

**INSTYTUT INŻYNIERII CHEMICZNEJ PAN**

**PRACE NAUKOWE  
INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

**ZESZYT NR 12  
ROZPRAWY NAUKOWE, Z.3**

**ANDRZEJ KOŁODZIEJ**

**STRUKTURALNE WYPEŁNIENIA KRÓTKOKANAŁOWE  
W REAKTORACH KATALITYCZNYCH  
O INTENSYWNYM TRANSPORCIE MASY**

**GLIWICE 2009**

***Rada Redakcyjna***

**Krzysztof Warmuziński, Jerzy Skrzypek,  
Grażyna Bartelmus, Mieczysław Jaroszyński**

***Redaktor***  
**Ryszard Pawełczyk**

***Opiniodawcy***  
**Prof.dr hab.inż. Andrzej Burghardt**  
**Dr hab.inż. Eugeniusz Molga**

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN  
Gliwice 2009

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 8,4

Druk i oprawa:  
Agencja Wydawnicza „ARGI” s.c.  
50-542 Wrocław, ul. Żegiestowska 11  
tel./fax (071) 78 99 218  
argi@wr.home.pl

## SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE.....	7
OZNACZENIA.....	9
1. WPROWADZENIE.....	15
1.1. Lotne związki organiczne.....	15
1.2. Reaktory stosowane w dopalaniu katalitycznym: aktualny stan wiedzy.....	18
1.3. Cel i zakres pracy.....	23
2. KONSTRUKCJA REAKTORA.....	25
2.1. Zagadnienia transportu dla przepływu laminarnego.....	25
2.2. Założenia koncepcyjne struktury reaktora.....	31
2.3. Wstępne modelowanie struktury reaktora.....	32
2.4. Wykonanie struktur w skali laboratoryjnej.....	39
3. OPORY PRZEPŁYWU PRZEZ SIATKI I STRUKTURY KRÓTKOKANAŁOWE.....	43
3.1. Aktualny stan wiedzy.....	43
3.2. Metoda pomiaru i aparatura badawcza.....	49
3.3. Wyniki badań oporów przepływu dla siatek.....	50
3.4. Model przepływu przez siatki.....	60
3.5. Wyniki badań oporów przepływu dla struktur krótkokanałowych.....	67
4. BADANIA WSPÓŁCZYNNIKÓW TRANSPORTU CIEPŁA I MASY.....	72
4.1. Aktualny stan wiedzy.....	72
4.2. Metoda pomiaru i aparatura badawcza.....	77
4.3. Wyniki badań wnikania ciepła do powierzchni siatek.....	81
4.4. Wyniki badań wnikania ciepła dla struktur krótkokanałowych.....	86
4.5. Analogia transportu ciepła i masy dla przepływu laminarnego.....	89
4.6. Transport masy dla siatek.....	91
4.7. Transport masy dla struktur krótkokanałowych.....	94
4.8. Ocena własności transportowych struktur.....	96
5. PREPARATYKA KATALIZATORÓW I BADANIA KINETYKI REAKCJI.....	102
5.1. Preparatyka – metoda Langmuira-Blodgett (LB).....	102
5.2. Preparatyka – metoda polimeryzacji w niskotemperaturowej plazmie nierównowagowej (PE CVD).....	104
6. ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z MODELOWANIEM REAKTORA.....	108
7. WERYFIKACJA MODELU W OPARCIU O EKSPERYMENTY W SKALI WIELKOLABORATORYJNEJ.....	114
7.1. Pomiary reaktorowe w skali wielkolaboratoryjnej.....	114
7.2. Wyniki doświadczeń i ocena weryfikacji modelu.....	116

8. KRYTERIA OCENY EFEKTYWNOŚCI PRACY REAKTORÓW STRUKTURALNYCH.....	118
8.1. Kryteria oceny efektywności działania.....	118
8.2. Porównanie długości reaktorów i oporów przepływu.....	124
8.3. Teoria produkcji entropii w heterogenicznych reaktorach chemicznych.....	130
8.4. Entropowe kryterium oceny efektywności.....	136
9. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	151
PIŚMIENNICTWO CYTOWANE.....	154
DODATEK	
Uproszczony schemat procedury pomiarowej współczynników wnikania ciepła dla siatek i struktur krótkokanałowych.....	163
SKRÓT W JĘZYKU ANGIELSKIM.....	165

## CONTENTS

ABSTRACT.....	7
NOMENCLATURE.....	9
1. INTRODUCTION.....	15
1.1. Volatile organic compounds.....	15
1.2. Reactors applied for catalytic combustion: state of the art.....	16
1.3. Aim and range of the study.....	23
2. REAKTOR DESIGN.....	25
2.1. Transport issues for laminar flow.....	25
2.2. Conceptual assumptions of the reactor structure.....	31
2.3. Preliminary structure modelling.....	32
2.4. Laboratory-scale structure manufacturing.....	39
3. FLOW RESISTANCE FOR GAUZES AND SHORT-CHANNEL STRUCTURES.....	43
3.1. State of the art.....	43
3.2. Experimental procedure and set-up.....	49
3.3. Experimental results of flow resistance for wire gauzes.....	50
3.4. Model of flow through gauzes.....	60
3.5. Experimental results of flow resistance for short-channel structures.....	67
4. HET AND MASS TRANSFER COEFFICIENT STUDY.....	72
4.1. Literature survey.....	72
4.2. Experimental procedure and set-up.....	77

4.3. Heat transfer study for gauzes.....	81
4.4. Heat transfer study for short-channel structures.....	86
4.5. Heat and mass transfer analogy for laminar flow.....	89
4.6. Mass transfer for wire gauzes.....	91
4.7. Mass transfer for short-channel structures.....	94
4.8. Estimation of the transport properties for structures.....	96
5. CATALYST PREPARATION AND REACTION KINETICS STUDY.....	102
5.1. Preparation – the Langmuir-Blodgett (LB) method.....	102
5.2. Preparation – the low-temperature nonequilibrium plasma polymerisation method (PE CVD).....	104
6. REAKTOR MODELLING.....	108
7. MODEL VALIDATION BASED ON THE LARGE-LABORATORY SCALE EXPERIMENTS.....	114
7.1. Large-laboratory scale reactor experiments.....	114
7.2. Experimental results and the model validation.....	116
8. PERFORMANCE EFFICIENCY CRITERIA FOR STRUCTURED REACTORS.....	118
8.1. Performance efficiency criteria.....	118
8.2. Comparison of the reactor length and flow resistance.....	124
8.3. Theory of the entropy production in heterogeneous chemical reactors.....	130
8.4. Entropic efficiency criterion.....	136
9. SUMMARY AND CONCLUSIONS.....	151
REFERENCES.....	154
APPENDIX	
Simplified scheme of the experimental procedure of heat transfer coefficients for wire gauzes and short-channel structures.....	163
ENGLISH SUMMARY.....	165



## STRESZCZENIE

Lotne związki organiczne (LZO) są poważnym zagrożeniem dla środowiska. Efektywną metodą ich unieszkodliwiania jest dopalanie katalityczne. Wadą reaktorów ze złożem ziaren usypanych są znaczne opory przepływu, wadą monolitów ceramicznych – małe wartości współczynników transportu masy. Celem prezentowanej pracy było opracowanie strukturalnych nośników katalizatorów o lepszych właściwościach transportowych i niewielkich oporach przepływu. Jak wywnioskowano na podstawie analizy literaturowej, właściwą metodą intensyfikacji transportu w kanałach kapilarnych jest skrócenie długości kanału. Wstępne symulacje wykazały celowość takich rozwiązań zrealizowanych w postaci siatek (tkanych i dzianych) oraz krótkich monolitów (struktury krótkokanałowe) o kanałach trójkątnych i sinusoidalnych.

Przeprowadzono badania doświadczalne oporów przepływu dla siatek i struktur krótkokanałowych. Wobec małej dokładności dotychczasowych opracowań sformułowano nowy model przepływu, nie zawierający stałych estymowanych na podstawie eksperymentów, pozwalający na obliczenie oporów przepływu przez siatki z błędem średnim wynoszącym 14%. W modelu przyjęto przepływ laminarny rozwijający się w krótkim kanale jako zasadniczy mechanizm przepływu przez siatki. Oporo przepływu dla siatek są znacznie większe, niż dla struktur monolitycznych, a dla struktur krótkokanałowych tylko nieznacznie większe.

Badania wnikania ciepła prowadzono, ogrzewając siatki i struktury przepływającym przez nie prądem elektrycznym. Zmierzone dla siatek współczynniki wnikania ciepła były znacznie większe od współczynników struktur monolitycznych i porównywalne ze współczynnikami dla złoża ziaren. Założono dla siatek model rozwijającego się przepływu laminarnego. Dla struktur krótkokanałowych trójkątnej i sinusoidalnej zastosowano zmodyfikowane rozwiązanie teoretyczne dla przepływu laminarnego w krótkich kanałach trójkątnych. W celu przeliczenia współczynników wnikania ciepła na współczynniki wnikania masy opracowano analogię dla przepływu laminarnego, wynikającą z postaci równań Fourriera-Kirchhoffa dla problemu transportu masy i ciepła, dającą wyniki nieco różne od analogii Chiltona-Colburna. Błąd średni opracowanego dla siatek modelu wnikania ciepła i masy wynosi 10%.

Na wybraną siatkę naniesiono metodą polimeryzacji plazmowej tlenkowy katalizator kobaltowy  $\text{CoO}_x$  (PE CVD). Stosując reaktor bezgradientowy zbadano kinetykę dopalania n-heksanu i opracowano równanie Arrheniusa dla reakcji pierwszorzędowej.

Dla opracowanego reaktora strukturalnego zastosowano model przepływu tłokowego wobec nieznacznych różnic w stosunku do modelu dyspersyjnego. Przeprowadzono doświadczalną weryfikację modelu reaktora wraz z równaniami opisującymi szybkość reakcji oraz konwekcyjny transport masy dla siatek. W reaktorze w dużej skali laboratoryjnej (do  $10 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ ) wykonano w tym celu serię eksperymentów utleniania całkowitego n-heksanu na tlenkowym katalizatorze

kobaltowym  $\text{CoO}_x$  (PE CVD) naniesionym na siatkę dzianą. Wyniki obliczeń z użyciem modelu porównano z wynikami eksperymentów. Stwierdzono, że największe różnice nie przekraczały 15%, natomiast błąd średni 4%.

Dla oceny efektywności działania badanych struktur sformułowano kryterium efektywnościowe pierwszego rodzaju (podające stosunek modułu opisującego transport masy i reakcję do modułu proporcjonalnego do oporów przepływu). Dodatkowo porównano długość reaktora i opory przepływu z wybranymi reaktorami monolitycznymi (podejście „technologiczne”). Ponadto opracowano kryterium drugiego rodzaju oparte na poszukiwaniu minimum entropii produkowanej w wyniku zjawisk nieodwracalnych – konwekcyjnego transportu masy i pracy przeciwko oporom przepływu. Wyniki oceny przy zastosowaniu wszystkich wymienionych kryteriów były zbliżone. Struktury monolityczne wykazują dużą efektywność, lecz w pewnych obszarach temperatur i natężeń przepływu większa jest efektywność struktur krótkokanałowych i siatek o dużym udziale wolnej objętości.



## OZNACZENIA – SYMBOLS

$A$	– przekrój poprzeczny reaktora, $m^2$ reactor cross-sectional area
$A_c$	– przekrój poprzeczny kanału, $m^2$ channel cross-sectional area
$A_p$	– powierzchnia elementu wypełnienia reaktora, $m^2$ packing element surface area
$A, A_1, A_2$	– stałe w równaniach constants
$a$	– powierzchnia właściwa, $m^{-1}$ specific surface
$a_T$	– współczynnik przewodzenia temperatury, $m^2s^{-1}$ thermal diffusivity
$a_v$	– powierzchnia ziarna na jednostkę jego objętości, $m^{-1}$ specific surface per solid volume
$b$	– wymiar charakterystyczny kanału, rys. 5, m characteristic channel dimension, Fig. 5.
$C, C_1, C_2$	– stałe w równaniach constants
$C_A$	– stężenie reagenta, $mol\ m^{-3}$ reagent concentration
$C_{AS}$	– stężenie reagenta na powierzchni katalizatora, $mol\ m^{-3}$ reagent concentration at catalyst surface
$c_p$	– ciepło właściwe gazu, $J\ kg^{-1}K^{-1}$ gas specific heat
$D_A$	– współczynnik dyfuzji, $m^2s^{-1}$ diffusivity
$D_{AC}$	– średnica porów w modelu Armoura i Cannona [65], m pore diameter of Armour and Cannon's model
$D_{ax}$	– współczynnik dyspersji osiowej, $m^2s^{-1}$ axial dispersion coefficient
$D_c$	– średnica cylindra w zmodyfikowanym modelu Erguna, m cylinder diameter, modified Ergun model
$D_h$	– średnica hydrauliczna, m hydraulic diameter
$D_p$	– średnica sfery w modelu Erguna, m sphere diameter, Ergun model
$d_w$	– średnica drutu tworzącego siatkę, m gauze wire diameter
$E$	– energia aktywacji, $J\ mol^{-1}$ activation energy
$\bar{e}_r, \bar{e}_x$	– wektory jednostkowe układu współrzędnych unit vectors of co-ordinates
$e_i$	– błąd względny i-tego pomiaru relative error
$e_m$	– błąd średni, definicja (25) average relative error, eq. (25)
$e_{max}$	– błąd względny maksymalny, bezwymiarowy maximum relative error

$f$	– współczynnik oporu hydrodynamicznego Fanninga, równ. (1) Fanning friction factor, eq. (1)
$Gz$	– liczba Graetza, $=A w_0 \rho c_p \lambda^{-1} L^{-1}$ Graetz number
$g_0$	– prędkość masowa na przekrój pustego reaktora, $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$ superficial mass velocity
$J_A$	– gęstość dyfuzyjnego strumienia masy, $\text{kmol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ diffusion flux
$J'_A$	– dyfuzyjny strumień masy na jednostkę długości reaktora, $\text{kmol s}^{-1} \text{m}^{-1}$ diffusion stream per reactor length
$j$	– czynnik wnikania ciepła lub masy Colburna, $j_H = \text{Nu Re}^{-1} \text{Pr}^{-1/3}$ , $j_D = \text{Sh Re}^{-1} \text{Sc}^{-1/3}$ , bezwymiarowy Colburn factor
$k_C$	– współczynnik wnikania masy, $\text{m s}^{-1}$ mass transfer coefficient
$k_{Cr}$	– zastępczy współczynnik transportu-reakcji, równ. (81), $\text{m s}^{-1}$ equivalent transfer-reaction coefficient, eq. (81)
$k_r$	– stała szybkości reakcji pierwszorzędowej, odniesiona do jednostki powierzchni katalizatora, $\text{m s}^{-1}$ kinetic rate constant of the first-order reaction, referred to the catalyst surface area
$k_p$	– współczynnik przedwykładniczy wzoru Arrheniusa, $\text{m s}^{-1}$ pre-exponential coefficient in Arrhenius equation
$L$	– długość złoża, reaktora, grubość siatki, m bed length, gauze sheet thickness
$L^+$	– bezwymiarowa długość dla przepływu rozwijającego się (hydrodynamiczna), równ. (2) dimensionless length for the hydrodynamic entrance region, eq. (2).
$L^*$	– bezwymiarowa długość dla przepływu rozwijającego się (termiczna), równ. (3) dimensionless length for the thermal entrance region, eq. (3).
$L^{*M}$	– bezwymiarowa długość dla przepływu rozwijającego się (masowa), równ. (4) dimensionless length for the mass transfer entrance region, eq. (4).
$m^*$	– masowy przepływ przez reaktor, $\text{kg s}^{-1}$ mass flow rate
$N$	– liczba oczek na 1 m, $\text{m}^{-1}$ mesh number per metre
$N_A$	– ilość składnika A przetwarzana w reakcji w reaktorze, $\text{kmol s}^{-1}$ amount of substrate A consumed in the reactor
$N_{og}$	– liczba jednostek przenikania masy, bezwymiarowa number of mass transfer units
$\text{Nu}$	– liczba Nusselta, $=\alpha D_h \lambda^{-1}$ , bezwymiarowa Nusselt number
$\text{Pe}_L$	– osiowa liczba Pecleta, równ. (89), $=w_0 L D_{ax}^{-1}$ , bezwymiarowa axial Peclet number, eq. (89)
$\text{Pr}$	– liczba Prandtla, $=c_p \eta \lambda^{-1}$ Prandtl number
$Q$	– strumień ciepła, W heat flow rate
$q'$	– gęstość strumienia cieplnego, $\text{W m}^{-2}$ , bezwymiarowa heat flux
$P$	– obwód kanału, m channel perimeter

R	– stała gazowa, $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ gas constant
Re	– liczba Reynoldsa, $=w D_h \rho \eta^{-1}$ Reynolds number
$Re_d$	– liczba Reynoldsa, równ. (17), $=w_0 d_w \rho \eta^{-1}$ , bezwymiarowa Reynolds number, eq. (17)
$Re_{d,\beta}$	– liczba Reynoldsa, równ. (13), $=w_0 d_w \rho \eta^{-1} \beta^{-1}$ , bezwymiarowa Reynolds number, eq. (13)
$Re_{d,\varepsilon}$	– liczba Reynoldsa, $=w_0 d_w \rho \eta^{-1} \varepsilon^{-1}$ , bezwymiarowa Reynolds number
$S_{gen}, S_{genA}, S_{genF}, S_{genH}$	– produkcja entropii: ogólna (sumaryczna), dyfuzyjna, przepływowa, cieplna, $\text{W K}^{-1}$ entropy production rate: overall, diffusive, flow, heat
$S'_{gen}$	– produkcja entropii na jednostkę długości reaktora, $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ entropy production rate per reactor length
$s_{gen}$	– produkcja entropii odniesiona do ilości składnika A przetworzonej w reakcji, $\text{W kmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ entropy production rate per amount of substrate A consumed in the reactor
$s_f$	– grubość filmu, m film thickness
Sc	– liczba Schmidta, $=\eta \rho^{-1} D_A^{-1}$ , bezwymiarowa Schmidt number
Sh	– liczba Sherwooda, $=k_C D_h D_A^{-1}$ , bezwymiarowa Sherwood number
T, t	– temperatura, K, °C temperature
$T_S$	– temperatura ścianki rury, K tube wall temperature
$V_P$	– objętość elementu wypełnienia, $\text{m}^3$ volume of packing element
W	– moc tłoczenia płynu, W pumping power
$W'$	– moc tłoczenia płynu na jednostkę długości reaktora, $\text{W m}^{-1}$ pumping power per reactor length
w	– prędkość rzeczywista płynu, $=w_0 \varepsilon^{-1}$ , $\text{m s}^{-1}$ interstitial fluid velocity
$w_0$	– prędkość średnia płynu (na przekrój pustego reaktora), $\text{m s}^{-1}$ superficial fluid velocity
X, $X_L$	– konwersja lokalna, konwersja na wylocie z reaktora, bezwymiarowa local, final conversion
x	– współrzędna wzdłuż reaktora, m axial co-ordinate
Z	– poprawka eksperymentalna (55), bezwymiarowa experimental correction
$\alpha$	– współczynnik wnikania ciepła, $\text{W m}^{-2}\text{K}^{-1}$ heat transfer coefficient
$\beta$	– prześwit użyteczny siatki (lumen), równ. (9), bezwymiarowy gauze free opening, eq. (9)
$\Gamma, \Gamma_L$	– stężenie bezwymiarowe, równ. (89), $=C_A/C_A^0, =C_A^L/C_A^0$ dimensionless concentration, eq. (89)

