

## **Załącznik nr 3**

do wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego

# Autoreferat

Wersja polskojęzyczna

dr inż. Anna Gancarczyk

Instytut Inżynierii Chemicznej

Polskiej Akademii Nauk

Gliwice (2019)

### 1. Imię i Nazwisko

Anna Gancarczyk

### 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe.

- 23.11.2009 r.     Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice  
uzyskany stopień: doktor nauk technicznych  
dyscyplina: inżynieria chemiczna  
tytuł rozprawy doktorskiej: *Hydrodynamika reaktora trójfazowego pracującego w warunkach wymuszonego przepływu pulsacyjnego* –  
rozprawa doktorska obroniona z wyróżnieniem  
Promotor: prof. dr hab. inż. Grażyna Bartelmus
- 27.06.1996 r.     Politechnika Śląska  
Wydział: Chemiczny  
Kierunek: Technologia Chemiczna  
Specjalność: Technologia Chemiczna Węgla i Ropy Naftowej  
uzyskany stopień: magister inżynier  
Temat pracy: *Badania odporności na utlenianie półsyntetycznych olejów smarowych z wybranymi dodatkami uszlachetniającymi*

### 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.

- 2018 – nadal     Instytut Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach,  
stanowisko asystenta
- 2009 – 2018     Instytut Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach,  
stanowisko adiunkta
- 2006 – 2009     Instytut Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach,  
stanowisko specjalisty w grupie pracowników technicznych

1996 – 2006            Instytut Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach,  
                                 stanowisko asystenta

**4. Wskazanie osiągnięcia\* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):**

a) Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego,

Przedłożone osiągnięcie naukowe ma postać monotematycznego cyklu publikacji naukowych pod zbiorczym tytułem:

***Piany stałe jako strukturalne nośniki katalizatorów w procesach ochrony środowiska.***

b) Wykaz publikacji składających się na cykl „Piany stałe jako strukturalne nośniki katalizatora w procesach ochrony środowiska.”

- [H01]**    A. Gancarczyk (✉), M. Piątek, M. Iwaniszyn, J. Kryca, B. Leszczyński, J. Łojewska, A. Kołodziej, 2015, *Struktura, wytwarzanie i zastosowanie pian stałych*, Przem. Chem., 10, 1821–1824; DOI: 10.15199/62.2015.10.34. **IF<sub>2015</sub>=0,367; MNiSW<sub>2015</sub>=15.**
- [H02]**    M. Piątek, A. Gancarczyk (✉), M. Iwaniszyn, P. J. Jodłowski, J. Łojewska, A. Kołodziej, 2017, *Gas-Phase Flow Resistance of Metal Foams: Experiments and Modeling*, AIChE J., 63, 1799–1803; DOI: 10.1002/aic.15730. **IF<sub>2017</sub>=3,326; MNiSW<sub>2016</sub>=35.**
- [H03]**    A. Gancarczyk (✉), M. Piątek, M. Iwaniszyn, P. J. Jodłowski, J. Łojewska, J. Kowalska, A. Kołodziej, 2017, *In Search of Governing Gas Flow Mechanism through Metal Solid Foams*, Catalysts, 7, 124; DOI: 10.3390/catal7040124. **IF<sub>2017</sub>=3,465; MNiSW<sub>2016</sub>=30.**
- [H04]**    A. Gancarczyk (✉), M. Iwaniszyn, M. Piątek, K. Sintera, M. Korpyś, P. J. Jodłowski, J. Łojewska, A. Kołodziej, 2018, *Interfacial Heat and Momentum Transfer Relation for Porous Media*, Int. J. Therm. Sci., 132, 42–51; DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2018.04.028. **IF<sub>2017</sub>=3,361; MNiSW<sub>2016</sub>=40.**

- [H05] A. Gancarczyk (✉), W. Macek, A. Kołodziej, 2019, *Heat Transfer Phenomena of the Glassy Carbon Foams*, Chem. Eng. Res. Des. 143, 1–3, DOI:10.1016/j.cherd.2019.01.008. **IF<sub>2017</sub>=2.795; MNiSW<sub>2016</sub>=30.**
- [H06] A. Gancarczyk (✉), M. Iwaniszyn, M. Piątek, M. Korpyś, K. Sintera, P. J. Jodłowski, J. Łojewska, A. Kołodziej, 2018, *Catalytic Combustion of Low-Concentration Methane on Structured Catalyst Supports*, Ind. Eng. Chem. Res., 57, 10281–10291; DOI: 10.1021/acs.iecr.8b01987 **IF<sub>2017</sub>=3.141; MNiSW<sub>2016</sub>=35.**
- [H07] P. J. Jodłowski (✉), Ł. Kuterasiński, R. J. Jędrzejczyk, D. Chlebda, A. Gancarczyk, S. Basąg, L. Chmielarz, 2017, *DeNO<sub>x</sub> Abatement Modelling over Sonically Prepared Copper USY and ZSM5 Structured Catalysts*, Catalysts, 7, 205; DOI: 10.3390/catal7070205. **IF<sub>2017</sub>=3.465; MNiSW<sub>2016</sub>=30.**

W pracach [H01, H03-H06] jestem pierwszym autorem, w pracy [H02] pierwszym autorem jest mgr inż. Marcin Piątek. Realizuje on pracę doktorską, nad którą sprawuję opiekę jako promotor pomocniczy. We wszystkich powyższych pracach [H01-H06] jestem autorem korespondencyjnym.

Oświadczenia współautorów publikacji wraz z określeniem indywidualnego wkładu każdego z nich w powstanie poszczególnych prac znajdują się w Załączniku nr 5.

- c) Omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

## WPROWADZENIE

Rosnące wymagania odnośnie jakości powietrza skutkują intensywnym poszukiwaniem coraz bardziej efektywnych rozwiązań ograniczających ich emisję. Jednym z najskuteczniejszych sposobów unieszkodliwiania głównych zanieczyszczeń powietrza, takich jak metan, tlenki azotu czy lotne związki organiczne, są procesy dopalania katalitycznego prowadzone w reaktorach strukturalnych. Klasycznym i funkcjonującym w wielu procesach rozwiązaniem jest reaktor z wypełnieniem monolitycznym z naniesionym na jego powierzchnię katalizatorem (zwykle poprzez warstwę pośrednią, tzw. „washcoat”).

Zaletą takiego wypełnienia, poza powtarzalną strukturą kanałów, są małe opory przepływu oraz stosunkowa łatwość osadzania katalizatora. Jednak poważną wadą są niewielkie współczynniki transportu masy i ciepła, szczególnie istotne dla szybkich reakcji katalitycznych, a zatem uzyskanie odpowiednio wysokiego stopnia konwersji musi prowadzić do zwiększania długości reaktora, co w wielu przypadkach może stanowić problem. Jednym z rozwiązań jest znaczne skrócenie kanałów wypełnienia monolitycznego do długości, na której dominuje rozwijający się przepływ laminarny (płaski profil prędkości na wlocie do kanału stopniowo przekształca się do parabolicznego profilu rozwiniętego). w tym reżimie przepływu obserwuje się znaczną intensyfikację współczynników transportowych. Wypełnienia o skróconych kanałach nazywane są strukturami krótkokanałowymi [1].

Ciekawą alternatywę dla wypełnienia monolitycznego mogą stanowić również inne wypełnienia strukturalne. Niewątpliwym przełomem w obszarze tego typu wypełnień są piany stałe o otwartej strukturze porów. Oferują one duże możliwości doboru odpowiedniej wielkości powierzchni właściwej, dostępnej dla osadzenia warstwy katalitycznie aktywnej, przy równocześnie dużej porowatości, zapewniającej małe opory przepływu. Ponadto, piany stałe charakteryzują się znacznie większymi współczynnikami transportu masy w porównaniu z wypełnieniem monolitycznym [2], dlatego są one ciekawą alternatywę dla powszechnie stosowanego wypełnienia monolitycznego.

Zaprojektowanie reaktora katalitycznego wypełnionego pianą stałą, wymaga znajomości charakterystyk przepływowych i transportowych rozważanego wypełnienia oraz parametrów opisujących szkielet piany. Proponowane rozwiązanie powinno być konkurencyjne w stosunku do już funkcjonujących na rynku. Biorąc powyższe zagadnienia pod uwagę, podjęto badania obejmujące:

1. przegląd dostępnych na rynku pian stałych [H01];
2. wyznaczenie parametrów morfologicznych pian stałych [H01-H04];
3. wyznaczenie współczynników transportu ciepła i oporów przepływu oraz określenie na ich podstawie mechanizmu przepływu i transportu [H02 – H05];
4. weryfikacja analogii pomiędzy transportem ciepła i pędu [H04];
5. porównanie wydajności proponowanego rozwiązania z innymi rodzajami wypełnień [H06, H07].

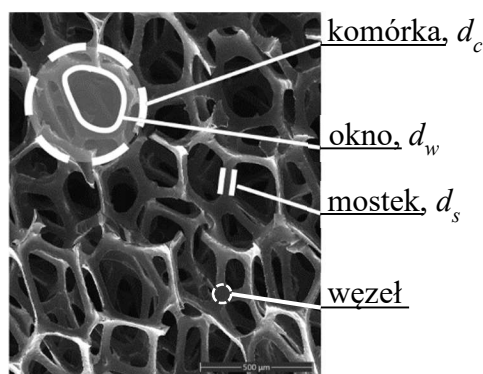
które składają się na cykl prac zgłoszonych do postępowania habilitacyjnego.

## MORFOLOGIA PIAN STAŁYCH

Piany stałe są otrzymywane z wielu różnych materiałów. Na rynku dostępne są piany metalowe (aluminiowe, chromoniklowe, niklowe, miedziane), ceramiczne ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC,  $\text{ZrO}_2$ ), polimerowe (polistyrenowe, PVC polietylenowe, poliuretanowe), a także szklane i węglowe (amorficzne lub grafitowe). Metody ich produkcji są bardzo zróżnicowane, produkuje się je z materiału występującego w ciekłym (np. płynny metal), gazowym (np. pary metalu), stałym (np. w postaci proszków), jonowym (plazma) stanie skupienia. Często stosowaną metodą otrzymywania pian metalowych i ceramicznych jest tzw. metoda replikacji (powielania) oraz rozpraszania gazu w płynnym metalu lub ceramicznej zawieszynie. Sposób wytwarzania pian stałych ma istotny wpływ na ich właściwości i budowę. Ze względu na ich strukturę, można podzielić je na piany o zamkniętej, otwartej lub mieszanej strukturze komórek. w porównaniu z materiałem litym, piany stałe charakteryzują się mniejszą przewodnością i wytrzymałością, ale równocześnie są znacznie lżejsze i bardziej elastyczne, stąd są stosowane jako izolatory ciepła, pochłaniacze energii czy lekkie materiały konstrukcyjne [H01]. Rozważając jednak zastosowanie pian jako strukturalnych nośników katalizatorów, jedynie piany o otwartej strukturze komórek mogą być brane pod uwagę.

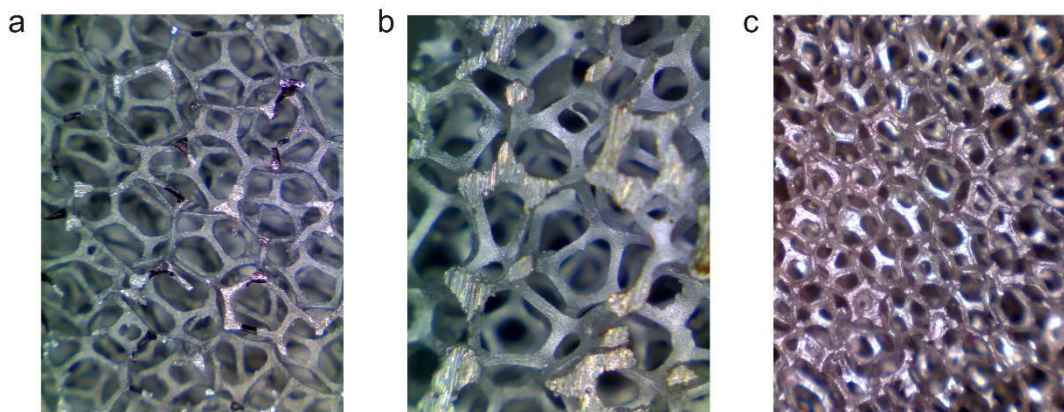
Piany stałe o otwartej strukturze porów to trójwymiarowa struktura przestrzenna (Rys. 1), która składa się z mostków (ang. struts) łączących się ze sobą w węzłach (ang. nodes), oraz porów (ang. pores), wśród których można wyróżnić komórki (ang. cells) – w przybliżeniu kuliste przestrzenie ograniczone mostkami i połączone oknami (ang. windows). Piany stałe charakteryzowane są również za pomocą gęstości porów, określającej liczbę porów na cal, (pores per inch, PPI), która waha się od kilku do nawet 100 PPI i podawana jest przez producenta; powierzchni zewnętrznej, zwykle nazywanej powierzchnią właściwą, (specific surface area,  $S_v$ ), oraz porowatości,  $\epsilon$ , definiowanej jako wolna objętość dostępna dla przepływającego płynu.

