

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань-2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»).

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор  
**Улитин Николай Викторович**

**Официальные оппоненты:**

**Прозоров Дмитрий Алексеевич**

доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», лаборатория синтеза, исследований и испытаний каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, главный научный сотрудник

**Соловьев Сергей Анатольевич**

кандидат физико-математических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», кафедра информационных технологий и интеллектуальных систем, заведующий кафедрой

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится «26» июня 2026 года в 12<sup>30</sup> на заседании диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, корп. А, ауд. 330).

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет. В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, ученая степень (с указанием шифра и наименования научной специальности), ученое звание, должность с указанием структурного подразделения, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации, почтовый адрес (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=586276>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.2.312.03,  
кандидат химических наук, доцент



Н.М. Нуруллина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность и степень разработанности темы исследования

Синтез Фишера-Тропша представляет собой универсальную и масштабируемую технологию превращения синтез-газа (смеси CO и H<sub>2</sub>) 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 (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), достигается селективность по метанолу до 99% в мягких условиях, однако такие катализаторы характеризуются низкой термической стабильностью и быстро дезактивируются при превышении температуры выше 300°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 макрокинетiku 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 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 работы**

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 псевдооживления 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 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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 псевдооживления, 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 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В основу макрокинетической модели положена кинетическая схема, состоящая из двух реакций – гидрирования CO<sub>2</sub> и паровой конверсии 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.

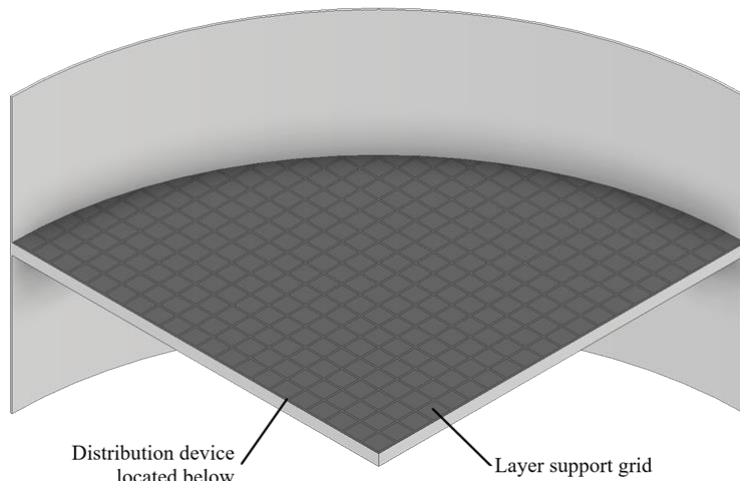
**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 118 страницах, содержит 35 рисунков и 5 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения и списка использованной литературы, насчитывающего 134 наименования.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

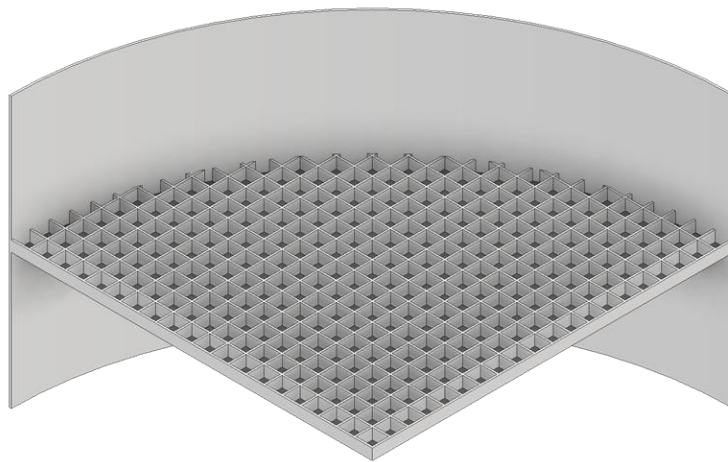
**В главе 1** рассмотрены основы синтеза Фишера-Тропша, механизмы реакций, катализаторы (в том числе  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  для синтеза метанола). Проанализированы теория псевдооживления, классификация режимов, методы экспериментального и теоретического исследования. Описаны численные подходы дискретного и континуального моделирования, модели турбулентности. Сделан вывод о необходимости разработки сопряженной гидродинамической и макрокинетической модели синтеза метанола для реактора с секционированным псевдооживленным слоем катализатора.

**В главе 2** представлен объект и методы 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 в ячейках распределительной решетки (рис. 1, диаметр реакционной зоны 3 м, размер ячейки  $90 \times 90 \times 60$  мм). Для снижения вычислительных затрат моделировалась одна ячейка в трехмерной постановке (рис. 1, В).

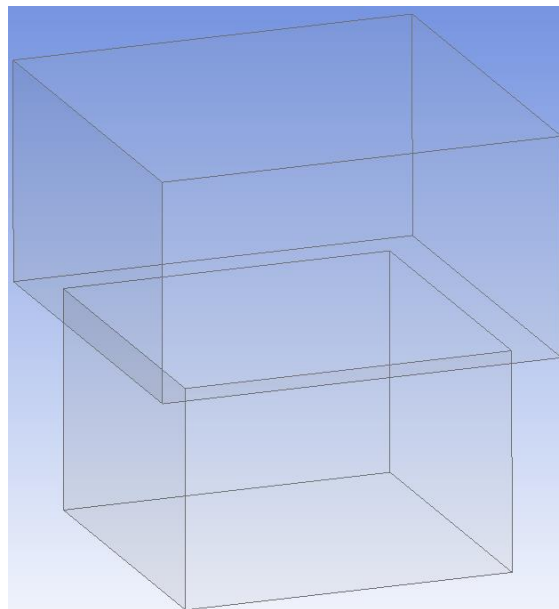
Использованы дискретная модель гидродинамики (газ описывался подходом Эйлера, частицы – подходом Лагранжа, модель сопротивления Гидаспова) и континуальная модель (обе фазы описывались подходом Эйлера, замыкающие соотношения определялись в рамках кинетической теории гранулярного потока). Модель турбулентности *realizable k-ε*. Кинетическая модель синтеза метанола (реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  и пароводяной конверсии  $\text{CO}$  [1, 2]) упрощена (редуцирована) путем сопоставления экспериментальных значений скорости реакций [1, 2] с рассчитанными на основе модифицированного уравнения Аррениуса и встроена в верифицированную континуальную модель как гетерофазная реакция.



А



Б



В

Рисунок 1 – Схематическое представление секции реакционной зоны реактора и области исследования (расчетная область) : А – конструкция из патента [3] (опорная решетка слоя имеет вид металлической сетки, размер отверстий которой меньше размера частиц); Б – предлагаемая нами конструкция; В – геометрия области исследования (одной ячейки распределительной решетки)

В главе 3 сначала представлен анализ гидродинамики на модельном объекте (воздух при нормальных условиях и условиях синтеза метанола), в том числе анализ на сеточную независимость. Для неразрешенной модели дискретных элементов (UDEM) минимальный размер эйлеровской сетки должен превышать размер самой крупной частицы. Ввиду полидисперсности смеси (инертные частицы 2-4 мм, катализатор 1.5-3.0 мм) выполнено исследование сеточной независимости на трех сетках с минимальным размером элементов: 9 мм (~5500 ячеек), 6 мм (~18000 ячеек) и 4.5 мм (~34000 ячеек). Сравнение средневзвешенного по площади давления на входе в ячейку при скорости газа 1.5 м/с (рис. 2) показало, что дальнейшее увеличение числа ячеек сверх 18000 не приводит к существенному изменению амплитуды пульсаций давления, поэтому в расчетах использована сетка ~18000 ячеек.

