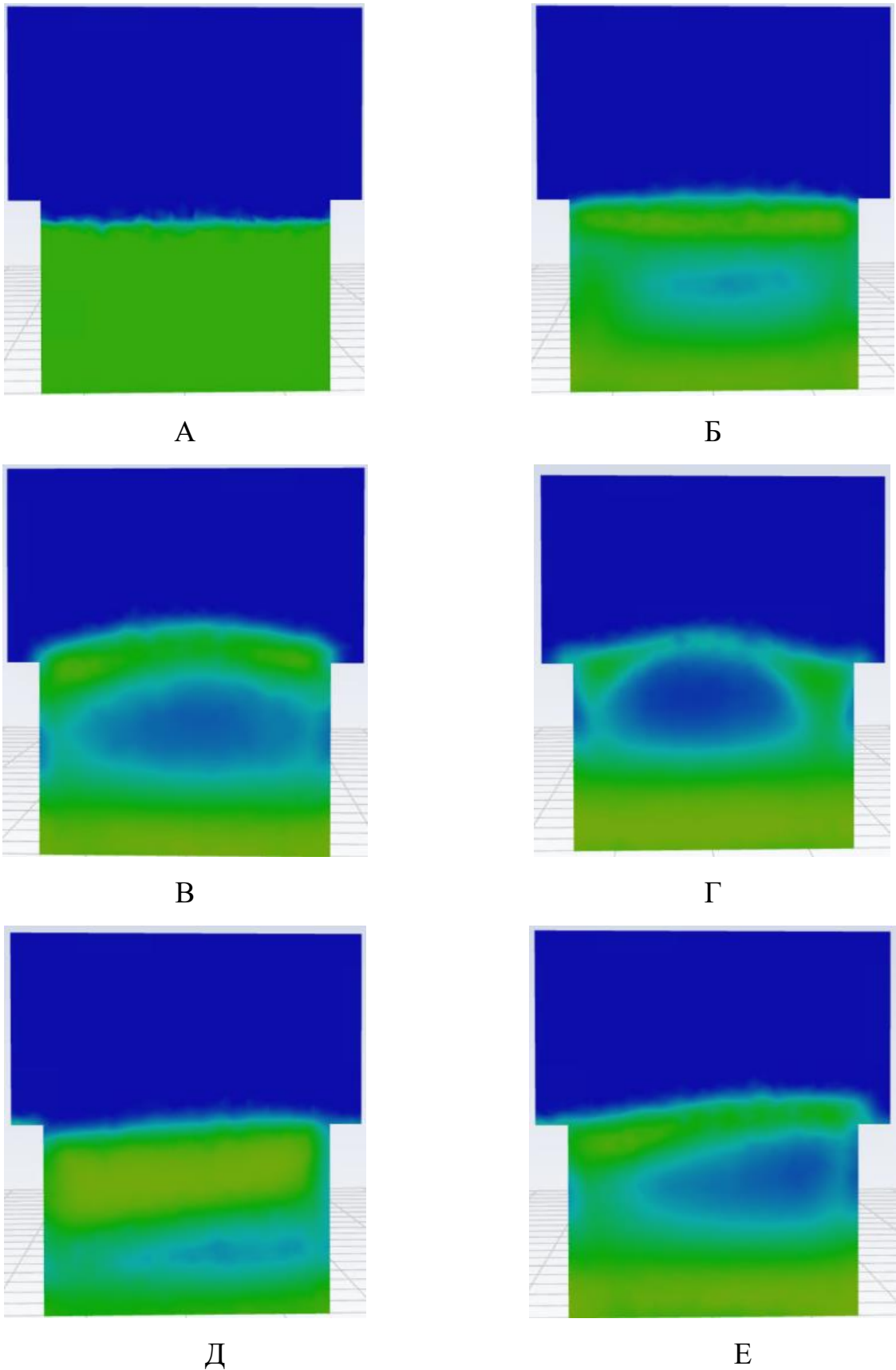


Рисунок 28 – Визуализация решения CFD-TFM в различных временных точках:  
А – 0 с; Б – 0.118 с; В – 0.306 с; Г – 0.342 с; Д – 0.470 с; Е – 0.540 с

По результатам расчета CFD-TFM видно, что график гидравлического сопротивления (рис. 27) в среднем на  $\sim 50$  Па показывает большее значение, чем для CFD-DEM (рис. 22). Это может быть обусловлено неточными значениями эмпирических параметров замыкающих выражений и неточной константой при модели сопротивления. Отсутствие хаотичных флуктуаций давления объясняется тем, что TFM не учитывает полидисперсность катализатора, микроскопические пузыри и другие эффекты, разрешаемые только моделью DEM или более мелкой расчетной сеткой. Временные точки рис. 23 и рис. 28 не совпадают, поскольку период колебаний слоя в CFD-TFM меньше, чем в CFD-DEM. Это также связано с полидисперсностью катализатора.

С этим частично связаны наблюдаемые различия в визуализации решения моделей. Слой в CFD-TFM ведет себя более «вязко», чем слой в CFD-DEM, где частицы более свободно циркулируют в ячейке под действием газа. На это также оказывают влияние и замыкающие выражения, связанные с фрикционными составляющими (угол внутреннего трения, давление и вязкость), что говорит о необходимости выбора других моделей их расчета.

Далее был проведен расчет при условиях синтеза метанола на медно-цинк-оксидном катализаторе ( $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ): 50 бар, 523 К. При повышении давления плотность газа сильно возрастает, что отражается на режиме псевдооживления. Для наблюдения аналогичного взвешивания слоя частиц, как при оживлении в нормальных условиях, уменьшили скорость газа с 3 м/с до 1.5 м/с.

Учет условий синтеза метанола не привел к значительному изменению гидродинамики CFD-DEM (рис. 29). Уменьшились общая амплитуда колебаний и хаотические флуктуации давления, что связано с увеличившейся плотностью газа. Однако среднее значение гидравлического сопротивления сохранилось.

В случае CFD-TFM наблюдаем более существенное изменение гидродинамики (рис. 30): увеличилась частота взвешивания слоя частиц, которая сравнилась с частотой CFD-DEM. Средний перепад давления все также на  $\sim 50$  Па превышает значение, полученное для CFD-DEM. Полагаем полученную

континуальную модель подходящей для построения на ее основе макрокинетической модели.

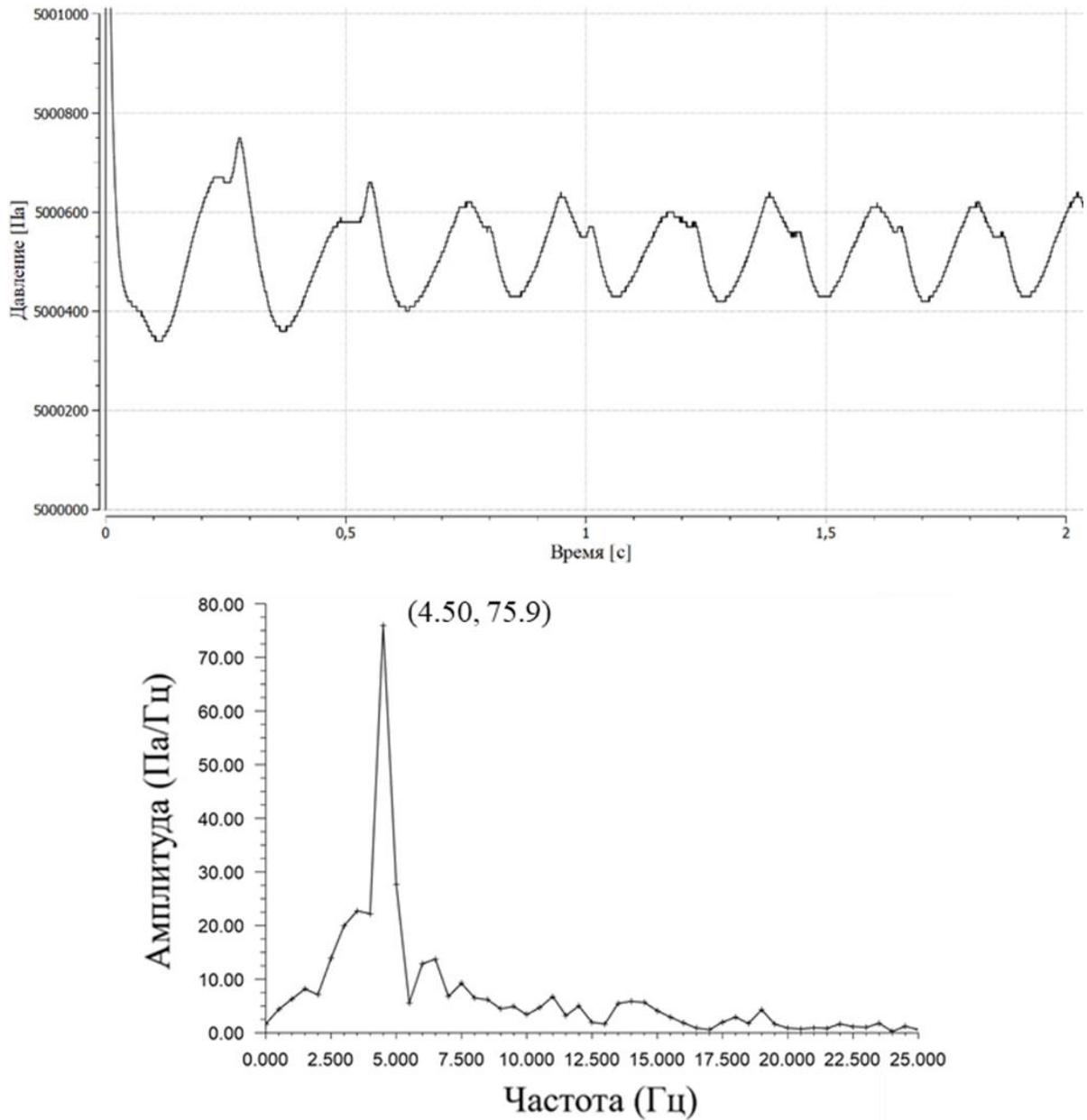


Рисунок 29 – График зависимости гидравлического сопротивления слоя частиц на выходе из области исследования от времени для CFD-DEM и результаты FFT-анализа флуктуаций давления слоя соответственно; подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