Piany charakteryzują się dużą porowatością, dochodzącą do 97% (co zapewnia małe opory przepływu) a równocześnie stosunkowo dużą powierzchnią właściwą dostępną dla osadzenia warstwy katalitycznie aktywnej. Ponadto, mostki, które układają się prostopadle do kierunku przepływu, zwiększają mieszanie oraz współczynniki transportu masy i ciepła [3]. Właściwości te powodują, że piany często rozpatrywane są jako strukturalne nośniki katalizatorów w wielu procesach ochrony środowiska, takich jak dopalanie lotnych związków organicznych lub tlenku węgla, redukcja chlorowcopochodnych i tlenków azotu czy reforming metanu [4, 5].



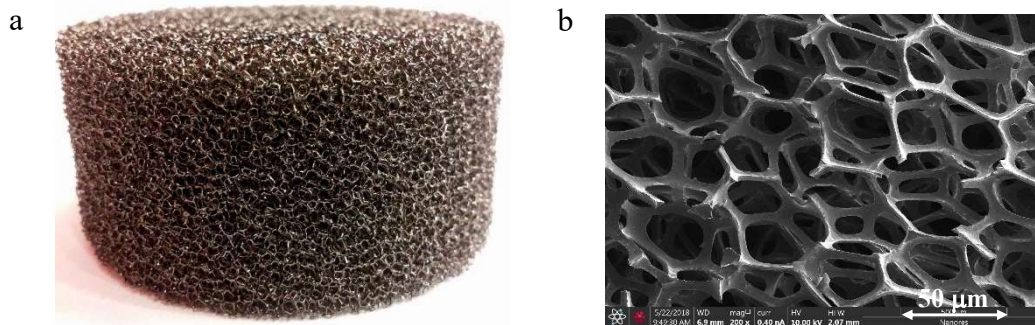
Rys. 1. Parametry opisujące strukturę piany stałej

W pracy, jako testowe piany stałe stanowiące strukturalne nośniki katalizatora, wybrane zostały piany metalowe. Ich niewątpliwą zaletą jest znacznie większa porowatość, przy równocześnie większej powierzchni dostępnej, w porównaniu z pianami ceramicznymi. Ponadto, nowe stopy typu Kantal (FeCrAl) czy Silumin (AlSi) charakteryzują się małą rozszerzalnością cieplną i mogą pracować w temperaturze powyżej 1000°C. Oznacza to, że są one coraz bardziej konkurencyjne w obszarach, gdzie do tej pory dominującą rolę pełniła ceramika. Przykładowe piany metalowe przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. Metalowe piany stałe wykonane z: (a) Siluminu , (b) aluminium, (c) chromoniklu

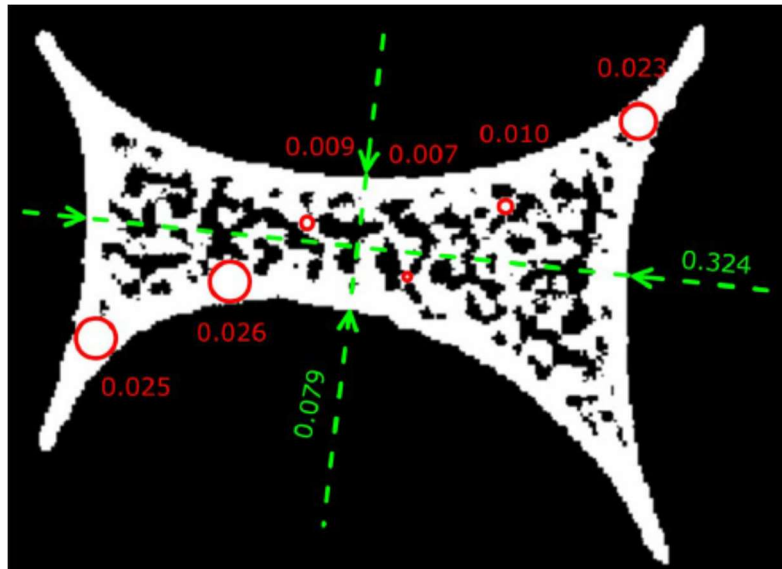
Drugim interesującym rodzajem pian stałych są szkliste piany węglowe (reticulated vitreous carbon, RVC), których główne zalety to: obojętność chemiczna, duża odporność na żrące środki chemiczne oraz możliwość stosowania w temperaturach powyżej 3000°C (w środowisku beztlenowym). Przykładowe piany RVC przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3. Węglowe piany stałe: (a) RVC 45, (b) RVC 100

Do poprawnego modelowania i optymalizacji reaktora konieczna jest znajomość bezwymiarowych liczb kryterialnych (liczby Reynoldsa, Nusselta, Sherwooda), które wyznaczone są w oparciu o parametry złoża. Dla pian stałych, powierzchnię właściwą i porowatość wyznaczono metodą rentgenowskiej tomografii komputerowej przy użyciu mikrotomografu (mikro-CT) SkyScan 1172 (Aartselaar, Belgia), wyposażonego w lampę rentgenowską o mocy 8 W i maksymalnym napięciu 80 kV. Badania tomograficzne wykonane zostały we współpracy z Instytutem Fizyki im. M. Smoluchowskiego Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Zgromadzone obrazy 2D były binaryzowane metodą progowania globalnego (global thresholding, GT) stosując oprogramowanie CTAnalyser (na wyposażeniu mikrotomografu). Następnie wykonano trójwymiarową rekonstrukcję obiektu, na podstawie której wyznaczono średnice porów metodą zaproponowaną przez Hildebranda i Ruegseggera [6] (CTAnalyser). Tomografia komputerowa jest bardzo dokładną metodą, która ujawnia również wewnętrzną budowę szkieletu pian stałych. Ma to znaczenie dla pian produkowanych np. metodą replikacji, która polega na osadzeniu warstwy metalu (w postaci par, gazowych związków metalu, proszku) na powierzchni szablonu (np. pianie poliuretanowej), który następnie jest usuwany w procesie obróbki termicznej. Metodą tą otrzymywane są np. piany niklowe i chromoniklowe. Wewnętrzną porowatość zaobserwowano również w szkielecie pian węglowych (RVC) produkowanych metodą pirolizy piany polimerowej, co schematycznie przedstawiono na Rys. 4. Obecność wewnętrznej porowatości w szkielecie piany może prowadzić do wyznaczenia zawyżonej wartości jej powierzchni oraz mniejszej średnicy zewnętrznej (grubości) mostków [7].

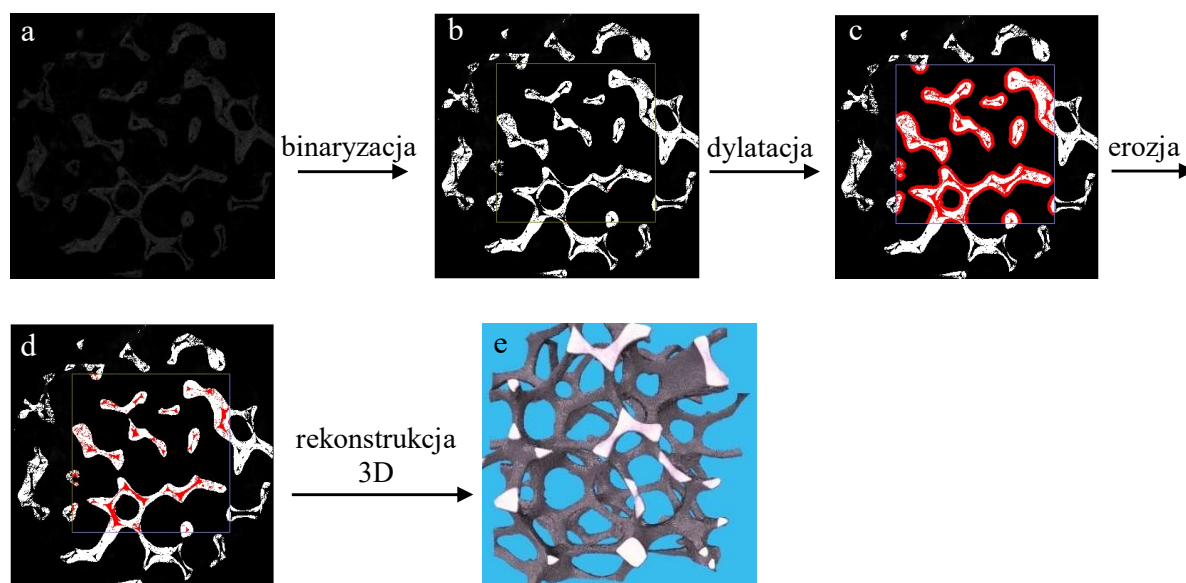




Rys. 4. Fragment mostka piany RVC 30. Linią przerywaną oznaczono wymiar mostka otrzymany metodą mikroskopii optycznej, a okręgami wymiary mostka wyznaczone metodą micro-CT.

Dlatego, obrazy otrzymane metodą mikro-CT (Rys. 5.a), stosując program iMorph (Cecill free software licence) [8], poddano binaryzacji GT (Rys. 5.b), a następnie przeprowadzono dylatację morfologiczną (Rys. 5.c), która zamyka otwory oraz zatoki we wnętrzu figury. w wyniku tej operacji obiekt zwiększa swoją objętość, stąd w następnym kroku przeprowadzono operację erozji (Rys. 5.d), której działanie polega na obcinaniu brzegów obiektu na obrazie. Schemat zastosowanej procedury przedstawiono na Rys. 5. Dla tak opracowanych obrazów przeprowadzono rekonstrukcję 3D (Rys. 5.e), na podstawie której wyznaczono wielkość powierzchni właściwej i porowatość. [H01]. Szczegółowa procedura została opisana w pracach [7, 9].

Parametry opisujące szkielet piany stałej, takie jak średnica mostków, okien i komórek (Rys. 1), wyznaczono metodą mikroskopii optycznej. Wyniki zestawiono w Tabeli 1.



Rys. 5. Schemat procedury obróbki obrazu 2D: (a) obraz surowy, (b) obraz po binaryzacji metodą GT, (c) dylatacji i (d) erozji; (e) rekonstrukcja 3D.

Tabela 1. Parametry morfologiczne pian stałych

Piana	PPF <sup>3</sup>	$d_p$ [mm]	$d_c$ [m]	$d_w$ [m]	$d_s$ [m]	$\varepsilon$	$S_v$ [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]
Al-10 <sup>1</sup>	10	2,48	4,73	1,90	0,45	0,90	861
Al-20 <sup>1</sup>	20	2,02	4,04	1,74	0,37	0,91	926
Al-40 <sup>1</sup>	40	1,70	2,58	0,92	0,30	0,90	1140
NC 0610 <sup>2</sup>	6...10	1,89	3,60	1,06	0,53	0,92	1298
NC 2733 <sup>2</sup>	27...33	0,68	0,86	0,29	0,13	0,88	3616
NC 4753 <sup>2</sup>	47...53	0,45	0,53	0,20	0,08	0,93	5101
Ni 0610 <sup>2</sup>	6...10	1,92	4,73	1,57	0,47	0,92	909
Ni 2733 <sup>2</sup>	27...33	0,68	1,06	0,36	0,14	0,91	3411
Ni 4753 <sup>2</sup>	47...53	0,42	0,69	0,24	0,12	0,89	5563
RVC 30 <sup>1</sup>	30	1,43	3,08	1,16	0,31	0,96	1223
RVC 80 <sup>1</sup>	80	0,55	0,58	0,23	0,05	0,96	3557
RVC 100 <sup>1</sup>	100	0,21	0,56	0,22	0,05	0,96	4154

1 - Recemat BV, Holandia

2 - ERG Materials and Aerospace Corp., USA

3 - wg producenta

### Transport ciepła i opory przepływu

Każda reakcja heterogeniczna składa się z wielu etapów, z których każdy ma istotny wpływ na finalną wydajność całego procesu. w przypadku procesów, w których zachodzą reakcje katalityczne o szybkiej kinetyce, etapem decydującym o ogólnej szybkości procesu może być transport reagentów do centrum aktywnego. Ponadto, jeśli proces jest silnie egzotermiczny, uwalniane ciepło może wówczas powodować nierównomierny rozkład temperatur, a zatem różne szybkości reakcji, jak również miejscową dezaktywację katalizatora. Transport ciepła i masy może więc odgrywać istotną rolę w ogólnej wydajności reakcji heterogenicznych, takich jak np. dopalanie katalityczne. z kolei opory przepływu, mają istotny wpływ na całkowity koszt procesu. Dlatego, kolejnym etapem prac było wyznaczenie charakterystyk przepływowych i transportowych dla badanych pian stałych.