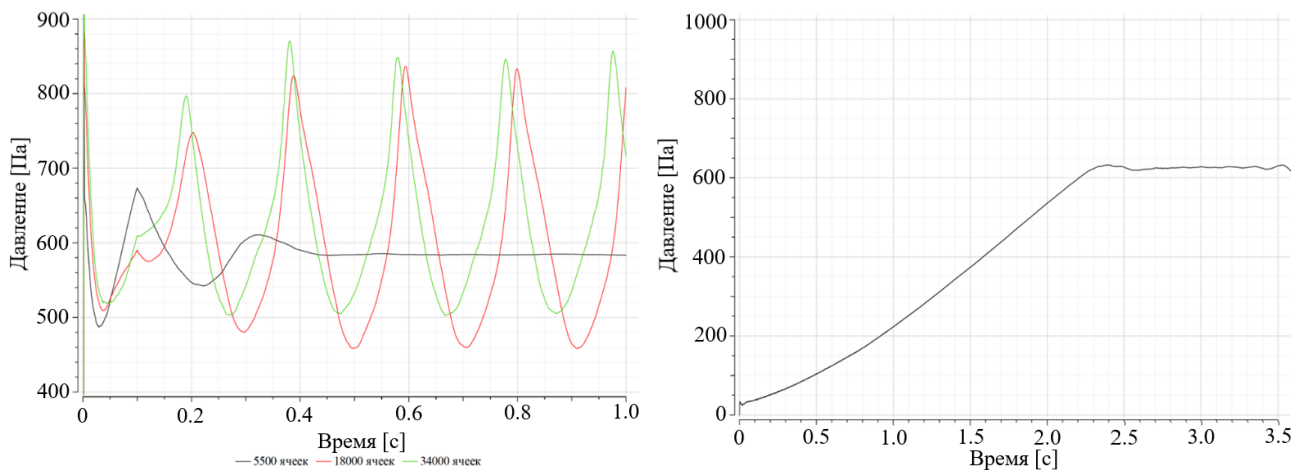


Рисунок 2 – График зависимости средневзвешенного по площади давления на входе в ячейку распределительного устройства от времени при скорости 1.5 м/с (слева) и изменяющейся по закону  $a \cdot t$  (справа)

Далее определяли минимальную скорость псевдооживления. Моделировали поведение слоя частиц при следующих условиях. В ячейке распределительного устройства находилось ~ 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,  $0.4 \text{ м/с}^2$ ). В результате моделирования определили гидравлическое сопротивление слоя частиц.

По графику гидравлического сопротивления (рис. 2) установили, что минимальная скорость псевдооживления составляет ~ 1 м/с. Дальнейшее увеличение скорости газа приводит к расширению слоя, а при достижении 1.4 м/с в сигнале давления возникают устойчивые периодические колебания (рис. 3), что указывает на переход к режиму с поршнеобразованием. Визуализация течения (рис. 4) подтверждает, что газовые пузыри

занимают все поперечное сечение узкой ячейки распределительной решетки, исключая перемешивание частиц. Для перехода к кипящему режиму требуется дальнейшее повышение скорости газа.

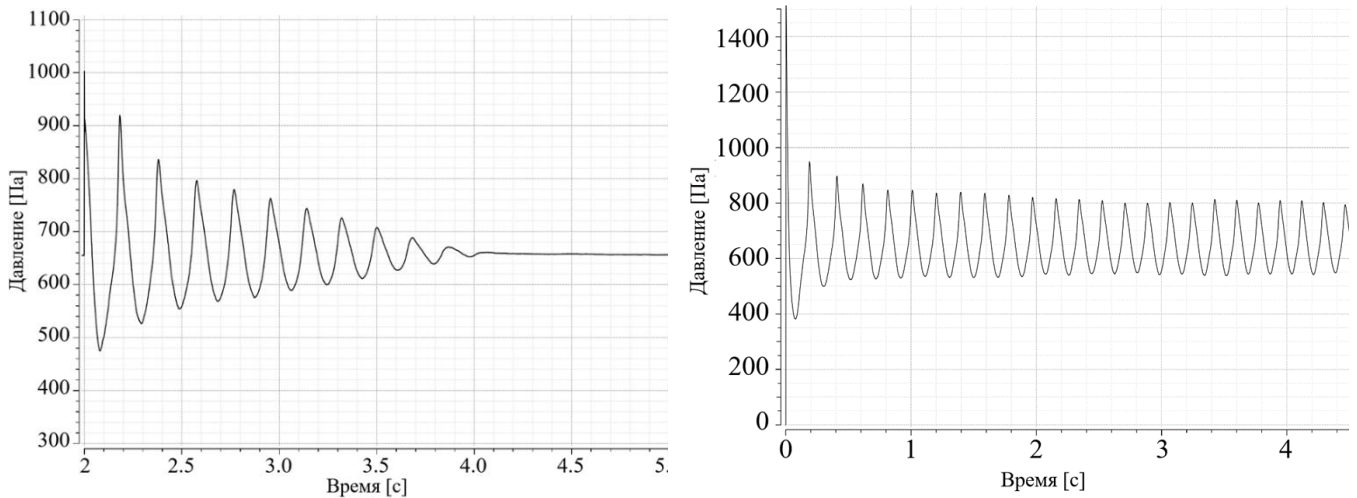


Рисунок 3 – Зависимость средневзвешенного по площади давления на входе в моделируемую ячейку от времени процесса при скорости газа 1.3 м/с (слева) и 1.4 м/с (справа)

Поскольку расчет выполнен для одной ячейки одного слоя, для обеспечения кипящего режима в вышележащих слоях необходимо компенсировать потери скорости газа. Установили, что при прохождении слоя скорость снижается на  $\sim 17\%$  (с 1.4 до 1.1-1.2 м/с, рис. 4). При этом чрезмерное увеличение входной скорости приводит к уносу частиц и их соударению с опорной решеткой следующего слоя (верхняя группа из 7 частиц на рис. 6, Е находится на расстоянии менее 1.5 см от опорной решетки), что ограничивает допустимое число слоев и скорость газа. По результатам моделирования оптимальной приняли скорость 3 м/с, а количество слоев – 4. При этом режим псевдооживления приближается к турбулентному: колебания давления приобретают хаотичный характер (рис. 7), а частицы интенсивно циркулируют в ячейке (рис. 6). Ожидается, что по мере прохождения вышележащих слоев однородность псевдооживления будет возрастать.