$\Delta P$	– opór przepływu, Pa pressure drop (flow resistance)
$\Delta P_1$	– opór przepływu przez pojedynczą siatkę, Pa pressure drop per single gauze sheet
$\varepsilon$	– wolna objętość wypełnienia, bezwymiarowa void volume
$\eta$	– dynamiczny współczynnik lepkości, Pa s. dynamic viscosity
$\theta$	– kąt nachylenia kierunku przepływu, rad, deg angle of flow direction slope to the bed axis
$\Lambda$	– współczynnik labiryntowy, model Erguna, bezwymiarowy tortuosity factor, Ergun model
$\lambda$	– współczynnik przewodzenia ciepła, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ thermal conductivity of fluid
$\mu_A$	– potencjał chemiczny składnika dyfundującego A, $J\ kmol^{-1}$ chemical potential of diffusing agent A
$\mu_A^0$	– potencjał chemiczny w stanie standardowym, $J\ kmol^{-1}$ chemical potential of diffusing agent A, standard state
$\xi$	– kryterium entropowe efektywności, wzór (127), $J^{-1}\ K\ kmol$ entropic criterion, eq. (127)
$\rho$	– gęstość, $kg\ m^{-3}$ density
$\sigma$	– produkcja entropii na jednostkę objętości, $WK^{-1}m^{-3}$ entropy production rate per reactor volume
$\tau$	– czas, s time
$\chi, \chi_M, \chi_F$	– efektywność pierwszego rodzaju: ogólna, masowo-reakcyjna, przepływowa, odpowiednio równ. (97), (94), (96), bezwymiarowa. efficiency of the first kind: overall, mass, flow, eq. (97), (94), (96), respectively
$\Psi$	– współczynnik oporu czołowego, bezwymiarowy drag coefficient
$\Psi^*$	– współczynnik oporu czołowego według definicji (17), bezwymiarowy drag coefficient, eq. (17)

#### Indeksy dolne – subscripts

AC	– dotyczy definicji z pracy Armoura i Cannona [65] refers to Armour and Cannon's definition [65]
calc	– obliczone z równania calculated
d	– liczby kryterialne ze średnicą drutu jako wymiarem poprzecznym criterial numbers using wire diameter
e	– wartości efektywne effective
exp	– wartość eksperymentalna experimental
fd	– dotyczy warunków w pełni rozwiniętego przepływu laminarnego refers to fully developed laminar flow
H	– warunek brzegowy <H> boundary condition <H> (constant heat flux)

- I – dotyczy definicji z pracy Ingmansona i wsp. [75]  
refers to the definition of Ingmanson et al. [75]
- l – zakres laminarny (równanie Erguna)  
laminar range (Ergun equation)
- m – wartość średnia  
mean
- mon – dotyczy wartości dla klasycznego monolitu  
refers to a classic (long-channel) monolith
- s – dotyczy powierzchni struktury, siatki, katalizatora  
refers to the surface of a structure, gauze, catalyst
- str – dotyczy struktury, siatki  
refers to a gauze or short-channel structure
- T – warunek brzegowy  $\langle T \rangle$   
boundary condition  $\langle T \rangle$  (constant wall temperature)
- t – zakres burzliwy (równanie Erguna)  
turbulent range (Ergun equation)
- t – rozwiązanie teoretyczne (numeryczne, analityczne) równania Fouriera-Kirchhoffa  
refers to a theoretical solution of the Fourier-Kirchhoff equation
- W – dotyczy definicji z pracy Wu i wsp. [87]  
refers to the definition of Wu et al. [87]

#### Indeksy górne – superscripts

- 0 – dotyczy wlotu do reaktora  
refers to reactor inlet
- L – dotyczy wylotu z reaktora  
refers to reactor outlet



## 1. WPROWADZENIE

### 1.1. Lotne związki organiczne

Lotne związki organiczne (LZO; ang. *Volatile Organic Compounds - VOCs*) są obecnie jednym z poważniejszych zagrożeń dla środowiska oraz dla zdrowia i życia ludzkiego. Jednak walka z nimi jest niezwykle trudna. LZO są silnie rozcieńczone (zwykle na poziomie ppm) w dużych strumieniach gazów wylotowych. Z uwagi na ich toksyczność wymagana jest wysoka konwersja dopalanych związków organicznych.

Można rozróżnić dwie zasadnicze grupy metod prowadzących do ograniczenia emisji LZO. Pierwsza to metody prowadzące do odzysku związków organicznych z możliwością wykorzystania ich w procesach produkcyjnych. Zaliczyć do tej grupy można technologie niskotemperaturowej kondensacji (wymrażania) [1, 2], technologie adsorpcyjne – adsorpcja zmiennociśnieniowa oraz zmiennotemperaturowa – w szczególności użyteczne dla emisji o znacznym stopniu rozcieńczenia LZO [3], a także technologie membranowe. Druga grupa obejmuje procesy zmierzające do utlenienia związków organicznych. Wyróżnić tu można metody biochemiczne [4], dopalanie homogeniczne (niekatalityczne) – w szczególności dla większych stężeń LZO, a wreszcie dopalanie katalityczne.

Prezentowana praca poświęcona jest dopalaniu katalitycznemu, które stało się w ostatnim ćwierćwieczu podstawowym sposobem unieszkodliwiania szeregu szkodliwych związków chemicznych emitowanych do atmosfery w postaci gazów lub par. Substancje te podzielić można na trzy zasadnicze grupy. Pierwsza to spaliny samochodowe, zawierające tlenek węgla, węglowodory i tlenki azotu, a także cząstki stałe (sadza). W tym przypadku utlenianie katalityczne CO i węglowodorów połączone jest z katalityczną redukcją NO<sub>x</sub>. Drugą grupę stanowi metan, groźny gaz cieplarniany wydzielany w wielu procesach biotechnologicznych, zwłaszcza zaś obecny w powietrzu wentylacyjnym kopalń. Trzecia grupa to lotne związki organiczne (LZO), klasa obejmująca tysiące związków organicznych: węglowodory, chlorowcopochodne, merkaptany, monomery i inne. Zasadnicze podobieństwo pomiędzy wymienionymi tu emisjami polega na ich dużej toksyczności względnie dużej uciążliwości dla środowiska z jednej strony, z drugiej natomiast – na bardzo małych stężeniach w strumieniach gazów emitowanych do atmosfery. Różnica polega na znacząco odmiennym poziomie zaawansowania naukowo-technicznego procesu dopalania katalitycznego w wymienionych tu grupach. Dopalenie spalin samochodowych jest zapewne najbardziej rozwinięte, biorąc pod uwagę zaawansowane opracowanie katalizatora oraz realizację procesu. Obie pozostałe grupy korzystają w dużej mierze z tego dorobku. W przypadku metanu silną konkurencją dla procesu katalitycznego jest dopalanie termiczne, przebiegające w znacząco wyższych temperaturach, realizowane w reaktorach typu *swing-therm (reverse flow)*[5, 6]. Jest

to spowodowane stosunkowo małą podatnością metanu na oddziaływanie katalityczne, co skutkuje relatywnie niewielkim obniżeniem temperatury procesu katalitycznego w porównaniu z procesem homogenicznym. Katalizatory oparte na metalach szlachetnych są drogie i w dodatku ulegają często dezaktywacji. Natomiast realizacja procesu dopalania metanu w reaktorach typu *swing-therm* nie powoduje istotnie większej energochłonności, choć zapewne koszty inwestycyjne są poważne.

W opisywanych tu badaniach skoncentrowano się głównie na grupie trzeciej, czyli lotnych związkach organicznych (LZO). Istnieje kilka zbliżonych definicji LZO. Według de Neversa [7] są to związki organiczne wykazujące w temperaturze pokojowej prężności par większe, niż 70 Pa, i których temperatury wrzenia nie przekraczają 260°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Zazwyczaj mają one do 12 atomów węgla w cząsteczce. Złożoność tej obszernej grupy związków, obejmującej między innymi merkaptany i chlorowcopochodne, czyli związki zawierające siarkę i chlorowce, stwarza szereg wymagań w stosunku do stosowanych katalizatorów. W szczególności metale szlachetne – najpopularniejszy składnik katalizatorów dopalania – podatne są na zatrucie, depozyty koksowo-węglowe (powstające często przy dopalaniu ciężkich węglowodorów) oraz dezaktywację termiczną (spiekanie). Często lotne związki organiczne występują w postaci bardzo złożonych mieszanin (nawet ponad sto składników), co znacząco utrudnia określenie kinetyki reakcji dla poszczególnych związków. Pewne składniki mieszaniny reakcyjnej mogą być bowiem wzajemnie konkurencyjne wobec centrów aktywnych i wzajemnie opóźniać – ale także przyspieszać – przebieg reakcji.

Konsekwencje emisji LZO są bardzo poważne zarówno dla zdrowia ludzkiego, jak i dla środowiska i pociągają za sobą bardzo poważne koszty. Dla przykładu, w USA średnie (na obszarze kraju) stężenie benzenu w powietrzu na zewnątrz budynków przekracza 16 razy granicę bezpieczeństwa onkologicznego (*cancer health benchmark*) [8], przekraczając tę granicę nawet 1200 razy w obszarach przemysłowych. Roczny koszt monitoringu i kontroli emisji LZO przekracza w USA 4 mld \$ [9]. W Polsce emisje LZO szacować można na 900 tys. ton [10], przy czym emisje pochodzące ze źródeł antropogenicznych (bezpośredni rezultat działalności człowieka) szacowane są na około 600 tys. ton [11]. Głównymi źródłami tych emisji są transport drogowy, stosowanie rozpuszczalników (np. lakiernie), przemysł petrochemiczny i chemiczny, a także rolnictwo i przemysł rolno-spożywczy. Dużą część emitowanych związków to silne trucizny, substancje kancerogenne i mutagenne.

Rodzaje emisji LZO są niemal tak zróżnicowane, jak emitowane związki chemiczne. Istnieje grupa emisji rozproszonych, drobnych w istocie, lecz bardzo licznych. Każda stacja benzynowa emituje opary benzyny, z każdego samochodu odparowują drobne ilości paliwa. Każde użycie lakierów i rozpuszczalników pociąga za sobą emisję LZO. Związki organiczne emitowane są przez powierzchnie wykonane z tworzyw sztucznych. W rolnictwie źródłem emisji są zwierzęta hodowlane, gnojowica, gnijące resztki, odpady w produkcji rolno-spożywczej.



Takimi emisjami trudno się jednak obecnie zajmować z uwagi na ich rozproszenie. Emisje rozproszone powinny być eliminowane poprzez stosowanie odpowiednich materiałów i technologii – np. farb i lakierów wodorozcieńczalnych, oraz prostych czasami rozwiązań - np. dystrybutorów paliw zabezpieczających przed odparowaniem i rozlaniem benzyny. Na obecnym etapie należy chyba skoncentrować się na dopalaniu w stosunku do skoncentrowanych, punktowych emisji o charakterze przemysłowym.

Różnorodność emisji LZO jest ogromna. Wiele zakładów przemysłowych posiada lakiernie i emaliernie, które emitują znaczne ilości LZO. Znaczne ich ilości wydzielają się w zakładach produkujących i przetwarzających tworzywa sztuczne, żywice, farby, lakiery i kleje. Duże ilości węglowodorów, w tym aromatycznych, ale również innych związków organicznych, są emitowane przez zakłady petrochemiczne i koksownie. Także wiele innych zakładów chemicznych i farmaceutycznych ma tu swój niechlubny udział. Nawet pozornie mało groźny przemysł rolno-spożywczy - rzeźnie, zakłady mięsne, cukrownie, wędzarnie – emituje znaczne ilości szkodliwych związków organicznych.

Typowym przykładem emisji LZO może być lakiernia, a dokładniej jej system wentylacyjny. Że nie jest to problem marginalny, świadczy zużycie rozpuszczalników organicznych szacowane na naszym kontynencie na około 5 mln ton rocznie [12]. Rozpuszczalniki w powietrzu osiągają stężenia rzędu ppm, zwykle poniżej 0,1% mol. Strumień powietrza wylotowego jest bardzo duży, a jego temperatura zbliżona do temperatury otoczenia. Niezbędne jest zatem podgrzanie gazu - taka sytuacja jest typowa dla emisji zarówno LZO, jak i metanu. Stosowane są różne systemy regeneracji ciepła, np. metoda *swing-therm*.

Dwie immanentne cechy: niewielkie stężenia i duże strumienie gazów wylotowych implikują dwa zasadnicze problemy w dopalaniu LZO. Pierwszy problem to ograniczenie ogólnej szybkości procesu szybkością transportu masy do powierzchni katalizatora. Drugi problem to konieczność utrzymania możliwie małych oporów przepływu przez reaktor wobec znacznych kosztów tłoczenia dużych ilości gazu. Sytuację komplikuje dodatkowo toksyczność większości LZO wymuszająca znaczny stopień konwersji, a więc w konsekwencji długi reaktor.

Reasumując, dla dopalania LZO (a także metanu) reaktor powinien zapewnić bardzo intensywny transport reagentów do powierzchni katalizatora, małe opory przepływu, wysoki stopień konwersji i bardzo aktywny katalizator, dodatkowo wysoce pożądana byłaby względna łatwość adaptacji dla metody *swing-therm*. Jednak dość bliskie były wymagania w stosunku do dopalania spalin samochodowych, wprawdzie bez problemu podgrzewania gazu i regeneracji ciepła, lecz w zamian obejmując bardzo poważny problem redukcji NO<sub>x</sub>. I w tej dziedzinie odniesiono niekwestionowany sukces. Okazuje się jednak, że rozwiązania "samochodowe" nie w pełni dają się zaadaptować do problemu LZO.

## 1.2. Reaktory stosowane w dopalaniu katalitycznym: aktualny stan wiedzy

W procesach dopalania katalitycznego stosowane są powszechnie w zasadzie dwie grupy reaktorów. Pierwszą są reaktory ze złożem usypanych ziaren katalitycznych (*packed-bed reactors*). Jest to klasyczne rozwiązanie, zbadane i opisane wielokrotnie [13], ale dziś uznać je można za konserwatywne. Podstawowym powodem są znaczne opory przepływu przez złożę i idące za tym ograniczenie minimalnej średnicy ziaren. Zwykle stosowane są ziarna w zakresie 2-10 mm. W przypadku szybkich reakcji i katalizatorów o typowych strukturach prowadzi to najczęściej do dużych wartości modułu Thiele'go, a tym samym do małych wartości współczynników efektywności ziarna katalitycznego. Katalizator jest wówczas wykorzystany tylko częściowo. Taka sytuacja – szybkiej reakcji katalitycznej – jest typowa dla procesów dopalania katalitycznego, w których stosuje się drogie, oparte na metalach szlachetnych (głównie platynie), katalizatory. Takie rozwiązanie, nie wykorzystujące całkowicie drogiego materiału katalitycznego, jest trudne do zaakceptowania na przykład przy dopalaniu spalin samochodowych.

Pewnym obejściem przedstawionego powyżej problemu są reaktory fluidalne względnie reaktory z transportem pneumatycznym złoża [13]. Stosowane są w nich bardzo małe ziarna katalizatora (zwykle znacznie poniżej 1mm, typowo do 0,1mm), co umożliwia praktycznie stuprocentową efektywność, a więc całkowite wykorzystanie materiału katalitycznego. Pomimo tak małych cząstek opory przepływu nie są zbyt duże, łatwa jest wymiana katalizatora oraz grzanie lub chłodzenie warstwy fluidalnej. To zadecydowało o wykorzystywaniu takich reaktorów w silnie egzotermicznych procesach utleniania selektywnego [14, 15]. Jednak reaktory te wymagają złożonych instalacji, znaczna część katalizatora ulega degradacji mechanicznej i wywiewaniu, przez co technologia ta może być stosowana dla relatywnie tanich układów katalitycznych, z pewnością nie zawierających metali szlachetnych, co ma zwykle miejsce dla przypadków dopalania katalitycznego.

Drugą, znacznie nowocześniejszą grupą są reaktory strukturalne. Aktualnie nazwę tę utożsamia się zwykle z grupą reaktorów monolitycznych [16], co jest rezultatem wielkiego sukcesu monolitycznych dopalaczy spalin samochodowych. Jednak wprowadzane są również nowe, odmienne realizacje struktur katalitycznych.

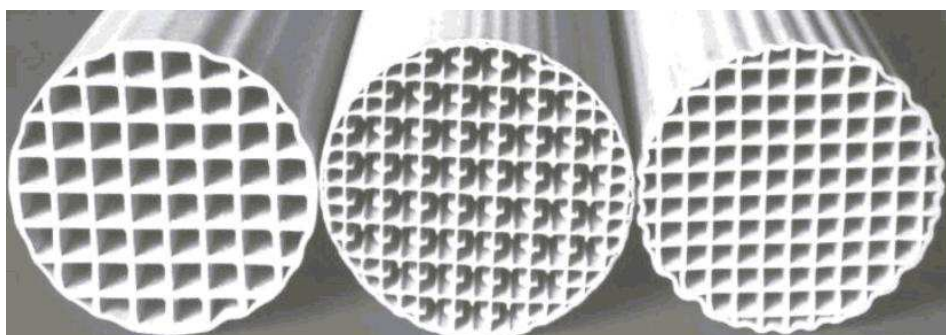
Typowy monolit ceramiczny posiada wiele równoległych kanałów, standardowo 25 do 900 kanałów na cal kwadratowy (cps – *channels per square inch*), co odpowiada powierzchni jednostkowej od 650 do 4300 m<sup>-1</sup> (tabela 1 [17]). Kanały mają zwykle wymiary poprzeczne od 4,2 do 0,8 mm, natomiast długość zależy od szeregu parametrów, dla dopalaczy samochodowych około 100-200 mm. Kanały są zazwyczaj kwadratowe, czasami prostokątne, trójkątne, sześciokątne, mogą być wyposażone w żebra wewnętrzne (rys. 1). Kanały kwadratowe - najczęściej stosowane - w wyniku naniesienia warstw katalitycznych na ścianki ulegają pewnemu zaokrągleniu, w wyniku czego wielu badaczy stosuje w obliczeniach zależności odpowiadające kanałom okrągłym. Materiałem ceramicznym jest zwykle kordieryt

o różnej porowatości, znane są też inne tworzywa ceramiczne, a ponadto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , węgiel (grafit) i inne [17]. Monolity metalowe są rzadziej spotykane, głównie z uwagi na trudności w osadzaniu substancji katalitycznej na ich powierzchni [16, 18, 19].

Tabela 1. Parametry geometryczne monolitów ceramicznych [17].  $D_p$  oznacza średnicę ziarna dającego zbliżoną powierzchnię właściwą

Table 1. Geometrical parameters of ceramic monoliths [17].  $D_p$  denotes the diameter of a grain assuring specific surface close to the monolith

Gęstość kanałów cpsi	Grubość ścianki mm	Powierzchnia jednostkowa $a$ , $\text{m}^{-1}$	Wolna objętość $\varepsilon$	Bok kanału ( $2b$ ), m	$D_h$ m	$D_p$ m
25	0,889	651	0,68	0,00419	0,00418	0,00482
50	0,635	917	0,68	0,00296	0,00297	0,00342
100	0,381	1339	0,72	0,00216	0,00215	0,00235
200	0,267	1898	0,73	0,00153	0,00154	0,00165
400	0,102	2709	0,85	0,00117	0,00126	0,00116
900	0,051	4311	0,83	0,00080	0,00077	0,00073



Rys. 1. Przykładowe monolity ceramiczne  
Fig. 1. Models of ceramic monoliths

Główną zaletą struktur monolitycznych są małe opory przepływu osiągnięte przy bardzo znacznym rozwinięciu powierzchni. Jak wynika z tabeli 1, osiągnięcie w reaktorze ze złożem usypanym identycznej powierzchni właściwej, jak w przypadku monolitu 900 cpsi, wymaga zastosowania ziaren o wymiarach poniżej 1mm, co powoduje bardzo duże opory przepływu i czyni całą operację nieopłacalną lub w ogóle niemożliwą. Ta cecha stała się powodem zastosowania struktur monolitycznych w charakterze dopalaczy spalin samochodowych. Tym samym ten typ reaktora stał się światowym rekordzistą pod względem liczby

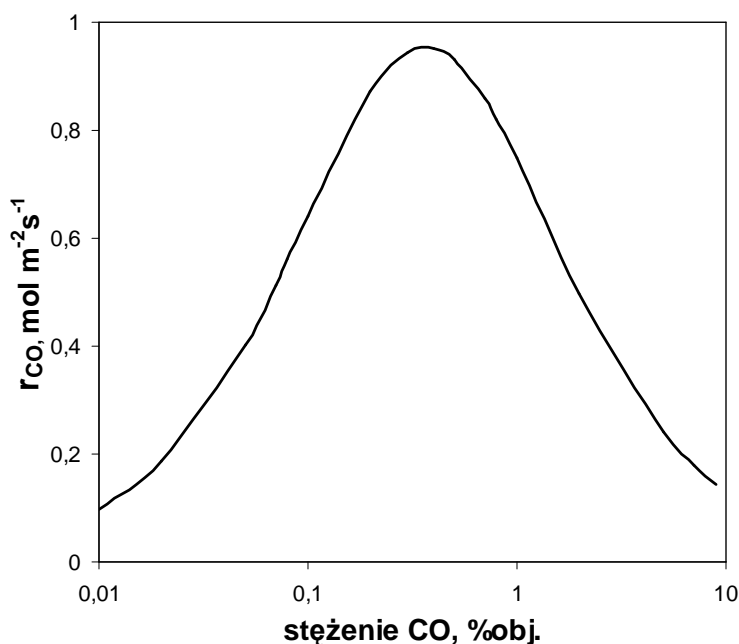
działających aparatów. Kolejną zaletą jest relatywnie mała grubość warstwy porowatego katalizatora osadzonej na ściankach kanałów monolitu. Opór dyfuzji wewnętrznej jest zatem niewielki w porównaniu z ziarnami katalitycznymi o średnicy kilku milimetrów, w rezultacie współczynniki efektywności są bliskie jedności, aczkolwiek nie we wszystkich przypadkach [20]. Umożliwia to lepsze wykorzystanie substancji aktywnej katalizatora, którą stanowią często bardzo drogie metale szlachetne. Nie jest to problem marginalny, jako, że zdecydowana większość światowej produkcji platyny jest zużywana właśnie dla potrzeb dopalaczy spalin samochodowych; najmniejsza nawet oszczędność ma w skali globalnej ogromne znaczenie. Do wad struktur monolitycznych należą natomiast przede wszystkim małe wartości współczynników wnikania masy i ciepła do powierzchni ścianek kanałów.