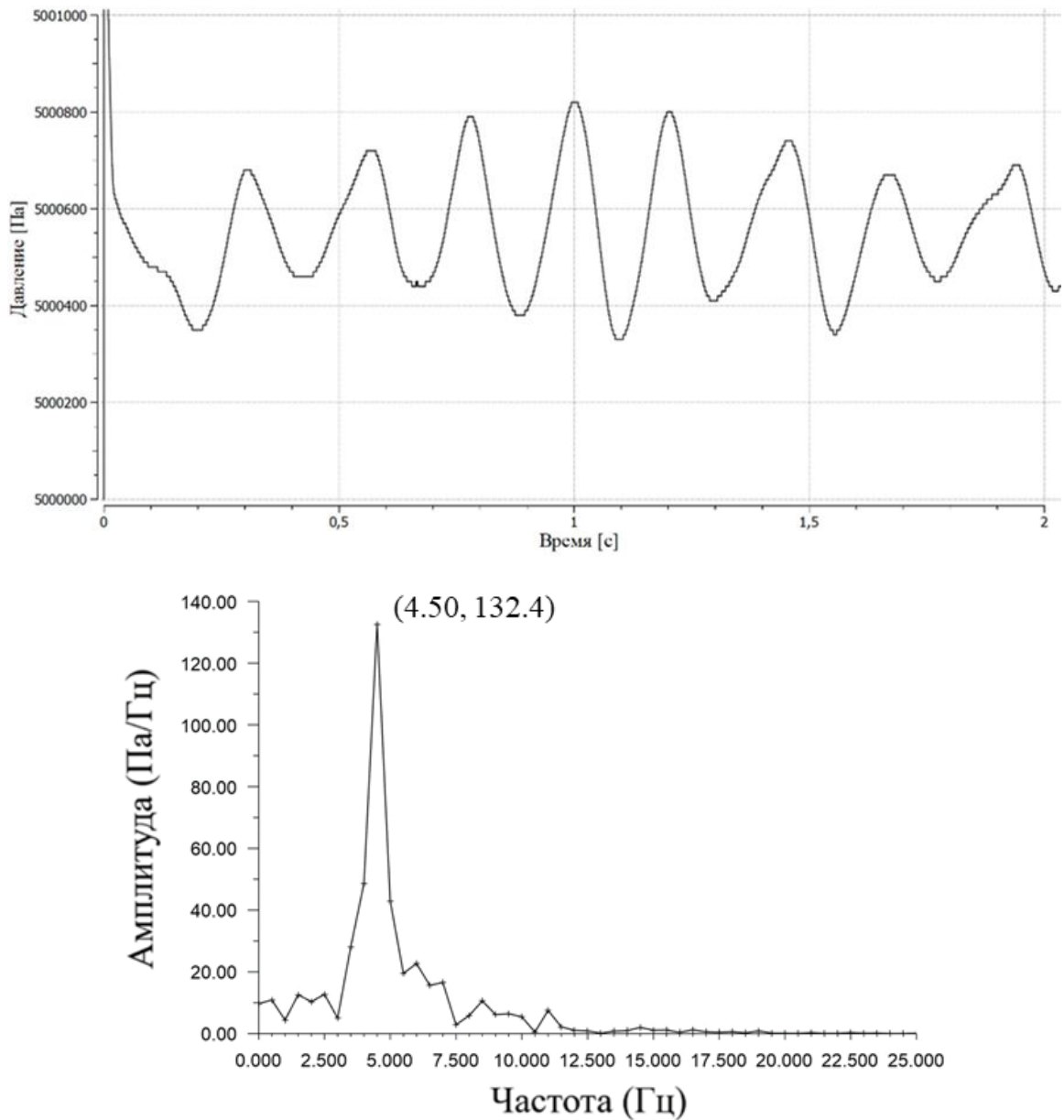


Рисунок 30 – График зависимости гидравлического сопротивления слоя частиц на выходе из области исследования от времени для CFD-TFM и результаты FFT-анализа флуктуаций давления слоя соответственно; подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

### 3.2 Построение макрокинетической модели гетерогенно-каталитических реакций синтеза метанола в присутствии катализатора $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$

В основе кинетического описания процессов, протекающих в реакторе, лежит работа [122]. Авторы [122] провели обширную серию экспериментов на коммерческом катализаторе  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  (Süd-Chemie, MegaMax 700) в широком

диапазоне условий: давления 50 и 70 бар, температуры 503-613 К, при различных составах исходного сырья (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar) и объемной скорости потока (табл. 3).

Таблица 3 – Пример экспериментальных данных из работы [122] для выбранных в настоящем исследовании условий протекания процесса

Давление, бар	Температура, К	Объемная скорость, мл/(г <sub>кат</sub> ·ч)	Состав исходной смеси, % мол.			Конверсия CO, %	Конверсия CO <sub>2</sub> , %
			CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>		
50	523	20000	19	11	70	41.05	7.84
50	543	20000	19	11	70	33.78	6.05
50	573	20000	19	11	70	18.06	6.18
50	593	20000	19	11	70	9.14	6.80
50	613	20000	19	11	70	3.27	8.38

На основе полученных данных для трех ключевых реакций (гидрирование CO<sub>2</sub>, пароводяная конверсия CO и прямое гидрирование CO) определили кинетические, адсорбционные и равновесные параметры.

В работе [123] на основе анализа множества кинетических схем и экспериментальных данных, в т.ч. данных работы [122], сделали вывод, что в синтезе метанола реакция прямого гидрирования CO при определенных условиях протекает в незначительной степени, и ее можно не учитывать. Авторы провели вычислительные эксперименты с несколькими кинетическими схемами и предложили параметры для лучшего описания имеющихся экспериментальных данных.

В настоящей работе были заимствованы уравнения скоростей для двух реакций (включая кинетические, адсорбционные и равновесные члены) именно из этой работы [123]:

$$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}, \quad \Delta H_R^0 = -50 \text{ кДж/моль}$$

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_1 \cdot K_2 \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{H}_2}^{1.5} \cdot EQ_1}{(1 + K_1 \cdot f_{\text{CO}} + K_2 \cdot f_{\text{CO}_2}) \cdot (f_{\text{H}_2}^{0.5} + K_3 \cdot f_{\text{H}_2\text{O}})}, \quad (63)$$

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2, \quad \Delta H_R^0 = -41 \text{ кДж/моль}$$

$$r_{\text{ПГК}} = \frac{k_2 \cdot K_2 \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{H}_2} \cdot EQ_2}{(1 + K_1 \cdot f_{\text{CO}} + K_2 \cdot f_{\text{CO}_2}) \cdot (f_{\text{H}_2}^{0.5} + K_3 \cdot f_{\text{H}_2\text{O}})}, \quad (64)$$

где  $k_i$  – константы скоростей реакций;  $f_i$  – летучести или парциальные давления соответствующих компонентов;  $K_i$  – константы адсорбции;  $EQ_i$  – члены химического равновесия, которые определяются по формулам:

$$EQ_1 = 1 - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{H}_2}^3 \cdot K_{eq,1}},$$

$$EQ_2 = 1 - \frac{f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{H}_2} \cdot K_{eq,2}}. \quad (65)$$

В формулах (65):  $K_{eq,i}$  – константы равновесия, которые определялись по уравнению, предложенному в работе [127].

Эту кинетическую схему приняли как основу кинетической модели в настоящем исследовании. Для последующей реализации в программном пакете вычислительной гидродинамики ANSYS Fluent исходную кинетическую модель упростили (редуцировали), исключив летучести компонентов, массу катализатора и константы адсорбции.

Скорости реакций в работе [123] показывают не скорость превращения на единицу объема реакционного пространства, а скорость превращения на килограмм катализатора [моль/(кг<sub>кат</sub>·с)]. Для перехода к стандартной размерности, используемой в ANSYS Fluent для двухжидкостной модели [моль/(м<sup>3</sup>·с)], необходимо умножить их на массовую концентрацию частиц катализатора в смеси (отношение массы катализатора к объему слоя твердых частиц) [кг<sub>кат</sub>/м<sup>3</sup>]. Поскольку в работе [123] доля катализатора в смеси составляла 25%, что совпадает с условиями настоящего исследования, такое умножение скоростей реакций из

работы [123] на массовую концентрацию катализатора приводит их к стандартной размерности [моль/(м<sup>3</sup>·с)], не изменяя соотношения между скоростями отдельных реакций. Это позволяет корректно сопоставить полученные значения со скоростями, рассчитанными с использованием модифицированного уравнения Аррениуса (см. табл. 4 и 5). Парциальные давления компонентов в реакционной смеси (СО 18% мол., СО<sub>2</sub> 12% мол., Н<sub>2</sub> 70% мол.) рассчитали с использованием уравнения состояния Соаве-Редлиха-Квонга [128]. На основе рассчитанных парциальных давлений определили мольные концентрации реагентов, что позволило представить температурные зависимости констант скоростей реакций в виде модифицированного уравнения Аррениуса:

$$k = A \cdot T^b \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (66)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $b$  – температурный показатель степени;  $E_a$  – энергия активации;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура.

Путем параметрической оптимизации подобрали значения предэкспоненциальных множителей, температурных показателей степени и энергий активации, обеспечивающие отклонение рассчитанных скоростей реакций от экспериментальных [123] в пределах  $\pm 5\%$  во всем исследованном диапазоне температур (см. табл. 4 и 5).

Таблица 4 – Параметры модифицированного уравнения Аррениуса  $k = A \cdot T^b \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ , описывающие экспериментальные скорости реакций в пределах  $\pm 5\%$

Константа	$A, \frac{\text{м}^{3(n-1)}}{(\text{моль}^{n-1} \cdot \text{с} \cdot \text{К}^b)}$	$b$	$E_a, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$
$k_1$	$9.98 \cdot 10^{13}$	1.007	64340
$k_2$	$1.01 \cdot 10^9$	1.316	62531

Таблица 5 – Экспериментальные [123] и расчетные скорости реакций в зависимости от температуры

Температура, К	$r_{CO_2}^{эксп}$ , МОЛЬ/ /(М <sup>3</sup> ·с)	$r_{CO_2}^{расч}$ , МОЛЬ/ /(М <sup>3</sup> ·с)	$r_{ПГК}^{эксп}$ , МОЛЬ/ /(М <sup>3</sup> ·с)	$r_{ПГК}^{расч}$ , МОЛЬ/ /(М <sup>3</sup> ·с)
473.15	2.9	4.2	6.4	9.4
483.15	4.6	5.5	10.5	12.9
493.15	6.7	7.2	16.0	17.4
503.15	9.1	9.2	22.7	23.2
513.15	11.9	11.7	31.0	30.6
523.15	15.1	14.7	40.9	40.0
533.15	18.7	18.3	52.9	51.6
543.15	22.9	22.5	67.2	65.9
553.15	27.7	27.5	84.4	83.5
563.15	33.2	33.3	104.9	104.8
573.15	39.4	39.9	129.1	130.5

Далее редуцированную кинетику встроили в CFD-TFM в качестве гетерофазной реакции. В реагентах и продуктах указали катализатор для учета протекания реакции в его присутствии. Полученная совокупность кинетики и TFM и составляла макрокинетическую модель синтеза метанола на Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе.

### 3.3 Проведение вычислительных экспериментов на макрокинетической модели и анализ влияния гидродинамических условий на протекание гетерогенно-каталитических реакций синтеза метанола

Учет химических реакций синтеза метанола в рамках CFD-TFM не привел к качественному изменению гидродинамики псевдооживленного слоя катализатора. Однако зафиксировали увеличение амплитуды пульсаций гидравлического сопротивления слоя (рис. 31). Для количественной оценки выполнили FFT-анализ

сигнала перепада давления (рис. 31). Результаты показали, что наличие химических превращений приводит к росту амплитуды доминирующей частоты пульсаций. Это, вероятно, связано с дополнительными флуктуациями плотности газовой фазы вследствие изменения ее состава вдоль реактора. При этом характер колебаний гидравлического сопротивления приобрел более равномерный характер, чем без учета химических реакций.

Мольная доля метанола на выходе из расчетной области составила  $\sim 1.75\%$  мол., что ниже ожидаемой по экспериментальным данным [122]. Это объясняется тем, что в эксперименте линейная скорость газа составляла  $\sim 2.2$  мм/с, тогда как в модели – 1.5 м/с, следовательно, время пребывания газа в зоне реакции в модели на порядок меньше, что закономерно приводит к снижению выхода метанола.

По временной зависимости мольной доли метанола на выходе из области исследования наблюдается отчетливая корреляция с гидравлическим сопротивлением слоя, однако со сдвигом по фазе колебаний (рис. 31 и 32). Максимумы концентрации метанола отстают от максимумов перепада давления. Данный эффект можно объяснить следующим образом. В момент, когда слой частиц максимально уплотнен (пик гидравлического сопротивления), газ вытесняется из межчастичного пространства, контакт катализатора с реагентами ухудшается, что приводит к локальному снижению скорости реакции и, следовательно, к падению концентрации метанола. Напротив, когда слой «взвешивается» восходящим газовым потоком (что соответствует минимальному сопротивлению), межфазный контакт интенсифицируется, и скорость образования метанола растет. Эта гипотеза также подтверждается результатами FFT-анализа (рис. 31 и 32), который выявил совпадение характерных частот колебаний для обоих сигналов. Дополнительным подтверждением служат цветные контуры скорости реакции и объемной доли катализатора (рис. 33).