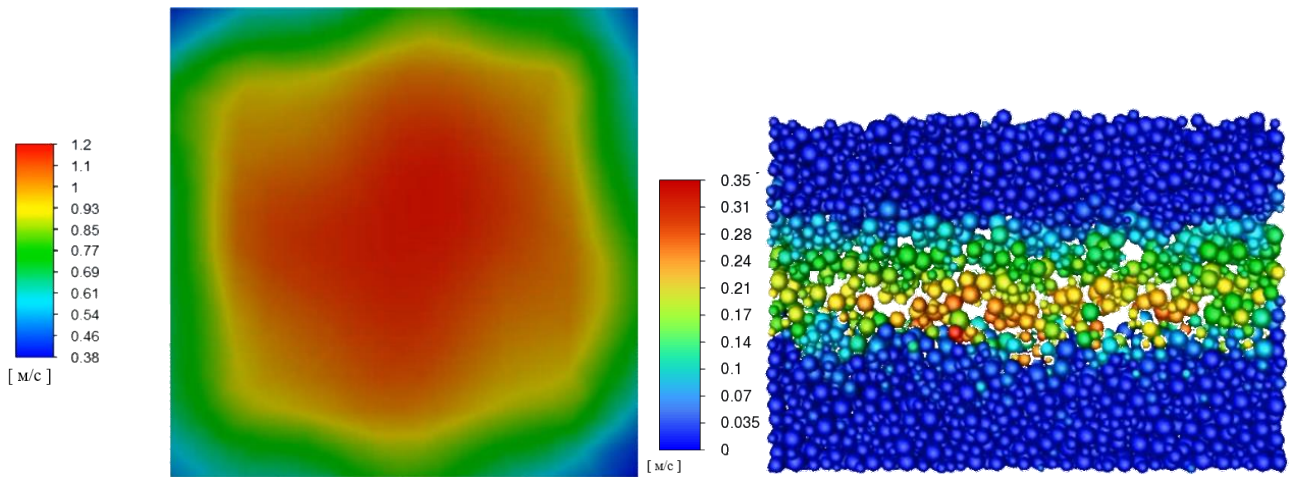


Рисунок 4 – Контур скорости газа на выходе из моделируемой ячейки распределительного устройства в горизонтальной плоскости (слева) и визуализация полученного решения при скорости газа 1.4 м/с (справа). Общий вид контура скорости газа со временем практически не изменяется, но скорость в красной области варьируется в пределах 1.1-1.2 м/с)

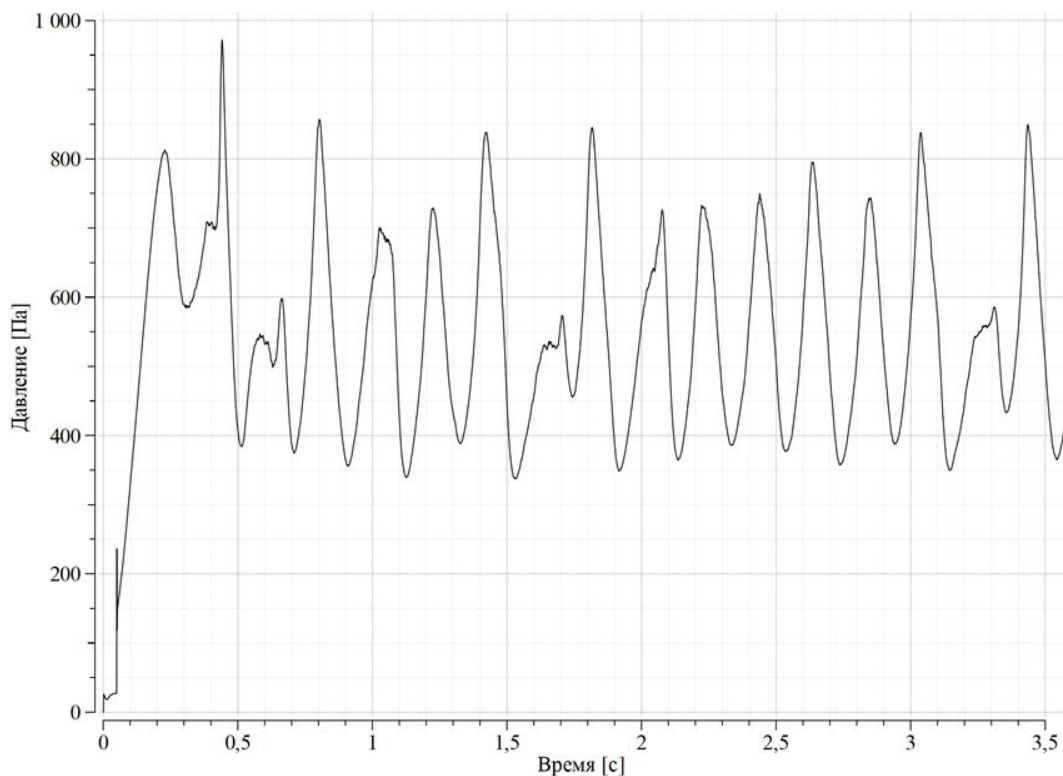


Рисунок 5 – Зависимость средневзвешенного по площади давления газа на входе в моделируемую ячейку распределительного устройства от времени процесса при скорости газа 3 м/с

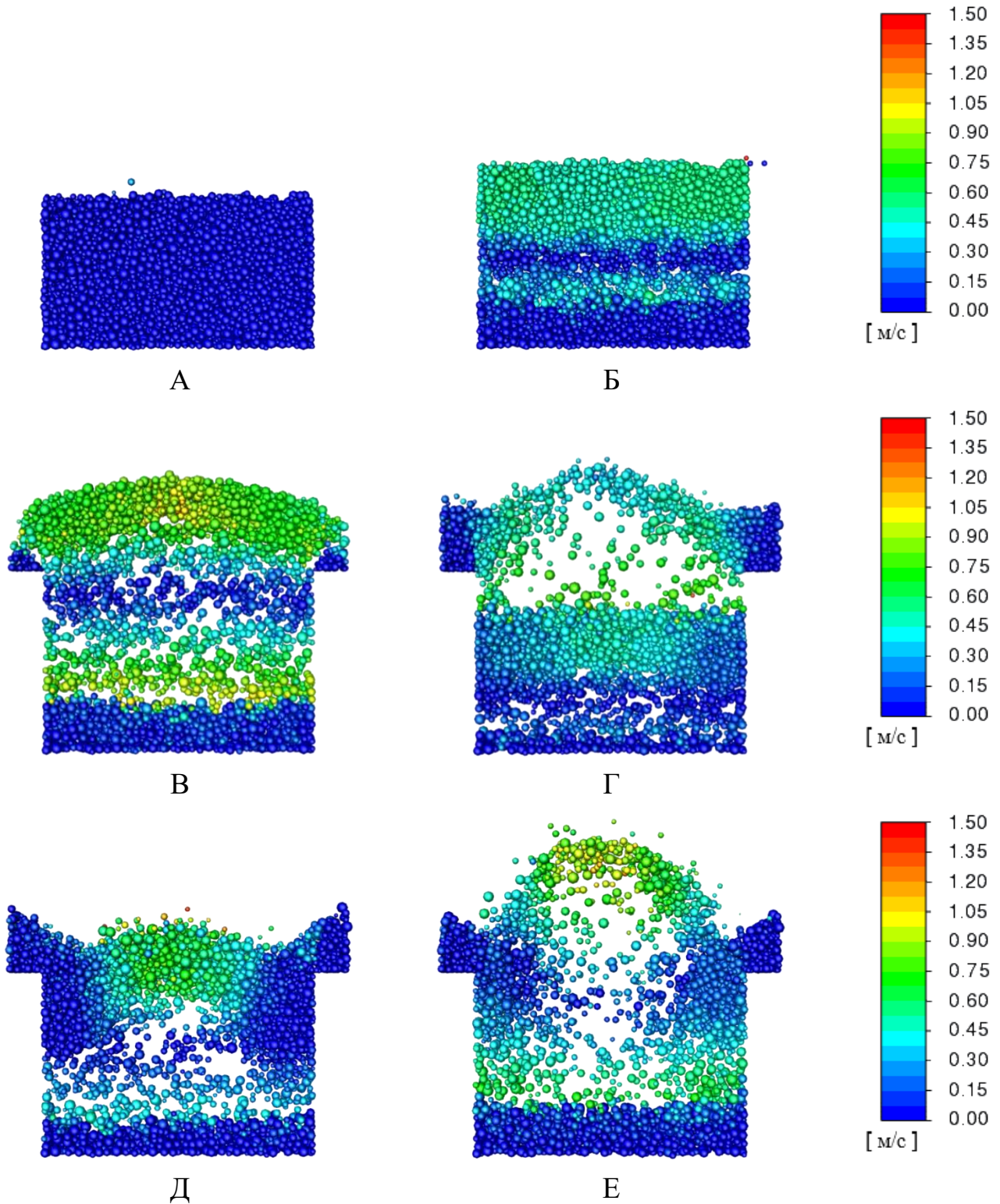


Рисунок 6 – Визуализация полученного решения для скорости газа 3 м/с в разные моменты времени: А – 0 с; Б – 0.15 с; В – 0.39 с; Г – 0.45 с; Д – 0.54 с; Е – 0.57 с