Opracowano szereg kompozycji katalizatorów umożliwiających utlenienie wielu związków organicznych. W większości są to katalizatory wykorzystujące metale szlachetne: platynę, pallad, rod, w mniejszym stopniu złoto. Stosowane są liczne domieszki poprawiające efektywność reakcji zarówno w odniesieniu do dopalania (CO i węglowodorów, CH, a także cząstek stałych, tzw. *particulate matter*, PM), jak i selektywnej redukcji NO<sub>x</sub>. Nowe normy czystości spalin z jednej strony, a coraz doskonalsze konstrukcje silników z drugiej, stawiają coraz to nowe wyzwania dopalaczom samochodowym. Silniki na tzw. ubogą mieszanę (z bezpośrednim wtryskiem paliwa) pracują w warunkach nadmiaru tlenu i niedoboru węglowodorów; emisja CH i CO jest tu bardzo mała, przy znacznej emisji NO<sub>x</sub>. Dla poprawy sytuacji stosowane są tzw. pułapki tlenowe (tlenki ceru) i azotowe (tlenek baru) dla chemisorbowania okresowego nadmiaru O<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> a następnie redukcji NO<sub>x</sub> i desorpcji tlenu w chwilach podwyższonej emisji CO/CH, np. podczas przyspieszania.

Dopalacze spalin samochodowych oparte na monolicie ceramicznym i katalizatorze trójfunkcyjnym Pt, Pd, Rh osiągnęły niekwestionowany sukces i stały się światowym standardem, co oczywiście nie wyklucza dalszych udoskonaleń i innych konstrukcji, np. monolitów metalowych. Nieodparcie nasuwa się jednak pytanie, dlaczego to rozwiązanie, tak skuteczne przy złożonym zagadnieniu dopalania spalin samochodowych, nie jest wystarczająco dobre dla dopalania LZO czy metanu?

Chemia dopalania CO na katalizatorach stałych, w szczególności zawierających platynę, jest dość złożona i różni się istotnie od przypadków większości związków organicznych, w tym węglowodorów. Podczas dopalania CO występuje mianowicie zjawisko autoinhibicji, polegające – w dużym uproszczeniu – na „odwrotnym zatruciu” centrów aktywnych przez adsorbujące się na nich molekuly tlenku węgla [21]. Na rys. 2 przedstawiono zależność szybkości reakcji całkowitego utleniania tlenku węgla na katalizatorze platynowym (typowo stosowanym w strukturach monolitycznych) od jego stężenia w mieszaninie reakcyjnej. Przy przekroczeniu pewnego stężenia CO szybkość reakcji gwałtownie maleje. W rezultacie przy małych wartościach współczynników transportu masy szybkość procesu może być ograniczona dyfuzyjnie, jednak przy intensywnym transporcie masy to kinetyka

będzie limitowała proces, jeżeli tylko stężenie CO na powierzchni katalizatora osiągnie wartości większe, niż odpowiadające maksimum krzywej kinetycznej. W tej sytuacji małe wartości współczynników wnikania masy mogą nie wpływać istotnie na zmniejszenie ogólnej szybkości procesu. W tradycyjnych silnikach benzynowych stężenie CO w spalinach jest rzędu 1-2% obj., a więc leży na opadającej gałęzi krzywej kinetycznej. Należy jednak podkreślić, że kinetyka dopalania innych związków nie wykazuje z reguły takich efektów. W szczególności dotyczy to LZO, których stężenia są typowo o 1-2 rzędy mniejsze, niż CO w spalinach, a proces limitowany jest zazwyczaj, przynajmniej w części reaktora, transportem reagentów do katalizatora.



Rys. 2. Zależność szybkości reakcji dopalania tlenku węgla od jego stężenia według Voltza i wsp. [21]  
 Fig. 2. Reaction rate of the CO full combustion vs. CO concentration according to Voltz et al. [21]

Zbyt mała intensywność transportu masy w strukturach monolitycznych stała się istotnym ograniczeniem dla wielu procesów, zwłaszcza cechujących się szybkim przebiegiem reakcji - na przykład dla dopalania katalitycznego. Stąd rozpoczęto intensywne prace nad nowymi typami strukturalnych reaktorów katalitycznych, które powinny łączyć intensywny transport masy z relatywnie małymi oporami przepływu przy możliwie rozwiniętej powierzchni wypełnienia.

Reaktory z siatkowym wypełnieniem katalitycznym (siatki platynowe) stosowane były do utleniania amoniaku od około stu lat, lecz, za wyjątkiem procesu Andrussova (produkcja HCN), takie konstrukcje reaktorów nie były raczej stosowane. Zapewne wśród przyczyn wymienić można wysoką cenę siatek wykonanych z metali

szlachetnych. Ostatnio poczyniono jednak duży postęp w dziedzinie osadzania katalizatorów na powierzchni metali, w tym stali stopowych, i zaczęto czynić próby z katalizatorami siatkowymi, zwłaszcza w dziedzinie dopalania katalitycznego. Dla przykładu na siatkę ze stali stopowej (Kanthal) nanoszona jest metodą napyłania płomieniowego warstwa porowatej ceramiki, na której z kolei osadzone są metodami mokrymi kolejne warstwy katalityczne. Oferuje takie reaktory szwedzka firma Katator AB, a opisują je w swej pracy Ahlström-Silversand i Odenbrand [22]. Podobną konstrukcją jest Microlith opisywany przez Lyubovsky'ego i wsp. [23]. W obu przypadkach reaktory są zbudowane z siatek tkanych, lecz coraz częściej pojawiają się informacje o siatkach dzianych, czasami o rozbudowanej, przestrzennej strukturze. Stosowane są one obecnie głównie do utleniania amoniaku [24]. W szczególności wymienić tu należy nową generację siatek dzianych o rozbudowanej strukturze przestrzennej, których przykładem może być Multinit [25]. Według Perez-Ramireza i wsp. [26] przestrzenna struktura zdecydowanie poprawia selektywność procesu poprzez ograniczenie przegrzewania katalizatora (zjawiska *hot-spot*) oraz obniża opory przepływu. Katalityczne siatki dziane o różnych splotach stosowane są już także w innych procesach chemicznych, na przykład uwodornienia [27]. Pojawiają się także informacje o próbach stosowania siatek cięto-ciągnionych [28] i cienkich, drobno perforowanych folii metalowych z osadzonym na nich katalizatorem [29].

Wspomnieć należy również o innej grupie katalitycznych wypełnień strukturalnych, w których w metalową strukturę wbudowane są niemetaliczne katalizatory. Cała grupa takich wypełnień jest od szeregu lat stosowana w kolumnach destylacji reaktywnej [30 - 32]. Wymienić tu można takie wypełnienia, jak KATAPAK-S, KATAPAK-SP, KATAMAX czy MULTIPAK. Katalizator w postaci drobnych ziaren (nawet poniżej 1mm średnicy) jest w tych konstrukcjach zamknięty w siatkowych pojemnikach. Wypełnienia te mogą być stosowane także w innych niż destylacja reaktywna procesach, na przykład w reakcjach prowadzonych tradycyjnie w reaktorach trójfazowych (*trickle-bed reactors*). Rozwijane są również wypełnienia, w których granulki katalizatora o rozmiarach nawet poniżej 100 $\mu$ m są unieruchomione w subtelnej strukturze - siateczce wykonanej różnymi technikami z metalowych włókien [33, 34]. Siatkę taką – o odpowiednich właściwościach katalitycznych – można formować przestrzennie w praktycznie dowolny sposób.

Szereg badaczy postuluje zastosowanie jako nośnika dla katalizatora pian metalowych [35], ceramicznych [36, 37] względnie – dla wyższych temperatur – węglowych [38]. Piany takie z uwagi na znaczną wolną objętość (rzędu 90%) zapewniają małe opory przepływu, a ich niezbyt dużą powierzchnię właściwą (1-2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) powiększa się poprzez zastosowanie warstw pośrednich (*washcoat*). Czasami katalizator może być osadzany na powierzchni różnorodnych włókien (szklanych, węglowych, ceramicznych itp.). Z włókien takich formuje się tkaniny, maty, filce i tym podobne wyroby o właściwościach katalitycznych [39, 40].

Mikroreaktory są klasą reaktorów chemicznych intensywnie rozwijaną ostatnimi laty [41]. Zapewniają one ekstremalne rozwinięcie powierzchni i doskonały dostęp do

katalizatora. Mikroreaktory mogą być zintegrowane z wymiennikami ciepła zapewniając doskonałą kontrolę temperatury procesu i przez to dobrą selektywność reakcji [42, 43].

Należy zwrócić uwagę, że większość najnowszych opracowań struktur katalitycznych opartych jest na metalu jako podstawowym tworzywie, z którego uformowana jest struktura wewnętrzna reaktora. Dzięki nowym stalom stopowym typu Kanthal stało się możliwe stosowanie metalu dla temperatur powyżej 1000°C, dawniej zastrzeżonych wyłącznie dla ceramiki. Łatwość kształtowania struktur ze stali jest znacznie większa, ponadto możliwe jest wykonywanie struktur o znacznie większej wolnej objętości, niż to umożliwiają tworzywa ceramiczne. Nie oznacza to oczywiście odwrotu od ceramiki, obecnie jednak w badaniach struktury metalowe wydają się coraz bardziej znaczące.

### 1.3. Cel i zakres pracy

Należy podkreślić, że dotychczas powszechnie stosowane do dopalania monolityczne reaktory katalityczne nie spełniają zadowalająco specyficznych wymagań stawianych przez lotne związki organiczne. Podstawowym mankamentem są stosunkowo małe wartości współczynników transportu masy, co powoduje dyfuzyjne (transportowe) ograniczenie procesu i przyczynia się do nieracjonalnego wydłużenia reaktora. W rezultacie również wzrastają nadmiernie opory przepływu. Podstawowa zaleta struktur monolitycznych – małe opory przepływu – jest zatem niedostatecznie wykorzystana. Z tego powodu w toku całej pracy struktury monolityczne traktowane były jako nowoczesny standard i zarazem poziom odniesienia.

Celem pracy stało się skonstruowanie reaktora strukturalnego, a raczej opracowanie założeń pewnej klasy reaktorów, wykazujących zdecydowanie intensywniejszy transport masy, niż struktury monolityczne, przy zachowaniu relatywnie niedużych oporów przepływu. Opracowany reaktor – czy raczej strukturalne wypełnienie katalityczne reaktora – powinno spełniać pewne podstawowe założenia:

- intensywniejszy niż w strukturach monolitycznych transport masy;
- zbliżone, lub niewiele większe, opory przepływu w porównaniu z reaktorami monolitycznymi;
- co najmniej zbliżona do struktur monolitycznych (lub większa) powierzchnia właściwa;
- możliwość osadzenia katalizatora na powierzchni wypełnienia.

Postanowiono wykonać wypełnienie z metalu z uwagi na większą łatwość realizacji takiego prototypu oraz zgodność ze współczesnymi tendencjami w dziedzinie konstrukcji reaktorów strukturalnych. Założony zakres pracy obejmował:

- analizę literaturową i teoretyczną problemu i wypracowanie założeń dla konstrukcji reaktorów;
- wykonanie wypełnień prototypowych;

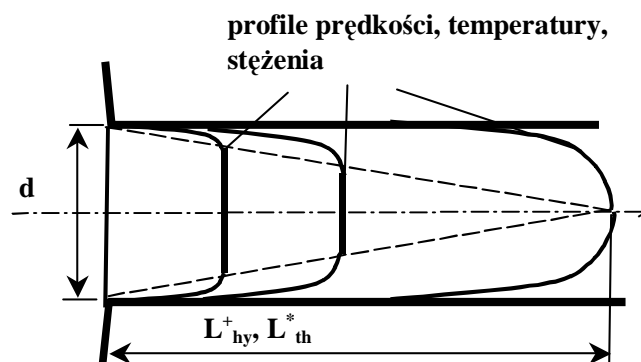
- wykonanie eksperymentalnych badań oporów przepływu dla opracowanych wypełnień oraz sformułowanie ogólnego modelu zjawiska przepływu przez wypełnienia;
- wykonanie eksperymentalnych badań transportu ciepła dla wypełnień oraz sformułowanie modelu transportu w opracowanych wypełnieniach;
- obliczenie współczynników transportu masy na podstawie analogii transportu ciepła i masy;
- opracowanie i analiza modelu matematycznego reaktora;
- naniesienie katalizatora na powierzchnię wypełnienia (przy współpracy ze specjalistami z dziedziny katalizy);
- wykonanie badań kinetyki dopalania na wykonanym katalizatorze i opracowanie równania kinetycznego;
- wykonanie eksperymentów dopalania LZO w większej skali laboratoryjnej;
- porównanie wyników eksperymentalnych z obliczeniami modelowymi (weryfikacja doświadczalna modelu);
- ocena opracowanej konstrukcji – porównanie ze standardem (monolitem ceramicznym) przy zastosowaniu opracowanych kryteriów oceny efektywności.



## 2. KONSTRUKCJA REAKTORA

### 2.1. Zagadnienia transportu dla przepływu laminarnego

Wspólną cechą większości reaktorów strukturalnych jest znaczne rozwinięcie powierzchni. W rezultacie średnica ekwiwalentna kanałów jest mała, porównywalna na ogół z rozmiarami kanałów w monolitach ceramicznych (tabela 1), i na ogół nie wynosi więcej, niż kilka milimetrów. W tak małych kanałach ma miejsce niewątpliwie przepływ laminarny; dla osiągnięcia zakresu burzliwego niezbędne byłoby stosowanie bardzo dużych prędkości gazu, skutkujące dużymi oporami przepływu. W kolejnym rozdziale postanowiono zestawić szereg informacji dotyczących przepływu laminarnego i zachodzących w nim zjawisk transportu pędu, ciepła i masy, a także usystematyzować nomenklaturę dotyczącą tego zagadnienia. Należy podkreślić, że w prezentowanej pracy konsekwentnie stosowano nomenklaturę zaproponowaną w monografii Shaha i Londona [44].



Rys. 3. Formowanie się warstwy laminarnej na wlocie do kapilary  
Fig. 3. Laminar layer forming at the capillary tube entrance

Według Shaha i Londona [44] wyróżnić możemy dwa zasadnicze typy przepływu laminarnego. **Przepływ rozwinięty** (*laminar developed flow*), zwany przepływem Hagen-Poiseuille'a, cechuje się uformowanym profilem prędkości, w kanale okrągłym o kształcie parabolicznym (paraboloidy obrotowej). Taki przepływ formuje się po przebyciu pewnego odcinka kanału. We wlotowym (rozbiegowym) odcinku kanału występuje **przepływ rozwijający się** albo **nieuformowany przepływ laminarny** (*laminar developing flow*). Jeżeli na wlocie do kanału profil prędkości jest płaski, to formowanie się profilu prędkości przedstawia poglądowo rys. 3. Analogicznie formuje się profil temperaturowy w przypadku transportu ciepła pomiędzy płynem a ścianą kanału oraz profil stężeniowy w przypadku transportu

masy (np. w wyniku reakcji chemicznej przebiegającej na ściance kanału, co zachodzi w reaktorach monolitycznych). Odcinek, na którym następuje formowanie się profili, nosi nazwę odcinka wlotowego. Na tym odcinku współczynniki oporu hydrodynamicznego, transportu masy i ciepła są większe, niż dla przepływu rozwiniętego. Transport pędu, ciepła i masy zachodzi tu bowiem poprzez stosunkowo cienką warstwę laminarną. Dla w pełni rozwiniętego przepływu laminarnego transport przebiega na drodze porównywalnej z promieniem ekwiwalentnym kanału.

Opory przepływu są konsekwentnie definiowane równaniem Darcy-Weisbacha ze współczynnikiem oporu hydrodynamicznego Fanninga:

$$\frac{\Delta P}{L} = 2f \frac{\rho w_0^2}{\varepsilon^2 D_h} \quad (1)$$

Dla przepływu rozwiniętego iloczyn współczynnika oporu przepływu i liczby Reynoldsa ( $f \cdot Re$ ) jest w zasadzie tylko funkcją kształtu kanału. Podobnie ma się sytuacja z liczbami kryterialnymi opisującymi transport ciepła i masy (liczby Nusselta,  $Nu$  i Sherwooda,  $Sh$ ): dla bardzo długich kanałów zależą one praktycznie tylko od kształtu kanału oraz warunków brzegowych na jego ściankach. Wartości współczynników oporu hydrodynamicznego oraz liczb Nusselta i Sherwooda dla różnych kształtów przekroju poprzecznego kanałów według [44] zestawiono w tabeli 2. Długość odcinka wlotowego przyjęta jest do osiągnięcia w osi kanału 99% wartości prędkości (temperatury, stężenia) charakterystycznej dla przepływu rozwiniętego [44]. Należy podkreślić, że Shah i London [44] rozróżniają różne typy odcinków wlotowych. Odcinek rozbiegowy hydrodynamiczny zakłada na wlocie płaski profil prędkości i tylko profil prędkości jest formowany (bez transportu ciepła i masy). Odcinek wlotowy termiczny zakłada na wlocie do kanału (a właściwie do rozważanego odcinka kanału) w pełni uformowany laminarny profil prędkości (rozwinięty, paraboliczny), natomiast płaski profil temperatury formujący się na termicznym odcinku wlotowym. Odpowiada to klasycznemu zagadnieniu Graetza [45]. Wreszcie równolegle rozwijane profile temperatury i prędkości zakładają oba profile płaskie na wlocie do kanału i formujące się na odcinku wlotowym. Długości odcinka wlotowego są określane w postaci długości bezwymiarowych zdefiniowanych równaniami (2) i (3). W ten sposób wyróżnić można trzy różne rodzaje laminarnego przepływu rozwijającego się [44]:

- 1 – przepływ rozwijający się hydrodynamicznie (*hydrodynamically developing flow*), w zasadzie bez transportu ciepła;
- 2 – przepływ rozwijający się termicznie (*thermally developing flow*) (profil prędkości rozwinięty), jest to tzw. zagadnienie Graetza [45];
- 3 – przepływ rozwijający się równolegle (*simultaneously developing flow*) (profile prędkości i temperatury płaskie na wlocie do kanału).

Tabela 2. Wartości współczynników oporu hydrodynamicznego Fanninga oraz liczb Nusselta i Sherwooda dla różnych kształtów kanałów oraz długość odcinka wlotowego [44].  $\langle T \rangle$  i  $\langle H \rangle$  oznaczają odpowiednio warunki stałej temperatury ścianki i stałego strumienia ciepłego (masowego) na ściance kanału. Indeks „fd” dotyczy rozwiniętego przepływu laminarnego (*fully developed flow*)

Table 2. Fanning friction factor, Nusselt and Sherwood number values for different channel cross-sectional shapes and the entrance length [44].  $\langle T \rangle$  and  $\langle H \rangle$  denote boundary conditions of constant temperature and heat flux, respectively, at the channel wall. Subscript “fd” refers to the fully developed laminar flow

Kształt przekroju poprzecznego	Przepływ rozwinięty			Odcinek wlotowy: $L^+ = L/(D_h Re)$ , $L^* = L/(D_h Re Pr)$			
	$\langle T \rangle$ $Nu_{fd}$ $Sh_{fd}$	$\langle H \rangle$ $Nu_{fd}$ $Sh_{fd}$	$(f \cdot Re)$	Hydrodynamiczny $L^+$	Termiczny $\langle T \rangle$ $L^*$	Termiczny $\langle H \rangle$ $L^*$	Równoległy $L^*$
okrągły	3,657	4,364	16	0,056	0,033	0,043	0,053
płyty równoległe	7,540	8,235	24	0,011	0,0080	0,01	0,017
kwadrat	2,976	3,608	14,23	0,09	0,041	0,066	0,34
trójkąt równoboczny	2,470	3,111	13,33	0,04	-	-	-
sinusoida	2,450	3,102	13,023	0,04	-	-	-

W przypadku przepływu rozwijającego się równoległe, tempo rozwijania się profili prędkości i temperatury zależy od wartości liczby Prandtla. Dla  $Pr=1$  oba profile rozwijają się z jednakową szybkością. Dla  $Pr>1$  profil prędkości rozwija się szybciej, niż temperatury, i dla  $Pr=\infty$  profil prędkości jest zawsze rozwinięty (nawet na wlocie do kanału); przykładem może być ciecz o bardzo dużej lepkości. Dla  $Pr=0$  z kolei dobrym przybliżeniem jest ciekły metal; profil prędkości pozostaje płaski, natomiast profil temperatury rozwija się niemal natychmiast (tzw. *slug flow*).