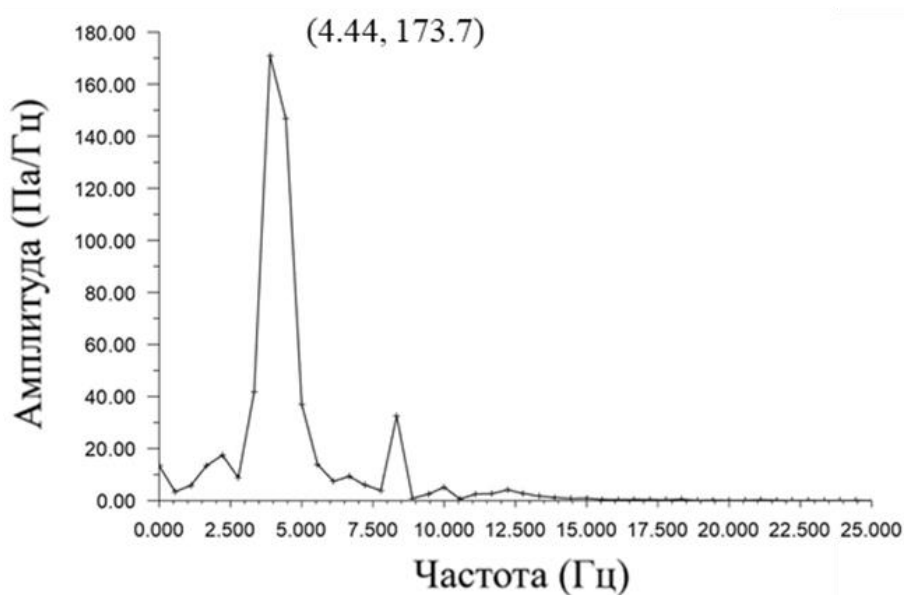
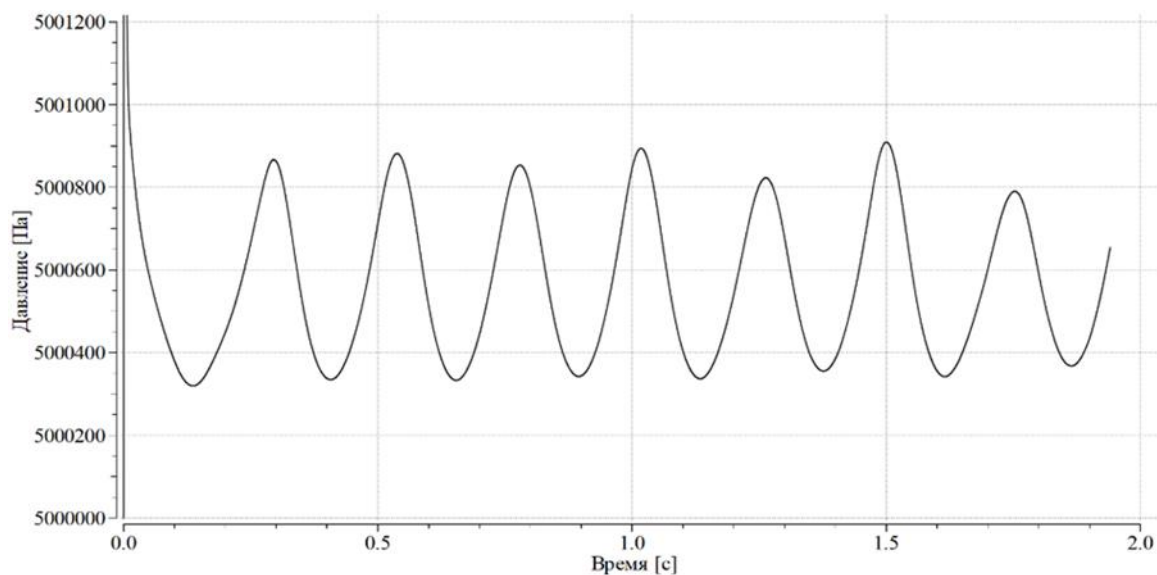


Рисунок 31 – График зависимости гидравлического сопротивления слоя частиц на выходе из области исследования от времени для CFD-TFM с учетом химических реакций и результаты FFT-анализа флуктуаций давления слоя соответственно; подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

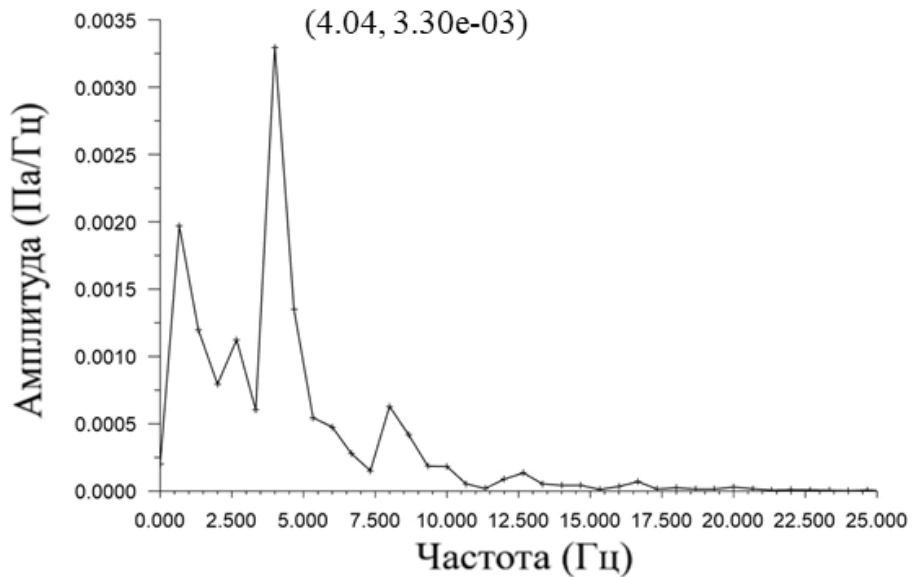
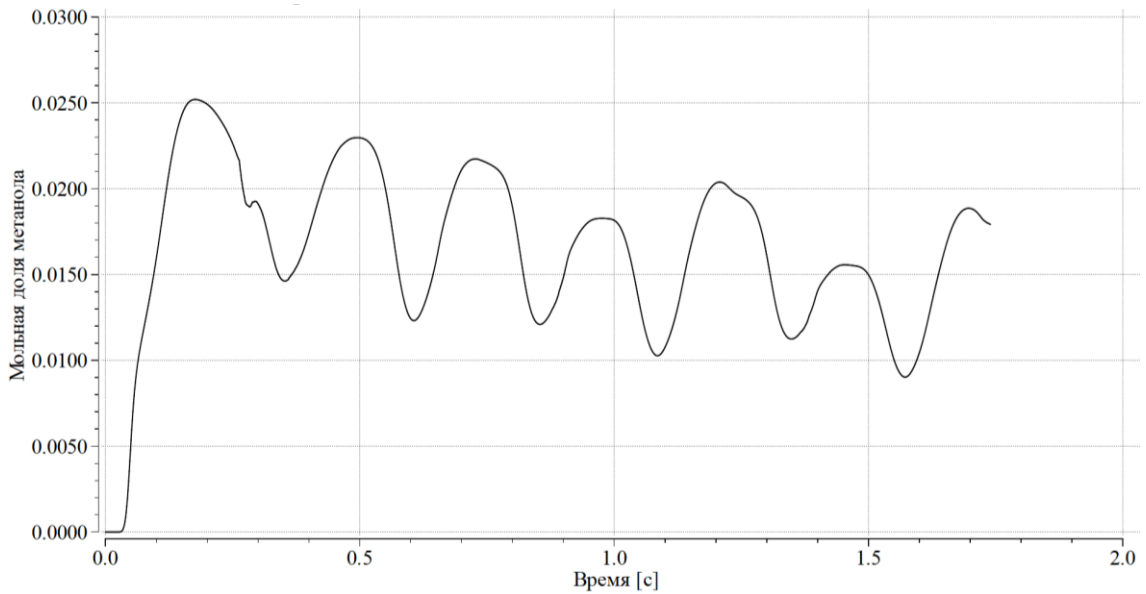


Рисунок 32 – График зависимости гидравлического сопротивления слоя частиц на выходе из области исследования от времени для CFD-TFM с учетом химических реакций и результаты FFT-анализа флуктуаций давления слоя соответственно; подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

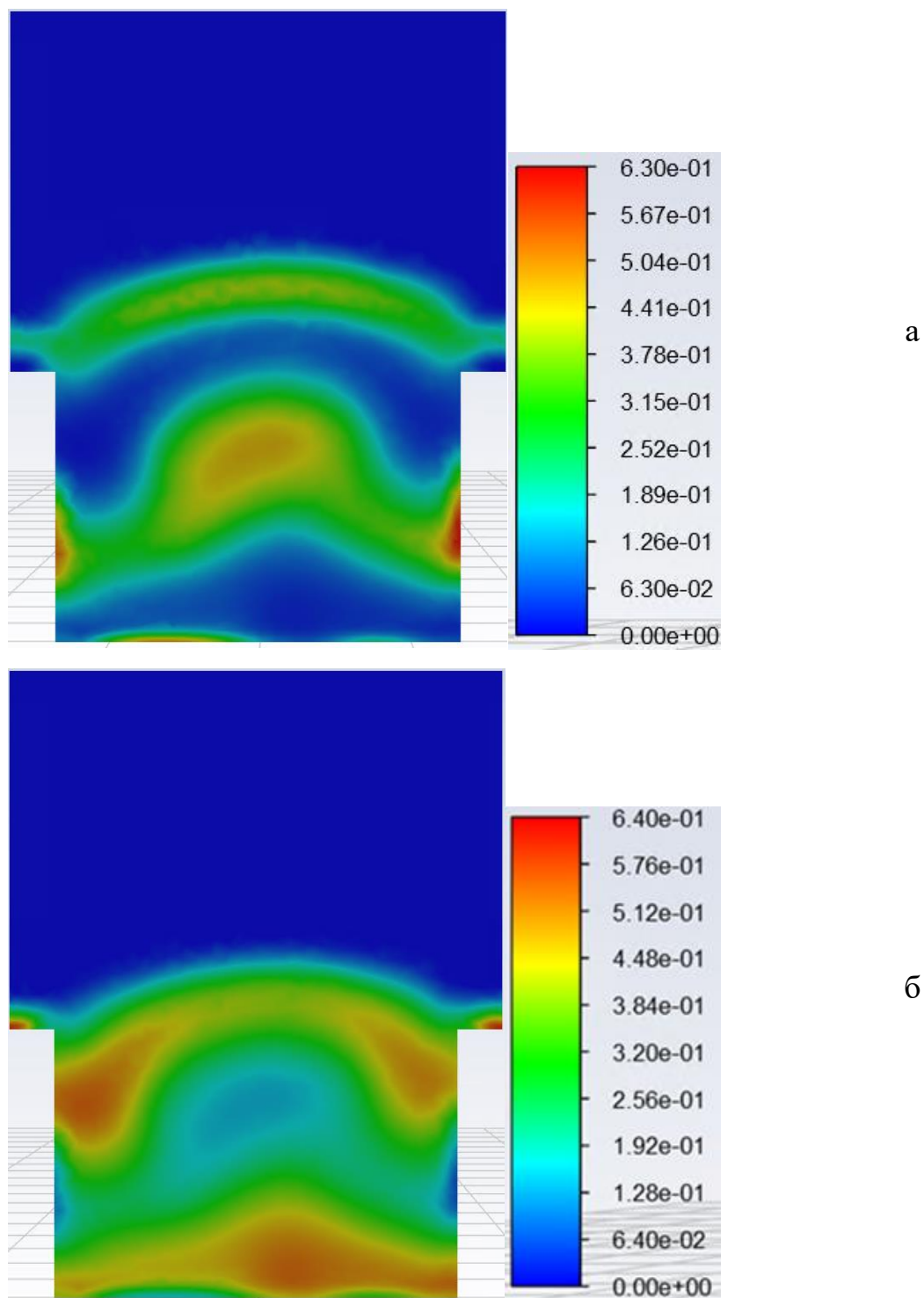


Рисунок 33 – Цветные контуры: а – мольной доли метанола; б – объемной доли частиц катализатора; время процесса – 2 с

Аналогичную тенденцию имеет и усредненная температура газа в моделируемой области (рис. 34). Однако в сигнале температуры, как и в сигнале мольной доли метанола, наблюдаются низкочастотные колебания, сопоставимые с амплитудой основных колебаний. По-видимому, это связано с тенденцией

сигналов к уменьшению, а также с особенностями FFT-анализа непериодических сигналов. При анализе таких сигналов происходит их «зацикливание»: предполагается, что сигнал повторяется циклически. В этом случае небольшое снижение среднего значения сигнала на «стыке» цикла воспринимается FFT-анализом как внезапный скачок, что приводит к образованию ложных низкочастотных колебаний. Для устранения влияния подобных ошибок применяют различные оконные функции, а также увеличивают длину анализируемого сигнала.