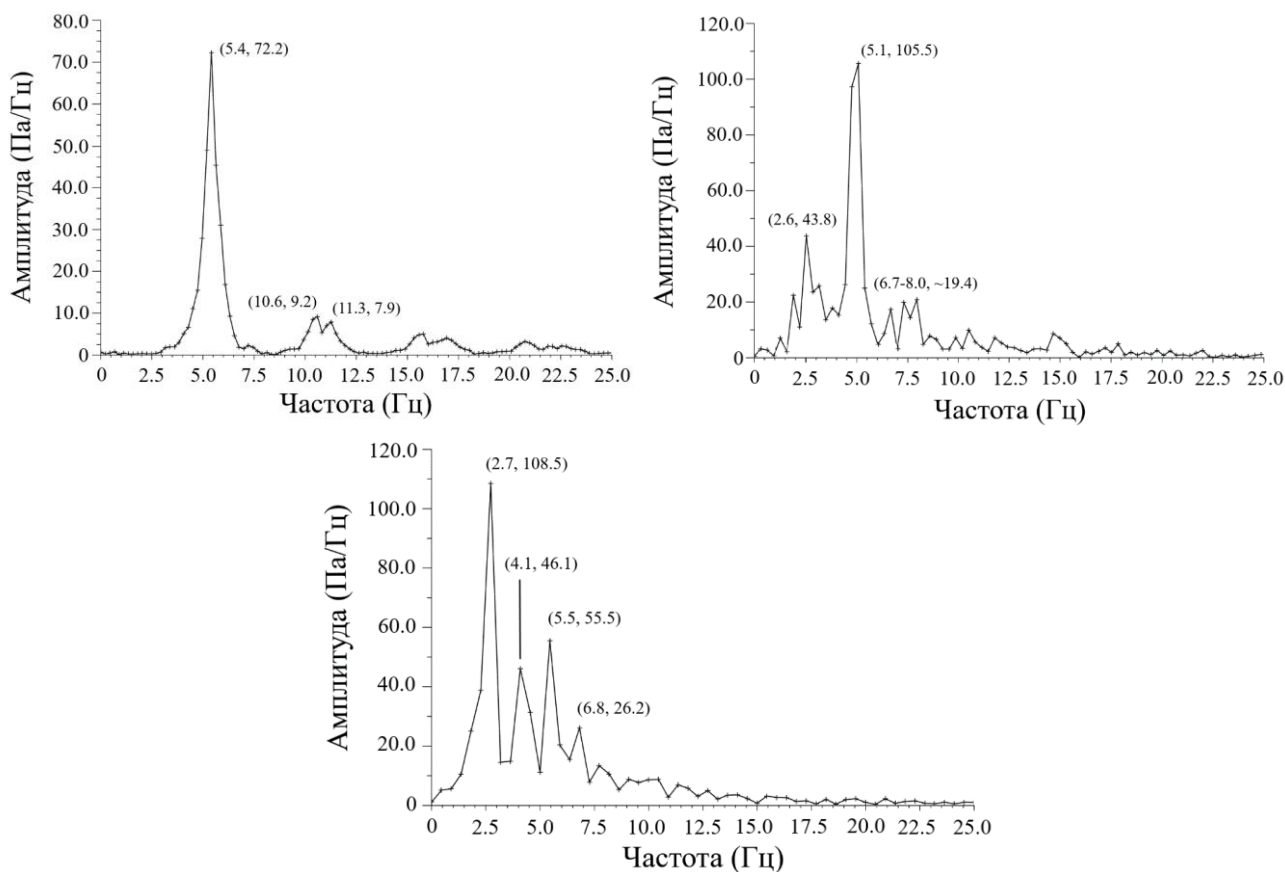


Рисунок 7 – Результаты FFT-анализа флуктуаций давления псевдооживленного слоя катализатора при скорости газа 1.4 м/с (слева сверху), 3 м/с (справа сверху), 5 м/с (снизу): подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

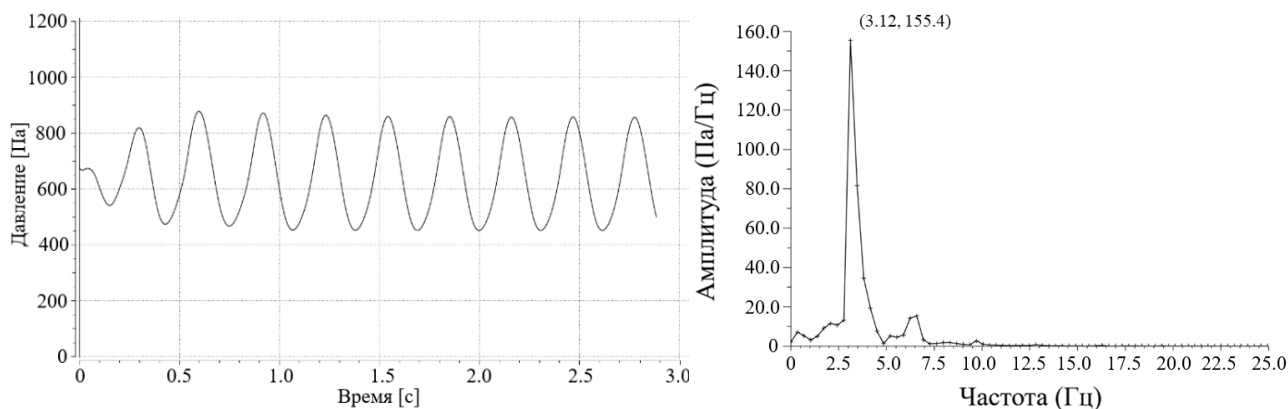


Рисунок 8 – Зависимость средневзвешенного по площади давления на входе в моделируемую ячейку при скорости газа 3 м/с для непрерывной модели от времени и FFT-анализ флуктуаций давления соответственно; подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

Результаты FFT-анализа флуктуаций давления при различных скоростях газа (рис. 7) подтверждают смену гидродинамических режимов. При 1.4 м/с наблюдается четкий доминирующий пик 5.4 Гц, характерный для псевдооживления с поршнеобразованием. При

3 м/с спектр усложняется: основной пик смещается к 5.1 Гц с ростом амплитуды, появляются дополнительные пики (2.6 и 6.7-8.0 Гц), что соответствует переходу к кипящему режиму с двумя характерными размерами пузырей. При 5 м/с доминирующий пик сдвигается на 2.7 Гц, сохраняется пик 5.5 Гц и наличие дополнительных частот указывает на формирование пузырей трех характерных размеров.