Transport pędu i ciepła w przepływie laminarnym opisany jest odpowiednio równaniami Naviera-Stokesa i Fourriera-Kirchhoffa. Na wlocie do kanału, o czym wspomniano powyżej, stosowane są różne warunki brzegowe (przepływ rozwijający się pod względem hydrodynamicznym, termicznym lub równoległe). Na ściance kanału można rozróżnić dwa zasadnicze warunki brzegowe, które klasycznie opisywane są jako  $\langle T \rangle$  - stała temperatura ścianki, i  $\langle H \rangle$  - stały strumień ciepły (względnie masowy) na ściance kanału.

Dla przepływu laminarnego, zwłaszcza dla odcinka wlotowego do kanału (w krótkich kanałach) dominują rozwiązania teoretyczne. Liczba prac eksperymentalnych jest stosunkowo niewielka, za to istnieje wiele prac prezentujących rozwiązania równań Naviera-Stokesa i Fourriera-Kirchhoffa w postaci

zależności opisujących współczynniki oporu Fanninga oraz liczby Nusselta dla różnych warunków brzegowych. Shah i London [44] prezentują te zależności w formie funkcji parametrów bezwymiarowych - bezwymiarowej długości kanału, zdefiniowanej dla przepływu rozwijającego się hydrodynamicznie:

$$L^+ = \frac{L}{D_h Re} \quad (2)$$

a dla przepływu rozwijającego się termicznie:

$$L^* = \frac{L}{D_h Re Pr} \quad (3)$$

Należy podkreślić, że bezwymiarowa długość cieplna jest powiązana z liczbą Graetza prostą zależnością

$$L^* = \frac{\pi}{4} \frac{1}{Gz} \quad (4)$$

Ponieważ uznano, że monografia Shaha i Londona [44] jest obecnie najbardziej kompetentnym opisem przepływu laminarnego, postanowiono stosować się do przedstawionej w niej nomenklatury i sposobu opisu formalnego.

Współczynnik Fanninga dla odcinka wlotowego (hydrodynamicznego) określany jest w pracy [44] jako „pozorny” (*apparent*). W pracy tej zestawiono szereg zależności, w postaci równań, wykresów i tabel, opisujących pozorny współczynnik Fanninga i liczbę Nusselta dla przepływu rozwijającego się w różnych warunkach i dla różnych kształtów przekroju poprzecznego kanału.

Należy w tym miejscu zauważyć, że transport ciepła i masy opisany jest dla przepływu laminarnego identycznymi równaniami - równaniem Fouriera-Kirchhoffa (transport ciepła) oraz jego masowym analogiem (transport masy) (patrz tabela 3). Założono tu transport masy stosujący się do uogólnionego prawa Ficka. Zatem rozwiązania obu równań są identyczne dla jednakowych warunków brzegowych, przy czym współczynnik wyrównywania (przewodzenia) temperatury  $a_T$  zamieniany jest na kinematyczny współczynnik dyfuzji  $D_A$ ; tym samym moduły bezwymiarowe  $Nu$ ,  $Pr$  ulegają przekształceniu na  $Sh$ ,  $Sc$  dla transportu masy, natomiast bezwymiarowa długość  $L^*$  - na  $L^{*M}$ :

$$L^{*M} = \frac{L}{D_h Re Sc} \quad (5)$$

Tym samym wykorzystać można ogromną liczbę rozwiązań zagadnień ruchu ciepła dla rozpatrzenia problemu transportu masy. Należy przy tym podkreślić, że powszechnie stosowana empiryczna analogia Chiltona-Colburna [46] obowiązuje w zasadzie w zakresie przepływu burzliwego i jest powszechnie akceptowana np. dla kolumn wypełnionych. Jej stosowanie dla przepływu laminarnego w kanałach kapilarnych jest w gruncie rzeczy pozbawione podstaw, aczkolwiek wykonane obliczenia wskazują, że popełniane błędy nie są duże. Analogia dla przepływu

laminarnego opiera się na jednakowej postaci równań opisujących transport ciepła i masy i prostej zamianie parametrów "cieplnych" na "masowe". Zestawiono te zamienniki w tabeli 3, gdzie podano także przykładowe rozwiązania. Znacznie obszerniejszą dyskusję problemu analogii transportu ciepła i masy przedstawiono w dalszej części pracy.

Tabela 3. Równania opisujące transport ciepła i masy w przepływie laminarnym  
Table 3. Equations governing the heat and mass transport in laminar flow

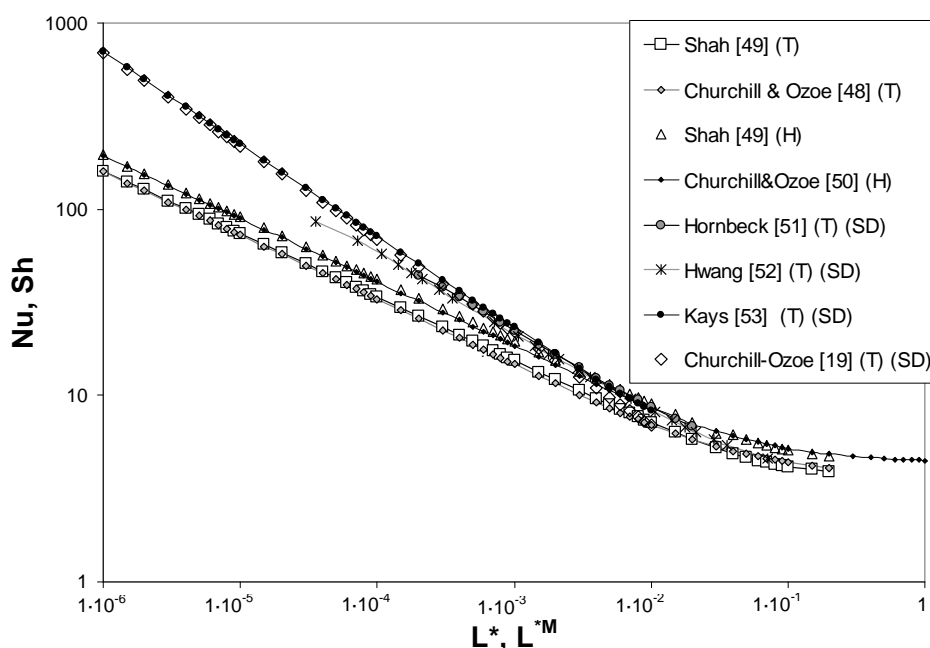
Transport ciepła [44]	Transport masy [47].
równanie Fourriera-Kirchhoffa $\frac{\partial T}{\partial \tau} + w \cdot \nabla T = a_T \nabla^2 T$	masowy analog równania Fourriera-Kirchhoffa, czyli równanie dyfuzji z nałożoną konwekcją $\frac{\partial C_A}{\partial \tau} + w \cdot \nabla C_A = D_A \nabla^2 C_A$
moduły podobieństwa: $Nu, Re, Pr$ $L^* = \frac{L}{D_h Re Pr}$	moduły podobieństwa: $Sh, Re, Sc$ $L^{*M} = \frac{L}{D_h Re Sc}$
przykładowe rozwiązania – kanał okrągły: Churchill-Ozoe [48] ( $L^* \leq 7 \cdot 10^{-3}$ ) $Nu = \frac{1,128 \cdot (L^*)^{-1/2}}{[1 + (Pr/0,0468)^{2/3}]^{1/2}}$ Shah [49] ( $L^* > 7 \cdot 10^{-3}$ w.b.<T>) $Nu = 1,615(L^*)^{-1/3} - 0,2 \quad 0,005 < L^* < 0,03$ $Nu = 3,657 - \frac{0,0499}{L^*} \quad L^* > 0,03$	przykładowe rozwiązania – kanał okrągły: Churchill-Ozoe [48] ( $L^{*M} \leq 7 \cdot 10^{-3}$ ) $Sh = \frac{1,128 \cdot (L^{*M})^{-1/2}}{[1 + (Sc/0,0468)^{2/3}]^{1/2}}$ Shah [49] ( $L^{*M} > 7 \cdot 10^{-3}$ w.b.<T>) $Sh = 1,615(L^{*M})^{-1/3} - 0,2 \quad 0,007 < L^{*M} < 0,03$ $Sh = 3,657 - \frac{0,0499}{L^{*M}} \quad L^{*M} > 0,03$

Należy podkreślić, że w prezentowanej pracy konsekwentnie definiowano siłę napędową ruchu ciepła (masy) jako **średnią logarytmiczną** różnicę temperatur (stężeń) na końcach rozpatrywanego kanału, analogicznie do pracy Shaha i Londona [44]. Konsekwencją jest dążenie współczynników transportu w długich kanałach do wartości stałej (tabela 2).

Na rys. 4 zestawiono wybrane rozwiązania równania Fourriera-Kirchhoffa dla odcinka wlotowego do kapilary o przekroju kołowym. Wszystkie prace wykazują w zasadzie zbliżone rezultaty. Istotne różnice są wynikiem stosowania odmiennych warunków brzegowych: warunki brzegowe typu <T> i <H> oznaczono w legendzie wykresu, większość prac rozpatruje zagadnienie Graetza, czyli formowanie się profili temperaturowych przy uformowanym profilu prędkości; prace zakładające równoległe

rozwijanie profili prędkości i temperatury oznaczono symbolem **SD** (*Simultaneously Developing flow*). Należy podkreślić, że wykres podaje wartości średnie liczby Nusselta (Sherwooda) od wlotu kapilary do miejsca o określonej wartości parametru  $L^*$ . Z wykresu wynika, że skrócenie kanału powoduje znaczący, nawet do 2 rzędów wielkości, wzrost współczynników transportu. **Na wykorzystaniu tego zjawiska - skróceniu długości kanału w celu intensyfikacji procesów transportowych - opiera się idea konstrukcji reaktora prezentowana w dalszym ciągu pracy.**

W klasycznych reaktorach monolitycznych (ten termin będzie dalej zarezerwowany dla struktur monolitycznych o relatywnie długich kanałach) kanały są zwykle na tyle długie, że wielokrotnie przekraczają długość odcinka rozbiegowego podaną w tabeli 2. Wyróżniane są tu zwykle dwie strefy: strefa wlotowa (przepływ rozwijający się), określana czasami jako strefa wymieszania, oraz pozostała część kanału, nazywana czasami strefą dyfuzyjną, w której panują warunki rozwiniętego przepływu laminarnego. Należy podkreślić, że w klasycznych strukturach monolitycznych występują często niezależne odcinki rozbiegowe: hydrodynamiczny - na wlocie do kanału, i termiczny - w dalszej części, gdy temperatura gazu wzrośnie na tyle, że przekroczy temperaturę zapłonu reakcji, co skutkuje gwałtownym skokiem temperatury ścianki i pojawieniem się odcinka rozbiegowego termicznego (i zarazem stężeniowego).



Rys. 4. Teoretyczne rozwiązania równania Fourriera-Kirchhoffa dla kapilary. Legenda: T, H - odpowiednio warunki brzegowe typu <T> i <H>; SD - równoległe formowanie profili prędkości i temperatury

Fig. 4. Theoretical solutions of the Fourier-Kirchhoff equation for capillary tube. Legend: T, H - <T> and <H> boundary conditions, respectively; SD – simultaneously developing flow.

Dla klasycznych struktur monolitycznych stosowane są zwykle korelacje uproszczone, o szerszym zakresie stosowalności, choć zapewne mniej dokładne. Najczęściej stosowane są równania Hawthorne'a [54] opisujące opory przepływu i transport ciepła lub masy:

$$fRe = f_{fd} Re \left( 1 + 0,045 \frac{L}{L^*} \right)^{0,5} \quad (6)$$

$$Nu = Nu_{fd} \left( 1 + 0,095 \frac{L}{L^*} \right)^{0,45} \quad (7)$$

$$Sh = Sh_{fd} \left( 1 + 0,095 \frac{L}{L^{*M}} \right)^{0,45} \quad (8)$$

W oryginalnej pracy Hawthorne'a [54] wartości parametrów dla przepływu rozwiniętego ( $f_{fd}$ ,  $Nu_{fd}$ ,  $Sh_{fd}$ ) były podane w postaci wartości dla kanału o przekroju kołowym (warunek brzegowy <T>), jednak obecnie przyjmuje się możliwość stosowania parametrów także dla innych kształtów kanałów [16]. W literaturze podano również wiele innych równań. Wymienić tu można m.in. prace Bennetta i wsp. [55], Votruba'y i wsp. [56], Ullaha i wsp. [57] oraz Incropera'y i DeWitta [58].

## 2.2. Założenia koncepcyjne struktury reaktora

Idea konstrukcji struktury reaktora katalitycznego zapewniającej duże wartości współczynników transportu masy polega, jak już wspomniano podczas charakterystyki przepływu laminarnego, na zastosowaniu krótkich kanałów kapilarnych. Z wykresu (rys. 4) wynika, że dla znaczącej intensyfikacji transportu ciepła i masy niezbędne jest zastosowanie bezwymiarowych długości kanału  $L^* < 10^{-3}$ . Wówczas możliwe jest uzyskanie wzrostu liczb  $Nu$  oraz  $Sh$  o około rząd wartości, lub nawet więcej, w porównaniu do w pełni rozwiniętego przepływu laminarnego. Jeżeli średnice kanałów są rzędu 2mm a liczba  $Re=200$ , co jest realnym przypadkiem dla klasycznych monolitów [16, 59], to pożądana długość kanału dla osiągnięcia wartości  $L^* < 10^{-3}$  wyniosłaby około 0,5mm. Oczywiście, zgodnie z równaniem (3) większe wartości średnicy kanału i liczby Reynoldsa umożliwiają zastosowanie dłuższych kanałów, tym niemniej są to wielkości niezwykle małe. Aby znaleźć się w zakresie technicznej stosowalności rozwiązań, intuicyjnie wyselekcjonowano wstępnie cztery możliwe rozwiązania.

Pierwszym rozpatrywanym rozwiązaniem były siatki druciane. Były one utożsamiane z matrycą kanałów o długości porównywalnej ze średnicą drutu. Było to zatem rozwiązanie adekwatne do poczynionych założeń, technicznie realne i tanie,

w dodatku stosowane do podobnych procesów (utlenianie amoniaku) od wielu lat, a zatem dobrze zweryfikowane w praktyce.

Drugą możliwością było zastosowanie bardzo krótkich monolitów ("plasterków"). Tu z przyczyn wykonawczych niezbędne było powiększenie średnicy dla uzyskania długości kanału (grubości "plasterka") umożliwiającej uzyskanie wymaganej wytrzymałości i sztywności. Długość kanału musiała być w odpowiedniej relacji z jego kształtem, wymiarami poprzecznymi oraz parametrami przepływu płynu tak, aby w całym kanale – a przynajmniej na przeważającej części jego długości – panowały warunki przepływu rozwijającego się, skutkując znacząco większymi współczynnikami transportowymi, zgodnie z rys. 4.

Trzecią propozycją była blaszka perforowana. Rozwiązanie wydawało się obiecujące, jednak wstępne obliczenia wskazywały na bardzo znaczne, największe ze wszystkich projektów, opory przepływu. Powodem była relatywnie mała wartość objętości swobodnej takiego wypełnienia, a w rezultacie duża prędkość gazu w otworkach. Z tego powodu, jak też z powodu znacznych trudności wykonawczych, koncepcję zarzucono na etapie prezentowanych tu badań. Nie oznacza to oczywiście, że rozwiązanie takie nie może być obiecujące dla pewnych zastosowań; świadczą o tym badania prowadzone obecnie w przemyśle [29].

Wreszcie czwarta wersja - drobne siatki cięto-ciągnione - nie została podjęta wobec braku wytwórcy takowych w Polsce. Jednak rozwiązanie takie również może być bardzo obiecujące, o czym świadczą prace prowadzone przez przemysł, a także powiązane z nim instytucje naukowe [28, 29]. W omawianej pracy ograniczono się zatem do siatek wykonanych z drutu oraz do bardzo krótkich monolitów, co było pewnym kompromisem pomiędzy założeniami koncepcyjnymi a realnymi możliwościami wykonawczymi.

W rezultacie ograniczono się w badaniach do dwu pierwszych opcji, to znaczy siatek drucianych i struktur monolitycznych o krótkich kanałach. Pierwszym etapem pracy była wstępna ocena właściwości transportowych i hydrodynamicznych tych rozwiązań oparta na wykorzystaniu danych literaturowych.

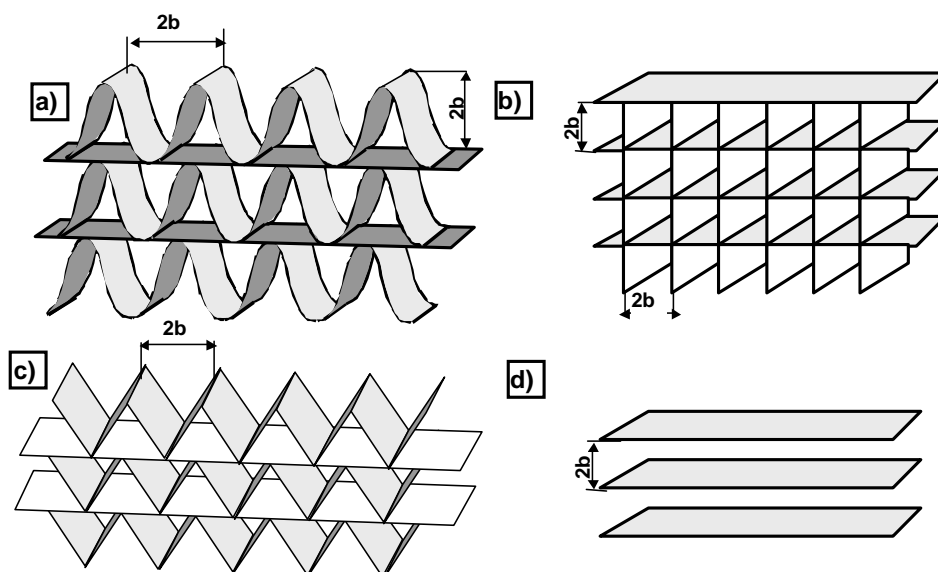
### 2.3. Wstępne modelowanie struktury reaktora

W celu wstępnej oceny struktur monolitycznych o krótkich kanałach oraz siatek jako potencjalnych strukturalnych wypełnień katalitycznych przeprowadzono szereg obliczeń symulacyjnych opartych na wykorzystaniu danych literaturowych. Miały one na celu wstępną ocenę i selekcję najbardziej na tym etapie obiecujących konstrukcji. Jako kryterium przyjęto intensywność procesów transportu ciepła (lub masy) oraz poziom oporów przepływu. Struktury porównywano ze standardowymi monolitami. Niniejszy rozdział jest streszczeniem rozważań przedstawionych w pracy [60].

Rozpatrywane struktury - struktury monolitycznych o krótkich kanałach o różnych kształtach przekroju poprzecznego - nazwano **strukturami krótkokanałowymi**. Przedstawiono je schematycznie na rys. 5 i zestawiono w tabeli 4. Zasadniczym



wyróżnikiem struktur krótkokanałowych jest takie dobranie wymiarów kanału (kształt i wymiary przekroju poprzecznego oraz długość), aby na całej długości kanału, a przynajmniej na przeważającej jego części, panowały warunki przepływu rozwijającego się. Należy podkreślić, że jest to pierwsze takie podejście do zagadnienia projektowania struktur monolitycznych, czy też ogólniej reaktorów strukturalnych, prezentowane w literaturze. Projektowane struktury krótkokanałowe powinny posiadać bezwymiarowe długości kanałów ( $L^*$ ,  $L^{*M}$ , zależności (3), (5)) porównywalne z bezwymiarowymi długościami odcinków rozbiegowych, podanymi w tabeli 2. Rezultatem powinna być znaczna intensyfikacja procesów transportowych. Rozwiązanie to zostało zgłoszone do Urzędu Patentowego [66].