Тенденция к охлаждению слоя связана с его первоначальным нагревом в переходном режиме до установления стабильного кипящего псевдоожижения. Благодаря высокой интенсивности теплообмена, характерной для псевдоожиженного слоя, он будет медленно остывать до более низких температур. В среднем температура газа на  $\sim 30$  К выше температуры частиц в рассмотренном временном интервале. Тенденция к охлаждению слоя частиц также приводит к уменьшению скорости реакции, что объясняет их общую тенденцию к уменьшению значений. Однако данный вопрос требует дополнительных вычислительных экспериментов. Тем не менее, можно утверждать, что при пуске промышленных реакторов, подобных по конструкции и организации слоя частиц, необходимо постепенно повышать концентрацию реагентов во избежание перегрева нижних слоев катализатора.

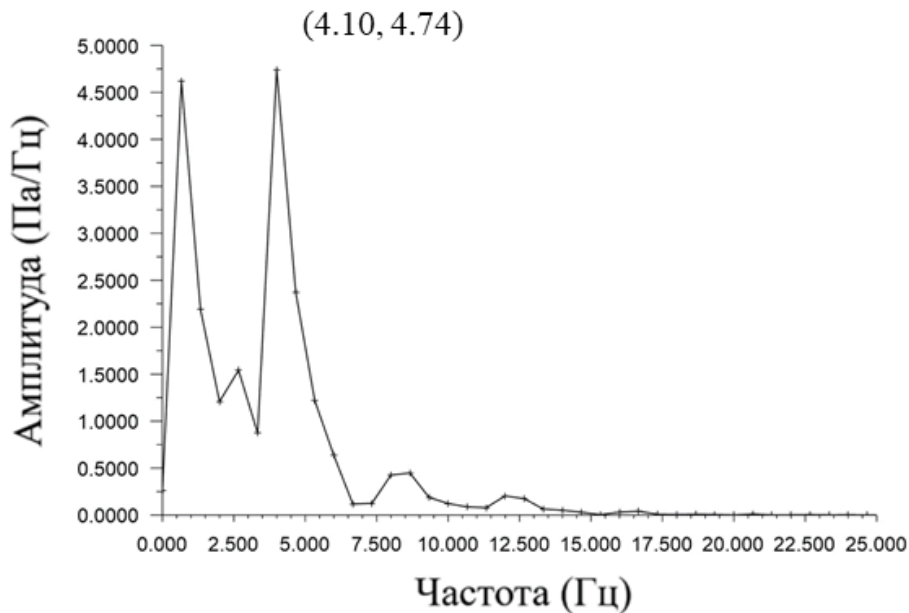
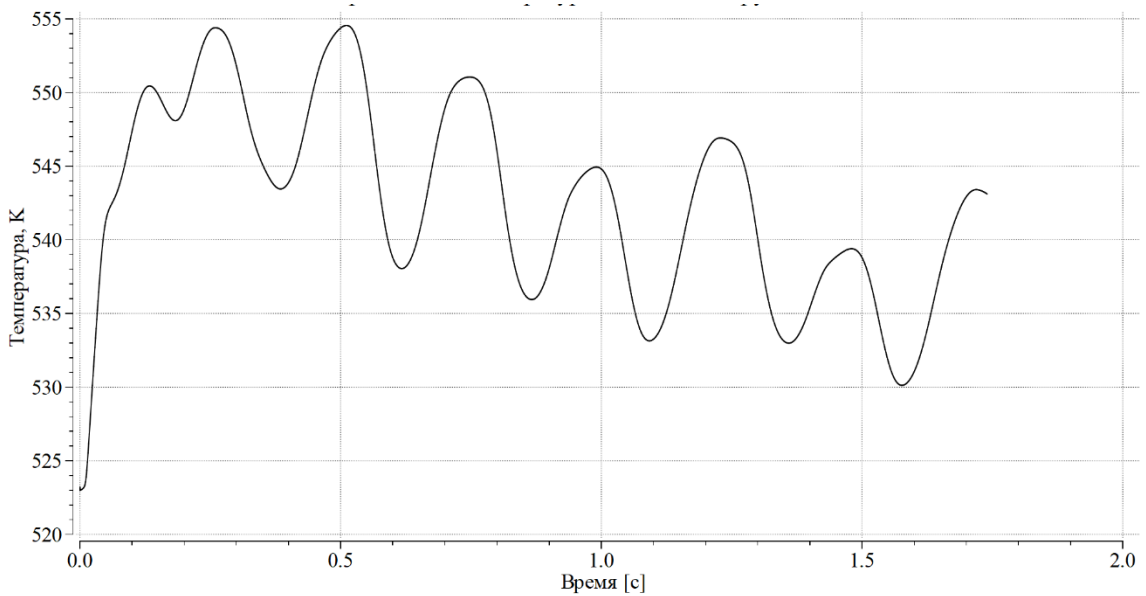
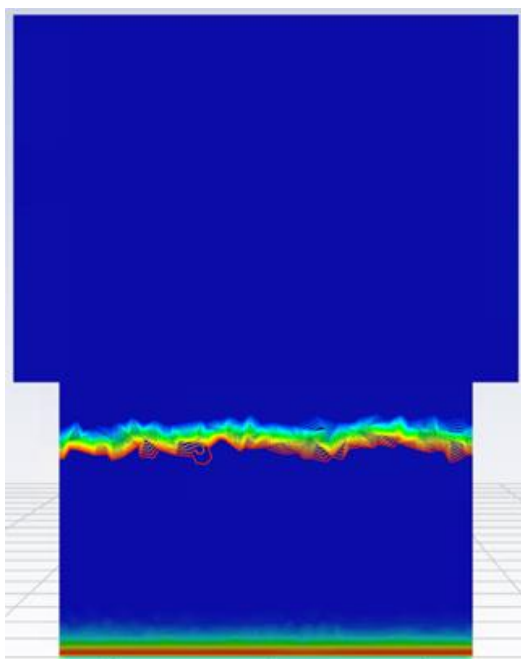


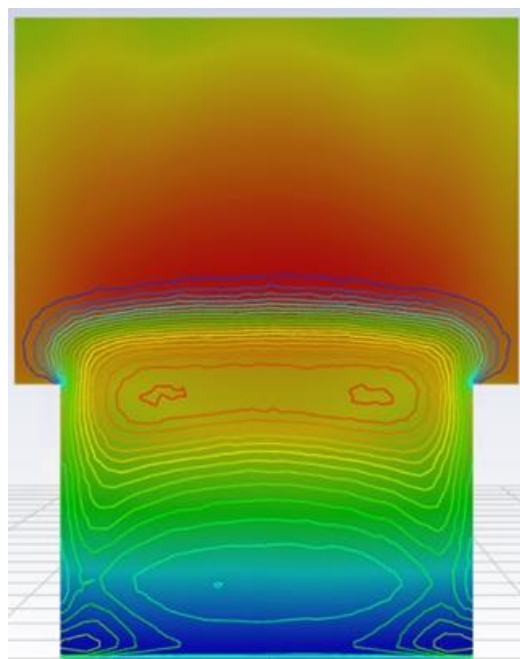
Рисунок 34 – График зависимости усредненной температуры газа в области исследования от времени для CFD-TFM с учетом химических реакций и результаты FFT-анализа флуктуаций температуры газа соответственно; подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

Пиковые значения концентрации метанола и скорости реакции наблюдаются в зонах, непосредственно расположенных над стенками распределительного устройства (рис. 34 и 35). Данный эффект обусловлен формированием локальной циркуляционной ячейки и, как следствие, увеличением времени пребывания газа и частиц катализатора в этих зонах. Это явление связано не с конструктивными

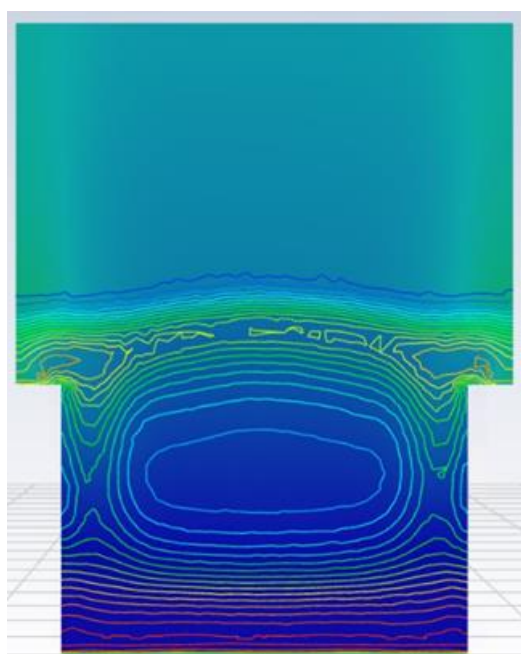
особенностями реактора, а с геометрической ограниченностью выбранной области исследования (моделировалась лишь одна ячейка распределительной решетки). Предположительно, при рассмотрении более крупных сечений реактора, подобные застойные зоны нивелируются за счет взаимного влияния соседних ячеек и более равномерного распределения потока.