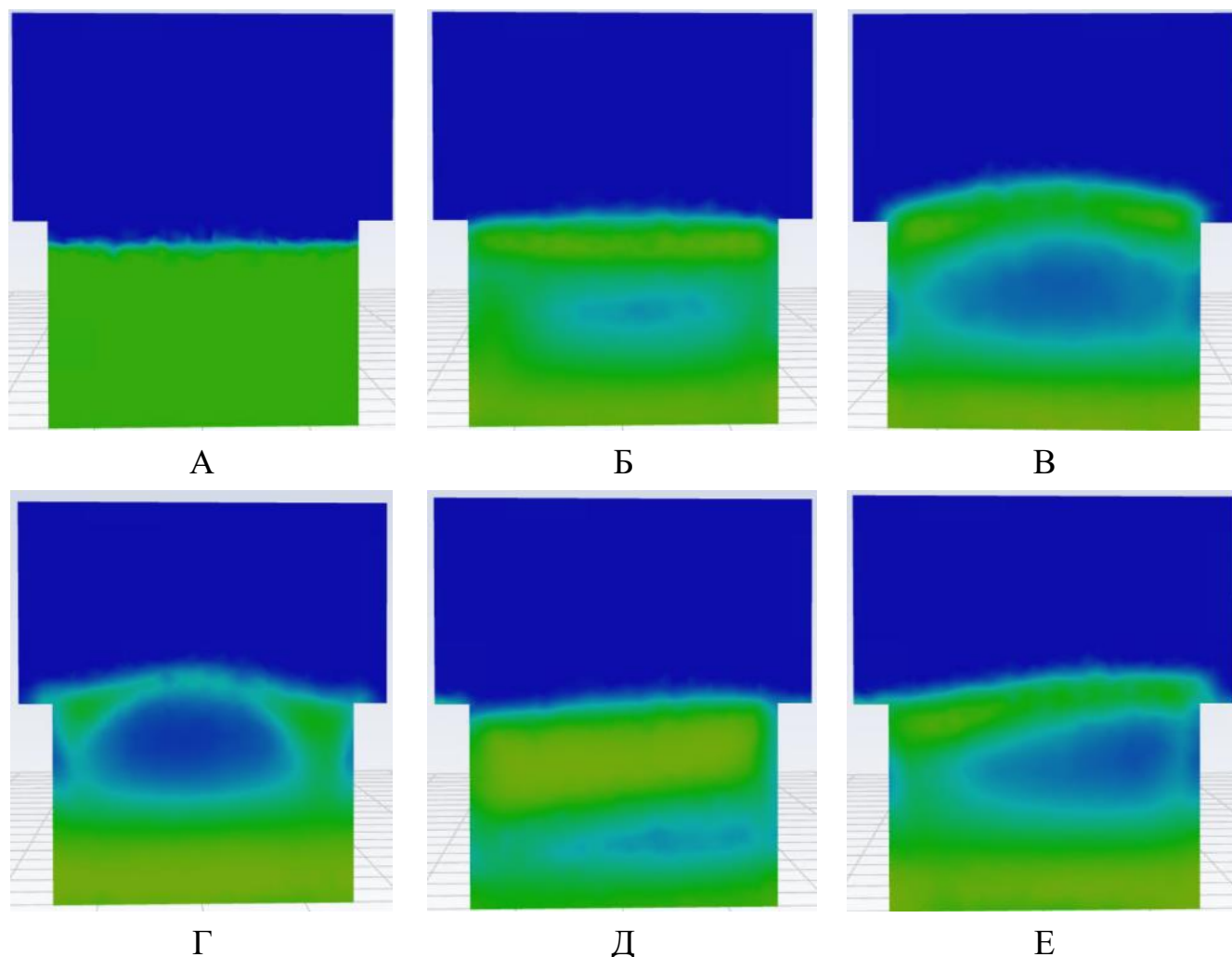


Рисунок 9 – Визуализация решения континуальной модели в различных временных точках: А – 0 с; Б – 0.118 с; В – 0.306 с; Г – 0.342 с; Д – 0.470 с; Е – 0.540 с

Параметризацию континуальной модели проводили по результатам расчетов дискретной модели, ориентируясь на гидравлическое сопротивление и визуальное поведение слоя частиц. Для ряда эмпирических параметров замыкания определили: предел упаковки 0.63 (из дискретной модели), фрикционный предел 0.6, угол внутреннего трения  $29^\circ$ , коэффициент восстановления 0.92. При этих значениях наблюдался физически необоснованный унос частиц при 3 м/с, что потребовало введения корректирующей константы к модели сопротивления Гидаспова. Удовлетворительное согласие с дискретной моделью

достигнуто при значении 0.225 (22.5 % от расчетного сопротивления). Результаты моделирования континуальной модели с подобранными параметрами приведены на рис. 8 и рис. 9.

Сравнение результатов континуальной и дискретной моделей показало, что континуальная модель завышает гидравлическое сопротивление в среднем на  $\sim 50$  Па и не воспроизводит хаотические флуктуации гидравлического сопротивления (рис. 8 и 10), что связано с неучетом полидисперсности катализатора и континуальным приближением. Также с этим связано более «вязкое» поведение частиц континуальной модели. На это оказывают влияние и замыкающие выражения, связанные с фрикционными составляющими (угол внутреннего трения, давление и вязкость), что говорит о необходимости их уточнения.

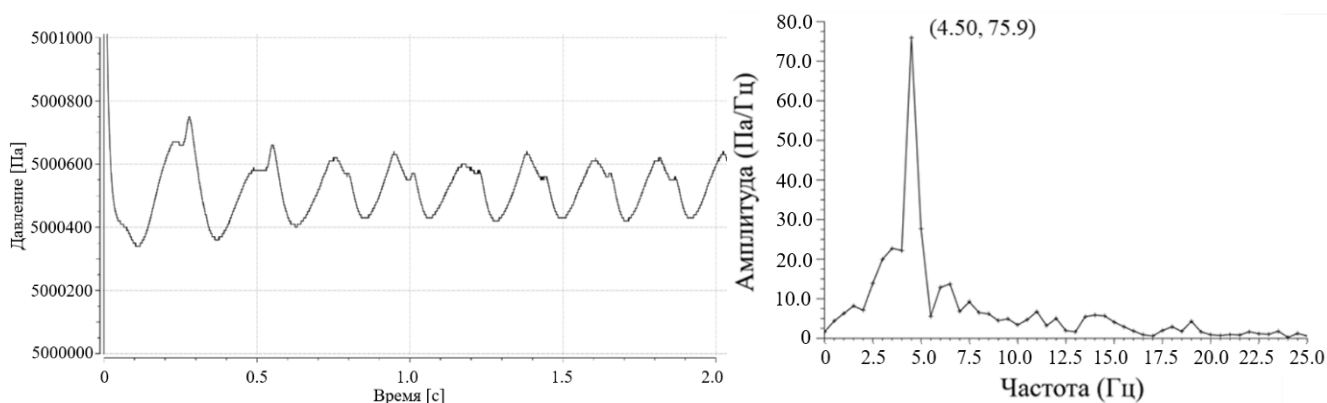


Рисунок 10 – График зависимости гидравлического сопротивления слоя частиц на входе в область исследования от времени для дискретной модели и результаты FFT-анализа флуктуаций давления слоя соответственно; подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

При переходе к условиям синтеза метанола (50 бар, 523 К) снизили скорость газа с 3 до 1.5 м/с для компенсации возросшей плотности газа. В дискретной модели амплитуда колебаний давления уменьшилась, среднее сопротивление сохранилось (рис. 10). В континуальной модели частота взвешивания слоя приблизилась к дискретной, однако превышение перепада давления на  $\sim 50$  Па сохранилось (рис. 11). Полученная континуальная модель признана пригодной для построения макрокинетической модели.