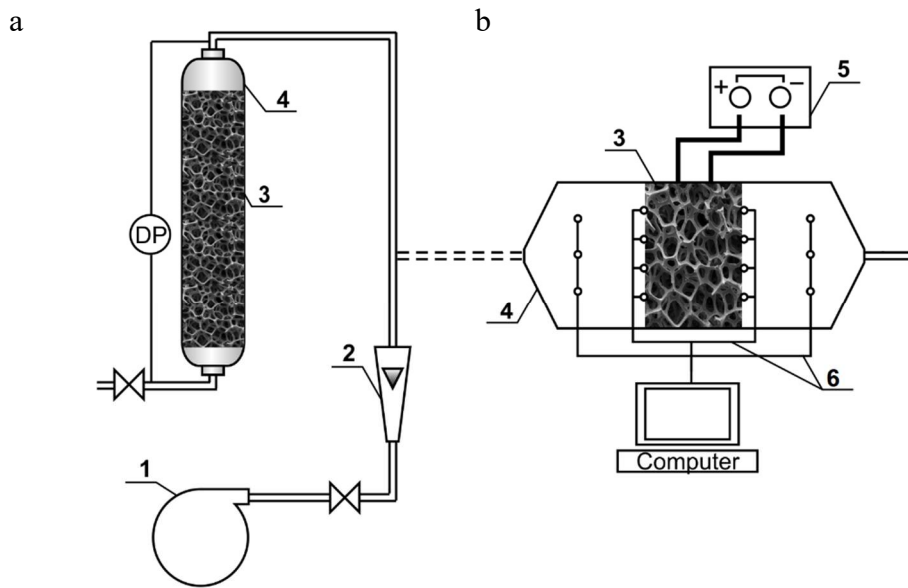
Opory przepływu wyznaczono w kolumnie o średnicy 57 mm, w której umieszczono krążki testowanej piany w formie stosu o wysokości 0,05 – 0,6 m (Rys. 6.a). Eksperymentalnie wykazano, że wielkość jednostkowych oporów przepływu nie zależy od wysokości złoża [H02].

Współczynniki transportu ciepła wyznaczono w reaktorze (Rys. 6.b) o przekroju prostokątnym (45 x 30 mm), w którym piany ogrzewane były przepływającym przez nie prądem elektrycznym o natężeniu do 150 A. Temperatury płynącego gazu na wlocie i wylocie z reaktora oraz na powierzchni piany po stronie wlotowej i wylotowej mierzono za pomocą kilku termopar.

Eksperymentalną liczbę Nusselta,  $Nu$ , wyznaczano jako:

$$Nu = \alpha D / \lambda \quad (1)$$

gdzie  $D$  jest średnicą charakterystyczną,  $\lambda$  – przewodnością cieplną płynącego gazu i  $\alpha$  jest średnim współczynnikiem wnikania ciepła.

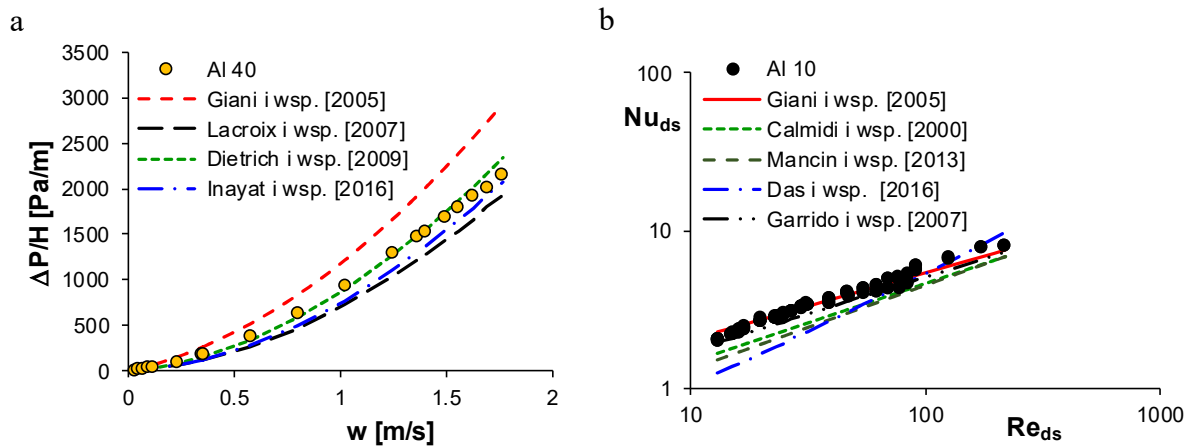


Rys. 6. Schemat instalacji do wyznaczenia (a) oporów przepływu i (b) współczynników transportu ciepła: 1 – dmuchawa, 2 – rotametr, 3 – testowana piana stała, 4 – reaktor, 5 – źródło prądu, 6 – termopary

W literaturze znaleźć można wiele prac prezentujących równania korelacyjne opisujące opory przepływu (np. [10-13]) oraz współczynniki transportu masy i ciepła (np. [14-17]) dla metalowych i ceramicznych pian stałych. Równania te z zadowalającą dokładnością przybliżają również eksperymentalnie wyznaczone spadki ciśnienia oraz liczby  $Nu$  dla badanych pian stałych, co, dla wybranych korelacji, pokazano na Rys. 7.

Pomimo licznych prac, zagadnienie dotyczące mechanizmu przepływu oraz transportu masy i ciepła dla pian stałych, nie było dotąd poruszane. Nie rozważano, czy właściwym mechanizmem jest opływ elementów piany, czy też przepływ przez jej pory. Wiedza ta jest niezbędna do poprawnego modelowania procesów zachodzących w reaktorze. Należy podkreślić, że mechanizm ten powinien wyjaśniać zarówno zjawiska transportu masy, ciepła i pędu oraz dostarczać ich ilościowego opisu.

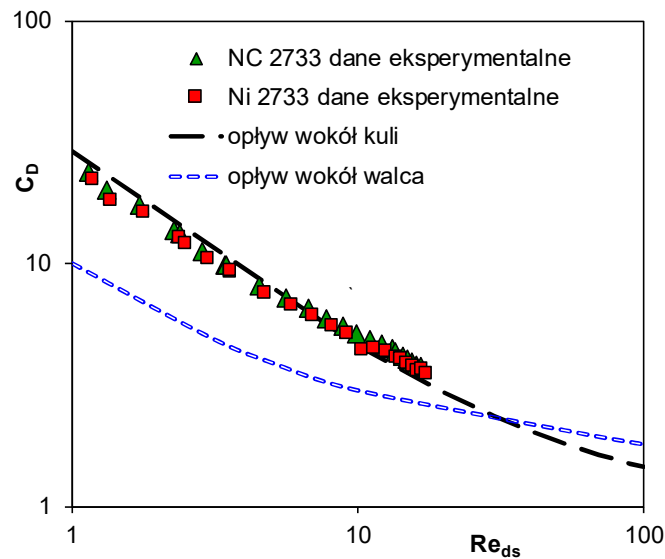
W oparciu o wyznaczone eksperymentalnie opory przepływu dla metalowych pian stałych podjęto zatem próbę określenia mechanizmu przepływu przez piany stałe [H02, H03].



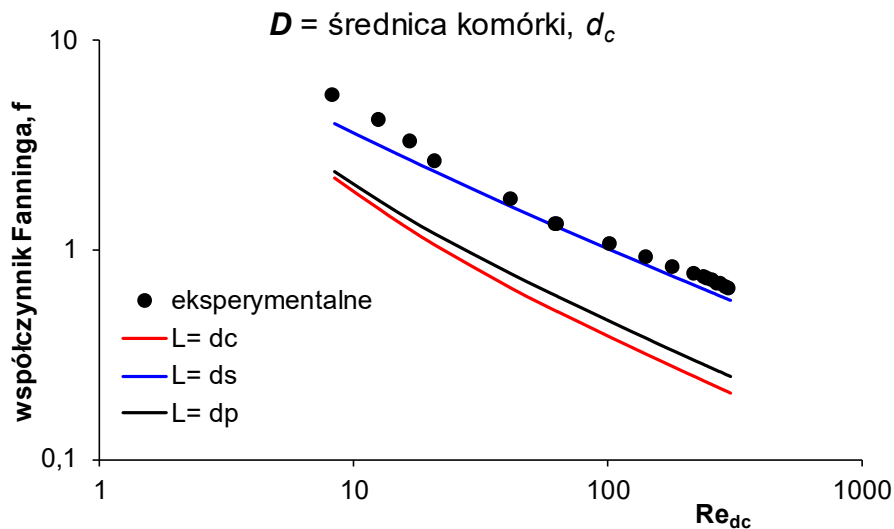
Rys. 7. Porównanie (a) oporów przepływu dla piany Al 40 [H02] i (b) liczb Nusselta dla piany Al 10 [H03] otrzymanych eksperymentalnie i obliczonych wg wybranych korelacji literaturowych

Szkielet piany składa się z licznych mostków tworzących strukturę przestrzenną, które łączą się w węzłach, wydaje się więc, że mechanizmem dominującym może być opływ ciała stałego: mostka przybliżonego za pomocą walca, lub węzła przybliżonego kulą. z drugiej strony, mostki dzielą przestrzeń piany na komórki i okna, które mogą być traktowane jako krótkie kapilary o średnicy komórki, pora, okna lub średnicy hydraulicznej oraz długości równej średnicy komórki, pora lub mostka.

Wyniki otrzymane dla pian niklowej (Ni) i chromoniklowej (NC) wskazały, że najlepszą zgodność pomiędzy wynikami eksperymentalnymi i obliczonymi uzyskano dla modelu opływu kuli (węzła), co pokazano na Rys. 8 [H02]. Natomiast, dla pian aluminiowych najlepszą zgodność otrzymano dla przepływu przez kapilarę o średnicy równej średnicy komórki i długości równej średnicy (grubości) mostka (Rys. 9) [H03].



Rys. 8. Porównanie współczynnika czołowego oporu aerodynamicznego dla pian NC 2733 i Ni 2733 oraz kuli i walca obliczonych odpowiednio z równania Torobina i wsp. [18] oraz Tonga i Londona [19] [H02], przyjmując w obu przypadkach jako wymiar charakterystyczny średnicę mostka,  $D = d_s$



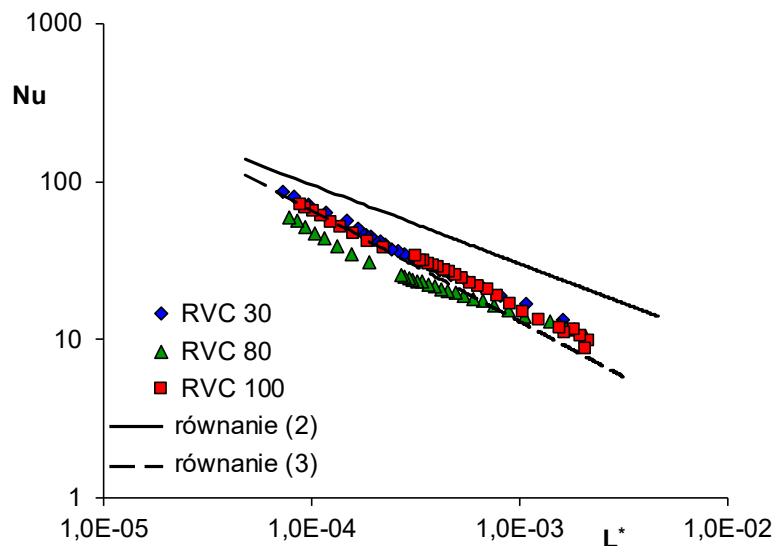
Rys. 9. Porównanie eksperymentalnie wyznaczonego współczynnika Fanninga z obliczonym z równania Shaha i Londona [20] dla piany Al 40 [H03]

Inne podejście zaproponowano dla szklistych pian węglowych (RVC). w literaturze brak jest równań korelacyjnych opisujących współczynniki transportu ciepła (liczb  $Nu$ ) dla tego typu pian. w poszukiwaniu uogólnionego równania podjęto próbę modelowania procesów

transportowych w oparciu o model krótkiej kapilary, stosując teoretyczne równanie Churchilla i Ozoe [21]:

$$Nu = \frac{2[(4/\pi)L^*]^{-1/2}}{[1 + (Pr/0,0207)^{2/3}]^{1/4}} \quad (2)$$

zaproponowane dla warunku brzegowego <H> (stały strumień ciepły na ściance kanału), dla którego wykonane zostały badania eksperymentalne. Podejście to zostało wcześniej zastosowane do opisu współczynników transportu ciepła dla siatek [22]. Wyznaczone eksperymentalnie wartości liczb  $Nu$  dla pian RVC porównano z wartościami obliczonymi na podstawie równania (2), co pokazano na Rys. 10.