Rys. 5. Rozpatrywane struktury krótkokanałowe: a) sinusoidalna, b) kwadratowa, c) trójkątna (równoboczna), d) płyty równoległe. Wymiar ( $2b$ ) jest charakterystycznym wymiarem struktur zgodnie z pracą [44]

Fig. 5. Short-channel structures under study: a) sine, b) square; c) triangular (equilateral), d) parallel plates. ( $2b$ ) is the specific dimension of structures after [44]

Na etapie prezentowanych obliczeń symulacyjnych rozważano struktury krótkokanałowe o przekroju kanałów: kwadratowym, trójkątnym (równobocznym), sinusoidalnym, płyty równoległe nieskończone oraz siatki druciane. Dla porównania w tabeli 4 zamieszczono klasyczne struktury monolityczne 50 cpsi i 200 cpsi. Wszystkie struktury miały długość kanału równą 3mm; wartości wymiaru  $b$  charakteryzującego przekrój kanału struktury [44] zestawiono w tabeli 4 razem z powierzchnią właściwą  $a$  i wolną objętością  $\varepsilon$ . W większości przypadków wykonano symulacje dla dwu różnych wymiarów przekroju poprzecznego. Siatki 40 mesh i 80

mesh (oczek na cal liniowy) są platynowymi siatkami stosowanymi do utleniania amoniaku.

Do obliczeń współczynników wnikania masy oraz oporów przepływu dla struktur krótkokanałowych zastosowano równania zestawione w tabeli 4, cytowane w większości za monografią Shaha i Londona [44]. Są one rezultatem numerycznego rozwiązywania równań Fourriera-Kirchhoffa oraz Naviera-Stokesa. Część wyników przedstawiono w pracy [44] w postaci tabelarycznej; w celu ich zwartej prezentacji wyniki te skorelowano prostymi równaniami algebraicznymi przedstawionymi w tabeli 4. Zależności opisujące płyty równoległe zaczerpnięto z cytowanej w tabeli 4 literatury. Ponieważ zwykle równania prezentowane są w postaci liczb Nusselta w funkcji bezwymiarowej (cieplnej) długości kanału  $L^*$  (3), przeliczenia dokonywano na podstawie analogii dla przepływu laminarnego, podstawiając wartości bezwymiarowej masowej długości kanału  $L^{*M}$  do odpowiednich równań (tabela 4).

Dla kanałów o przekroju sinusoidalnym brak w literaturze zarówno prac eksperymentalnych, jak i obliczeń teoretycznych. Posłużono się zatem pracą Yilmaza i Cihana [63] o charakterze ogólnym, umożliwiającą określenie liczb Nusselta (Sherwooda) dla przepływu rozwijającego się w kanale o dowolnym kształcie przekroju poprzecznego. Pracę tę wybrano spośród kilku innych o podobnym charakterze po pozytywnym przeprowadzeniu testów. Obliczano mianowicie współczynniki transportu dla kanałów, dla których dostępne były rozwiązania literaturowe, głównie w pracy Shaha i Londona [44] (okrągłego, kwadratowego, trójkątnego) i porównywano rezultaty z wynikami zastosowania prac o charakterze ogólnym. Praca Yilmaza i Cihana [63] spełniła ten test najlepiej, w związku z czym została wybrana do obliczeń współczynników transportu dla struktur sinusoidalnych. Zależność wyprowadzoną na podstawie pracy [63] przytoczono w tabeli 4. Opory przepływu obliczano natomiast korelacją Hawthorne'a (6) przy pełnej świadomości, że rezultaty prowadzić mogą do istotnych błędów. W zależności (6) zastosowano wartość modułu ( $fRe$ ) dla kanału sinusoidalnego z tabeli 2.

Do obliczeń współczynników transportu masy i oporów przepływu dla siatek stosowano korelacje odpowiednio z prac Satterfielda i Corteza [64] oraz Armoura i Cannona [65]. Należy podkreślić, że dla siatek stosowano, zgodnie z pracą Satterfielda i Corteza [64], definicję liczby Reynoldsa  $Re_d$  ze średnicą drutu tworzącego siatkę jako wymiarem charakterystycznym.

Na rys. 6 zestawiono charakterystyki transportu masy dla rozpatrywanych struktur. Wynika z niego, że transport masy dla struktur krótkokanałowych jest znacznie intensywniejszy, niż dla klasycznych monolitów o długich kanałach: liczby Sherwooda osiągają znacznie większe wartości i silniej zależą od liczby Reynoldsa. Transport masy dla siatek wydaje się słabszy, jest to jednak rezultat zdefiniowania liczb kryterialnych  $Sh_d$  i  $Re_d$  ze średnicą drutu tworzącego siatkę jako wymiarem charakterystycznym.

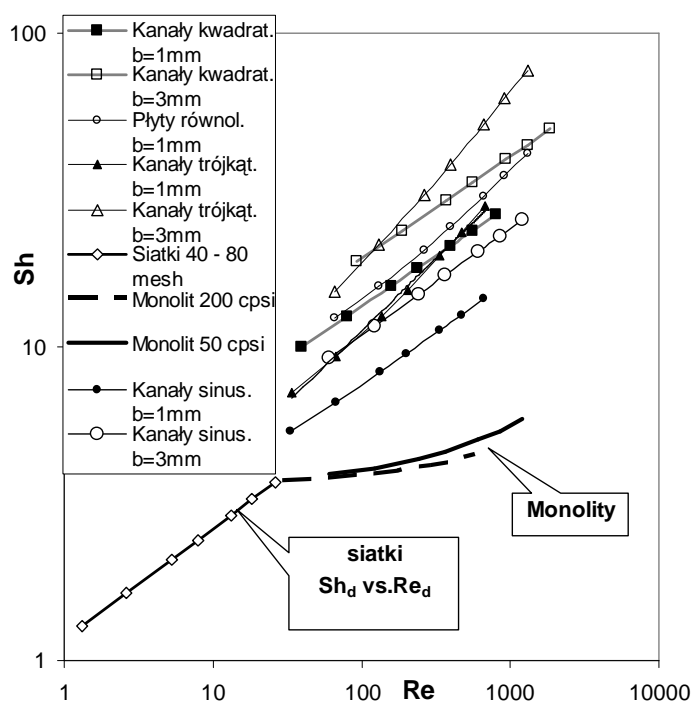
Tabela 4. Rozpatrywane wstępnie struktury wypełnień oraz literaturowe korelacje opisujące właściwe dla nich współczynniki wnikania masy i opory przepływu

Table 4. The structures considered tentatively and the literature-based correlations describing their mass transfer and flow resistances properties

Struktura	$Sh$	$f$	$b$ , mm; $a$ , m <sup>-1</sup> ; $\varepsilon$
Struktura krótkokanałowa kwadratowa	$Sh=3,608+0,434(L^{*M})^{-0,622}$ $SD (*)$ $L^*=0,0045 - 0,2$	$(fRe)=14,23+0,7478(L^+)^{-0,734}$ $(*)$ $L^+=0,001 - 0,1$	A. $b=1$ mm: $a=2000$ , $\varepsilon=0,7$ ; B. $b=3$ mm: $a=667$ , $\varepsilon=0,9$
Monolity: 50 i 200 cpsi, 250mm długości	$Sh=3,608 \cdot \left(1 + \frac{0,095}{L^{*M}}\right)^{0,45}$ wzór (8) [54]	$f \cdot Re = 14,23 \cdot \left(1 + \frac{0,045}{L^+}\right)^{0,5}$ wzór (6) [54]	A. 50cps: $b=1,48$ mm $a=917$ , $\varepsilon=0,68$ ; B. 200cps: $b=0,76$ mm $a=1898$ , $\varepsilon=0,73$
Płyty równoległe	$Sh = 7,55 + \frac{0,024(L^{*M})^{-1,14}}{1 + 0,0358(L^{*M})^{-0,64} Sc^{0,17}}$ $SD$ , Stephan [61] (za [44]) $L^* > 10^{-4}$	$f Re = \frac{3,44}{(L^+)^{1/2}} + \frac{24 + 0,674/(4L^+) - 3,44(L^+)^{-0,5}}{1 + 0,000029(L^+)^{-2}}$ Shah [62](za [44]) $L^* > 4 \cdot 10^{-4}$	$b=1$ mm: $a=1000$ , $\varepsilon=0,85$ ;
Struktura krótkokanałowa trójkątna (równoboczna)	$Sh = 3,111 + 0,448 \cdot (L^{*M})^{-0,608}$ $TD (*)$ $L^*=0,005 - 0,1$	$f \cdot Re = 13,33 + 0,8031 \cdot (L^+)^{-0,731}$ $(*)$ $L^+=0,005 - 0,1$	A. $b=1$ mm: $a=3000$ , $\varepsilon=0,55$ ; B. $b=3$ mm: $a=1000$ , $\varepsilon=0,85$
Struktura krótkokanałowa sinusoidalna.	$Sh = 3,102 \cdot \left[1 + \frac{1,555}{L^{*M}} - \frac{0,088}{(L^{*M})^{2/3}}\right]^{1/3}$ Yilmaz, Cihan [63]	$fRe = (fRe)_{fd} \left(1 + \frac{0,045}{x^+}\right)^{0,5}$ Hawthorn [54]	A. $b=1$ mm: $a=3300$ , $\varepsilon=0,505$ ; B. $b=3$ mm: $a=1100$ , $\varepsilon=0,835$
Siatki druciane	$Sh = 0,865 \cdot Re_d^{0,352} Pr^{1/3}$ Satterfield, Cortez [64] $Re_d=0,2 - 90$	$f = \frac{8,61}{Re_{AC}} + 0,52$ Armour, Cannon [65] $Re_{AC}=0,2 - 100$ (definicje $Re_{AC}$ - wzór (20))	$d_w=0,0762$ mm A. 40 mesh: $a=4960$ m <sup>-1</sup> , $\varepsilon=0,90$ B. 80 mesh: $a=10100$ m <sup>-1</sup> , $\varepsilon=0,81$

$SD$  - równoległe formowanie profili prędkości i temperatury;  $TD$  - rozwijanie profilu temperatury (zagadnienie Graetz); (\*) Własna korelacja na podstawie tabelarycznych danych z pracy [44]. A, B - dwa rozpatrywane warianty wymiarów dla poszczególnych struktur.

Na rys. 7 przedstawiono współczynniki wnikania masy  $k_C$  w funkcji liczby Reynoldsa. Z wykresu wynika, że współczynniki dla siatek są zdecydowanie większe zarówno w porównaniu z klasycznymi monolitami (ten termin będzie w dalszym ciągu rezerwowany dla monolitów o długich kanałach), jak i ze strukturami krótkokanałowymi. Nachylenie linii charakterystyk dla siatek i struktur jest zbliżone, znacznie większe od nachylenia prawie płaskich charakterystyk klasycznych struktur monolitycznych. Ta ostatnia obserwacja wynika z w pełni rozwiniętego laminarnego przepływu w przeważającej części kanałów takich struktur monolitycznych. W takich warunkach wzrost prędkości płynu niemal nie wpływa na intensywność transportu.

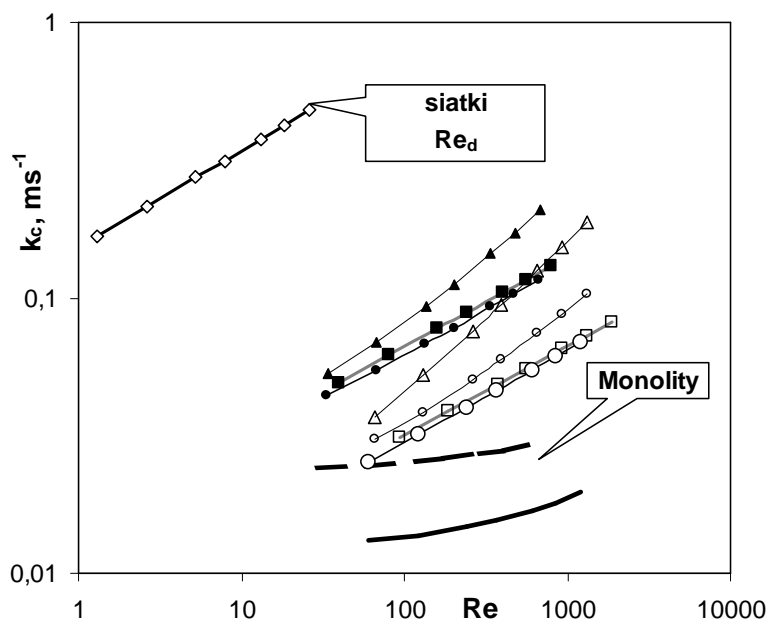


Rys. 6. Zestawienie współczynników transportu masy dla siatek i struktur krótkokanałowych: liczby Sherwooda w funkcji liczby Reynoldsa. Korelacje zestawiono w tabeli 4

Fig. 6. Mass transfer coefficients for wire gauzes and short-channel structures: Sherwood vs Reynolds number. Correlations from table 4

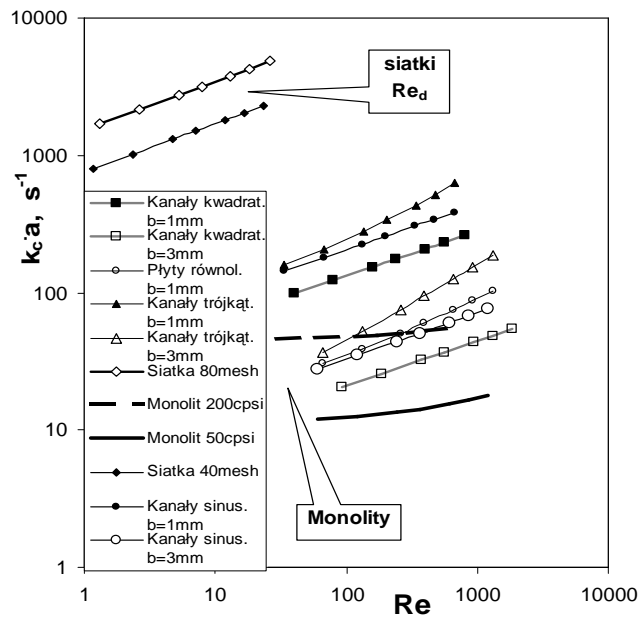
Jeszcze korzystniej wypada dla siatek porównanie objętościowych współczynników wnikania masy przedstawione na rys. 8. Jest to głównie rezultat dużej powierzchni właściwej siatek. Obliczenia wskazują, że dla tak subtelnych siatek możliwe jest osiągnięcie współczynników objętościowych nawet do dwu rzędów większych, niż w przypadku klasycznych struktur monolitycznych.

Na rys. 9 przedstawiono współczynniki hydrodynamiczne Fanninga w funkcji liczby Reynoldsa. Z wykresu wynika, że współczynniki Fanninga są znacznie większe dla siatek i struktur krótkokanałowych, niż dla struktur monolitycznych. Wnioskując na podstawie wykresów (rys. 7, 8 i 9), opory przepływu rosną w podobnym stopniu, jak współczynniki wnikania masy. Trudno na tej podstawie ocenić, czy intensyfikacja transportu masy jest opłacalna w porównaniu ze wzrostem oporów przepływu.

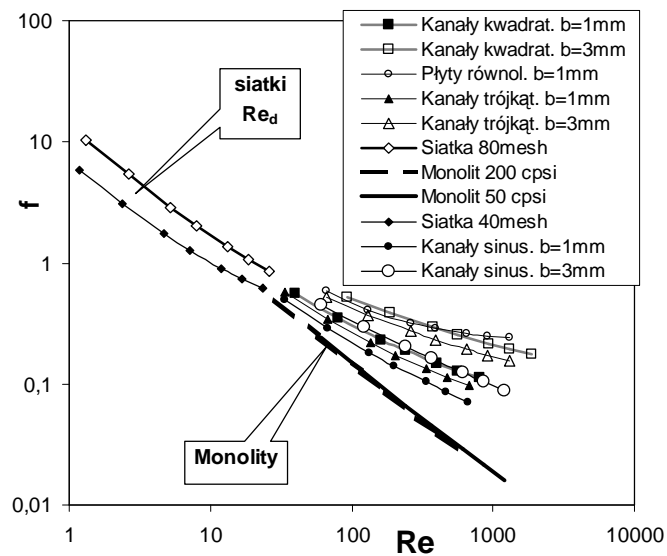


Rys. 7. Zestawienie współczynników transportu masy dla siatek i struktur krótkokanałowych: współczynniki wnikania masy w funkcji liczby Reynoldsa. Korelacje zestawiono w tabeli 4. Oznaczenia jak na rys. 6

Fig. 7. Mass transfer coefficients for wire gauzes and short-channel structures: mass transfer coefficients vs Reynolds number. Correlations from table 4. Symbols in Figure 6



Rys. 8. Zestawienie współczynników transportu masy dla siatek i struktur krótkokanałowych: objętościowe współczynniki wnikania masy w funkcji liczby Reynoldsa. Korelacje zestawiono w tabeli 4  
 Fig. 8. Mass transfer coefficients for wire gauzes and short-channel structures: volumetric mass transfer coefficients vs Reynolds number. Correlations from table 4.



Rys. 9. Zestawienie współczynników oporu hydrodynamicznego Fanninga w funkcji liczby Reynoldsa dla siatek i struktur krótkokanałowych. Korelacje zestawiono w tabeli 4  
 Fig. 9. Fanning friction factors vs. Reynolds number for wire gauzes and short-channel structures. Correlations from table 4

W pracach [60] i [67] opracowano kryteria efektywności struktur, które wskazują, że struktury siatkowe, a zwłaszcza struktury krótkokanałowe, powinny w pewnych warunkach wykazywać efektywność większą niż reaktory monolityczne. Do podobnych wniosków prowadzi porównanie długości reaktora i oporów przepływu dla klasycznych monolitów, siatek i struktur krótkokanałowych, które przedstawiono w pracy [68]. Kwestia oceny i porównań efektywności poszczególnych rozwiązań nie będzie tu omawiana, ponieważ poświęcony jej zostanie jeden z rozdziałów w dalszej części pracy. Należy jednak podkreślić, że już na wstępnym etapie obliczenia wskazują na celowość dokładnych badań eksperymentalnych struktur siatkowych i krótkokanałowych.

Na podstawie przedstawionych wykresów stwierdzono, że spośród struktur krótkokanałowych największe współczynniki wnikania masy, a zarazem najmniejsze współczynniki oporu hydrodynamicznego Fanninga, wykazują struktury o trójkątnym i sinusoidalnym kształcie przekroju poprzecznego kanałów. Płyty równoległe wydają się być najmniej korzystne wobec dość małych wartości współczynników wnikania masy i największych współczynników Fanninga spośród badanych konstrukcji. Struktura o kwadratowych kanałach z kolei wykazuje małe wartości współczynników transportu i dość duże opory przepływu. Należy podkreślić, że do podobnych wniosków doprowadziła wspomniana powyżej analiza efektywnościowa.

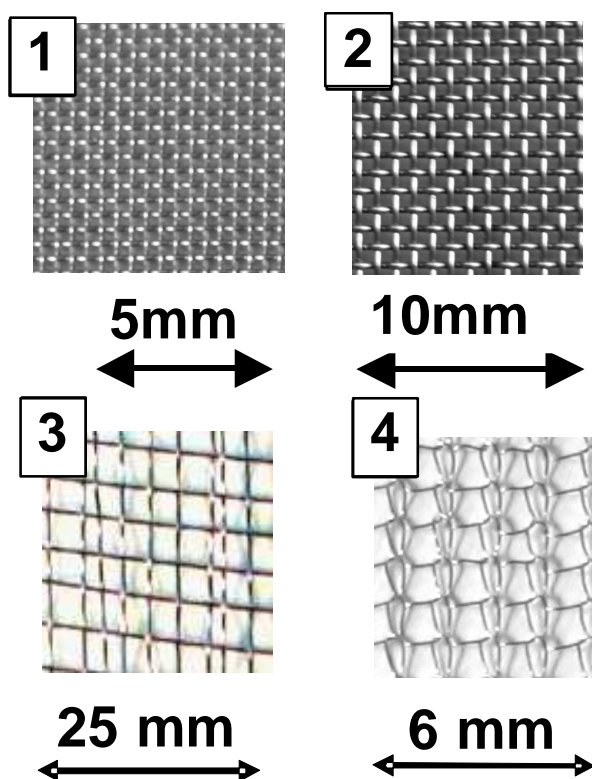
#### 2.4. Wykonanie struktur w skali laboratoryjnej

Dla celów badawczych wykonano w skali laboratoryjnej cztery rodzaje wypełnień siatkowych i dwa typy struktur krótkokanałowych o trójkątnym i sinusoidalnym kształcie przekroju poprzecznego kanałów.