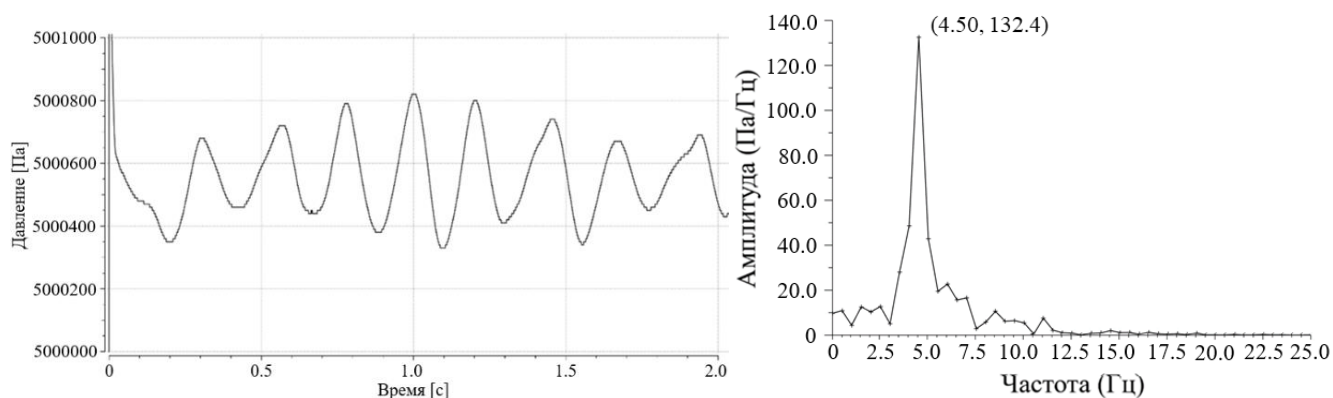


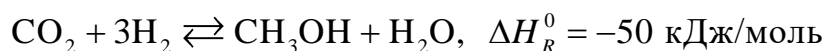
Рисунок 11 – График зависимости гидравлического сопротивления слоя частиц на входе в область исследования от времени для континуальной модели и результаты FFT-анализа флуктуаций давления слоя соответственно; подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

Макрокинетическая модель гетерогенно-каталитических реакций синтеза метанола базируется на экспериментальных данных работы [1], полученных на коммерческом катализаторе Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в диапазоне 50-70 бар и 503-613 К (табл. 1). Для интеграции кинетики в ANSYS Fluent с использованием базовых инструментов необходимо провести упрощение (редукцию) кинетической схемы. Согласно работе [2] реакцией прямого гидрирования CO в выбранных условиях можно пренебречь, поэтому кинетическая модель включает две реакции: гидрирование CO<sub>2</sub> до метанола (1) и паровую конверсию CO (2).

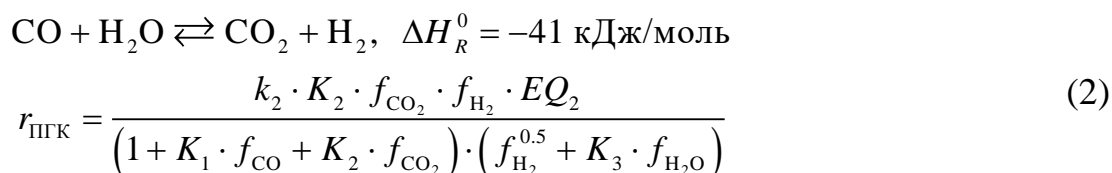
Таблица 1 – Пример экспериментальных данных из работы [1] для выбранных в настоящем исследовании условий протекания процесса

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

В настоящей работе были использованы уравнения скоростей для двух реакций (включая кинетические, адсорбционные и равновесные члены) из работы [2]:



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



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:

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

$$EQ_2 = 1 - \frac{f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{H}_2} \cdot K_{eq,2}}. \quad (3)$$

В формулах (3):  $K_{eq,i}$  – константы равновесия, которые определялись по уравнению, предложенному в работе [4].

Данную кинетическую схему упростили (редуцировали) для реализации в ANSYS Fluent, исключив летучести, константы адсорбции и приведя экспериментальные скорости реакций к размерности [моль/(м<sup>3</sup>·с)] с учетом массовой концентрации частиц катализатора. Парциальные давления компонентов рассчитаны по уравнению состояния Соаве-Редлиха-Квонга [5]. Путем сопоставления экспериментальных скоростей реакций [2] с рассчитанными по модифицированному уравнению Аррениуса

$k = A \cdot T^b \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$  выполнен подбор параметров (предэкспоненциальных множителей, энергий активации и температурных показателей степени), обеспечивающих отклонение рассчитанных скоростей реакций в пределах  $\pm 5\%$  во всем исследованном диапазоне температур (табл. 2, 3).

Таблица 2 – 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	$A, \text{ м}^{3(n-1)} / (\text{моль}^{n-1} \cdot \text{с} \cdot \text{К}^b)^*$	$b$	$E_a, \text{ Дж/моль}$
$k_1$	$9.98 \cdot 10^{13}$	1.007	64340
$k_2$	$1.01 \cdot 10^9$	1.316	62531

\* $n$  соответствует суммарному порядку реакции; для  $k_1$  суммарный порядок равен 4, для  $k_2$  суммарный порядок равен 2

Таблица 3 – Экспериментальные [2] 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 континуальную модель в качестве гетерофазной реакции. В реагентах и продуктах указали катализатор для учета протекания реакции в его присутствии. Полученная совокупность кинетики и континуальной модели и составляла макрокинетическую модель синтеза метанола на Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе.

Учет химических реакций в верифицированной континуальной модели качественно не изменил гидродинамику слоя частиц, но привел к росту амплитуды пульсаций гидравлического сопротивления (рис. 12). FFT-анализ подтвердил увеличение интенсивности доминирующей частоты, вероятно, из-за флуктуаций плотности газа при изменении состава смеси.

Мольная доля метанола на выходе составила ~1.75 %, что ниже экспериментальных данных [1] вследствие значительно меньшего времени пребывания газа в области исследования (скорость 2.2 мм/с в эксперименте против 1.5 м/с в моделировании). Обнаружена корреляция колебаний концентрации метанола с гидравлическим сопротивлением слоя, но в противофазе (рис. 13, 14): максимумы выхода продукта соответствуют моментам взвешивания слоя и наилучшего контакта газа с катализатором, минимумы – уплотнению слоя и ухудшению межфазного контакта. FFT-анализ обоих сигналов показал совпадение характерных частот, что подтверждает влияние нестационарной гидродинамики на макрокинетику процесса.