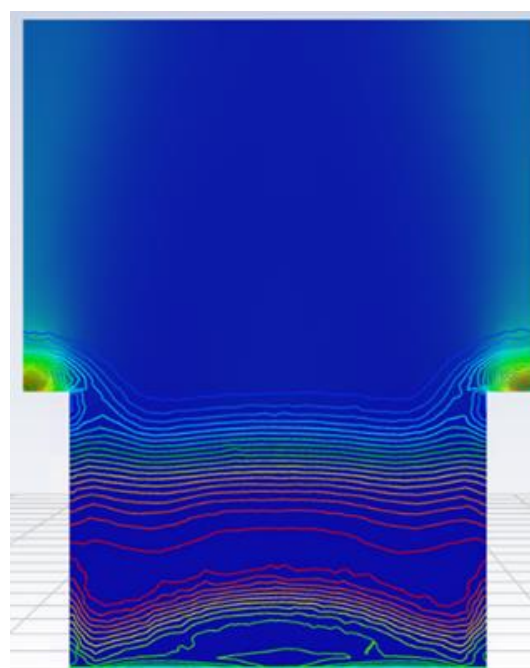
А



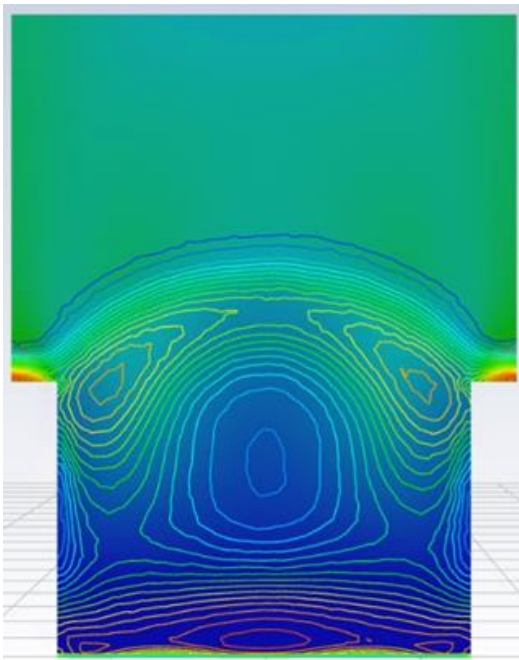
Б



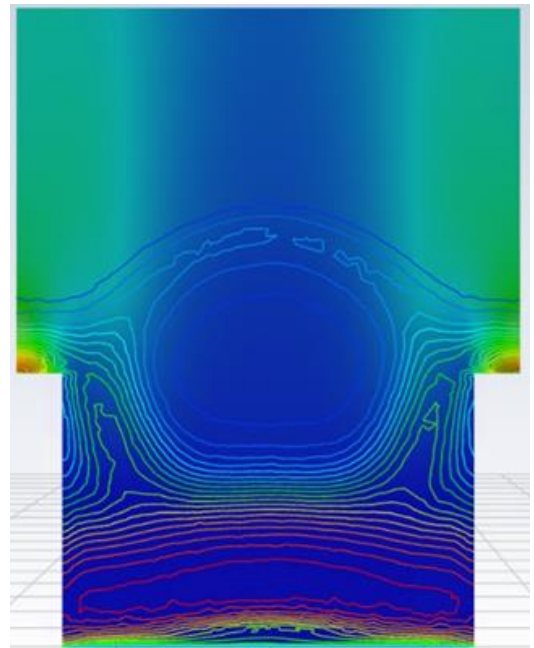
В



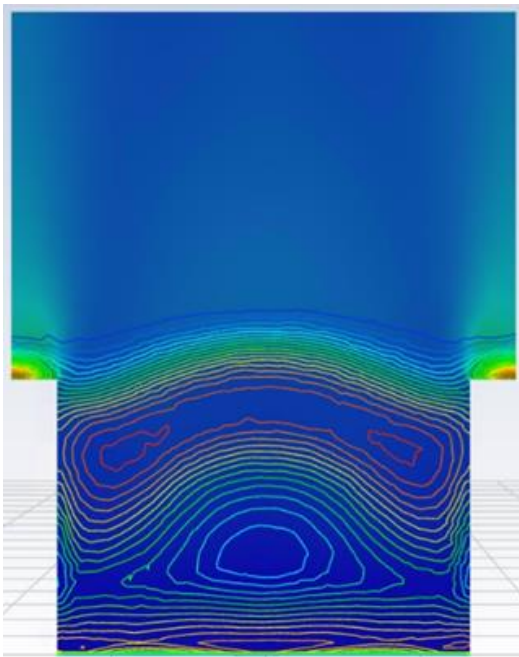
Г



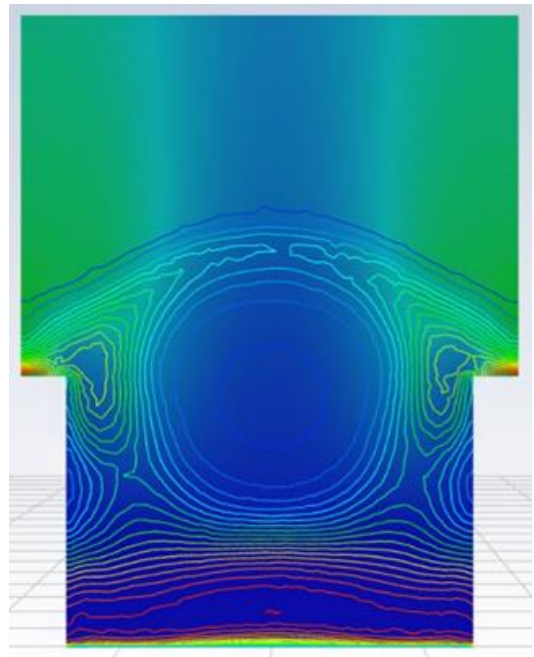
Д



Е



Ж



З

Рисунок 35 – Контуры мольной доли метанола и объемной доли частиц катализатора от времени: А – 0 с; Б – 0.1 с; В – 0.2 с; Г – 0.3 с; Д – 0.4 с; Е – 0.5 с; Ж – 0.6 с; З – 0.7 с

В главе 3 диссертации сопоставлены дискретная (CFD-DEM) и континуальная (CFD-TFM) гидродинамические модели и построена макрокинетическая модель процесса синтеза метанола в присутствии катализатора  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  в реакторе с псевдооживленным слоем частиц, расположенных на распределительных решетках из вертикальных пластин. Выполнена параметризация TFM по результатам CFD-DEM и идентифицированы режимы псевдооживления с определением их характерных скоростей газа. Построена макрокинетическая модель синтеза метанола на катализаторе  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  на основе модифицированного уравнения Аррениуса и интегрированная в CFD-TFM. Проведены вычислительные эксперименты, в результате которых установлена взаимосвязь между нестационарной гидродинамикой слоя катализатора и флуктуациями выхода метанола: максимумы концентрации продукта наблюдаются в моменты взвешивания слоя из-за наилучшего контакта газа и частиц катализатора. Определено, что для четырехслойной конфигурации решеток оптимальной скоростью газа на входе является 3 м/с при нормальных условиях, что соответствует кипящему режиму псевдооживления.

Основное содержание диссертации изложено в работах [129-134]. На разных этапах выполнения работы соавторами в публикациях [129-134] являлись Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, В.И. Анисимова, Х.Э. Харлампиди, К.А. Алексеев, Д.А. Шиян, Я.Л. Люлинская, О.В. Стоянов, Я.О. Межуев, Э.А. Каралин, Р.Я. Дебердеев. Научный руководитель Н.В. Улитин поставил цель и задачи диссертации, принимал участие в обсуждении результатов и написании публикаций. К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, К.А. Алексеев консультировали автора диссертации в применении программного пакета вычислительной гидродинамики для решения задач диссертации. В.И. Анисимова, Х.Э. Харлампиди, Э.А. Каралин консультировали автора при составлении кинетической схемы процесса и интеграции ее в континуальную модель для получения макрокинетической модели. О.В. Стоянов, Я.О. Межуев, Р.Я. Дебердеев консультировали автора диссертации

по областям применения псевдооживления. Я.Л. Люлинская оказывала помощь автору диссертации при визуализации результатов моделирования псевдооживленного слоя частиц катализатора. Личный вклад автора диссертации заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения задач исследования, анализе результатов, формулировании заключения и участии в написании и подготовке публикаций.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Построены дискретная (CFD-DEM) и континуальная (CFD-TFM) гидродинамические модели процесса синтеза метанола в присутствии катализатора  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  в реакторе с псевдооживленным слоем частиц, расположенных на распределительных решетках из вертикальных пластин. На модельном объекте (воздух, нормальные условия) для дискретной модели проведен анализ сеточной независимости, выбрана оптимальная сетка на 18000 ячеек. Определены характерные скорости: минимального псевдооживления – 1 м/с, поршнеобразного режима – 1.4 м/с, кипящего режима – 3 м/с, турбулентного режима – 5 м/с. Среднее гидравлическое сопротивление составило  $\sim 600$  Па. FFT-анализ флуктуаций гидравлического сопротивления подтвердил идентификацию и стабильность режимов. На основе этих данных определены эмпирические параметры замыкающих соотношений континуальной модели – предел упаковки 0.64, фрикционный предел упаковки 0.6, угол внутреннего трения  $29^\circ$ , коэффициент восстановления 0.92; для коррекции межфазного взаимодействия введена эмпирическая константа сопротивления 0.225 для модели Гидаспова. Сравнение с дискретной моделью показало завышение гидравлического сопротивления в континуальной модели на  $\sim 50$  Па и отсутствие хаотических флуктуаций давления, что обусловлено континуальным приближением и неучетом полидисперсности катализатора. Поведение твердой фазы в континуальной модели характеризуется большей «вязкостью», что указывает на необходимость оптимизации фрикционных моделей. При переходе к условиям синтеза метанола (состав реакционной среды, температура, давление, сильно влияющее на плотность газа) период колебаний слоев в обеих моделях практически совпадает, однако завышение перепада давления в континуальной модели сохраняется. Характер флуктуаций гидравлического сопротивления, как показал FFT-анализ, также различается: в континуальной модели слой ведет себя без хаотических флуктуаций. Тем не менее, континуальная модель обеспечивает адекватное описание

гидравлического сопротивления и динамики фаз в условиях синтеза метанола с учетом выявленных отклонений.

2. Построена макрокинетическая модель гетерогенно-каталитических реакций синтеза метанола в присутствии катализатора Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На основе анализа большого массива экспериментальных данных, опубликованных в открытых источниках, выбрана кинетическая схема, включающая две основные реакции: гидрирование CO<sub>2</sub> до метанола (1) и паровую конверсию CO (2). Для выбранных условий синтеза (температурный диапазон 473-573 К, состав реакционной смеси, соответствующий имеющемуся массиву экспериментальных данных) определены экспериментальные скорости указанных реакций. Кинетическая модель была упрощена (редуцирована) путем сопоставления экспериментальных значений скорости с рассчитанными по модифицированному уравнению Аррениуса. В результате подобраны следующие параметры модифицированного уравнения Аррениуса для констант обеих реакций: энергии активации  $E_{a1} = 64340$  Дж/моль,  $E_{a2} = 62531$  Дж/моль; предэкспоненциальные множители  $A_1 = 9.98 \cdot 10^{13} \frac{\text{м}^9}{(\text{моль}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{К}^{b_1})}$ ,  $A_2 = 1.01 \cdot 10^9 \frac{\text{м}^3}{(\text{моль} \cdot \text{с} \cdot \text{К}^{b_2})}$ ; температурные показатели степени  $b_1 = 1.007$ ,  $b_2 = 1.316$ . Полученные значения позволяют описывать скорости реакций исходной кинетической модели с погрешностью, не превышающей  $\pm 5\%$  в заданных условиях.

3. Проведены вычислительные эксперименты на макрокинетической модели, основанной на континуальной гидродинамической модели и реакциях синтеза метанола на катализаторе Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Учет кинетики синтеза метанола не внес изменений в гидродинамику слоя катализатора, что подтверждено FFT-анализом флуктуаций гидравлического сопротивления. Мольная доля метанола на выходе из расчетной области составила  $\sim 1.75\%$  мол., что ниже ожидаемой по экспериментальным данным. Это объясняется тем, что в эксперименте линейная скорость газа составляла  $\sim 2.2$  мм/с, тогда как в модели – 1.5 м/с, следовательно, время пребывания газа в зоне реакции в модели на порядки меньше, что закономерно приводит к снижению выхода метанола. Флуктуации мольной доли

метанола на выходе, согласно FFT-анализу, практически совпадают с флуктуациями слоя катализатора, но находятся с ними в небольшой противофазе: в моменты падения гидравлического сопротивления слоя наблюдается пик концентрации метанола. Это указывает на следующую закономерность: при движении слоя частиц вниз и его уплотнении, возрастающее гидравлическое сопротивление вытесняет газ к краям ячейки, что уменьшает контакт газа с катализатором. При расширении слоя восходящим потоком газа и последующем оседании контакт газа с катализатором улучшается, что приводит к пику концентрации метанола. Данный механизм подтверждается наблюдаемыми скоростями реакций синтеза метанола. Флуктуации температуры газа также коррелируют с флуктуациями слоя катализатора. При этом отмечается тенденция к охлаждению слоя после первичного разогрева, что связано с высокими значениями коэффициентов теплообмена, характерными для псевдооживленных слоев.