Badane siatki przedstawiono na rys. 10, natomiast ich parametry zebrano w tabeli 5. Należy podkreślić, że siatki nr 1-3 to siatki tkane, siatka nr 4 jest siatką dzianą. Siatki nr 1 i 2 są wykonane ze stali kwasoodpornej i stanowią standardowe produkty zakładów Sitodrut, Gliwice. Natomiast siatki nr 3 i 4 wykonane zostały z drutu kanthalowego na zamówienie na Wydziale Inżynierii i Marketingu Tekstyliów Politechniki Łódzkiej. Kanthal, stal stopowa żaroodporna zawierająca około 20% chromu i 3-5% glinu, jest docelowym tworzywem dla katalitycznych wypełnień metalowych, ponieważ umożliwia trwałe i łatwe nanoszenie cienkich warstw katalizatorów różnymi technikami; ten problem będzie omówiony w dalszej części pracy.

Parametry geometryczne siatek przedstawione w tabeli 5 - w szczególności powierzchnię właściwą  $a$  i wolną objętość  $\varepsilon$  - obliczono dwiema metodami. Pierwsza metoda stosowała równania podane w pracy Armoura i Cannona [65], co wymagało dokładnych pomiarów średnicy drutu i liczby oczek. Druga metoda polegała na ważeniu siatek przy znanej masie jednostkowej długości drutu. Zgodność obu metod była bardzo dobra, największe różnice nie przekraczały 3%, średnio poniżej 1%. Największe różnice stwierdzono pomiędzy średnicą drutu podaną przez producenta

a zmierzoną. Grubość siatek tkanych (1-3) przyjęto jako podwojoną grubość drutu, dla siatki dzianej (4) konieczny był dokładny pomiar z uwagi na przestrzenną strukturę siatki.



Rys. 10. Fotografie badanych siatek. Numery w kratkach odzwierciedlają numery siatek konsekwentnie stosowane w pracy

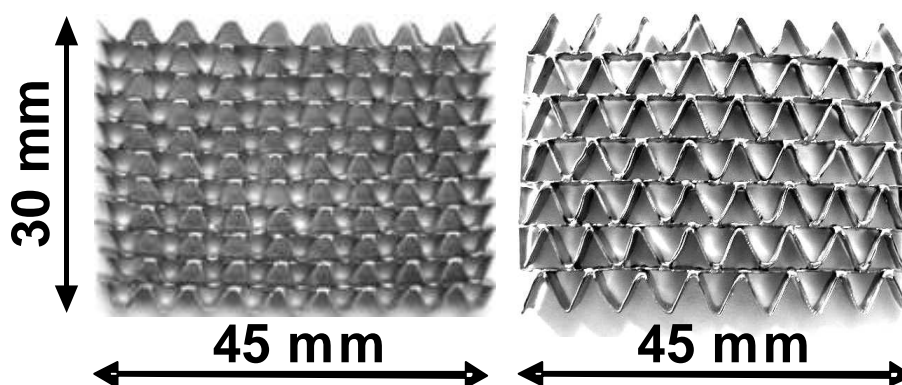
Fig. 10. Pictures of the gauzes studied. The gauze numbers are consequently applied in the text

Tabela 5. Opis i parametry badanych siatek  
Table 5. Description and parameters of the gauzes studied

Nr siatki	Opis	Oczek na cal	Oczek na 1m $N, m^{-1}$	Średnica drutu $d_w, mm$	Grubość siatki $L_s,$ mm	$a,$ $m^{-1}$	$\epsilon$	$D_h=4\epsilon/a$ mm
1	tkana	61,72	2430	0,16	0,32	8186	0,673	0,329
2	tkana	30,48	1200	0,30	0,60	4005	0,700	0,699
3	tkana	23,50	925	0,14	0,28	3020	0,894	1,18
4	dziana	17,45	687	0,0977	0,66	1355	0,967	2,85



Krótkokanałowe struktury o trójkątnym i sinusoidalnym kształcie przekroju poprzecznego kanału przedstawiono na rys. 11. Wymiary i parametry geometryczne struktur zestawiono w tabeli 6. Należy podkreślić, że długość kanałów struktur, wynosząca 3mm, została wprawdzie przyjęta poniekąd arbitralnie, niemniej stanowi ona pewien kompromis pomiędzy wymaganiami intensywnego transportu masy (tym lepszego, im krótsze są kanały), a problemami wykonawczymi: wykonanie równych pasków cienkiej blaszki i ich tłoczenie, wytrzymałość mechaniczna i sztywność struktury, problem naprężeń i odkształceń termicznych podczas mikrosparowania. Niestety, obecnie nie ma w literaturze rozwiązań pozwalających na optymalizację stosunku długości kanału do jego średnicy hydraulicznej lub innego wymiaru poprzecznego.



Rys. 11. Struktury krótkokanałowe: sinusoidalna (po lewej) i trójkątna (równoboczna) (po prawej) - wykonanie laboratoryjne

Fig. 11. Short-channel structures: sine (on the left) and triangular equilateral (on the right) – manufactured for the experiments

Tabela 6. Parametry struktur krótkokanałowych  
Table 6. Parameters of the short-channel structures

Struktura	Przekrój poprzeczny kanału		długość kanału, mm	$a, m^{-1}$	$\varepsilon$	$D_h=4\varepsilon/a,$ mm
	podstawa, mm	wysokość, mm				
Trójkątna	5,58	3,56	3,10	1422,4	0,861	2,420
sinusoidalna	5,00	2,58	3,00	1886,2	0,788	1,671

Struktury wykonano z Kanthalu – blaszek o grubości 0,15mm - techniką tłoczenia i mikrosparowania. Z uwagi na stosowaną w pomiarach cieplnych technikę ogrzewania struktur przepływającym prądem, paski faliste (struktura sinusoidalna) i zygzakowate (trójkątna) wykonano z blaszki podwójnej grubości; zapewniało to w przybliżeniu

jednakowy opór elektryczny każdego z pasków blachy tworzącej strukturę. Wymiary i kształt struktur dopasowano do stosowanego w badaniach cieplnych i przepływowych reaktora o przekroju prostokątnym. Trzeba podkreślić, że ze względu na trudności wykonawcze struktura sinusoidalna wykonana została dla stosunku wysokości sinusoidy do jej podstawy równego w przybliżeniu 0,5. Najkorzystniejszy stosunek wynosi 1, i taki stosowano we wcześniejszych obliczeniach wstępnych; niestety, nie udało się wykonać struktury o takich parametrach. Struktura trójkątna jest zbliżona do trójkąta równobocznego na tyle, na ile pozwoliła dokładność wykonania warsztatowego.

Podczas eksperymentów zarówno struktury, jak i siatki układano w reaktorze w postaci plików, warstwami, oddzielając je uszczelkami o grubości 1,9 mm, taką też wielkość miały przerwy separacyjne pomiędzy kolejnymi siatkami czy strukturami krótkokanałowymi. Parametry siatek i struktur – jak wolna objętość i powierzchnia właściwa – nie uwzględniają przerw separacyjnych i opisują siatki lub struktury tak, jakby stykały się ze sobą. Należy zaznaczyć, że podczas pomiarów wstępnych stwierdzono, że wielkość przerw separujących w zakresie 0 - 10 mm nie wykazuje zauważalnego wpływu na mierzone wartości oporów przepływu i współczynników transportu. Podobnie stwierdzono, że liczba zestawionych siatek i struktur – w zakresie od 1 do 13 – nie wykazuje zauważalnego wpływu na rezultaty eksperymentalne oporów przepływu i współczynników transportu odniesione do pojedynczej struktury.

### 3. OPORY PRZEPEŁYWU PRZEZ SIATKI I STRUKTURY KRÓTKOKANAŁOWE

#### 3.1. Aktualny stan wiedzy

Jak już wspomniano, katalityczne wypełnienia siatkowe są znane od stu lat, a znaczenie różnorodnych wypełnień tego typu stale rośnie, szczególnie w ostatnich kilkunastu latach. Zadziwiająca jest więc stosunkowo niewielka liczba prac poświęconych takim wypełnieniom, w szczególności badaniom oporów przepływu i zjawisk transportowych.

W badaniach oporów przepływu przez siatki wyróżnić można dwa zasadnicze podejścia teoretyczne. Pierwszy model traktuje złożę porowate (plik siatek) jako pęk kapilar. Mechanizmem opisującym proces jest przepływ płynu przez modelową kapilarę, której średnica jest równa średnicy ekwiwalentnej złoża (zwykle średnicy hydraulicznej), natomiast opór przepływu przez złożę równy jest oporowi przepływu przez taką modelową kapilarę. To podejście jest stosowane zazwyczaj przez inżynierię procesową. Drugi model zakłada mechanizm opływu płynu wokół elementów tworzących złożę (w przypadku siatek – drutów, czyli walców). Opór przepływu jest sumą oporów czołowych (*drag forces*) elementów tworzących złożę. To podejście stosowane jest zwykle przez mechanikę płynów i aeronautykę.

W przypadku pierwszego modelu (*modelu przepływu*) liczba Reynoldsa jest zwykle definiowana z użyciem średnicy hydraulicznej  $D_h = (4\varepsilon/a)$  siatki (lub innego złoża) i z rzeczywistą prędkością płynu. Opór przepływu odniesiony jest do długości złoża. Współczynnik oporu hydrodynamicznego Fanninga można wyznaczyć z równania (1), chociaż definicje różnych autorów mogą się nieco różnić.

Drugi model (*model opływu*) definiuje zwykle liczbę Reynoldsa  $Re_d$  w oparciu o średnicę drutu tworzącego siatkę i prędkość płynu liczoną na pełny przekrój pustego aparatu (*superficial velocity, approach velocity*). Opór przepływu jest odnoszony do pojedynczej siatki. Zwykle parametrem modelu jest otwarta powierzchnia czołowa siatki (*prześwit użyteczny, lumen*)  $\beta$ , różna od objętości swobodnej  $\varepsilon$ , stanowiąca część czołowej powierzchni siatki wolnej od drutów, która dla siatki tkanej o równomiernie rozłożonych w obu kierunkach drutach ( $N$  drutów na metr) może być wyrażona jako

$$\beta = \frac{\left(\frac{1}{N} - d_w\right)^2}{\frac{1}{N^2}} \quad (9)$$

Współczynnik oporu czołowego jest zwykle definiowany jako

$$\Psi = \frac{2 \Delta P_1 \beta^2}{\rho w_0^2 (1 - \beta)} \quad (10)$$

gdzie  $\Delta P_l$  jest oporem przepływu pojedynczej siatki. Definicja taka stosowana była między innymi w pracach Wieghardta [69], Chhabra'y i Richardsona [70], Dasa i Chhabra'y [71], Munsona [72] oraz Kiljańskiego i Dziubińskiego [73]; inne definicje mogą różnić się w szczegółach.

W zakresie laminarnym, dla niewielkich wartości liczb Reynoldsa, opory przepływu są utożsamiane z naprężeniami lepkościowymi (*opór lepkościowy*), albo podczas przepływu przez kapilarę (*model przepływu*), albo podczas opływu elementów złoża (*model opływu*). W obu przypadkach opór przepływu jest proporcjonalny do iloczynu prędkości płynu i dynamicznego współczynnika lepkości ( $w \cdot \eta$ ) zgodnie z równaniami Hagen-Poiseuille'a lub Stokesa. Dla zakresu burzliwego opory przepływu są przypisywane siłom bezwładności (*opór inercyjny*) i proporcjonalne do członu ( $\rho \cdot w^2$ ). Model Erguna [74] zakłada, że opór przepływu przez złożę jest sumą składowych lepkościowej i inercyjnej. Podobne modele stosowano do opisu przepływu przez siatki; wyprowadzenia podane były między innymi przez Ingmansona i wsp. [75], Armoura i Cannona [65] lub Ozdemira i Ozguca [76]. Równanie korelacyjne opisujące współczynnik oporu hydrodynamicznego Fanninga (lub współczynnik oporu czołowego) ma postać

$$f = \frac{A_1}{Re} + A_2 \quad (11)$$

Pierwszy człon opisuje efekty lepkościowe, a drugi – inercyjne. Analogiczną postać mają korelacje opisujące współczynnik oporu czołowego  $\Psi$ .

Badania oporów przepływu i wnikania ciepła dla siatek i układów prętów prowadzili Coppage i London [77], Tong i London [78] oraz London i wsp. [79]. London i współpracownicy stosowali oba modele (przepływu i opływu) i obliczali zarówno współczynniki oporu hydrodynamicznego Fanninga, jak i współczynniki oporu czołowego. Autorzy ci podali również zależności ściśle łączące współczynniki Fanninga ze współczynnikami oporu czołowego wykazując, że różnice pomiędzy obu modelami, jakkolwiek wynikające z odmiennego podejścia teoretycznego, mogą być traktowane raczej formalnie podczas korelowania wyników eksperymentalnych. Wyniki cytowanych prac podano jedynie wykreślnie, bez wyprowadzania korelacji i bez próby uogólnienia. Rezultaty z pracy [78] zastosowali później Chen i Griffin [80].

Walker i Vasishta [81] oraz Miyabe i wsp. [82] przeprowadzili badania oporów przepływu i przedstawili korelacje dla siatkowych regeneratorów ciepła stosowanych np. w silnikach Stirlinga. Badano ograniczoną liczbę siatek i nie podjęto prób uogólnienia wyników na inne przypadki. W obu tych pracach zastosowano drugi model (model opływu).

Szereg prac, w tym [70-73], prezentuje wyniki badań przeprowadzonych dla bardzo lepkich cieczy, w tym cieczy nienewtonowskich. Eksperymenty przeprowadzono dla bardzo małych wartości liczb Reynoldsa (zwykle znacznie mniejszych od jedności), zatem występował wyłącznie przepływ laminarny. Wyniki opisywano z zastosowaniem jedynie członu lepkościowego:

$$\Psi = \frac{A_I}{Re} \quad (12)$$

W pracach [70-73] stosowano model opływu i definiowano współczynnik oporu czołowego równaniem (10). Wartości stałej  $A_I$  równania (12) przytaczane w publikacjach wynoszą od 49 do 65.

Wieghardt [69] stosując model opływu skorelował szereg wartości doświadczalnych dostępnych w literaturze i zaproponował równanie

$$\Psi = 6 \cdot Re_{d,\beta}^{-1/3}, \quad Re_{d,\beta} = \frac{w_0 d_w \rho}{\beta \eta} \quad (13)$$

W tej definicji liczby Reynoldsa zastosowano prędkość rzeczywistą zdefiniowaną za pomocą przeswitu użytecznego  $\beta$  zamiast prędkości na pełny przekrój  $w_0$ .

Należy podkreślić, że w inżynierii procesowej (model przepływu) prędkość rzeczywista (*interstitial velocity*) jest zazwyczaj zdefiniowana jako

$$w = \frac{w_0}{\varepsilon} \quad (14)$$

natomiast jako wymiar charakterystyczny stosowana jest często średnica hydrauliczna  $D_h$  zdefiniowana dla kanału o dowolnym kształcie przekroju poprzecznego oraz dla złoża odpowiednio zależnościami:

$$D_h = \frac{4A_c}{P} \Big|_{channel} = \frac{4\varepsilon}{a} \Big|_{bed} \quad (15)$$

W definicji dla kanału występuje pole przekroju poprzecznego kanału  $A_c$  i jego obwód  $P$ , dla złoża (usypanych ziaren lub struktury) stosowana jest wolna objętość  $\varepsilon$  i powierzchnia właściwa  $a$ . Ta konwencja różni się istotnie od definicji stosowanych w mechanice płynów i aeronautyce. Jako wymiar charakterystyczny zazwyczaj występuje tam średnica walca (drutu)  $d_w$ , natomiast prędkość rzeczywista (a w istocie maksymalna) zdefiniowana jest często jako  $w^* = w_0/\beta$ . Wielkość ta istotnie różni się od stosowanej w inżynierii procesowej, ponieważ wolna objętość  $\varepsilon$  i lumen  $\beta$  także różnią się istotnie [73].

Podobne podejście zastosował Ehrhardt [83] przedstawiając korelację

$$\Psi = 0,72 + \frac{49}{Re_{d,\beta}} \quad (16)$$

wyprowadzoną na podstawie własnych eksperymentów przepływu oleju, wody i powietrza przez siatki. Postać równania (16) jest wynikiem przyjęcia modelu Erguna.

Laws i Livesay [84] przedstawiając przegląd literatury dotyczącej przepływu przez siatki rekomendowali prace Pinkera i Herberta [85] w zakresie oporów przepływu. Pinker i Herbert [85], stosując model opływu, zdefiniowali liczbę Reynoldsa i współczynnik oporu czołowego odmiennie i dla zakresu  $Re_d > 10^6$  zaproponowali korelację

$$\Psi^* = \frac{\Psi}{\beta^2} = 0,52 \frac{1-\beta^2}{\beta^2} \quad Re_d = \frac{w_0 d_w \rho}{\eta} > 10^6 \quad (17)$$

informując jedynie, że dla mniejszych liczb Reynoldsa stała może być nieco większa.

Ingmanson i wsp. [75] zastosowali model przepływu przez kapilarę i zaadaptowali równanie typu Erguna do korelacji wyników doświadczalnych uzyskanych podczas badań przepływu wody przez różne siatki. Zaproponowano korelację:

$$f_I = \frac{5,15}{Re_I} + \frac{0,51}{Re_I^{0,11}} \quad (18)$$

$$Re_I = \frac{w_0 \rho}{a \eta}, \quad f_I = \frac{\Delta P \epsilon^3}{L a \rho w_0^2}$$

ważny dla  $Re_I = 3 - 1500$ .

Armour i Cannon [65] zaproponowali mieszany model zakładający mechanizm opływu elementów sferycznych w zakresie laminarnym (zgodnie z prawem Stokesa), oraz przepływ burzliwy przez modelową kapilarę w zakresie turbulentnym. Zastosowano tu koncepcję Erguna addytywności oporów w obu zakresach. Zdefiniowano współczynnik oporu hydrodynamicznego dwukrotnie większy w porównaniu z równaniem (1), to znaczy  $f_{AC} = 2f$ . Zamiast średnicy hydraulicznej  $D_h$  zastosowano średnicę porów  $D_{AC}$ , którą można wyrazić dla uproszczonego przypadku (siatka tkana o prostym splocie płóciennym, równomierne rozłożenie drutów w obu kierunkach) jako

$$D_{AC} = \frac{1}{N} - d_w \quad (19)$$

Liczba Reynoldsa jest zdefiniowana

$$Re_{AC} = \frac{\rho w_0}{\eta a^2 D_{AC}} \quad (20)$$

a korelacja dla siatek drucianych o splocie płóciennym (*plain square weave*) ma postać

$$f_{AC} = 2f = \frac{8,61}{Re_{AC}} + 0,52 \quad (21)$$

Korelację wyprowadzono na podstawie licznych wyników doświadczalnych przepływu azotu przez siatki o różnych parametrach i splotach. Zakres liczby Reynoldsa obejmuje  $Re_{AC} = 0,2 - 100$ .

Squires [86] przedstawił korelację eksperymentalną stosującą koncepcję Erguna i model przepływu przez kapilarę, zastosował jednak bardzo uproszczone i zarazem bliskie praktyki podejście. Równania zawierają prędkość, gęstość i lepkość dynamiczną płynu oraz parametry siatek – średnicę drutu i liczbę oczek na jednostkę długości – przy czym dla różnych typów siatek przedstawiono odrębne równania. Podobne podejście stosowali Ozdemir i Ozguc [76].