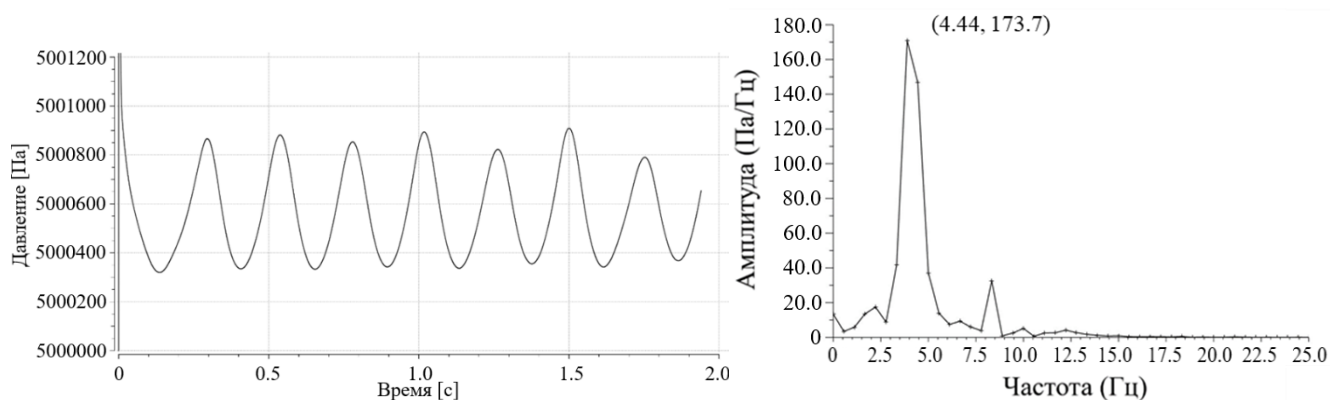


Рисунок 12 – График зависимости гидравлического сопротивления слоя частиц на входе в область исследования от времени для непрерывной модели с учетом химических реакций и результаты FFT-анализа флуктуаций давления слоя соответственно; подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

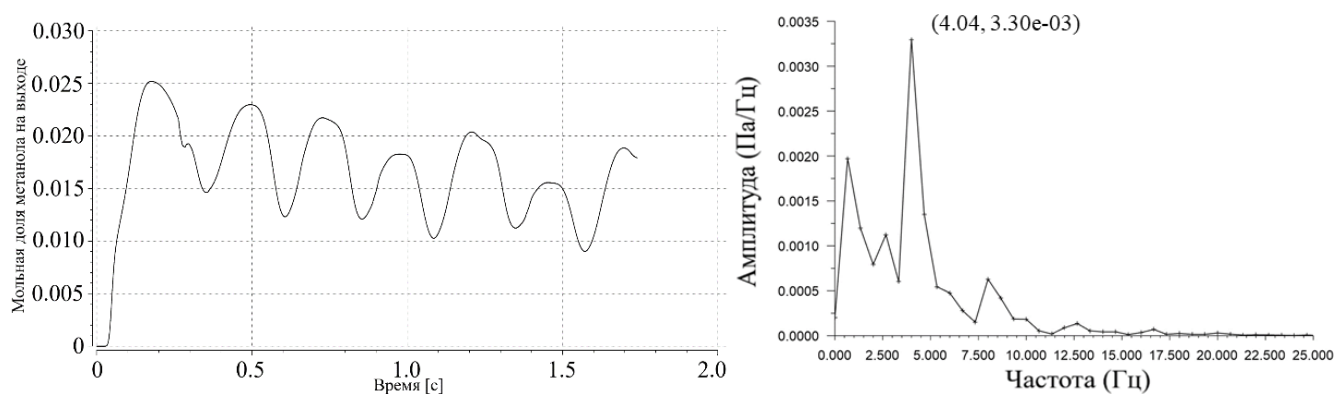


Рисунок 13 – График зависимости гидравлического сопротивления слоя частиц на выходе из области исследования от времени для непрерывной модели с учетом химических реакций и результаты FFT-анализа флуктуаций давления слоя соответственно; подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

Аналогичная корреляция с гидродинамикой наблюдается для усредненной температуры газа (рис. 15). Низкочастотные составляющие колебаний связаны с ошибками FFT-анализа неперiodического сигнала: тенденция к уменьшению сигнала воспринимается FFT-анализом как периодические всплески до исходных значений сигнала. Зафиксировано постепенное охлаждение слоя после первоначального разогрева, обусловленное высокой интенсивностью теплообмена псевдооживленного слоя. В среднем температура газа на  $\sim 30$  К превышает температуру частиц. Практически важным выводом является необходимость постепенного повышения концентрации реагентов при пуске реактора для предотвращения локальных перегревов нижних слоев катализатора.

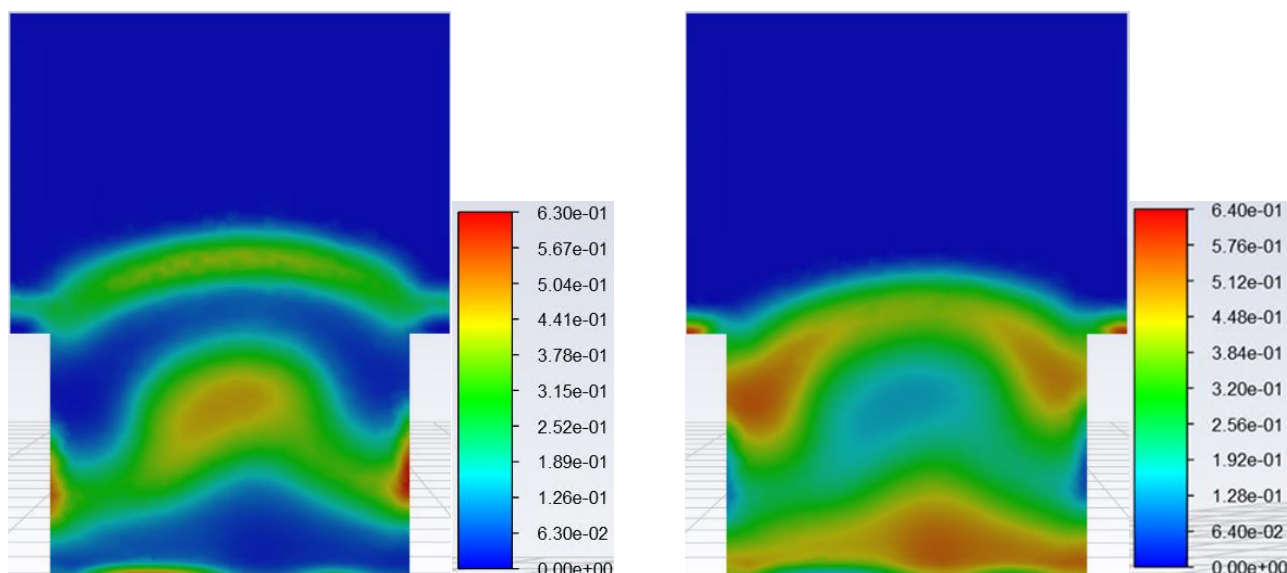


Рисунок 14 – Цветные контуры мольной доли метанола (слева) и объемной доли частиц катализатора (справа); время процесса – 2 с