Rys. 10. Porównanie eksperymentalnie wyznaczonych liczb Nusselta z obliczonymi z równania (2) i równania (3) dla przepływu przez modelowy kanał o średnicy  $D = d_h$  i długości  $l = d_s$  [HO5]

Jak można zauważyć, wartości liczb  $Nu$  otrzymane eksperymentalnie są mniejsze w porównaniu z wartościami obliczonymi z równania Churchilla i Ozoe [21] (równ. (2)). Różnice te rosną ze wzrostem bezwymiarowej cieplnej długości kanału,  $L^*$ , a zatem ze spadkiem wartości liczb Reynoldsa. Przyczyną obserwowanych niezgodności, może być bardziej wyrównana temperatura szkieletu piany, a zatem modelowego kanału, co może powodować zbliżanie się układu do warunku brzegowego <T> (stała temperatura ścianki), na

co zwrócono uwagę w pracy [22]. Dlatego, w oparciu o dane eksperymentalne wyprowadzono poprawkę w postaci zaproponowanej w pracy [22], otrzymując równanie:

$$Nu = \frac{2[(4/\pi)L^*]^{-1/2}}{[1 + (Pr/0,0207)^{2/3}]^{1/4}} \cdot (0,101(Pr \cdot L^*)^{-0,201}) \quad (3)$$

które z dokładnością  $e_y = 13,3\%$  opisuje dane eksperymentalne otrzymane dla szklistych pian węglowych (RVC) o gęstości porów wynoszącej 30, 80 i 100 PPI, co również pokazano na Rys. 10 [H05].

Podsumowując, przeprowadzone modelowanie w poszukiwaniu mechanizmu przepływu przez piany stałe, wykazało, że na podstawie badań wyłącznie oporów przepływu trudno jest jednoznacznie rozstrzygnąć, który z rozważanych mechanizmów przepływu – opływ ciała stałego czy przepływ przez kapilarę – jest mechanizmem dominującym. z drugiej strony, dobra zgodność eksperymentalnie wyznaczonych współczynników transportu ciepła (liczb  $Nu$ ) z teoretycznym rozwiązaniem zaproponowanym przez Churchilla i Ozoe [21] może wskazywać, że dominującym mechanizmem transportu ciepła w pianach stałych jest rozwijający się przepływ laminarny przez krótką kapilarę.

### **Analogia transportu ciepła i pędu**

Analogie umożliwiające przeliczanie pomiędzy sobą współczynników transportu masy, ciepła i oporów przepływu są narzędziami bardzo użytecznymi z punktu widzenia projektowego.

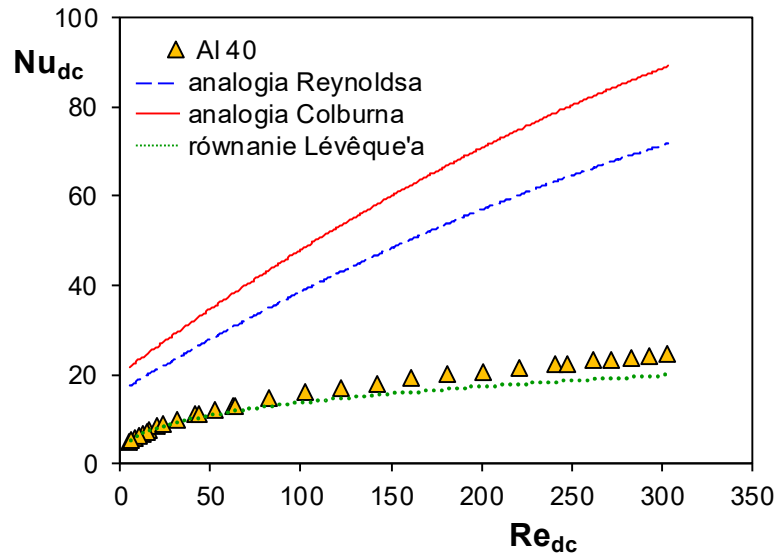
Do przeliczania współczynników transportu ciepła (liczby Nusselta,  $Nu$ ) na współczynniki transportu masy (liczby Sherwooda,  $Sh$ ) i odwrotnie powszechnie stosowana jest analogia Chiltona-Colburna [23] mająca postać:

$$\frac{Sh}{ReSc^{1/3}} = \frac{Nu}{RePr^{1/3}} \quad (4)$$

Analogia ta z powodzeniem stosowana jest dla różnego rodzaju wypełnień. Również dla pian stałych, otrzymując podobne zależności opisujące współczynniki transportu masy i ciepła na bazie niezależnych badań, potwierdzono ważność jej stosowania [14, 24, 25].



Dobrze znane są także analogie pomiędzy współczynnikami transportu ciepła i oporami przepływu, np. Reynoldsa, Prandtla, Colburna, von Karmana [26], czy równanie Lévêque'a [27], które porównano na Rys. 11 dla przykładowej piany Al 40.



Rys. 11. Porównanie klasycznych analogii transportu ciepła i pędu z eksperymentalnie wyznaczonymi liczbami Nusselta. Piana: Al 40,  $D = d_c$ ,  $l = d_s$  [H04]

Klasyczne analogie Reynoldsa, Prandtla, Colburna, czy von Karmana, odnoszą się do przepływu turbulentnego, w którym zarówno opory przepływu jak i transport ciepła, zależą od prędkości przepływu (liczby Reynoldsa). Biorąc pod uwagę zakres liczb Reynoldsa, stosowanych podczas badań dla pian stałych, odpowiada on zakresowi przepływu laminarnego [28]. Nie jest zatem zaskakujące, że równanie Lévêque'a [27]:

$$Nu = 1,615 \left( \frac{w \cdot D^2}{a \cdot l} \right)^{1/3} \quad (5)$$

oryginalnie opracowane dla laminarnego przepływu rozwiniętego hydraulicznie, ale nierozwiniętego termicznie w rurze, z najlepszą dokładnością, spośród rozpatrywanych analogii, opisuje eksperymentalnie uzyskane wartości liczb  $Nu$  dla piany stałej.

W przepływie laminarnym, opory przepływu zależą od liczby Reynoldsa natomiast transport ciepła, nie zależy od prędkości przepływu, ale od czasu przebywania, kluczowym parametrem jest zatem długość kanału [29]. Dlatego, dla przepływu laminarnego bezzasadnym

jest poszukiwanie analogii pomiędzy transportem ciepła i pędu [30]. Biorąc pod uwagę równanie L  v  que'a [27], oraz przenosząc zało zenia przyjęte przez L  v  que'a dla przepływu laminarnego na przepływ turbulentny, Schl  nder [29] zaproponowa  równanie łączyce współczynnik transportu ciepła (liczb   $Nu$ ) ze współczynnikiem oporu hydrodynamicznego Fanninga,  $f$ :

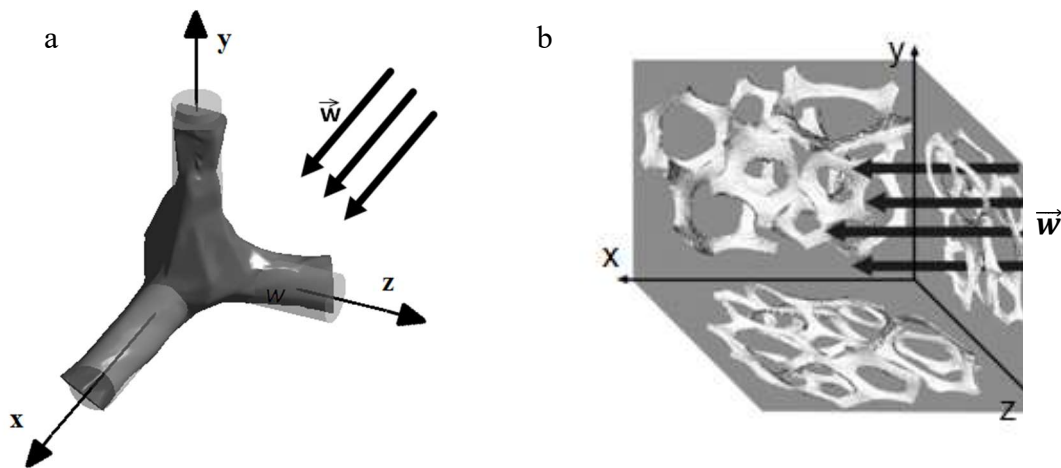
$$\frac{Nu}{Pr^{1/3}} = 0,4038 \left( 4x_f f Re^2 \frac{D}{l} \right)^{1/3} \quad (6)$$

gdzie  $x_f$  jest częścią składową całkowitego oporu przepływu wynikajacą z tarcia lepkiego,  $D$  jest s rednicą, a  $l$  – długością modelowego kanał. Równanie (6), nazwane przez Martina [31] „uogólnionym równaniem L  v  que'a” (ang. generalized L  v  que equation, GLE), może być z powodzeniem stosowane zarówno dla przepływu przez kanał okrągły, jak i dla opływu pojedynczej kuli lub walca, oraz dla przepływu przez r znego rodzaju wypełnienia, jak np. złoże usypane, wiązkę rur, płyt [31, 32], siatki, struktury kr tkokanalowe i inne wypełnienia strukturalne [33]. Zostało również zastosowane do znalezienia analogii pomiędzy współczynnikiem transportu masy (liczb  Sherwooda,  $Sh$ ) [34] lub ciepła (liczb  Nusselta,  $Nu$ ) [35] i oporami przepływu (liczb  Hagena,  $Hg$ ) dla złoża pian stałych. Niestety, w obu przypadkach autorzy ostatecznie zaproponowali jedynie korelacje opracowane w oparciu o dane eksperymentalne, które opisuj  odpowiednio liczb  Sherwooda lub Nusselta w funkcji liczby Hagena. Ponieważ liczba Hagena jest funkcj  liczby Reynoldsa, zaproponowane korelacje mają zatem klasyczną postac :  $Nu = cRe^a Pr^{1/3}$ .

Tak uproszczone podejście może być związane z trudnościami w wyznaczeniu parametrów występujacych w równaniu GLE. Rozwa ajac bowiem zastosowanie uogólnionego równania L  v  que'a do wyznaczenia współczynników transportu ciepła, na podstawie oporów przepływu (współczynnika oporu Fanninga) dla tak skomplikowanej struktury, jaką jest piana stała (Rys. 5.e), napotkano na trzy podstawowe problemy:

1. Czy jest możliwym, a jeśli tak, to w jaki sposób, określenie wartości udziału si l tarcia lepkiego ( $x_f$ ) w całkowitych oporach przepływu.
2. Jak zdefiniowa  wymiary modelowego kanał ( $D, l$ ).
3. Jak zdefiniowa  współczynnik oporu Fanninga, jeśli profile prędkości i ciepła rozwijają się równocześnie, podczas gdy model zakłada rozwinięty profil prędkości i p ski temperatury.

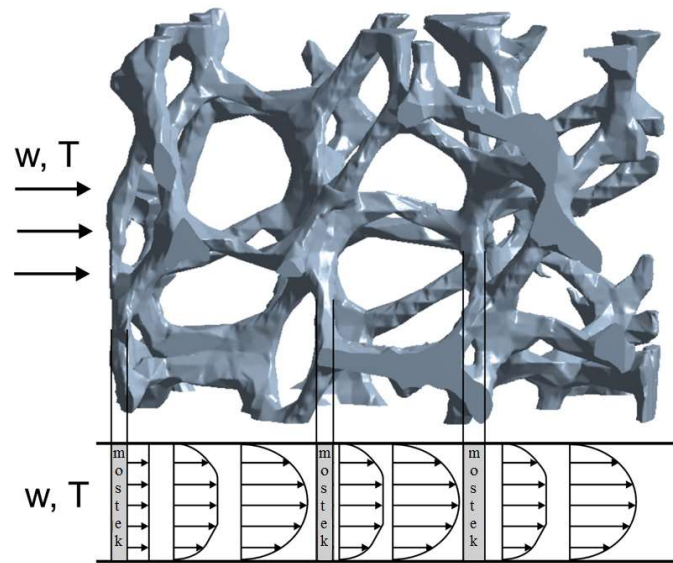
Szukając poprawnego zapisu uogólnionego równania L  v  que'a (GLE) dla pian stałych, rozważono, podobnie jak w przypadku poszukiwania mechanizmu przepływu płynu, model opływu ciała stałego (kuli, walca) oraz przepływu przez modelową kapilarę. Ze względu na skomplikowaną strukturę przestrzenną pian stałych, konieczne było przyjęcie kilku uproszczeń. Założono, że rozkład mostków i porów w strukturze piany jest izotropowy, a wektor prędkości płynu jest równoległy do osi X. Wówczas tylko 2/3 liczby mostków (Rys. 12.a) i 1/3 liczby porów (Rys. 12.b) ułożonych jest prostopadle do wektora prędkości płynu i tylko one mają istotny udział w transporcie ciepła (masy). Dlatego, do modelu opisującego opływ walca wprowadzono wartość 2/3, a dla przepływu przez kapilarę – 1/3.