Дальнейшее развитие научного направления, представленного в диссертации, заключается: 1) в расширении масштаба области исследований для учета взаимного влияния соседних ячеек распределительной решетки и гидродинамических условий в последующих слоях частиц катализатора, что позволит оценить эффекты поперечного массообмена, перераспределения газа и уноса частиц между слоями и получить более полную картину работы промышленного реактора с секционированным псевдооживленным слоем; 2) во внедрении в разработанную континуальную модель кинетической схемы синтеза метанола на катализаторе  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , явно учитывающей кинетические, адсорбционные и равновесные члены исходной кинетической модели, что позволит повысить точность прогнозирования выхода метанола и селективности процесса в более широком диапазоне температур, давлений и составов синтез-газа.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Mamontova E. Organometallic interactions between metal nanoparticles and carbon-based molecules: A surface reactivity rationale / E. Mamontova, I. Favier, D. Pla, M. Gomez // *Adv. Organomet. Chem.* – Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2022. – P. 43-103. <https://doi.org/10.1016/bs.adomc.2022.01.004>.
2. Stranges A.N. A history of the Fischer-Tropsch synthesis in Germany 1926–45 / A.N. Stranges // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2007. – P. 1-27. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80469-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80469-1).
3. Maitlis, P.M. New directions, challenges, and opportunities / P.M. Maitlis, A. De Klerk // *Greener Fischer-Tropsch Processes for fuels and feedstock* / ed. by P.M. Maitlis, A. De Klerk. – Weinheim, Germany: Wiley, 2013. – P. 337-358. <https://doi.org/10.1002/9783527656837.ch16>.
4. Jeske, K. Design of cobalt Fischer-Tropsch catalysts for the combined production of liquid fuels and olefin chemicals from hydrogen-rich syngas / K. Jeske, A.C. Kizilkaya, I. López-Luque, N. Pfänder, M. Bartsch, P. Concepción, G. Prieto // *ACS Catal.* – 2021. – V. 11. – P. 4784-4798. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05027>.
5. Braide, D. Gas to liquids (GTL) microrefinery technologies: a review and perspective on socio-economic implications / D. Braide, C. Panaritis, G. Patience, D.C. Boffito // *Fuel.* – 2024. – V. 375. – Article 132385. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132385>.
6. Chen, C. Higher alcohols synthesis via Fischer-Tropsch reaction at hcp-Co@Co<sub>2</sub>C interface / C. Chen, B. Hou, Y. Liu, L. Jia, Z. Ma, J. Wang, Q. Wang, D. Li // *Fuel.* – 2023. – V. 341. – Article 127500. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127500>.
7. Fadlalla, M.I. Enhanced oxygenates formation in the Fischer-Tropsch synthesis over Co- and/or Ni-containing Fe alloys: characterization and 2D gas chromatographic product analysis / M.I. Fadlalla, S.G. Babu, T.M. Nyathi, C.J.K.-J. Weststrate, N. Fischer, J.W.H. Niemantsverdriet, M. Claeys // *ACS Catal.* – 2020. – V. 10. – P. 14661-14677. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03346>.

8. Mahmoudi, H. A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation / H. Mahmoudi, M. Mahmoudi, O. Doustdar, H. Jahangiri, A. Tsolakis, S. Gu, M. LechWyszynski // *Biofuels Eng.* – 2017. – V. 2. – P. 11-31. <https://doi.org/10.1515/bfuel-2017-0002>.

9. Keunecke, A. Insights into Fischer-Tropsch catalysis: current perspectives, mechanisms, and emerging trends in energy research / A. Keunecke, M. Dossow, V. Dieterich, H. Spliethoff, S. Fendt // *Front. Energy Res.* – 2024. – V. 12. – Article 1344179. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2024.1344179>.

10. Suo, Y. Recent advances in cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts / Y. Suo, Y. Yao, Y. Zhang, S. Xing, Z.-Y. Yuan // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2022. – V. 115. – P. 92-119. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.08.026>.

11. Speight, J.G. Hydrocarbons from synthesis gas // *Handbook of industrial hydrocarbon processes.* – Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2020. – P. 343-386. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809923-0.00008-4>.

12. Meurer, A. Fischer-Tropsch synthesis as the key for decentralized sustainable kerosene production / A. Meurer, J. Kern // *Energies.* – 2021. – V. 14. – Article 1836. <https://doi.org/10.3390/en14071836>.

13. Freitez, A. Single-stage Fischer-Tropsch synthesis and hydroprocessing: the hydroprocessing performance of Ni/ZSM-5/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under Fischer-Tropsch conditions / A. Freitez, K. Pabst, B. Kraushaar-Czarnetzki, G. Schaub // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – V. 50. – P. 13732-13741. <https://doi.org/10.1021/ie201913s>.

14. Gambaro, C. Hydrocracking of Fischer-Tropsch waxes: kinetic modeling via LHHW approach / C. Gambaro, V. Calemma, D. Molinari, J. Denayer // *AIChE J.* – 2011. – V. 57. – P. 711-723. <https://doi.org/10.1002/aic.12291>.

15. Li, W. Optimization strategy and research progress of iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts: a green and low-carbon perspective / W. Li, Q. Lin, Y. Lv, H. Li, W. Liu, Y. Liu, M. Zhang, Z. Men // *Clean Energy.* – 2025. – V. 9. – P. 39-54. <https://doi.org/10.1093/ce/zkaf026>.

16. Mazurova, K. Fischer-Tropsch synthesis catalysts for selective production of diesel fraction / K. Mazurova, A. Miyassarova, O. Eliseev, V. Stytsenko, A. Glotov,

A. Stavitskaya // Catalysts. – 2023. – V. 13. – Article 1215.  
<https://doi.org/10.3390/catal13081215>.

17. Hillestad, M. Improving carbon efficiency and profitability of the biomass to liquid process with hydrogen from renewable power / M. Hillestad, M. Ostadi, G.D. Alamo Serrano, E. Rytter, B. Austbø, J.G. Pharoah, O.S. Burheim // Fuel. – 2018. – V. 234. – P. 1431-1451. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.004>.

18. Teimouri, Z. Towards sustainable fuels from Fischer-Tropsch synthesis / Z. Teimouri // Prog. Petrochem. Sci. – 2024. – V. 6. – P. 630-632.  
<https://doi.org/10.31031/PPS.2024.06.000632>.

19. Rommens, K.T. Molecular views on Fischer-Tropsch synthesis / K.T. Rommens, M. Saeys // Chem. Rev. – 2023. – V. 123. – P. 5798-5858.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00508>.

20. Alawi, N.M. Kinetic estimation of Fischer-Tropsch synthesis using biogas-derived feedstocks over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst / N.M. Alawi, F.K. AL-Zuhairi, H.M. Nguyen, H.H. Al-Mohammedawi, J.M. Ali // Chem. Pap. – 2023. – V. 77. – P. 7615-7623.  
<https://doi.org/10.1007/s11696-023-03054-1>.

21. Pour, A. N. Detailed kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on a precipitated iron catalyst / A.N. Pour, H. Khodabandeh, M. Izadyar, M.R. Housaindokht // React. Kinet. Mech. Catal. – 2014. – V. 111. – P. 29-44. <https://doi.org/10.1007/s11144-013-0640-8>

22. Mosayebi, A. The comprehensive kinetic modeling of the Fischer-Tropsch synthesis over Co@Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell structure catalyst / A. Mosayebi, A. Haghtalab // Chem. Eng. J. – 2015. – V. 259. – P. 191-204. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.040>

23. Zhuo, M. Effect of the CO coverage on the Fischer-Tropsch synthesis mechanism on cobalt catalysts / M. Zhuo, A. Borgna, M. Saeys // J. Catal. – 2013. – V. 297. – P. 217-226. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.008>

24. Weststrate, C.J. Elementary steps in Fischer-Tropsch synthesis: CO bond scission, CO oxidation and surface carbiding on Co(0001) / C.J. Weststrate, P. Van Helden, J. Van De Loosdrecht, J.W. Niemantsverdriet // Surf. Sci. – 2016. – V. 648. – P. 60-66. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.10.050>

25. Shetty, S. CO dissociation on Ru and Co surfaces: The initial step in the Fischer-Tropsch synthesis / S. Shetty, R.A. Van Santen // *Catal. Today*. – 2011. – V. 171. – P. 168-173. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.04.006>
26. Chen, W. Mechanism of Cobalt-catalyzed CO hydrogenation: 2. Fischer-Tropsch synthesis / W. Chen, I.A.W. Filot, R. Pestman, E.J.M. Hensen // *ACS Catal.* – 2017. – V. 7. – P. 8061-8071. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02758>
27. Wang, B. Understanding the key step of CO<sub>2</sub>-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis / B. Wang, D. Liang, Z. Guan, D. Li, R. Zhang // *J. Phys. Chem. C*. – 2020. – V. 124. – P. 5749-5758. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00611>
28. Huo, C.-F. Formation of CH<sub>x</sub> species from CO dissociation on double-stepped Co(0001): exploring Fischer-Tropsch mechanism / C.-F. Huo, Y.-W. Li, J. Wang, H. Jiao // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – V. 112. – P. 14108-14116. <https://doi.org/10.1021/jp803976g>
29. Anderson, R.B. *The Fischer-Tropsch synthesis*. – Orlando: Academic Press, 1984. – 301 p.
30. Todic, B. CO-insertion mechanism based kinetic model of the Fischer-Tropsch synthesis reaction over Re-promoted Co catalyst / B. Todic, W. Ma, G. Jacobs, B.H. Davis, D.B. Bukur // *Catal. Today*. – 2014. – V. 228. – P. 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.008>
31. van Santen, R.A. Chain growth by CO insertion in the Fischer-Tropsch reaction / R.A. van Santen, A.J. Markvoort // *ChemCatChem*. – 2013. – V. 5. – P. 3384-3397. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300173>
32. Henrici-Olive, G. *The chemistry of the catalyzed hydrogenation of carbon monoxide*. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg, 1984. – 232 p.
33. Wang, X. *Advanced natural gas engineering*. – Austin: Gulf Publishing Company, 2013. – 368 p.
34. Cheng, J. A first-principles study of oxygenates on co surfaces in fischer-tropsch synthesis / J. Cheng, P. Hu, P. Ellis, S. French, G. Kelly, C.M. Lok // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – V. 112. – P. 9464-9473. <https://doi.org/10.1021/jp802242t>

35. Teimouri, Z. Kinetics and selectivity study of Fischer-Tropsch synthesis to C<sub>5+</sub> hydrocarbons: a review / Z. Teimouri, N. Abatzoglou, A.K. Dalai // *Catalysts*. – 2021. – V. 11. – Article 330. <https://doi.org/10.3390/catal11030330>
36. Ma, W. Effects of structure and particle size of iron, cobalt and ruthenium catalysts on Fischer-Tropsch synthesis / W. Ma, A.K. Dalai // *Reactions*. – 2021. – V. 2. – P. 62-77. <https://doi.org/10.3390/reactions2010006>
37. Rafati, M. Techno-economic analysis of production of Fischer-Tropsch liquids via biomass gasification: the effects of Fischer-Tropsch catalysts and natural gas co-feeding / M. Rafati, L. Wang, D.C. Dayton, K. Schimmel, V. Kabadi, A. Shahbazi // *Energy Convers. Manag.* – 2017. – V. 133. – P. 153-166. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.051>
38. Buthelezi, A.S. Fischer-tropsch synthesis using promoted, unsupported, supported, bimetallic and spray-dried iron catalysts: A review / A.S. Buthelezi, C.L. Tucker, H.J. Heeres, M.L. Shoji, H.H. V.D. Bovenkamp, P. Ntola // *Results Chem.* – 2024. – V. 9. – Article 101623. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101623>
39. Bukur, D.B. Role of water-gas-shift reaction in Fischer-Tropsch synthesis on iron catalysts: A review / D.B. Bukur, B. Todic, N. Elbashir // *Catal. Today*. – 2016. – V. 275. – P. 66-75. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.005>
40. Ma, W. Quantitative comparison of iron and cobalt based catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis under clean and poisoning conditions / W. Ma, G. Jacobs, D.E. Sparks, B. Todic, D.B. Bukur, B.H. Davis // *Catal. Today*. – 2020. – V. 343. – P. 125-136. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.011>
41. Zhao, Z. A review of Co/Co<sub>2</sub>C-based catalysts in Fischer–Tropsch synthesis: from fundamental understanding to industrial applications / Z. Zhao, Y. Li, H. Zhu, Y. Lyu, Y. Ding // *Chem. Commun.* – 2023. – V. 59, № 26. – P. 3827-3837. <https://doi.org/10.1039/D2CC07053G>
42. Rytter, E. Deactivation and regeneration of commercial type Fischer-Tropsch Co-catalysts – a mini-review / E. Rytter, A. Holmen // *Catalysts*. – 2015. – V. 5. – P. 478-499. <https://doi.org/10.3390/catal5020478>

43. Vermaak, V. Manganese-enhanced cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: a review of structural and electronic promotion effects / V. Vermaak, R.D. Cunningham, J.H. Potgieter, J.M. Botha, E. Van Steen, M. Claeys, M. Fadlalla, J.-A. Hoffman, S. Abdullah, E. Sireci, F. Studt, A. Zimina, J.-D. Grunwaldt, C. Hsu, M. Wolf, C.E. Jimenez, P. Sakoglu, D.J. Moodley // *Catal. Sci. Technol.* – 2026. – V. 16. – P. 1488-1530. <https://doi.org/10.1039/D5CY01467K>