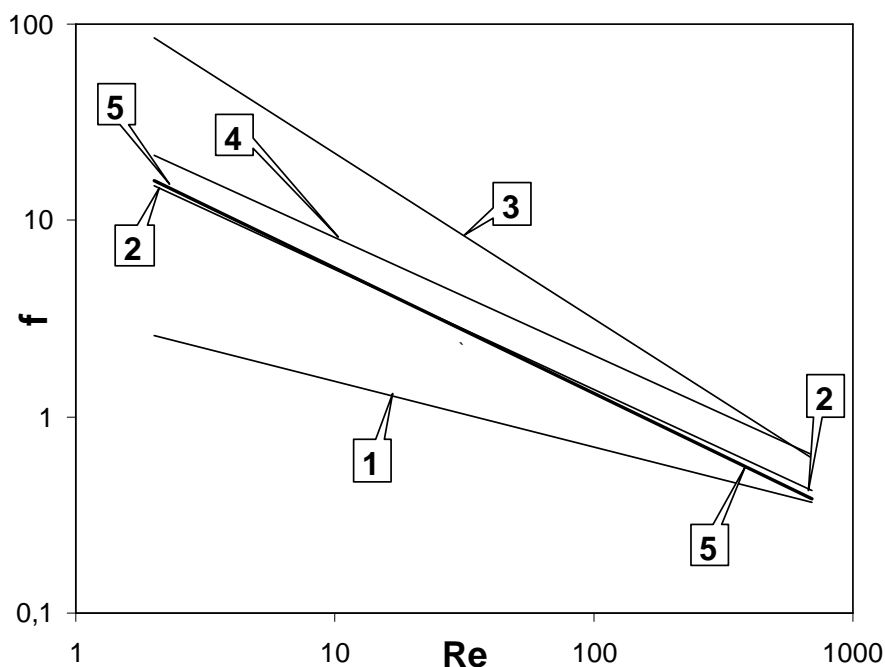
Wu i wsp. [87] zastosowali model podobny do oryginalnego modelu Erguna [74]. Zdefiniowali liczbę Reynoldsa ze średnicą modelowej sfery  $D_p$

$$Re_w = \frac{\rho w_0 D_p}{\eta} (1 - \varepsilon), \quad D_p = 6 \frac{1 - \varepsilon}{a} \quad (22)$$

i zaproponowali korelację

$$f_w = \frac{\Delta P}{L} \frac{D_p}{\rho w_0^2} \frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon} = 250 \frac{1 - \varepsilon}{Re_w} + 1,69 \left( \frac{1 - \varepsilon}{Re_w} \right)^{0,071} \quad (23)$$

Trzeba podkreślić, że wyniki cytowanych powyżej korelacji różnią się istotnie. Nie jest to niespodzianką, ponieważ eksperymenty wykonano dla wielu siatek o różnych parametrach i splotach, stosując również płyny o drastycznie różnych właściwościach. Wybrane opracowania literaturowe przedstawiono, po przeliczeniu na stosowane w tej pracy definicje współczynnika Fanninga i liczby Reynoldsa, na rys. 12. Istotne różnice w przewidywanych wartościach są wyraźnie widoczne. W tej sytuacji uznano za konieczne przeprowadzenie własnego programu doświadczeń dla wybranych siatek.



Rys. 12. Porównanie korelacji literaturowych. Obliczenia wykonano dla siatki nr 1 (tabela 5). 1 - Wieghardt [69] – równanie (13); 2 - Ehrhardt [83] – równanie (16); 3 - Wu i wsp.[87] – równanie (23); 4 - Ingmanson i wsp. [75] – równanie (18). 5 - Armour i Cannon [65] – równanie (21)  
 Fig. 12. Comparison of literature correlations. Calculations performed for gauze No. 1 (table 5). 1 - Wieghardt [69] – equation (13); 2 - Ehrhardt [83] – equation (16); 3 - Wu et al. [87] – equation (23); 4 - Ingmanson et al. [75] – equation (18); 5 - Armour and Cannon [65] – equation (21)

Dla oporów przepływu przez krótkie kanały kapilarne trudno jest znaleźć wyniki badań eksperymentalnych. W szczególności dotyczy to stosunkowo rzadko spotykanych kanałów o trójkątnym i sinusoidalnym kształcie przekroju poprzecznego. Dla kanałów o przekroju trójkątnym (równobocznym) Shah i London [44] podają wyniki rozwiązania równania Naviera-Stokesa opublikowane przez Fleminga i Sparrowa [88], Millera i Hana [89], Aggarwala i Gangala [90] oraz Gangala [91] w formie tabelarycznej zależności współczynnika Fanninga  $f$  od bezwymiarowej długości hydrodynamicznej  $L^+$  dla kanałów o przekroju trójkąta równobocznego. Wyniki wszystkich cytowanych tu prac [88-91] są bardzo zbliżone. Na podstawie wyników pracy [88] wyprowadzono w niniejszej pracy korelację dla kanału trójkątnego (równobocznego):

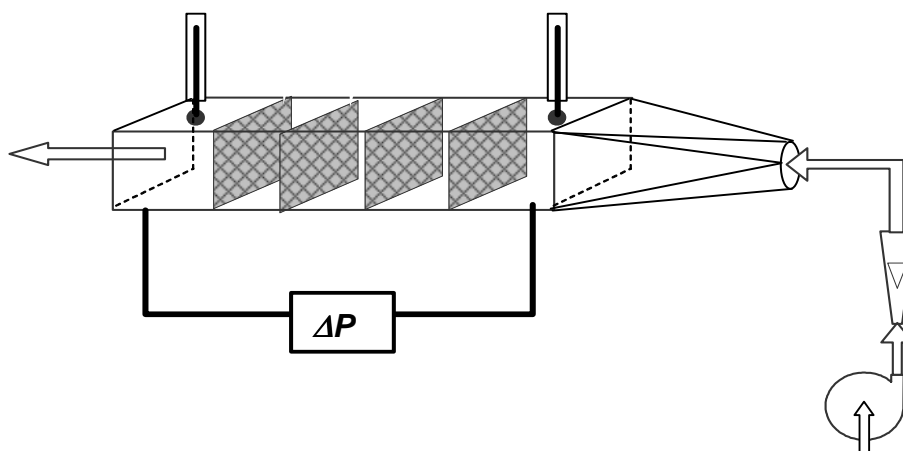
$$f \cdot Re = 13,33 + 0,8031 \cdot (L^+)^{-0,731} \quad (24)$$

służącą jako podstawowe odniesienie literaturowe dla uzyskanych wyników eksperymentalnych.

Brak jest w literaturze równań opisujących opory przepływu dla przypadku krótkich kanałów o przekroju sinusoidalnym, zarówno wyprowadzonych teoretycznie, jak i korelacji eksperymentalnych. W pracy Shaha i Londona [44] ograniczono się do charakterystyki rozwiniętego przepływu laminarnego w takich kanałach. Podjęto zatem próbę zastosowania pracy Hawthorna [54], a w szczególności korelacji (6), do tego przypadku. W pierwszym etapie przeprowadzono szereg obliczeń o charakterze testowym, obejmujących opory przepływu (współczynniki Fanninga) dla kanałów o przekroju okrągłym, kwadratowym oraz trójkątnym. Następnie porównano rezultaty z wynikami dokładniejszych analiz opublikowanych przez Shaha i Londona [44]. Niestety, rozbieżności okazały się poważne, przekraczające 50% dla małych wartości bezwymiarowej długości kanału  $L^+$ . Tym niemniej, była to jedyna możliwość oszacowania oporów przepływu dla struktury sinusoidalnej. Praca Hawthorna odnosi się raczej do struktur monolitycznych o dłuższych kanałach i w przypadku struktur krótkokanałowych powoduje poważne błędy.



## 3.2. Metoda pomiaru i aparatura badawcza



Rys. 13. Schemat aparatury do badania oporów przepływu  
 Fig. 13. Scheme of the experimental set-up for pressure drop study

Badania oporów przepływu prowadzone były z wykorzystaniem aparatury przedstawionej schematycznie na rys. 13. Reaktor o przekroju prostokątnym, 45x30 mm, był wypełniony szeregiem (plikiem) siatek (struktur krótkokanałowych) ustawionych prostopadle do kierunku przepływu. Stosowano od 1 do 13 siatek (struktur) ustawionych w reaktorze, stosując pomiędzy nimi odstępy 1,9 mm (równe grubości uszczelki). Zwykle badania prowadzono dla 1, 3, 6 i 12 (lub 13) siatek (struktur). Temperaturę na wlocie i wylocie mierzono czterema termoparami. Do pomiaru różnicy ciśnień stosowano mikromanometr Recknagla. Osiągano dokładność pomiaru równą 0,2 Pa, a rozdzielczość 0,05 Pa. Do pomiaru oporów przepływu stosowano kalibrowany rotametr. Badania prowadzono stosując powietrze w warunkach otoczenia. Stosowano zakres liczb Reynoldsa od 2 do 700, co odpowiadało prędkościom powietrza (na pełny przekrój) od  $0,06 \text{ ms}^{-1}$  do  $3,9 \text{ ms}^{-1}$ , względnie natężeniom przepływu masowego  $0,07\text{-}4,6 \text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Temperaturę mierzono w sposób ciągły przy użyciu systemu pomiarowego połączonego z komputerem, który obliczał także aktualne parametry powietrza (gęstość, lepkość).

Przed rozpoczęciem badań wykonano serię pomiarów wstępnych dla pustego reaktora. Dla maksymalnych przepływów stwierdzono, że fałszywe wskazania różnicy ciśnień (wynik zawirowań powietrza i innych oddziaływań dynamicznych) były niewielkie i nie przekraczały 0,4 Pa. Stanowiło to mniej niż 1% różnicy ciśnień mierzonej przy stosowaniu 3 lub więcej siatek (struktur krótkokanałowych) a nigdy nie przekraczało 3% wartości mierzonej, nawet dla pojedynczej siatki (struktury).

Podczas pomiarów po zmianie natężenia przepływu oczekiwano około 10 minut na ustalenie się warunków przepływowych i temperatur układu, po czym

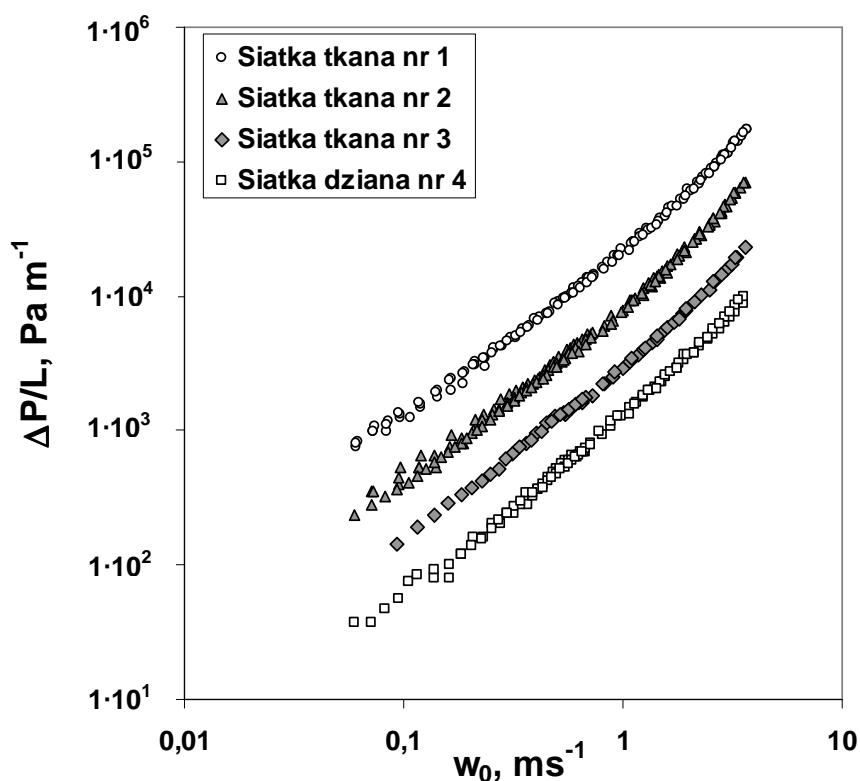
odczytywano wskazanie mikromanometru Recknagla. Rozpoczynano zwykle od maksymalnego osiągalnego przepływu powietrza i oczekiwano około godziny na ustalenie temperatur układu, po czym przepływ stopniowo zmniejszono do założonego minimum względnie do granicy czułości mikromanometru, wykonując pierwszą serię pomiarów oporów przepływu. Następnie przepływ znowu zwiększano aż do maksimum, wykonując pomiary "pomiędzy" punktami poprzedniej serii. Zwracano uwagę na stałe zwilżanie rurki mikromanometru alkoholem, aby nie dopuścić do histerezy wskazań.

Opory przedstawiano w postaci zależności spadku ciśnienia na jednostkę długości złoża ( $\Delta P/L$ ) (względnie oporów dla pojedynczej siatki  $\Delta P_I$ ) w funkcji prędkości powietrza  $w_0$ , lub jako zależność współczynnika Fanninga  $f$  od liczby Reynoldsa. Współczynnik Fanninga obliczano zgodnie z równaniem (1) przyjmując jako długość złoża  $L$  iloczyn liczby siatek ustawionych w reaktorze i grubości pojedynczej siatki (tabela 5). Podczas pomiarów wstępnych zmieniano wielkość odstępów pomiędzy kolejnymi siatkami w zakresie 0 - 10mm i stwierdzono, że nie wpływa ona na uzyskane wyniki zarówno oporów przepływu, jak i współczynników transportu. Nie stwierdzono także różnicy pomiędzy wielkością oporów przepływu (obliczoną na jedną siatkę) przy stosowaniu pojedynczej siatki umieszczonej w reaktorze i pliku 13 siatek.

### 3.3. Wyniki badań oporów przepływu dla siatek

Wyniki badań oporów przepływu dla czterech typów siatek (tabela 5) przedstawiono poniżej wykreślnie:

- na rys. 14 w postaci spadku ciśnienia na jednostkę długości wypełnienia siatkowego ( $\Delta P/L$ ) w funkcji prędkości gazu  $w_0$ ; długość  $L$  to iloczyn liczby siatek i grubości pojedynczej siatki  $L_s$  (tabela 5);
- na rys. 15 w postaci spadku ciśnienia  $\Delta P_I$  przypadającego na pojedynczą siatkę w funkcji prędkości gazu  $w_0$ , co jest nawiązaniem do podejścia stosowanego w mechanice płynów;
- na rys. 16 w postaci współczynnika Fanninga  $f$  - zależność (1) - w funkcji liczby Reynoldsa.



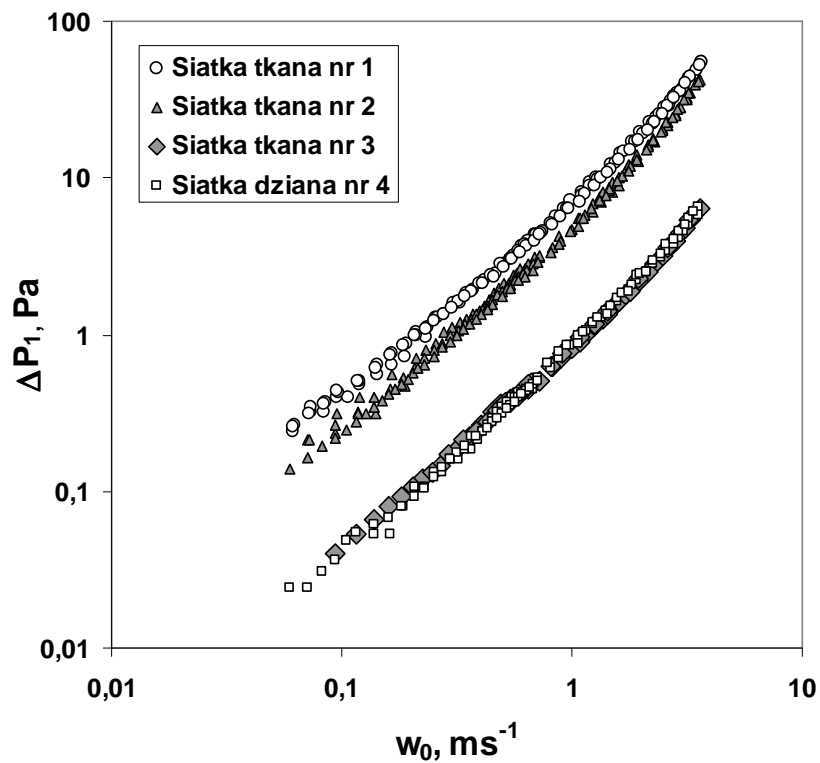
Rys. 14. Opory przepływu przez siatki: spadek ciśnienia na jednostkę długości wypełnienia  $\Delta P/L$  w funkcji prędkości gazu  $w_0$  (na pełny przekrój aparatu)

Fig. 14. Flow resistance for gauzes: pressure drop per the bed length  $\Delta P/L$  vs. gas superficial velocity  $w_0$

Należy podkreślić, że nie stwierdzono zauważalnego wpływu liczby siatek na uzyskany wynik w przeliczeniu na jednostkę długości złoża lub na pojedynczą siatkę. Podobnie, stosowane różne przerwy separacyjne (odległości pomiędzy kolejnymi siatkami) w granicach 0-10 mm wywierały wpływ mniejszy, niż dokładność doświadczeń.

Na rys. 15 przedstawiającym wartości oporu przepływu  $\Delta P_l$  przypadającego na pojedynczą siatkę wyniki dla siatek nr 3 i 4 pokrywają się. Trudno określić przyczynę takiego wyniku, ponieważ parametry obu siatek istotnie się różnią, w dodatku siatka nr 3 jest siatką tkaną, a nr 4 – dzianą (patrz tabela 5). Jediną cechą wspólną jest znaczna swobodna objętość  $\epsilon$  obu siatek. Możliwe, że zbieżność wyników jest przypadkowa.

Współczynniki Fanninga skorelowano indywidualnymi równaniami dla każdej z badanych siatek (tabela 7). Ogółem wykonano 444 pomiary oporów przepływu.

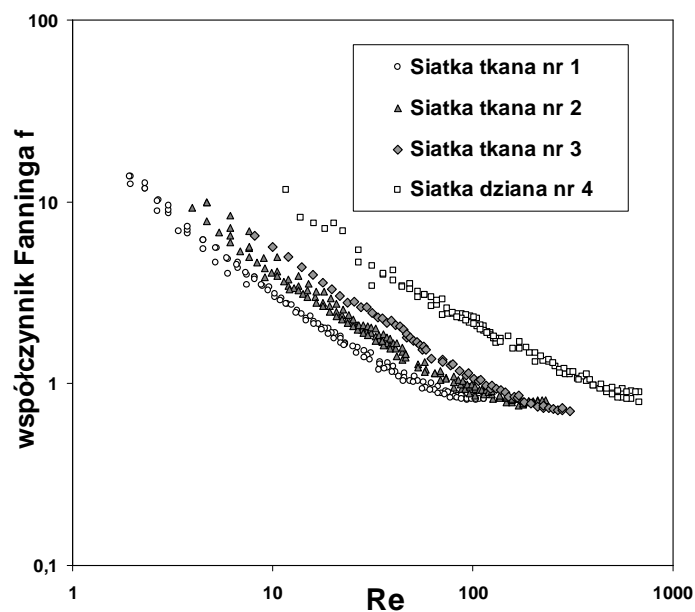


Rys. 15. Opory przepływu przez siatki: spadek ciśnienia  $\Delta P_1$  przypadającego na pojedynczą siatkę w funkcji prędkości gazu  $w_0$

Fig. 15. Flow resistance for gauzes: pressure drop per single gauze sheet  $\Delta P_1$  vs. gas superficial velocity  $w_0$

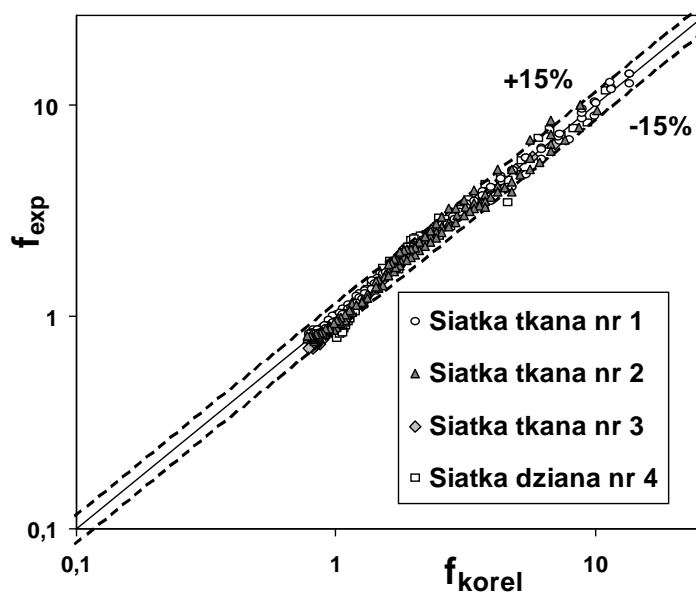
Tabela 7. Indywidualne korelacje o postaci równania (11) wyprowadzone dla badanych siatek  
Table 7. Individual correlations similar to (11) for the gauzes studied

Siatka	Korelacja	wsp. korelacji $R^2$	błąd maks. $e_{max}, \%$	błąd średni $e_m, \%$	Liczba eksperymentów
Nr 1 (tkana)	$f = \frac{25,11}{Re} + 0,565$	0,992	15,8	3,6	124
Nr 2 (tkana)	$f = \frac{37,78}{Re} + 0,615$	0,972	25,1	5,8	155
Nr 3 (tkana)	$f = \frac{51,84}{Re} + 0,621$	0,989	14,8	6,9	61
Nr 4 (dziana)	$f = \frac{118,09}{Re} + 0,836$	0,977	25,0	8,0	104



Rys. 16. Opory przepływu przez siatki: współczynnik Fanninga  $f$ , równanie (1), w funkcji liczby Reynoldsa

Fig. 16. Flow resistance for gauzes: Fanning friction factor  $f$ , eq.(1) vs. Reynolds number



Rys. 17. Rozrzut eksperymentalnych wartości współczynników Fanninga względem indywidualnych korelacji dla siatek (tabela 7)

Fig. 17. Experimental scatter of Fanning friction factors referred to individual correlations (table 7)

Błąd średni wielkości mierzonej  $x$  definiowano w niniejszej pracy konsekwentnie jako:

$$e_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{exp-i} - x_{obl-i}}{x_{obl-i}} \right| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_i \quad (25)$$

gdzie  $x_{exp-i}$  oznacza  $i$ -ty wynik pomiaru,  $x_{obl-i}$  oznacza wartość obliczoną na podstawie modelu (w tym przypadku równań z tabeli 7),  $n$  jest liczbą pomiarów, a  $e_i$  to błąd względny  $i$ -tego pomiaru. Błąd maksymalny  $e_{max}$  definiowano jako największą wartość  $e_i$  spośród konkretnego zbioru wyników pomiarów.