Rys. 12. Rozkład mostków (a) i porów (b) w układzie przestrzennych osi współrzędnych

[H04]

Przyjęto również, że w pianie występuje rozwijający się przepływ laminarny (dla którego  $x_f = 1$ ), co schematycznie przedstawiono na Rys. 13: profile prędkości i temperatury są stałe zakłócone przez mostki, więc nieustannie muszą się rozwijać. Współczynnik Fanninga może być wówczas wyznaczony w oparciu o teoretyczne rozwiązanie Shaha [36] lub półempiryczne równanie Hawthorne'a [37].



Rys. 13. Rozwijające się profile prędkości i temperatury w pianach stałych [H04]

Ostatecznie, dla przypadku opływu kuli i walca, równania GLE mają postać [32]:

- dla opływu kuli:

$$Nu = 0,4038 \left( c_F Re^2 Pr \frac{4A}{S} \right)^{1/3} + Nu_0 \quad (7)$$

- dla opływu walca:

$$Nu = 0,4038 \left( \frac{2}{3} c_F Re^2 Pr \frac{4A}{S} \right)^{1/3} + Nu_0 \quad (8)$$

gdzie  $a$  jest przekrojem poprzecznym a  $S$  – powierzchnią kuli lub walca,  $Nu_0$  jest wartością liczby  $Nu$  dla  $w = 0$  m/s i wynosi dla kuli  $Nu_0 = 2$  i walca  $Nu_0 = 0,18$  [32], wartość  $(2/3)$  w równaniu dla opływu walca (równ. (8)), jak wspomniano wyżej, jest poprawką wynikającą z przestrzennej struktury piany stałej. Współczynnik oporu lepkiego,  $c_F$ , opisany został równaniami [32]:

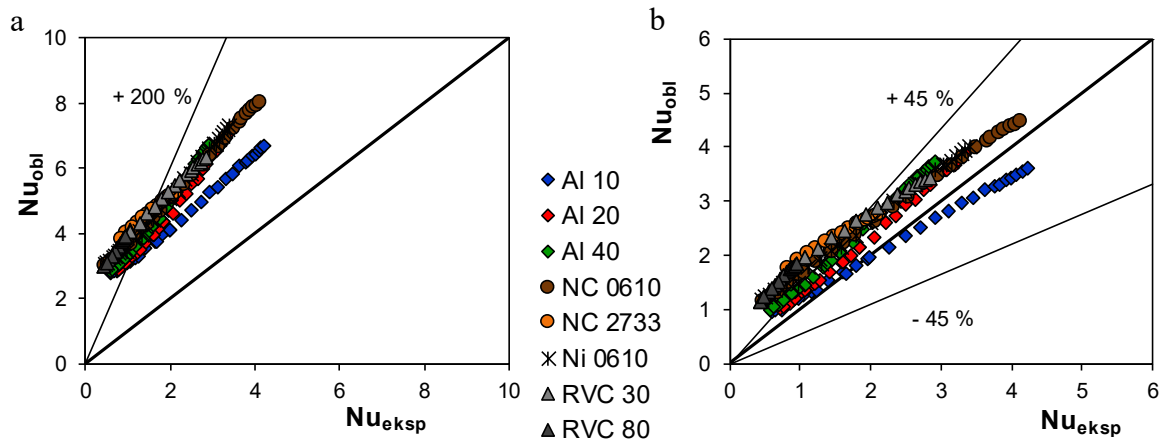
dla kuli:

$$c_{F,kula} = \frac{16}{Re} + \frac{3.73}{\sqrt{Re}} + 0,03 \quad (9)$$

dla walca:

$$c_{F,walec} = \frac{3.4}{Re^{0.89}} + \frac{1.96}{\sqrt{Re}} + 0,03 \quad (10)$$

Otrzymane wyniki wskazały, że współczynniki transportu ciepła wyznaczone w oparciu o modele opisujące opływ ciała stałego, szczególnie opływ kuli, istotnie zawyżają wartości liczb  $Nu$  w porównaniu z wyznaczonymi eksperymentalnie (Rys. 14).



Rys. 14. Porównanie eksperymentalnie wyznaczonych liczb Nusselta z obliczonymi z GLE dla opływu (a) kuli (równ. (7)), (b) walca (równ. (8)) [H04]

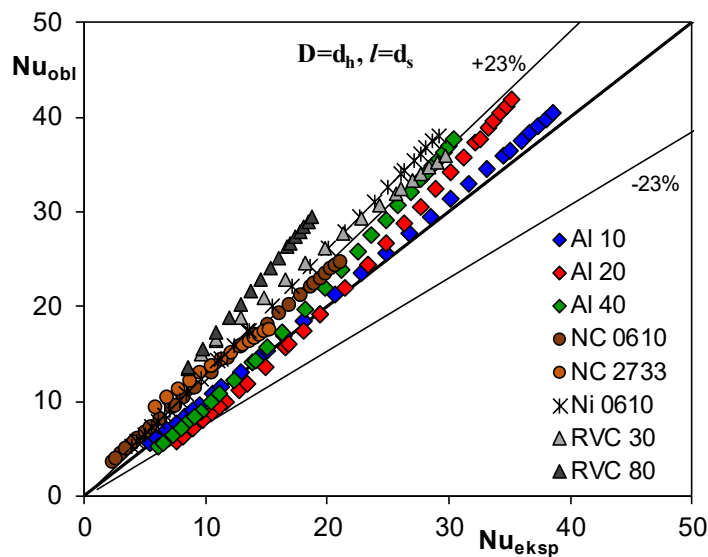
Dla modelu przepływu przez kapilarę, wprowadzając równanie Hawthorne'a [37]:

$$(fRe) = (f_{fd}Re) \left( 1 + \frac{0,045DRe}{l} \right)^{0,5} \quad (11)$$

gdzie wartość współczynnika oporu Fanninga dla laminarnego przepływu rozwiniętego wynosi  $(f_{fd}) = 16/Re$ , równanie GLE zyskało postać:

$$\begin{aligned} \frac{Nu}{Pr^{1/3}} = \frac{Sh}{Sc^{1/3}} &= 0,4038 \left[ \frac{1}{3} 4(fRe)Re \frac{D}{l} \right]^{1/3} \\ &= 0,4038 \left[ 21,33Re \frac{D}{l} \left( 1 + \frac{0,045DRe}{l} \right)^{0,5} \right]^{1/3} \end{aligned} \quad (11)$$

Wartość  $1/3$  jest poprawką wynikającą z przestrzennej struktury pian stałych. Satysfakcjonującą zgodność pomiędzy wartościami eksperymentalnymi i obliczonymi uzyskano dla przepływu przez modelową kapilarę o długości równej średnicy (grubości) mostka ( $e_y = 23\%$ ), co pokazano na Rys. 15. Średnica modelowego kanału nie ma istotnego znaczenia, jeśli ta sama średnica stosowana jest w każdym przypadku (liczba  $Re$ ,  $Nu$ ,  $Sh$ , oraz współczynnik Fanninga,  $f$ ) [32].



Rys. 15. Porównanie eksperymentalnie wyznaczonych liczb Nusselta z obliczonymi z GLE dla przepływu przez modelowy kanał o średnicy  $D = d_h$  i długości  $l = d_s$  [H04]

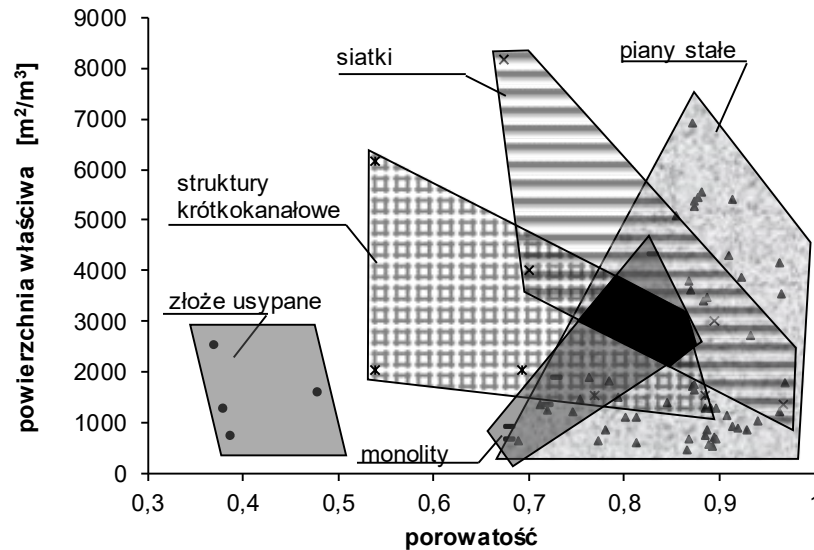
Podsumowując, należy podkreślić, że współczynniki transportu ciepła (masy) dla pian stałych można z dobrą dokładnością opisać równaniem (11), w którym zastosowano wyłącznie uogólnione korelacje literaturowe oraz parametry morfologiczne rozważanej piany. Brak jest natomiast jakiegokolwiek dopasowania na podstawie danych eksperymentalnych. Świadczy to o ogólności zaproponowanego rozwiązania, co jest istotnym osiągnięciem tej pracy.

Otrzymane wyniki pozwoliły również zweryfikować wnioski dotyczące mechanizmu przepływu płynu przez złożę pian stałych przedstawione w pracach [H03] i [H04] oraz transportu ciepła dla pian RVC [H05]. Poprawnie określony mechanizm powinien wyjaśniać zjawiska transportu masy, ciepła i pędu oraz dostarczyć ilościowego opisu tych zjawisk. Warunki te spełnił mechanizm przepływu przez krótką kapilarę o długości równej średnicy mostka i średnicy równej średnicy komórki lub średnicy hydraulicznej. Wskazanie tego mechanizmu również osiągnięciem tej pracy.

### Porównanie pian stałych z innymi wypełnieniami reaktorów

Przy projektowaniu reaktora katalitycznego istotnym jest zakres dostępnych powierzchni właściwych rozpatrywanego wypełnienia, na które możliwe jest osadzenie warstwy aktywnej katalitycznie, oraz odpowiadająca im porowatość determinująca opory przepływu, a zatem wpływająca na koszty eksploatacyjne. Porównano więc powierzchnię

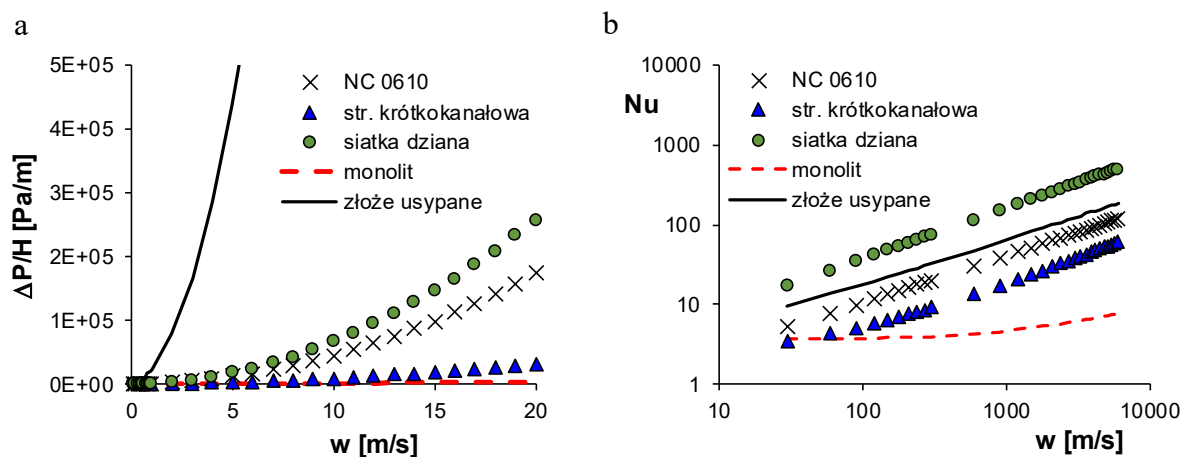
właściwą oraz porowatość wyznaczoną dla pian stałych z wartościami właściwymi dla złoża usypanego, monolitycznego i wybranych wypełnień strukturalnych, charakteryzujących się intensywnym transportem masy (siatki, struktury krótkokanałowe), co pokazano na Rys. 16.



Rys. 16. Porównanie powierzchni właściwej i porowatości różnych rodzajów wypełnień  
[H06]

Można zauważyć, że piany stałe oferują szeroki zakres dostępnych powierzchni właściwych i równocześnie duże wartości porowatości (wolnej objętości), która powinna zapewnić małe opory przepływu.