44. Morales, F. Promotion effects in Co-based Fischer-Tropsch catalysis / F. Morales, B.M. Weckhuysen // *Catalysis* / ed. by K.M. Dooley, J.J. Spivey. – London: RCS, 2007. – P. 1-40. <https://doi.org/10.1002/chin.200702219>

45. Ren, X. The nature of K promotion of  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> for high chain-growth probability in the Fischer-Tropsch reaction / X. Ren, Z. Men, P. Wang, I.A.W. Filot, E.J.M. Hensen // *Appl. Catal. B Environ. Energy.* – 2025. – V. 374. – Article 125403. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2025.125403>

46. Yang, X. Kinetic insights into the effect of promoters on Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Fischer-Tropsch synthesis / X. Yang, J. Yang, T. Zhao, W. Qian, Y. Wang, A. Holmen, W. Jiang, D. Chen, H. Ben // *Chem. Eng. J.* – 2022. – V. 445. – Article 136655. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136655>

47. Mousavi, S. Impact of promoter on the cobalt based Fischer-Tropsch synthesis: a comprehensive kinetic study / S. Mousavi, Y. Zamani, H. Ebrahimi, A. Zamaniyan, K. Forsat // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2020. – V. 130. – P. 117-140. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01758-z>

48. Yang, Y. Effect of alkalis (Li, Na, and K) on precipitated iron-based catalysts for high-temperature Fischer-Tropsch synthesis / Y. Yang, H. Zhang, H. Ma, W. Qian, Q. Sun, W. Ying // *Fuel.* – 2022. – V. 326. – Article 125090. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125090>

49. Alayat, A. Enhancement of the catalytic performance of silica nanosprings (NS)-supported iron catalyst with copper, molybdenum, cobalt and ruthenium promoters for Fischer-Tropsch synthesis / A. Alayat, E. Echeverria, D.N. McIlroy, A.G. McDonald // *Fuel Process. Technol.* – 2018. – V. 177. – P. 89-100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.020>

50. Behrens, M. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> industrial catalysts / M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Knier, M. Tovar, R.W. Fischer, J.K. Nørskov, R. Schlögl // *Science*. – 2012. – V. 336. – P. 893-897. <https://doi.org/10.1126/science.1219831>

51. Wang, J. Modulation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> composite in Cu/ZnO-based catalysts with enhanced performance for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol / J. Wang, Y. Song, J. Li, F. Liu, J. Wang, J. Lv, S. Wang, M. Li, X. Bao, X. Ma // *Appl. Catal. Gen.* – 2024. – V. 674. – Article 119618. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119618>

52. Pacchioni, G. From CO<sub>2</sub> to methanol on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> industrial catalyst. What do we know about the active phase and the reaction mechanism? / G. Pacchioni // *ACS Catal.* – 2024. – V. 14. – P. 2730-2745. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c05669>

53. Guzmán, H. CO<sub>2</sub> Conversion to alcohols over Cu/ZnO catalysts: prospective synergies between electrocatalytic and thermocatalytic routes / H. Guzmán, F. Salomone, S. Bensaid, M. Castellino, N. Russo, S. Hernández // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2022. – V. 14. – P. 517-530. <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c15871>

54. Фрэнкс, Р. Математическое моделирование в химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 272 с.

55. Кафаров, В.В. Системный анализ процессов химической технологии: методы неравновесной термодинамики: монография. – М.: Юрайт, 2018. – 367 с.

56. Кафаров, В.В. Системный анализ процессов химической технологии. Топологический принцип формализации / В.В. Кафаров, И.Н. Дорохов. – М.: Наука, 1979. – 394 с.

57. Слинко, М.Г. История развития математического моделирования каталитических процессов и реакторов // *Теоретические основы химической технологии.* – 2007. – Т. 41, №1. – С. 16-34.

58. Yates, J.G. Fluidized-bed reactors: processes and operating conditions / J.G. Yates, P. Lettieri. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – 205 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-39593-7>

59. Green, D.W. Perry's chemical engineers' handbook / ed. by D.W. Green, M.Z. Southard. – 9th ed. – New York: McGraw Hill Education, 2019. – 2272 p.
60. Davidson, J.F. Fluidization / ed. by J.F. Davidson. – London: Academic Press, 1977. – 847 p.
61. Ferziger, J.H. Computational methods for fluid dynamics / J.H. Ferziger, M. Perić. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002. – 426 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56026-2>
62. Разумов, И.М. Псевдоожигение и пневмотранспорт сыпучих материалов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1972. – 240 с.
63. Мухленова, И.П. Расчеты аппаратов кипящего слоя: Справочник / под ред. И.П. Мухленова, Б.С. Сажина, В.Ф. Фролова. – Л.: Химия, 1986. – 352 с.
64. Grace, J.R. Fluidization / ed. by J.R. Grace, J.M. Matsen, United Engineering Foundation. – New York: Plenum Pr., 1980. – 605 p.
65. Kunii, D. Fluidization engineering / D. Kunii, O. Levenspiel. – 2nd ed. – Boston: Butterworth-Heinemann, 1991. – 491 p.
66. Yang, W.-C. Handbook of fluidization and fluid-particle systems / ed. by W.-C. Yang. – 1st ed. – Boca Raton: CRC Press, 2003. – 1868 p. <https://doi.org/10.1201/9780203912744>
67. Khawaja, H. Multiphysics modelling of fluid-particulate systems / ed. by H. Khawaja, M. Moatamedi. – London ; San Diego, CA: Academic Press, 2020. – 365 p.
68. Basu, P. Circulating fluidized bed boilers: design, operation and maintenance. – Cham: Springer International Publishing, 2015. – 366 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-06173-3>
69. Faghri, A. Transport phenomena in multiphase systems / A. Faghri, Y. Zhang. – Burlington, MA: Elsevier Academic Press, 2006. – 1030 p.
70. Li, S. Reaction engineering / S. Li, L. Li, F. Xin. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017. – 664 p.
71. Akbari, V. Evaluation of hydrodynamic behavior of the perforated gas distributor of industrial gas phase polymerization reactor using CFD-PBM coupled model

/ V. Akbari, T. Nejad Ghaffar Borhani, R. Aramesh, Mohd.K.Abd. Hamid, A. Shamiri, M.A. Hussain // *Comput. Chem. Eng.* – 2015. – V. 82. – P. 344-361. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.07.001>

72. Geldart, D. Types of gas fluidization // *Powder Technol.* – 1973. – V. 7. – P. 285-292. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(73\)80037-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(73)80037-3)

73. Li, T. Study of wall boundary condition in numerical simulations of bubbling fluidized beds / T. Li, J. Grace, X. Bi // *Powder Technol.* – 2010. – V. 203. – P. 447-457. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.06.005>

74. Akbari, V. A CFD–PBM coupled model of hydrodynamics and mixing/segregation in an industrial gas-phase polymerization reactor / V. Akbari, T. Nejad Ghaffar Borhani, A. Shamiri, Mohd. Kamaruddin Abd. Hamid // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2015. – V. 96. – P. 103-120. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.02.007>

75. Leckner, B. Hundred years of fluidization for the conversion of solid fuels / B. Leckner // *Powder Technol.* – 2022. – V. 411. – Article 117935. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117935>

76. Mishra, S. Batch scale study on magnetizing roasting of low-grade iron ore tailings using fluidized bed roaster / S. Mishra, M. Baliarsingh, J. Mahanta, P.C. Beuria // *Mater. Today Proc.* – 2022. – V. 62. – P. 5856-5860. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.522>

77. De Munck, M.J.A. Experimental investigation of monodisperse solids drying in a gas-fluidized bed / M.J.A. De Munck, E.A.J.F. Peters, J.A.M. Kuipers // *Chem. Eng. Sci.* – 2022. – V. 259. – Article 117783. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117783>

78. Lv, B. Effective adsorption of methylene blue from aqueous solution by coal gangue-based zeolite granules in a fluidized bed: Fluidization characteristics and continuous adsorption / B. Lv, B. Dong, C. Zhang, Z. Chen, Z. Zhao, X. Deng, C. Fang // *Powder Technol.* – 2022. – V. 408. – Article 117764. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117764>

79. Singh, S.K.D. SiOC coatings on yttria stabilized zirconia microspheres using a fluidized bed coating process / S.K.D. Singh, K. Lu // *Powder Technol.* – 2022. – V. 396. – P. 158-166. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.10.043>

80. Le, V.G. Fluidized-bed homogeneous granulation for potassium and phosphorus recovery: K-struvite release kinetics and economic analysis / V.G. Le, T.A. Luu, N.T. Bui, M. Mofijur, H.T. Van, C. Lin, H.T. Tran, M.B. Bahari, C.T. Vu, Y.H. Huang // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2022. – V. 139. – Article 104494. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104494>

81. Pujan, R. Process simulation of a fluidized-bed catalytic cracking process for the conversion of algae oil to biokerosene / R. Pujan, S. Hauschild, A. Gröngröft // *Fuel Process. Technol.* – 2017. – V. 167. – P. 582-607. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.07.029>

82. Zeng, X. Characteristics of tar abatement by thermal cracking and char catalytic reforming in a fluidized bed two-stage reactor / X. Zeng, F. Wang, Y. Sun, J. Zhang, S. Tang, G. Xu // *Fuel.* – 2018. – V. 231. – P. 18-25. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.043>

83. Ahn, H. Combustion characteristics of sewage sludge solid fuels produced by drying and hydrothermal carbonization in a fluidized bed / H. Ahn, D. Kim, Y. Lee // *Renew. Energy.* – 2020. – V. 147. – P. 957-968. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.057>

84. Chen, J. Effect of the blend ratio on the co-gasification of biomass and coal in a bubbling fluidized bed with CFD-DEM / J. Chen, S. Zhong, D. Li, C. Zhao, C. Han, G. Yu, M. Song // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2022. – V. 47. – P. 22328-22339. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.075>

85. Zhang, X. Numerical simulation of effect of gas distributor on Fischer-Tropsch synthesis in fluidized-bed reactor / X. Zhang, G. Zhai, W. Qian, H. Zhang, Q. Sun, W. Ying // *Particuology.* – 2019. – V. 45. – P. 98-104. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.07.012>

86. Zhou, C. Interconnected pyrolysis and gasification of typical biomass in a novel dual fluidized bed / C. Zhou, L. Chen, C. Liu, J. Wang, X. Xing, Y. Liu, Y. Chen, L. Chao, J. Dai, Y. Zhang, M. Yu, Y. Yuan, B. Yao, Y. Li // *Energy Convers. Manag.* – 2022. – V. 271. – Article 116323. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116323>

87. Gascón, J. A two-zone fluidized bed reactor for catalytic propane dehydrogenation / J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez // Chem. Eng. J. – 2005. – V. 106. – P. 91-96. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.11.005>

88. Massa, F. Fluidized bed chemical looping for CO<sub>2</sub> capture and catalytic methanation using dual function materials / F. Massa, E.M. Cepollaro, S. Cimino, A. Coppola, F. Scala // Proc. Combust. Inst. – 2024. – V. 40. – Article 105648. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2024.105648>

89. Gibilaro, L.G. Fluidization-dynamics: the formulation and applications of a predictive theory for the fluidized state. – Oxford; Boston: Butterworth-Heinemann, 2001. – 232 p.