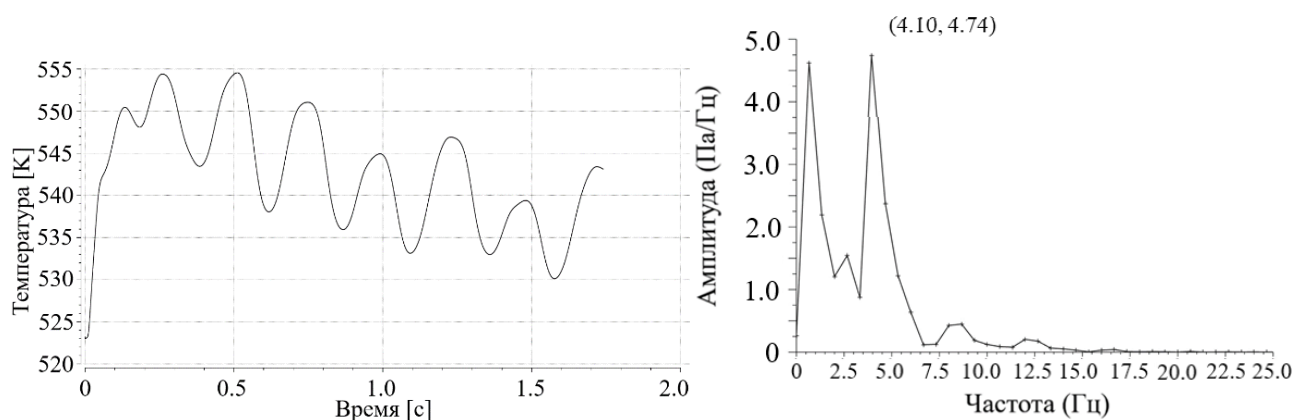


Рисунок 15 – График зависимости усредненной температуры газа в области исследования от времени для континуальной модели с учетом химических реакций и результаты FFT-анализа флуктуаций температуры газа соответственно; подписи у пиков приведены в размерностях Гц, Па/Гц

Пиковые значения концентрации метанола и скорости реакции локализованы над стенками распределительного устройства (рис. 16), что вызвано формированием локальных циркуляционных зон и увеличением времени пребывания газа и катализатора над стенками распределительной решетки. Данный эффект обусловлен ограниченностью расчетной области (одна ячейка) и, предположительно, отсутствует при рассмотрении полного сечения реактора за счет взаимного влияния соседних ячеек.

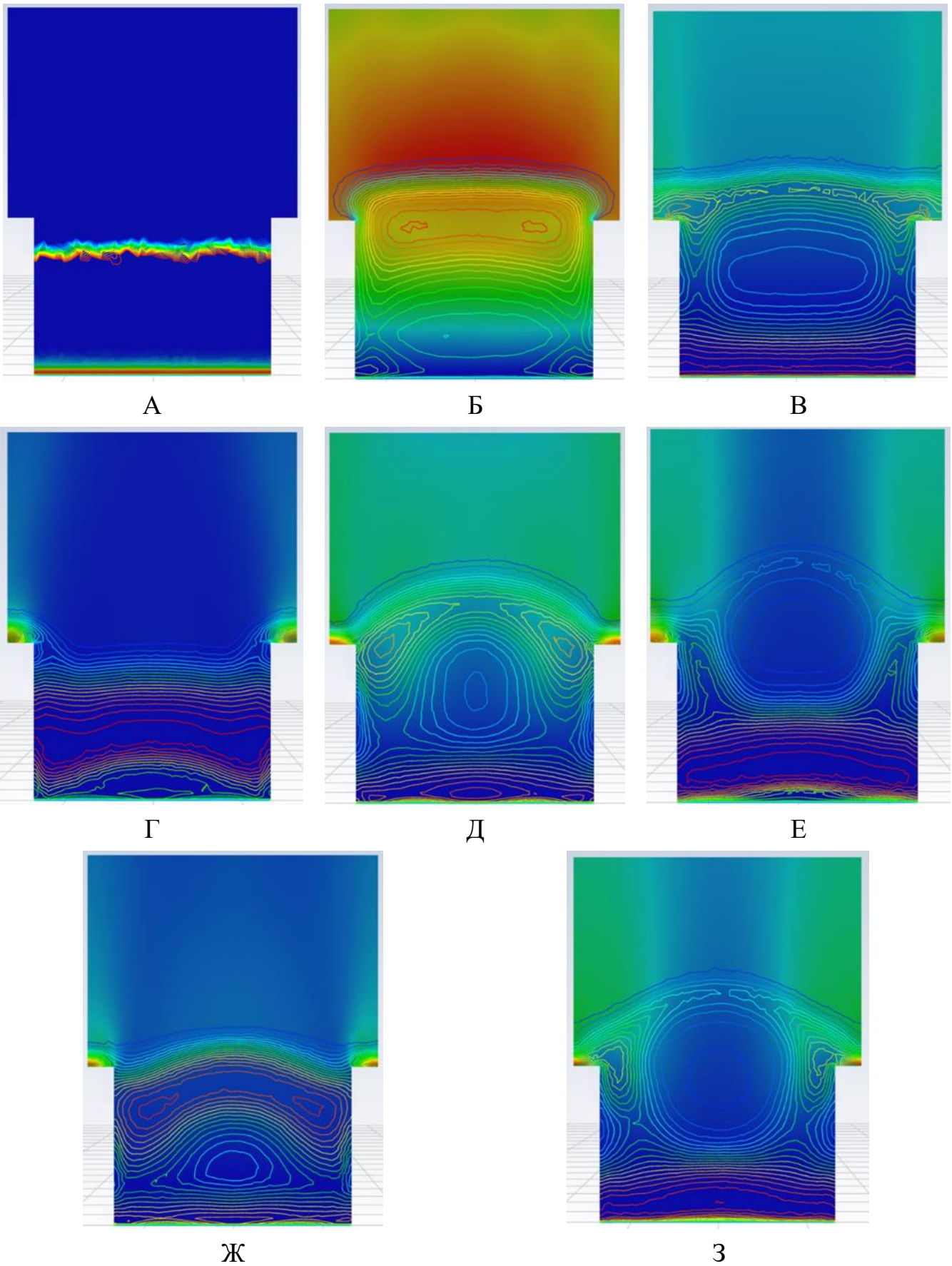


Рисунок 16 – Контуры мольной доли метанола и объемной доли частиц катализатора от времени: А – 0 с; Б – 0.1 с; В – 0.2 с; Г – 0.3 с; Д – 0.4 с; Е – 0.5 с; Ж – 0.6 с; З – 0.7 с

## 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 учетом 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  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . На основе анализа большого массива экспериментальных данных, опубликованных в открытых источниках, выбрана кинетическая схема, включающая две основные реакции: гидрирование  $\text{CO}_2$  до метанола (1) и паровую конверсию  $\text{CO}$  (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,

$$E_{a2} = 62531 \text{ Дж/моль}; \quad \text{предэкспоненциальные множители}$$

$$A_1 = 9.98 \cdot 10^{13} \frac{\text{М}^9}{(\text{моль}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{К}^{b_1})}, \quad A_2 = 1.01 \cdot 10^9 \frac{\text{М}^3}{(\text{моль} \cdot \text{с} \cdot \text{К}^{b_2})}; \quad \text{температурные показате-}$$

тели 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  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . 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.

### Цитируемые работы

1. 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>.
2. 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>.
3. 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.
4. 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>.
5. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state / G. Soave // Chemical Engineering Science – 1972. – V. 27 – № 6 – P. 1197-1203.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

### *Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России для размещения материалов диссертаций*

1. 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. Mezhev // Appl. Sci. – 2024. – V. 14. – Article 5009. <https://doi.org/10.3390/app14125009>
2. **Родионов, И.С.** Верификация CFD-TFM модели псевдооживленного слоя катализатора процесса Фишера-Тропша / И.С. Родионов, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, В.И. Анисимова, О.В. Стоянов, Х.Э. Харлампыди // 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)

### *Другие публикации*

1. **Родионов, И.С.** Макрокинетика получения метанола – сырья для процесса метанол-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. Харлампыди, Р.Я. Дебердеев // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2026. – №1. – С. 15-24.

*Материалы конференций*

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

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

3. **Родионов И.С.** Каталитическое окисление кумола в псевдоожиженном 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.