Porównano również współczynniki transportu ciepła i opory przepływu wyznaczone dla pian stałych z wartościami właściwymi dla wybranych wypełnień charakteryzujących się zbliżoną powierzchnią właściwą, co przedstawiono na Rys. 17.a i b. Parametry geometryczne oraz równania dla wybranych wypełnień zamieszczono odpowiednio w Tabelach 2 i 3. Charakterystyki przepływowe i transportowe dla pian stałych są korzystne w porównaniu z charakterystykami właściwymi dla wypełnień o intensywnym transporcie masy, oraz dla wypełnienia usypanego i monolitycznego: piana stała wykazuje znacznie korzystniejsze współczynniki transportowe niż wypełnienie monolityczne czy struktura krótkokanałowa, a równocześnie mniejsze opory w porównaniu ze złożem usypanym i siatką dzianą.



Rys. 17. Porównanie (a) oporów przepływu i (b) współczynników transportu ciepła dla piany stałej oraz innych rodzajów wypełnień reaktorów [H06]

Tabela. 2. Parametry porównywanych wypełnień reaktora [H06, H07]

Parametr	siatka dziana	siatka tkana	struktura krótkokanałowa	złoże usypane	monolit
oczek/cal	17,45	30,48			100
grubość siatki, mm	0,66				
podstawa/wysokość kanału, mm			5,5/4,5		
długość kanału, mm			10		200
średnica ziarna, mm				3	
średnica drutu, mm	0,098	0,30			
porowatość	0,97	0,70	0,95	0,38	0,72
powierzchnia właściwa, m <sup>-1</sup>	1355	4005	1314	1240	1339
średnica hydrauliczna, mm	2,85	0,699	2,88	1,23	2,15



Tabela 3. Równania opisujące transport masy i ciepła oraz opory przepływu dla porównywanych wypełnień [H06, H07]

Wypełnienie	Równanie
piana NC 0610	$f = 79,9/Re + 0,445$ $Nu = 0,96Re^{0,53}Pr^{1/3}$ $Sh = 0,96Re^{0,53}Sc^{1/3}$
piana NC 2733	$f = \frac{3,44}{Re(L^+)^{1/2}} + \frac{16 + 1,25/(4L^+) - 3,44(L^+)^{-1/2}}{Re(1 + 0,00021(L^+)^{-2})}$ $Nu = \frac{2[(4/\pi)L^*]^{-1/2}}{[1 + (Pr/0,0207)^{2/3}]^{1/4}} (0,1(Pr \cdot L^*)^{-0,19})$ $Sh = \frac{2[(4/\pi)L^{*M}]^{-1/2}}{[1 + (Sc/0,0207)^{2/3}]^{1/4}} (0,1(Sc \cdot L^{*M})^{-0,19})$
struktura krótkokanałowa [38]	$(fRe) = 13,33 + 11,59(L^+)^{-0,514}$ $Nu = [3,11 + 0,45(L^*)^{-0,61}][0,55(PrL^*)^{-0,15}]$ $Sh = [3,11 + 0,45(L^{*M})^{-0,61}][0,55(ScL^{*M})^{-0,15}]$
siatka dziana [39, 40]	$f = 118,09/Re + 0,836$ $Nu = 2,19Re^{0,636}Pr^{1/3}$ $Sh = 2,19Re^{0,636}Sc^{1/3}$
siatka tkana [40]	$f = \frac{37,78}{Re} + 0,565$ $Nu = \frac{2[(4/\pi) \cdot L^*]^{-1/2}}{[1 + (Pr/0,0207)^{2/3}]^{1/4}} (0,270 \cdot (Pr \cdot L^*)^{-0,213})$ $Sh = \frac{2[(4/\pi) \cdot L^{*M}]^{-1/2}}{[1 + (Sc/0,0207)^{2/3}]^{1/4}} (0,270 \cdot (Sc \cdot L^{*M})^{-0,213})$
monolit [37]	$(fRe) = 14,23(1 + 0,045/L^+)^{0,5}$ $Nu = 3,608(1 + 0,095/L^*)^{0,45}$ $Sh = 3,608(1 + 0,095/L^{*M})^{0,45}$
złoże usypane [41, 42]	$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{\mu_w (1 - \epsilon)^2}{D_h^2 \epsilon^3} + 1,75 \frac{\rho_w^2 (1 - \epsilon)}{D_h \epsilon^3}$ $Nu = 2 + 1,1Re^{0,6}Pr^{1/3}$ $Sh = 2 + 1,1Re^{0,6}Sc^{1/3}$

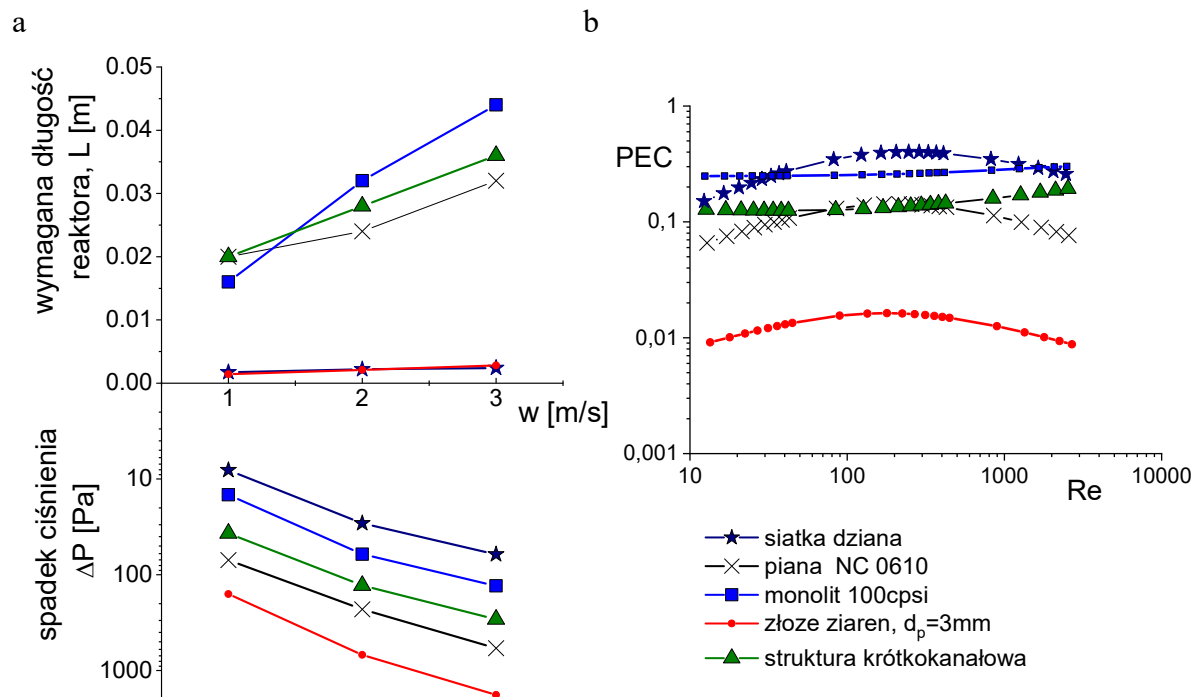
Trudno jednoznacznie określić zasadność zastosowania nowego typu wypełnienia w procesach chemicznych, jedynie na podstawie współczynników transportu ciepła (masy), oporów przepływu, czy parametrów morfologicznych wypełnienia. Dla danego procesu, znając jego kinetykę, na podstawie matematycznego modelu reaktora można określić selektywność, długość reaktora niezbędną dla osiągnięcia założonego stopnia konwersji, temperaturę pracy

oraz ilość katalizatora. Jednym z proponowanych modeli jest uproszczone modelowanie jednowymiarowe (1D), którego poprawność została potwierdzona dla procesu katalitycznego dopalania n-heksanu [40, 43].

Biorąc pod uwagę charakterystyki transportowe i przepływowe, bilans masy i energii oraz parametry kinetyczne procesu, porównano efektywność katalizatora osadzonego na powierzchni piany stałej oraz wybranych nośnikach charakteryzujących się podobną powierzchnią właściwą. Jako proces modelowy wybrano katalityczne dopalanie metanu prowadzone na pianie NC 0610, siatce dzianej, złożu usypanym (typu egg-shell) oraz monolitycznym [H06]. Drugim testowanym procesem była selektywna redukcja tlenków azotu za pomocą amoniaku (SCR deNO<sub>x</sub>) [H07] prowadzona na pianie NC 2733, siatce tkanej oraz wypełnieniu monolitycznym. Wybór procesów nie był przypadkowy, oba bowiem są niezwykle istotne z punktu widzenia ochrony środowiska, a każda ich intensyfikacja pozwoli zrealizować coraz bardziej restrykcyjne wymagania odnośnie emisji zanieczyszczeń do atmosfery. Dla obu rozpatrywanych procesów porównano wydajność reaktora dla dwóch katalizatorów istotnie różniących się kinetyką. Dla katalitycznego dopalania metanu porównano katalizator otrzymany klasyczną metodą impregnacji ((Pd/ZrO<sub>2</sub>)<sub>IW</sub>:  $E_a = 62,79$  kJ/mol) oraz innowacyjną metodą sonochemiczną, która charakteryzuje się szybszą kinetyką ((Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>SC</sub>:  $E_a = 110,40$  kJ/mol) w porównaniu z katalizatorem otrzymanym metodą klasyczną [H06]. Dla procesu SCR deNO<sub>x</sub> modelowanie przeprowadzono dla zeolitu ZSM5 (zeolit typu MFI) oraz USY (zeolit typu Y) z katalizatorem wprowadzonym metodą sonochemiczną [H07], co również zapewniało różną kinetykę testowanych katalizatorów (Cu/USY/s:  $E_a = 36,21$  kJ/mol, Cu/ZSM5/s:  $E_a = 96,01$  kJ/mol m/s). Testowane wypełnienia zostały porównane stosując kryterium technologiczne (wymagana długość reaktora dla osiągnięcia założonego stopnia konwersji, opory przepływu, masa katalizatora) [H06, H07] oraz kryterium efektywnościowe (ang. performance efficiency criterion, PEC), określające stosunek pomiędzy oporami przepływu a transportem masy [10, 44] [H06].

Badania kinetyczne rozważanych procesów oraz modelowanie reaktora wykonano we współpracy z Instytutem Chemii i Technologii Organicznej Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Modelowanie przeprowadzono dla stałej temperatury wlotowej reagentów, zmieniając ich prędkość na wlocie do reaktora. Na podstawie przeprowadzonego modelowania stwierdzono, że dla procesu charakteryzującego się szybszą kinetyką, jakim jest katalityczne dopalanie metanu prowadzone na katalizatorze (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>SC</sub>,

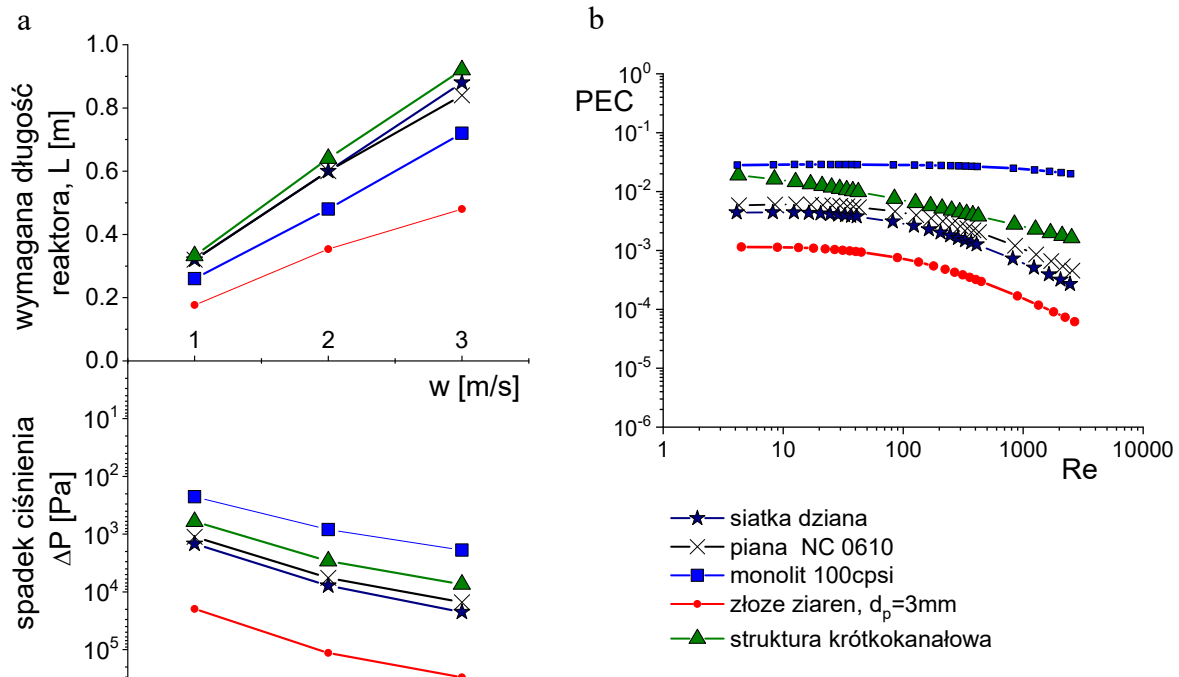
testowane wypełnienia strukturalne (siatka, piana, struktura krótkokanałowa) są interesującą alternatywą dla wypełnienia usypanego i monolitycznego, zarówno według kryterium technologicznego (Rys. 18.a), jak i efektywnościowego (Rys. 18.b). Jednak spośród testowanych wypełnień, pomimo, że wszystkie charakteryzowały się podobną powierzchnią dostępną dla osadzenia warstwy katalitycznej, siatki są najbardziej obiecującym nośnikiem katalizatora. Piany stałe są warte rozważenia dla większych prędkości gazu ( $w > 1$  m/s), gdzie ich przewaga nad wypełnieniem monolitycznym jest wyraźniejsza (Rys. 18.a). Duża wartość kryterium efektywnościowego otrzymana dla wypełnienia monolitycznego, jak również jego mała zmienność dla szerokiego zakresu liczb Reynoldsa, jest wynikiem bardzo małych oporów przepływu, które w niewielkim stopniu zależą od prędkości gazu.