90. Yang, S. Experimental study and numerical simulation of baffled bubbling fluidized beds with Geldart A particles in three dimensions / S. Yang, H. Li, Q. Zhu // Chem. Eng. J. – 2015. – V. 259. – P. 338-347. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.055>

91. Yang, S. Simulation of hydrodynamics in gas-solid bubbling fluidized bed with louver baffles in three dimensions / S. Yang, L. Peng, W. Liu, H. Zhao, X. Lv, H. Li, Q. Zhu // Powder Technol. – 2016. – V. 296. – P. 37-44. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.09.026>

92. Rossbach, V. Numerical gas-solid flow analysis of ring-baffled risers / V. Rossbach, J. Utzig, R.K. Decker, D. Noriler, H.F. Meier // Powder Technol. – 2016. – V. 297. – P. 320-329. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.04.044>

93. Van Ommen, J.R. Response characteristics of probe-transducer systems for pressure measurements in gas-solid fluidized beds: how to prevent pitfalls in dynamic pressure measurements / J.R. Van Ommen, J.C. Schouten, M.L.M. Vander Stappen, C.M. Van Den Bleek // Powder Technol. – 1999. – V. 106. – P. 199-218. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00078-9](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00078-9)

94. Louge, M. Measurements of the effective dielectric permittivity of suspensions / M. Louge, M. Opie // Powder Technol. – 1990. – V. 62. – P. 85-94. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(90\)80026-U](https://doi.org/10.1016/0032-5910(90)80026-U)

95. Luan, W. Experimental and theoretical study of total and radiative heat transfer in circulating fluidized beds / W. Luan, C.J. Lim, C.M.H. Brereton, B.D. Bowen,

J.R. Grace // *Chem. Eng. Sci.* – 1999. – V. 54. – P. 3749-3764.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00091-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00091-3)

96. Xu, G. Investigation on dynamic calibration for an optical-fiber solids concentration probe in gas-solid two-phase flows / G. Xu, C. Liang, X. Chen, D. Liu, P. Xu, L. Shen, C. Zhao // *Sensors.* – 2013. – V. 13. – P. 9201-9222.  
<https://doi.org/10.3390/s130709201>

97. Lacknermeier, U. Visualization of flow structures inside a circulating fluidized bed by means of laser sheet and image processing / U. Lacknermeier, C. Rudnick, J. Werther, A. Bredebusch, H. Burkhardt // *Powder Technol.* – 2001. – V. 114. – P. 71-83. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(00\)00265-5](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(00)00265-5)

98. Wu, X. Experimental study of particle rotation characteristics with high-speed digital imaging system / X. Wu, Q. Wang, Z. Luo, M. Fang, K. Cen // *Powder Technol.* – 2008. – V. 181. – P. 21-30. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.04.007>

99. Grace, J.R. *Essentials of fluidization technology* / ed. by J.R. Grace, X. Bi, N. Ellis. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2020. – 604 p.

100. Wang, F. Electrical capacitance volume tomography: design and applications / F. Wang, Q. Marashdeh, L.-S. Fan, W. Warsito // *Sensors.* – 2010. – V. 10. – P. 1890-1917. <https://doi.org/10.3390/s100301890>

101. Tebianian, S. Investigation of particle velocity in FCC gas-fluidized beds based on different measurement techniques / S. Tebianian, K. Dubrawski, N. Ellis, R.A. Cocco, R. Hays, S.B. Reddy Karri, T.W. Leadbeater, D.J. Parker, J. Chaouki, R. Jafari, P. Garcia-Trinanes, J.P.K. Seville, J.R. Grace // *Chem. Eng. Sci.* – 2015. – V. 127. – P. 310-322. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.01.049>

102. Cundall, P.A. A discrete numerical model for granular assemblies / P.A. Cundall, O.D.L. Strack // *Géotechnique.* – 1979. – V. 29. – P. 47-65.  
<https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47>

103. Zhao, P. A computational fluid dynamics-discrete element-immersed boundary method for Cartesian grid simulation of heat transfer in compressible gas–solid flow with complex geometries / P. Zhao, J. Xu, X. Liu, W. Ge, J. Wang // *Phys. Fluids.* – 2020. – V. 32. – Article 103306. <https://doi.org/10.1063/5.0023423>

104. Ge, W. Discrete simulation of granular and particle-fluid flows: from fundamental study to engineering application / W. Ge, L. Wang, J. Xu, F. Chen, G. Zhou, L. Lu, Q. Chang, J. Li // *Rev. Chem. Eng.* – 2017. – V. 33. – P. 551-623. <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0079>

105. Golshan, S. Review and implementation of CFD-DEM applied to chemical process systems / S. Golshan, R. Sotudeh-Gharebagh, R. Zarghami, N. Mostoufi, B. Blais, J.A.M. Kuipers // *Chem. Eng. Sci.* – 2020. – V. 221. – Article 115646. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115646>

106. Constant, M. Simulation of air invasion in immersed granular beds with an unresolved FEM-DEM model / M. Constant, N. Coppin, F. Dubois, V. Vidal, V. Legat, J. Lambrechts // *Comput. Part. Mech.* – 2021. – V. 8. – P. 535-560. <https://doi.org/10.1007/s40571-020-00351-4>

107. Van Der Hoef, M.A. Multiscale modeling of gas-fluidized beds / M.A. Van Der Hoef, M. Ye, M. Van Sint Annaland, A.T. Andrews, S. Sundaresan, J.A.M. Kuipers // *Adv. Chem. Eng.* – Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2006. – P. 65-149. [https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(06\)31002-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(06)31002-2)

108. Anderson, J.D. *Computational fluid dynamics: the basics with applications.* – New York: McGraw-Hill, 2006. – 547 p.

109. Van Der Hoef, M.A. Numerical simulation of dense gas-solid fluidized beds: a multiscale modeling strategy / M.A. Van Der Hoef, M. Van Sint Annaland, N.G. Deen, J.A.M. Kuipers // *Annu. Rev. Fluid Mech.* – 2008. – V. 40. – P. 47-70. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.40.111406.102130>

110. Gui, N. *Gas-particle and granular flow systems: coupled numerical methods and applications.* – Amsterdam Kidlington, Oxford Cambridge, MA: Elsevier, 2020. – 378 p.

111. Hoomans, B.P.B. Discrete particle simulation of bubble and slug formation in a two-dimensional gas-fluidised bed: A hard-sphere approach / B.P.B. Hoomans, J.A.M. Kuipers, W.J. Briels, W.P.M. Van Swaaij // *Chem. Eng. Sci.* – 1996. – V. 51. – P. 99-118. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00271-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00271-5)

112. Cleary, P.W. DEM modelling of industrial granular flows: 3D case studies and the effect of particle shape on hopper discharge / P.W. Cleary, M.L. Sawley // *Appl. Math. Model.* – 2002. – V. 26. – P. 89-111. [https://doi.org/10.1016/S0307-904X\(01\)00050-6](https://doi.org/10.1016/S0307-904X(01)00050-6)

113. Servin, M. Examining the smooth and nonsmooth discrete element approaches to granular matter / M. Servin, D. Wang, C. Lacoursière, K. Bodin // *Int. J. Numer. Methods Eng.* – 2014. – V. 97. – P. 878-902. <https://doi.org/10.1002/nme.4612>

114. Bi, X. Gas fluidization flow regimes // *Essentials of Fluidization Technology* / ed. by J. Grace, X. Bi, N. Ellis. – 1st ed. – Weinheim, Germany: Wiley, 2020. – P. 55-74. <https://doi.org/10.1002/9783527699483.ch4>

115. Bi, H.T. A state-of-the-art review of gas–solid turbulent fluidization / H.T. Bi, N. Ellis, I.A. Abba, J.R. Grace // *Chem. Eng. Sci.* – 2000. – V. 55. – P. 4789-4825. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00107-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00107-X)

116. Wang, D. Analysis of the particles-induced turbulence in confined gas-solid fluidized beds by PR-DNS / D. Wang, T. Jin, K. Luo, J. Tan, J. Fan // *Int. J. Multiph. Flow.* – 2021. – V. 141. – Article 103655. <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2021.103655>

117. Wang, J. Continuum theory for dense gas-solid flow: a state-of-the-art review / J. Wang // *Chem. Eng. Sci.* – 2020. – V. 215. – Article 115428. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115428>

118. ANSYS Fluent theory guide, Release 20.1. – Canonsburg, USA: ANSYS, Inc., 2020. – 1094 p.

119. Pope, S.B. *Turbulent flows.* – Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2000. – 771 p.

120. Пат. WO2016181238A1. A bed plate with supporting grid for a fluidized bed reactor and its modeling / V. Zimmerman, R. McBrien, R. Quaiattini, V. Ker, Y. Jiang; заявитель и патентообладатель Nova Chemicals International SA. – №PCT/IB2016/052178; заявл. 15.04.2016; опубл. 17.11.2017.

121. Пат. WO2001045838A1. Alumina trihydrate derived high pore volume, high surface area aluminum oxide composites and methods of their preparation and use /

R.J. Lussier, M.D. Wallace; заявитель и патентообладатель WR Grace and Co Conn, WR Grace and Co. – № PCT/US2000/034073; заявл. 18.12.2000; опубл. 21.06.2001.

122. Park, N. Kinetic modeling of methanol synthesis over commercial catalysts based on three-site adsorption / N. Park, M.-J. Park, Y.-J. Lee, K.-S. Ha, K.-W. Jun // *Fuel Process. Technol.* – 2014. – V. 125. – P. 139-147. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.041>

123. Nestler, F. Kinetic modelling of methanol synthesis over commercial catalysts: A critical assessment / F. Nestler, A.R. Schütze, M. Ouda, M.J. Hadrich, A. Schaadt, S. Bajohr, T. Kolb // *Chem. Eng. J.* – 2020. – V. 394. – Article 124881. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124881>

124. Bartosik, A. Numerical heat transfer and fluid flow / ed. by A. Bartosik, D. Asendrych. – MDPI, 2023. – 318 p.

125. Batchelor, G.K. An introduction to fluid dynamics / ed. by G.K. Batchelor. – 2nd pbk. ed. – Cambridge, U.K New York, NY: Cambridge University Press, 1999. – 615 p.

126. Jackson, R. The dynamics of fluidized particles. – Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2000. – 339 p.

127. Graaf, G.H. Chemical Equilibria in methanol synthesis including the water-gas shift reaction: a critical reassessment / G.H. Graaf, J.G.M. Winkelman // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2016. – V. 55. – P. 5854-5864. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00815>

128. Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state // *Chem. Eng. Sci.* – 1972. – V. 27. – P. 1197-1203. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)

129. Ulitin, N.V. Numerical simulation of hydrodynamics and heat transfer in a reactor with a fluidized bed of catalyst particles in a three-dimensional formulation / N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, I.S. Rodionov, K.A. Alekseev, D.A. Shiyan, K.E. Kharlampidi, Y.O. Mezhuev // *Appl. Sci.* – 2024. – V. 14. – Article 5009. <https://doi.org/10.3390/app14125009>

130. Родионов, И.С. Верификация CFD-TFM модели псевдоожиженного слоя катализатора процесса Фишера-Тропша / И.С. Родионов, Н.В. Улитин,

К.А. Терещенко, В.И. Анисимова, О.В. Стоянов, Х.Э. Харлампиدي // Вестник технологического университета. – 2026. – Т. 29, №3. – С. 153-158.  
[https://doi.org/10.55421/3034-4689\\_2026\\_29\\_3\\_153](https://doi.org/10.55421/3034-4689_2026_29_3_153)

131. Родионов, И.С. Макрокинетика получения метанола – сырья для процесса метанол-в-олефины, являющегося альтернативным источником мономеров этилен-пропиленового и этилен-пропилен-диенового каучуков / И.С. Родионов, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, В.И. Анисимова, О.В. Стоянов, Э.А. Каралин, Х.Э. Харлампиди, Р.Я. Дебердеев // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2026. – №1. – С. 15-24.

132. Родионов, И.С. Моделирование физико-химической гидродинамики процесса «газовая фаза - твердая фаза», протекающего в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора / И.С. Родионов, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Я.Л. Люлинская, Х.Э. Харлампиди // XIII Международная молодежная научно-практическая конференция «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, Уфимский университет науки и технологий, 16-18 ноября 2023): сб. тез. докл. – Стерлитамак: УУНиТ, 2023. – С. 286-292.

133. Родионов, И.С. Численное моделирование реактора получения полиэтилена с псевдооживленным слоем катализатора: гидродинамика и теплоперенос / И.С. Родионов, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко // IV Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 23-26 сентября 2024): сб. тез. докл. – Казань: КНИТУ, 2024. – С. 155-157.

134. Родионов И.С. Каталитическое окисление кумола в псевдооживленном слое катализатора: моделирование гидродинамики методом CFD-DEM / И.С. Родионов // Конференция «Жить в XXI веке – 2025» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 17 января 2025): сб. тез. докл. – Казань: КНИТУ, 2025. – С. 194-198.