Rys. 18. (a) Profile konwersji i oporów przepływu wzdłuż reaktora dla założonego stopnia konwersji wynoszącego  $X = 90\%$ , (b) kryterium efektywnościowe dla dopalania  $\text{CH}_4$  na katalizatorze  $(\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{S.C.}}$ ; warunki na wlocie do reaktora: stężenie  $\text{CH}_4$ : 2000 ppm,  $T = 723$  K [H06]

Odmienne wnioski sformułowano dla procesu dopalania metanu prowadzonego na katalizatorze otrzymanym tradycyjną metodą impregnacji  $((\text{Pd}/\text{ZrO}_2)_{\text{IW}})$ , charakteryzującego się wolniejszą kinetyką. w tym przypadku, dla otrzymania założonej 80% konwersji, piana

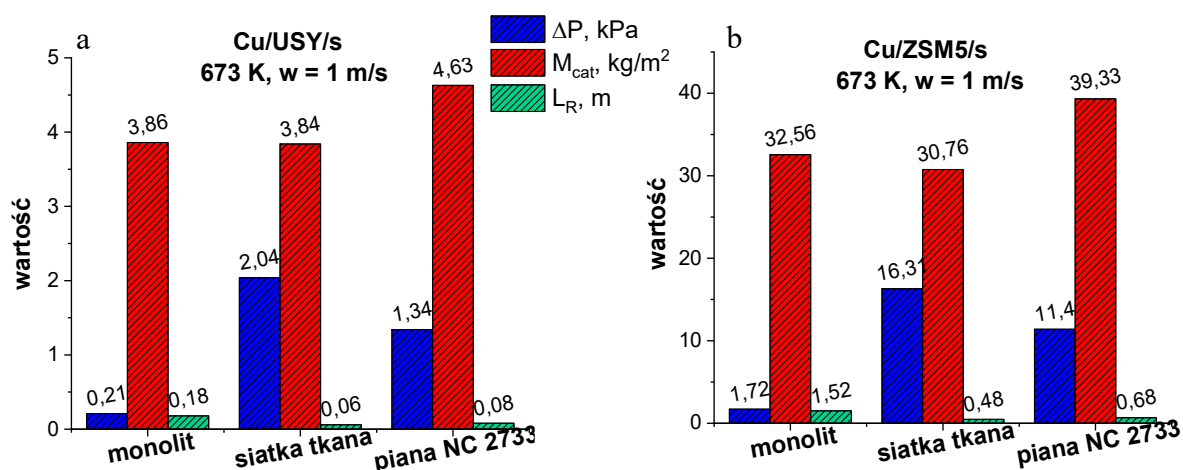
stała, podobnie jak pozostałe wypełnienia strukturalne, wymagała zastosowania dłuższego reaktora, a równocześnie opory przepływu były większe w porównaniu z wypełnieniem monolitycznym (Rys. 19.a). Również kryterium efektywnościowe jest najkorzystniejsze dla wypełnienia monolitycznego (Rys. 19.b), w tym przypadku bowiem wpływ oporów przepływu jest przeważający w całym testowanym zakresie liczb Reynoldsa.



Rys. 19. (a) Profile konwersji i oporów przepływu wzdłuż reaktora dla założonego stopnia konwersji wynoszącego  $X = 90\%$ , (b) kryterium efektywnościowe dla dopalania  $\text{CH}_4$  na katalizatorze  $(\text{Pd}/\text{ZrO}_2)_{1W}$ ; warunki na wlocie do reaktora: stężenie  $\text{CH}_4$ : 2000 ppm,  $T = 723 \text{ K}$

[H06]

Wyniki modelowania procesu SCR deNO<sub>x</sub> wskazały, że wymagana długość reaktora dla uzyskania całkowitego przereagowania NO oraz rozkład temperatur wzdłuż aparatu otrzymane dla piany stałej oraz siatki metalowej, niezależnie od testowanego katalizatora, są zbliżone, jednak opory przepływu przez złoże pian są nieco mniejsze w porównaniu ze spadkiem ciśnienia obserwowanym dla złoży siatek. Dla wypełnienia monolitycznego wymagany jest najdłuższy reaktor, lecz pomimo tego, opory przepływu są mniejsze niż dla pozostałych wypełnień, co pokazano na Rys. 20 dla obu stosowanych katalizatorów.



Rys. 20. Wyniki modelowania dla katalizatora (a) Cu/USY/s oraz (b) Cu/ZSM-5/s dla 90% konwersji NO; warunki na wlocie do reaktora: stężenie NO: 2500 ppm,  $T = 673$  K,  $w = 1$  m/s [H07]

Przeprowadzone modelowanie, niezależnie od rozpatrywanego procesu i stosowanego katalizatora, wykazało, jak ogromne znaczenie ma dobór odpowiedniego nośnika katalizatora. Wymagana długość reaktora dla osiągnięcia założonego stopnia konwersji może się istotnie różnić w zależności od zastosowanego wypełnienia (np. Rys. 18.a). Ze wzrostem długości aparatu rosną opory przepływu oraz masa katalizatora osadzonego na powierzchni nośnika (Rys. 20). Biorąc pod uwagę, że niejednokrotnie koszt katalizatora stanowi istotną część kosztów inwestycyjnych instalacji przemysłowej, podobnie jak ważną składową jest wydatek energetyczny związany z pompowaniem reagentów, zatem wybór optymalnego nośnika katalizatora może być kluczowym dla efektywnej pracy całej instalacji.

## PODSUMOWANIE

Przedstawiony cykl prac [H01 – H07] prezentuje wyniki badań naukowych, których tematem są metalowe oraz węglowe piany stałe. Efektem prac jest opis morfologii pian stałych, ich charakterystyki transportowe i przepływowe oraz ocena ich efektywności jako strukturalnych nośników katalizatora.

Najważniejsze osiągnięcia przedstawionego cyklu prac można sformułować następująco:

- Po raz pierwszy przedstawiono analizę zjawisk przepływowych i transportowych dla pian stałych w celu określenia ich mechanizmu. Jako możliwe modele rozważono opływ ciała stałego (kuli i walca) oraz przepływ przez krótką kapilarę [**H02, H03, H05**].
- Zweryfikowano możliwość stosowania uogólnionego równania L  v  que'a (GLE) dla pian stałych w różnych jego wersjach (model opływu ciała stałego (kuli i walca) oraz przepływ przez krótką kapilarę). Po raz pierwszy przeanalizowano problemy związane z zastosowaniem GLE do opisu pian stałych oraz wskazano sposoby ich rozwiązania, co zaowocowało zaproponowaniem zmodyfikowanego równania GLE (równanie (11)) dla przypadku przepływu przez piany stałe [**H04**].
- Łączna analiza zjawisk przepływowych i transportowych z wykorzystaniem GLE pozwoliła na określenie właściwych wymiarów modelowego kanału niezbędnych dla opisu zjawisk przepływowych i transportowych w pianach stałych [**H02 – H05**].
- Opracowano model reaktora katalitycznego wypełnionego pianą stałą oraz innymi wypełnieniami strukturalnymi i/lub wypełnieniem usypanym. Dla zaproponowanych rozwiązań, stosując dwa katalizatory różniące się energią aktywacji, wyznaczono parametry reaktora dla reakcji katalitycznego dopalania metanu [**H06**] oraz selektywnej redukcji tlenków azotu za pomocą amoniaku [**H07**].
- Wskazano korzyści płyńące z zastosowania piany stałej jako strukturalnego nośnika katalizatora, szczególnie w procesach charakteryzujących się szybki   kinetyk  .

Ponadto, w rezultacie przeprowadzonych bada  n zgromadzono obszerną baz   wyników doświadczalnych obejmującą parametry morfologiczne, współczynniki transportu ciepła i oporów przepływu dla metalowych i węglowych pian stałych.

## **5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).**

### **A) Syntetyczny opis działalności naukowej przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora**

Reaktory trójfazowe ze stałym złożem (ang. trickle-bed reactor, TBR), pracujące przy współprądowym przepływie gazu i cieczy w dół kolumny, są szeroko stosowane w przemyśle naftowym, chemicznym i petrochemicznym. Dlatego, po podjęciu pracy w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach w 1996 r. w zespole pod kierownictwem prof. dr hab. Grażyny Bartelmus, zagadnienia związane z pracą tego typu aparatów stały się głównym obszarem moich badań. Poszukując sposobu intensyfikacji procesów prowadzonych w tego typu reaktorach, zwróciłam uwagę na możliwość zastosowania cyklicznej zmiany natężenia przepływu cieczy zasilającej złożę pomiędzy małą, lecz nie zerową, i dużą wartością tego parametru (tzw. metoda BAZA-IMPULS). Dla tak pracującego aparatu wyznaczyłam parametry hydrodynamiczne oraz współczynniki wnikania masy na granicy faz ciecz-ciało stałe. Badania te były podstawą mojej rozprawy doktorskiej, którą obroniłam z wyróżnieniem w 2009 r. Praca ta została również uhonorowana Nagrodą Naukową Wydziału IV Nauk Technicznych Polskiej Akademii Nauk.

Wyniki badań przed uzyskaniem stopnia doktora opublikowano w 7 artykułach w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JRC) o łącznym IF=1,513, oraz zaprezentowano na 2 międzynarodowych i 3 krajowych konferencjach.

### **B) Działalność naukowa po uzyskaniu stopnia naukowego doktora**

Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałam pracę naukową w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN, poszerzając obszar moich zainteresowań o reaktory strukturalne, ze szczególnym uwzględnieniem pian stałych jako strukturalnych nośników katalizatora. W początkowym okresie były to badania prowadzone w reaktorze trójfazowym [45], jednak biorąc pod uwagę fakt, że piany stałe łączą intensywny transport masy i ciepła z małymi oporami przepływu, wydaje się, że lepiej sprawdzą się w procesach cechujących się szybkim przebiegiem reakcji, jak np. dopalanie katalityczne. Dlatego skupiłam się na badaniach procesów z jednofazowym przepływem gazu przez złoża strukturalne, czego konsekwencją była zmiana zespołu na Zespół Katalitycznych Reaktorów Strukturalnych pod kierownictwem dr hab. inż. Andrzeja Kołodzieja oraz udział w projekcie OPUS *Piany stałe jako efektywne*

*nośnik katalizatora – badania podstawowe transportu pędu, ciepła i masy* trwającym od 2012 r. do 2016 r. Określenie parametrów morfologicznych oraz charakterystyk transportowych i przepływowych wypełnienia nie daje niestety odpowiedzi, czy proponowane rozwiązanie będzie korzystne dla danego procesu. Pewnym przybliżeniem jest przeprowadzenie modelowania, jednak każde modelowanie, przynajmniej na początkowym jego etapie, wymaga potwierdzenia eksperymentalnego. Dlatego, obszar swoich zainteresowań poszerzyłam o procesy katalityczne prowadzone na wypełnieniach strukturalnych. Stąd kolejnym etapem mojego rozwoju naukowego było nawiązanie współpracy z Wydziałem Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH (prof. M. Sitarz) oraz z Wydziałem Chemii UJ (prof. J. Łojewska), czego wynikiem jest projekt badawczy OPUS (w formie konsorcjum naukowego): *Jeśli nie monolit ceramiczny to co? Opracowanie reaktora katalitycznego z wypełnieniem w postaci pian stałych do dopalania metanu* realizowany od 2017 r. w projekcie tym pełnię funkcję koordynatora ze strony Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN. Równocześnie współpraca z Wydziałem Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej (dr hab. P. Jodłowski) przełożyła się na udział w projekcie SONATA *Sonochemia jako narzędzie do aktywacji katalizatorów. Badania „in situ” i „operando”* realizowanym w latach 2016 – 2018 pod kierownictwem dr hab. P. Jodłowskiego. Ciekawym i, wydaje się, w przyszłości dominującym sposobem wytwarzania wypełnień strukturalnych jest metoda drukowania 3D. Dlatego ta dziedzina, jej możliwości i ograniczenia, również jest tematem moich zainteresowań, czego konsekwencją jest uczestnictwo w projekcie OPUS *Strukturalne opływowe reaktory katalityczne z wypełnieniami drukowanymi w systemie 3D* realizowanym od 2017 r. pod kierownictwem dr hab. inż. A. Kołodzieja.

Po uzyskaniu stopnia doktora wyniki badań zaprezentowane zostały w 22 publikacjach w czasopismach z listy filadelfijskiej, 14 publikacjach w recenzowanych czasopismach oraz 19 streszczeniach w materiałach konferencyjnych. Sumaryczny impact factor 22 publikacji wynosi 45,45 według wartości IF dla daty publikacji (dla publikacji z roku 2018 i 2019 przyjęto wartość IF z roku 2017).

Sumaryczna liczba publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej przed i po uzyskaniu stopnia doktora wynosi 29 o łącznym IF = 46,96. Na dzień 05.03.2019 r., w bazie Web of Science ujętych jest 26 publikacji, z pominięciem prac opublikowanych w roku 2019:

1. [H05] A. Gancarczyk, W. Macek, A. Kołodziej, 2019, *Heat Transfer Phenomena of the Glassy Carbon Foams*, Chem. Eng. Res. Des. 143, 1–3, DOI: 10.1016/j.cherd.2019.01.008. IF=2,795.



2. A. Gancarczyk, M. Iwaniszyn, P.J. Jodłowski, M. Piątek, M. Korpys, K. Sintera, A. Kołodziej, Heat and Momentum Transfer Analogies in Laminar Flow, J. Heat Transf.-Trans. ASME, 141 (2019) 024502, DOI: 10.1115/1.4041799. IF=1,602.
3. M. Chrzan, D. Chlebda, P. Jodłowski, E. Salomon, A. Kołodziej, A. Gancarczyk, M. Sitarz, J. Łojewska, 2019, Towards Methane Combustion Mechanism on Metal Oxides Supported Catalysts: Ceria Supported Palladium Catalysts, Top. Catal. dostępny online: <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01143-8>. IF=2,439

Według bazy Web of Science, liczba cytowań wynosi **97** (z pominięciem autocytowań – **63**), indeks Hirscha – **5** (z dnia 12.03.2019 r.).

Po uzyskaniu stopnia doktora brałam czynny udział w 8 projektach, z czego w jednym jestem koordynatorem ze strony Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN (projekt konsorcyjny OPUS).

Aktywnie uczestniczyłam w konferencjach krajowych i międzynarodowych, na których w sumie zaprezentowano 29 plakatów lub wystąpień, spośród których wygłosiłam 7 referatów.

W ostatnich latach byłam również recenzentem prac zgłoszonych do publikacji w takich czasopismach, jak: Catalysis Today, Chemical Engineering Science, Materials, ChemistrySelect, Energies.

Oprócz prowadzenia działalności naukowej, sprawuję opiekę naukową, jako promotor pomocniczy, nad pracą doktorską mgr inż. Marcina Piątka, który w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach realizuje pracę doktorską pt. *Opis morfologii oraz wyznaczenie współczynników transportu pędu, ciepła i masy dla pian stałych.*

## LITERATURA

- [1] A. Kołodziej, J. Łojewska, J. Ochońska, T. Łojewski, Short-channel structured reactor: Experiments versus previous theoretical design, *Chem. Eng. Process.*, 50 (2011) 869-876.
- [2] F.C. Patcas, G.I. Garrido, B. Kraushaar-Czarnetzki, CO oxidation over structured carriers: a comparison of ceramic foams, honeycombs and beads, *Chem. Eng. Sci.*, 62 (2007) 3984-3990.
- [3] M. Bracconi, M. Ambrosetti, M. Maestri, G. Groppi, E. Tronconi, a fundamental analysis of the influence of the geometrical properties on the effective thermal conductivity of open-cell foams, *Chem. Eng. Process.*, 129 (2018) 181-189.
- [4] Y. Peng, J.T. Richardson, Properties of ceramic foam catalyst supports: one-dimensional and two-dimensional heat transfer correlations, *Appl Catal a-Gen*, 266 (2004) 235-244.
- [5] S. Kim, C.W. Lee, a review on manufacturing and application of open-cell metal foam, *Proc Mat Sci*, 4 (2014) 305-309.
- [6] T. Hildebrand, P. Ruegsegger, a new method for the model-independent assessment of thickness in three-dimensional images, *J Microsc-Oxford*, 185 (1997) 67-75.
- [7] A. Gancarczyk, M. Iwaniszyn, M. Piątek, B. Leszczyński, G. Ziółkowski, D. Piech, B. Janus, T. Kleszcz, A. Kołodziej, Parametry morfologiczne pian stałych – metody i wyzwania, *Prace Naukowe ICh PAN*, 20 (2016) 63-75.
- [8] iMorph software, [www.imorph.fr](http://www.imorph.fr).
- [9] B. Leszczyński, A. Gancarczyk, A. Wróbel, M. Piątek, J. Łojewska, A. Kołodziej, R. Pędrys, Global and Local Thresholding Methods Applied to X-ray Microtomographic Analysis of Metallic Foams, *J. Nondestruct. Eval.*, 35 (2016).
- [10] L. Giani, G. Groppi, E. Tronconi, Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 4993-5002.
- [11] A. Inayat, M. Klumpp, M. Lammernann, H. Freund, W. Schwieger, Development of a new pressure drop correlation for open-cell foams based completely on theoretical grounds: Taking into account strut shape and geometric tortuosity, *Chem. Eng. J.*, 287 (2016) 704-719.
- [12] M. Lacroix, P. Nguyen, D. Schweich, C.P. Huu, S. Savin-Poncet, D. Edouard, Pressure drop measurements and modeling on SiC foams, *Chem. Eng. Sci.*, 62 (2007) 3259-3267.
- [13] B. Dietrich, W. Schabel, M. Kind, H. Martin, Pressure drop measurements of ceramic sponges-Determining the hydraulic diameter, *Chem. Eng. Sci.*, 64 (2009) 3633-3640.
- [14] L. Giani, G. Groppi, E. Tronconi, Heat transfer characterization of metallic foams, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 9078-9085.
- [15] V.V. Calmidi, R.L. Mahajan, Forced Convection in High Porosity Metal Foams, *J. Heat Transfer*, 122 (2000) 557-565.
- [16] S. Mancin, C. Zilio, A. Cavallini, L. Rossetto, Heat transfer during air flow in aluminum foams, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 53 (2010) 4976-4984.
- [17] S. Das, N.G. Deen, J.A.M. Kuipers, Direct numerical simulation for flow and heat transfer through random open-cell solid foams: Development of an IBM based CFD model, *Catal. Today*, 273 (2016) 140-150.
- [18] L.B. Torobin, W.H. Gauvin, Fundamental aspects of solids-gas flow: Part I: Introductory concepts and idealised sphere motion in viscous regime, *Can. J. Chem. Eng.*, 37 (1959) 129-141.
- [19] L.S. Tong, A.L. London, Heat-Transfer and Flow-Friction Characteristics of Woven-Screen and Crossed-Rod Matrixes, *Transactions of the ASME*, 57 (1957) 1558-1570.
- [20] R.K. Shah, A.L. London, *Laminar flow forced convection in ducts : a source book for compact heat exchanger analytical data*, Academic Press, New York, 1978.

- [21] S.W. Churchill, H. Ozoe, Correlations for laminar forced convection in flow over an isothermal flat plate and in developing and fully developed flow in an isothermal tube, *J. Heat Transfer*, 95 (1973) 416-419.
- [22] A. Kolodziej, J. Lojewska, M. Jaroszynski, A. Gancarczyk, P. Jodlowski, Heat transfer and flow resistance for stacked wire gauzes: Experiments and modelling, *Int. J. Heat Fluid Flow*, 33 (2012) 101-108.
- [23] T.H. Chilton, A.P. Colburn, Mass Transfer (Absorption) Coefficients Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction, *Industrial & Engineering Chemistry*, 26 (1934) 1183-1187.
- [24] L. Giani, C. Cristiani, G. Groppi, E. Tronconi, Washcoating method for Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition on metallic foams, *Applied Catalysis B: Environmental*, 62 (2006) 121-131.
- [25] G. Groppi, L. Giani, E. Tronconi, Generalized correlation for gas/solid mass-transfer coefficients in metallic and ceramic foams, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 3955-3958.
- [26] S.W. Churchill, Critique of the classical algebraic analogies between heat, mass, and momentum transfer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 3866-3878.
- [27] A. L ev eque, Les lois de la transmission de chaleur par convection, *Annales des Mines*, 13 (1928) 201-415.
- [28] A. Della Torre, G. Montenegro, G.R. Tabor, M.L. Wears, CFD characterization of flow regimes inside open cell foam substrates, *Int. J. Heat Fluid Flow*, 50 (2014) 72-82.
- [29] E.U. Schl under, Die wissenschaftliche Theorie der W rme bertragung. Geschichtliche Entwicklung und heutiger Stand, *Chem. Ing. Tech.*, 42 (1970) 905-910.
- [30] E.U. Schl under, Analogy between heat and momentum transfer, *Chem. Eng. Process.*, 37 (1998) 103-107.
- [31] H. Martin, The generalized L ev eque equation and its practical use for the prediction of heat and mass transfer rates from pressure drop, *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 3217-3223.
- [32] H. Martin, The L ev eque-analogy or how to predict heat and mass transfer from fluid friction, 4th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, HEFAT2005Cairo, Egypt, 2005, pp. Paper number: K2.
- [33] A. Gancarczyk, M. Iwaniszyn, P.J. Jodlowski, M. Piatek, M. Korpys, K. Sinderka, A. Kolodziej, Heat and Momentum Transfer Analogies in Laminar Flow, *J. Heat Transfer*, 141 (2018) 024502.
- [34] G.I. Garrido, F.C. Patcas, S. Lang, B. Kraushaar-Czarnetzki, Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: a description for different pore sizes and porosities, *Chem. Eng. Sci.*, 63 (2008) 5202-5217.
- [35] B. Dietrich, Heat transfer coefficients for solid ceramic sponges – Experimental results and correlation, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 61 (2013) 627-637.
- [36] R.K. Shah, a Correlation for Laminar Hydrodynamic Entry Length Solutions for Circular and Noncircular Ducts, *J. Fluids Eng.*, 100 (1978) 177-179.
- [37] R.D. Hawthorne, Afterburner catalysis – effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface, *AIChE Symp. Ser.*, 70 (1974) 428-438.
- [38] M. Iwaniszyn, J. Ochonska, A. Gancarczyk, P. Jodlowski, A. Knapik, J. Lojewska, E. Janowska-Renkas, A. Kolodziej, Short-Channel Structured Reactor as a Catalytic Afterburner, *Top. Catal.*, 56 (2013) 273-278.
- [39] A. Kolodziej, M. Jaroszyński, B. Janus, T. Kleszcz, J. Łojewska, T. Łojewski, An Experimental Study of the Pressure Drop in Fluid Flows through Wire Gauzes, *Chem. Eng. Commun.*, 196 (2009) 932-949.
- [40] A. Kolodziej, J. Lojewska, Mass transfer for woven and knitted wire gauze substrates: Experiments and modelling, *Catal. Today*, 147 (2009) S120-S124.

Załącznik nr 3 do wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego  
dr inż. Anna Gancarczyk

- [41] R.B. Bird, Transport phenomena, Wiley, New York, 1960.
- [42] N. Wakao, S. Kaguei, Heat and mass transfer in packed beds, Gordon and Breach Science Publisher, New York, 1982.
- [43] A. Kołodziej, J. Łojewska, J. Tyczkowski, P. Jodłowski, W. Redzyna, M. Iwaniszyn, S. Zapotoczny, P. Kuśtrowski, Coupled engineering and chemical approach to the design of a catalytic structured reactor for combustion of VOCs: Cobalt oxide catalyst on knitted wire gauzes, Chem. Eng. J., 200-202 (2012) 329-337.
- [44] A. Kolodziej, J. Lojewska, Short-channel structured reactor for catalytic combustion: Design and evaluation, Chem. Eng. Process., 46 (2007) 637-648.
- [45] A. Gancarczyk, M. Piątek, M. Jaroszyński, Zawieszenie cieczone dla dwufazowego przepływu przez złoża pian stałych, Prace Naukowe ICh PAN, 17 (2013) 117-125.

Gliwice, 12.03.2019 r.

*Gancarczyk*  
*Anne*