Na podstawie wykresów (rys. 14-16) można stwierdzić dużą dokładność pomiarów, potwierdzoną przedstawionym w tabeli 7 rachunkiem błędów. W przedstawionych tu ujęciach każda z siatek jest jednak opisana odrębną charakterystyką. Na rys.17 przedstawiono rozrzut eksperymentów w stosunku do indywidualnych korelacji (tabela 7). Zdecydowana większość punktów odchyła się od korelacji o mniej niż 15%. Niestety, każda z siatek posiada własną, odrębną charakterystykę, zdecydowanie odmienną od pozostałych, każda też wymaga w przedstawionych tu ujęciach odrębnych korelacji. W tej sytuacji postanowiono opisać zjawisko innymi modelami.

Dla obliczania oporów przepływu przez różnego rodzaju złoża (ziaren, pierścieni, pastylek) powszechnie stosowany jest model Erguna [74], cytowany w dalszym ciągu za Birdem i wsp. [92]. Równanie Erguna jest zwykle przedstawiane w postaci

$$\frac{\Delta P}{L} = C_1 \frac{\eta w_o}{D_p^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + C_2 \frac{\rho w_o^2}{D_p} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (26)$$

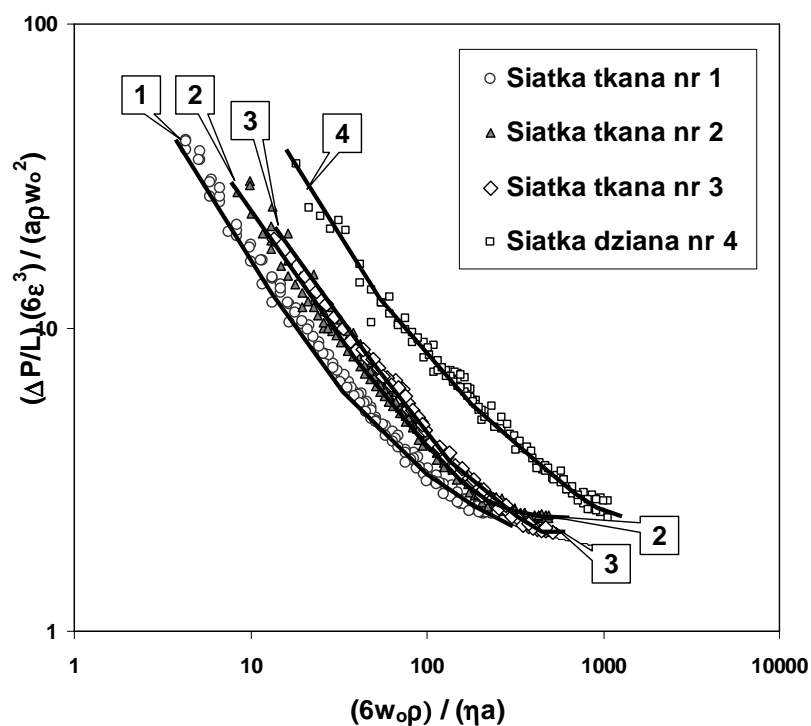
W oryginalnej pracy Erguna stałe wynosiły:  $C_1=72$ ,  $C_2=1,75$ . W oparciu o obszerny materiał doświadczalny przyjęto dla większości złożów usypanych wartości:  $C_1=150$ ,  $C_2=1,75$ .

Przyjmuje się, że dla stosowania równania Erguna wolna objętość złoża nie powinna przekraczać 50%, co spełnia większość złożów usypanych, lecz co raczej nie ma miejsca dla siatek (tabela 5). Wyznaczono stałe równania Erguna (26) dla badanych siatek i zestawiono je w tabeli 8. Tylko dla siatki nr 1 wartości stałych  $C_1$  i  $C_2$  odpowiadają powszechnie przyjętym wartościom, odpowiednio 150 i 1,75. Rzeczywiście, siatka nr 1 ma najmniejszą wolną objętość. Dla pozostałych siatek wartości stałych są większe. Na rys. 18 przedstawiono punkty eksperymentalne we współrzędnych tak zwanego wykresu Erguna (według Birda i wsp. [92]). Stosowany w pracy [92] układ współrzędnych przekształcono tożsamościowo do wygodniejszej formy, w której występuje powierzchnia właściwa  $a$  zamiast średnicy ziarna  $D_p$ . Linie przedstawiają równanie Erguna (26) ze stałymi z tabeli 8. Dokładność jest podobna jak w przypadku indywidualnych korelacji dla współczynników Fanninga (tabela 7).

Niestety, ponownie stałe równania korelacyjnego trzeba wyprowadzać indywidualnie dla każdej rozpatrywanej siatki w oparciu o wykonane eksperymenty.

Tabela 8. Stałe równania Erguna (26) estymowane dla badanych siatek  
Table 8. Constants of the Ergun equation (26) estimated for the gauzes studied

SIATKA	$C_1$	$C_2$	$\varepsilon$
Nr 1 (tkana)	150	1,75	0,673
Nr 2 (tkana)	230	1,85	0,700
Nr 3 (tkana)	260	1,65	0,894
Nr 4 (dziana)	590	2,05	0,967



Rys. 18. Wykres Erguna dla badanych siatek. Linie odpowiadają równaniu Erguna (26) ze stałymi z tabeli 8

Fig. 18. Ergun plot for the gauzes studied. The lines reflect Ergun equation (26) with constants from the table 8

Podjęto próby zastosowania dla zebranych wyników eksperymentalnych dostępnych w literaturze modeli opisujących opory przepływu przez siatki. Pominięto przy tym prace, w których nie przedstawiono modeli uogólnionych oraz wykonywane dla płynów lub zakresów liczby Reynoldsa drastycznie różnych od stosowanych w niniejszej pracy. Wymienić tu można prace Chhabra'y i Richardsona [70], Dasa i Chhabra'y [71], Munsona [72] oraz Kiljańskiego i Dziubińskiego [73] przeprowadzone dla bardzo lepkich cieczy; pracę Pinkera i Herberta [85] wykonaną dla liczb  $Re > 10^6$ ; prace Walkera i Vasishta'y [81] oraz Miyabe i wsp. [82] wykonane dla specyficznych układów siatkowych regeneratorów ciepła o przepływie rewersyjnym, bez możliwości uogólnienia; prace Ozdemira i Ozguca [76] i Squiresa [86] prezentujące wymiarowe korelacje o bardzo ograniczonym zastosowaniu; wreszcie prace Coppage'a i Londona [77], Tonga i Londona [78] oraz Londona i wsp. [79], w których nie przedstawiono korelacji. W rezultacie podjęto próby zastosowania prac: Wieghardta [69], Ehrhardta [83], Wu i wsp. [87], Ingmansona i wsp. [75] oraz Armoura i Cannona [65].

Należy podkreślić, że we wszystkich pracach, w tym stosujących model opływu, podczas sporządzania wykresów porównawczych zastosowano przeliczenie rozmaitych definicji współczynników oporu hydrodynamicznego Fanninga (lub oporu czołowego) na przyjętą w niniejszej pracy definicję współczynnika oporu hydrodynamicznego Fanninga (1). Ponieważ część prac stosująca koncepcję opływu drutu obliczała opór przepływu dla pojedynczej siatki  $\Delta P_1$ , dzielono tę wielkość przez grubość konkretnej siatki dla obliczenia współczynnika Fanninga według stosowanej tu definicji (1).

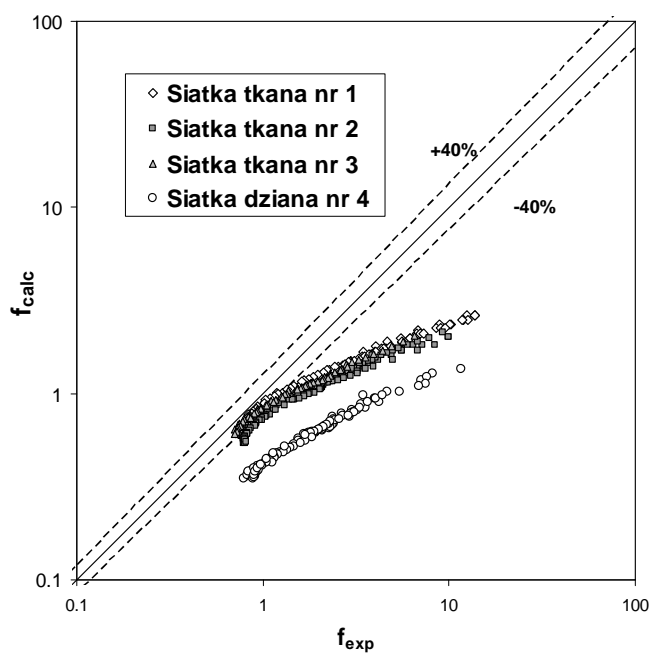
Rezultaty zastosowania modelu z pracy Wieghardta [69], równanie (13), przedstawiono na rys. 19. Niestety, wyniki eksperymentów były w całkowitej niezgodności z przewidywaniami modelu.

Kolejną próbą było zastosowanie modelu Ehrhardta [83], równanie (16). Przedstawione na rys. 20 porównanie wskazuje na znacznie lepszą dokładność modelu, niż w poprzednim przypadku, tym niemniej rozbieżności są poważne, powyżej 50%.

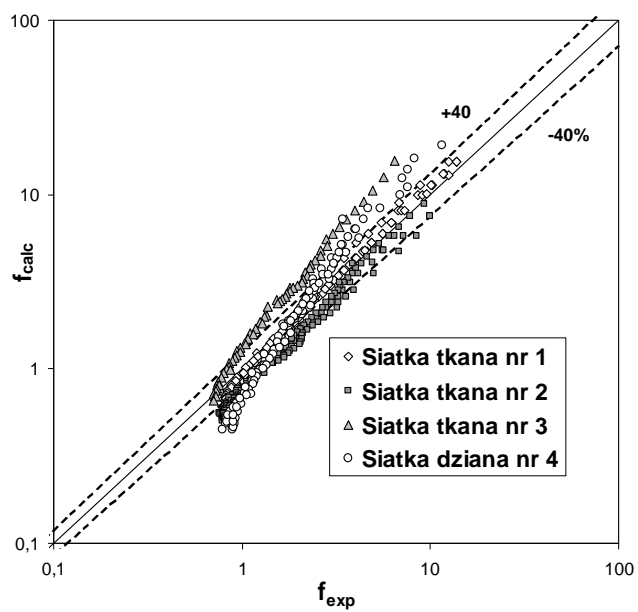
Rezultat zastosowania modelu z pracy Wu i wsp. [87] przedstawione na rys. 21 wskazuje na bardzo poważne zawyżenie wartości współczynników Fanninga przez równanie (23) sięgające niemal jednego rzędu wielkości. Wyklucza to raczej możliwość stosowania tego modelu.

Zastosowanie modelu przedstawionego przez Ingmansona i wsp. [75] (równanie (18)) przedstawiono na rys. 22. Dokładność jest zdecydowanie lepsza od modeli przedstawionych powyżej. Dla siatek tkanych rozbieżności nieznacznie przekraczają 40%, jedynie dla siatki dzianej (nr 4) są większe. Wyniki obliczeń są tu zaniżone o ponad 50% w stosunku do eksperymentów. Model został jednak opracowany dla siatek tkanych.

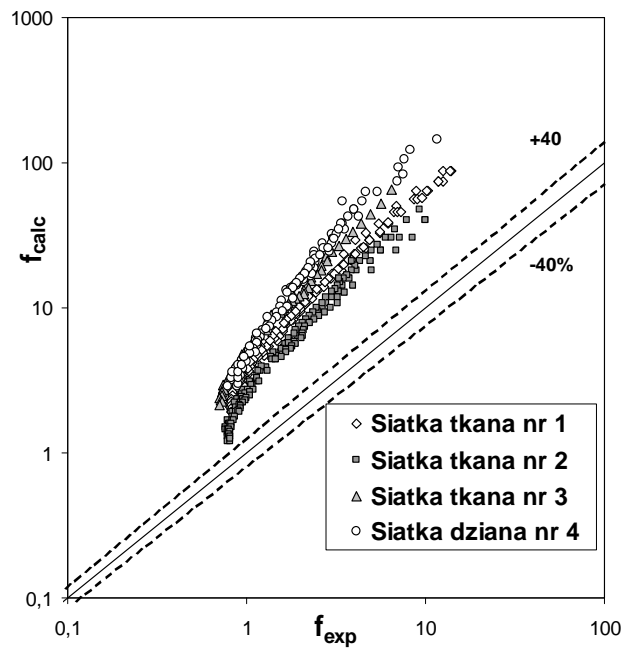




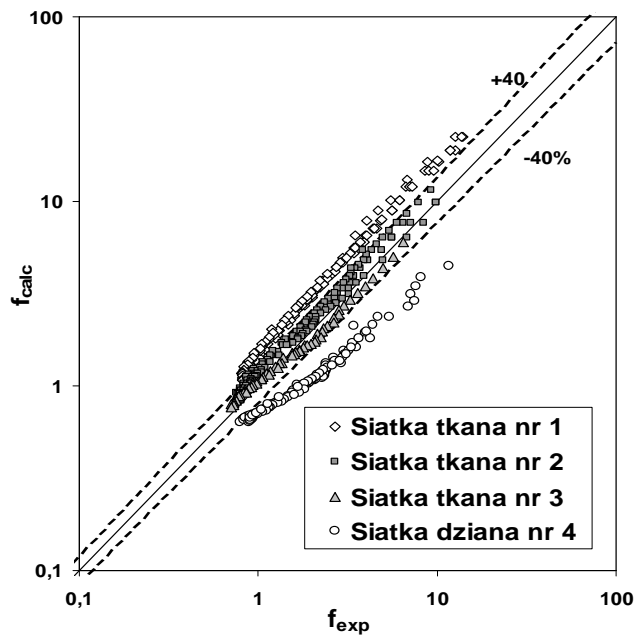
Rys. 19. Porównanie wyników eksperymentalnych z modelem Wieghardta [69] – równanie (13)  
 Fig. 19. Experimental results compared to the model of Wieghardt [69] – equation (13)



Rys. 20. Porównanie wyników eksperymentalnych z modelem Ehrhardta [83] – równanie (16)  
 Fig. 20. Experimental results compared to the model of Ehrhardt [83] – equation (16)

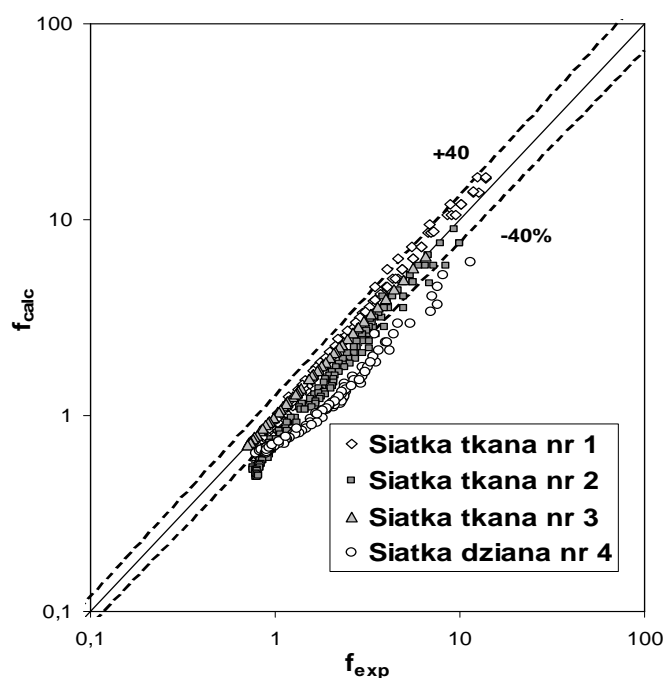


Rys. 21. Porównanie wyników eksperymentalnych z modelem Wu i wsp.[87] – równanie (23)  
 Fig. 21. Experimental results compared to the model of Wu et al. [87] – equation (23)

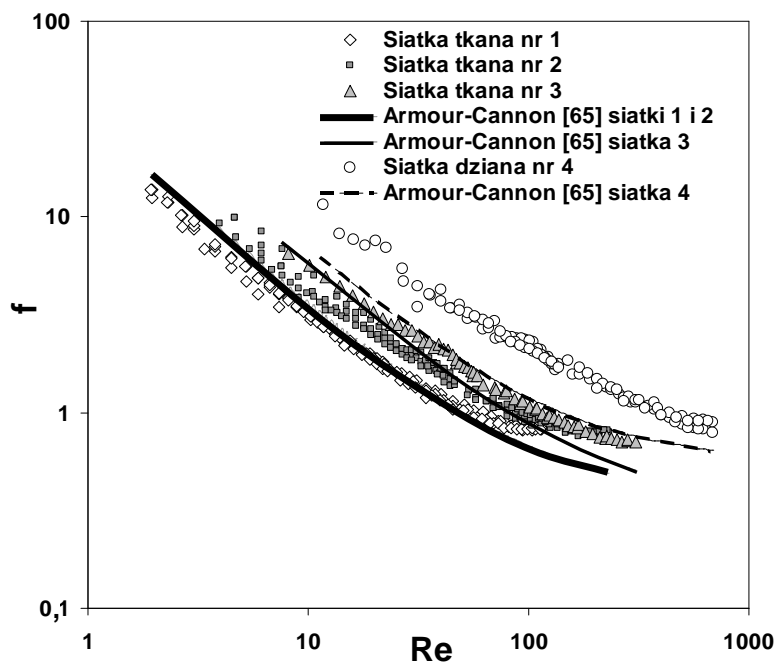


Rys. 22. Porównanie wyników eksperymentalnych z modelem Ingmansona i wsp. [75] – równanie (18)  
 Fig. 22. Experimental results compared to the model of Ingmanson et al. [75] – equation (18)

Wreszcie zastosowano model prezentowany w pracy Armoura i Cannona [65] i przedstawiony równaniami (19-21), również opracowany dla siatek tkanych. Porównanie eksperymentalnych i obliczonych z modelu Armoura i Cannona wartości współczynników Fanninga (rys. 23) wskazuje na nieco lepszą dokładność, niż w przypadku modelu Ingmansona i wsp. [75]. Ten właśnie model został oceniony jako najlepszy spośród rozważanych w odniesieniu do przedstawionych w niniejszej pracy wyników eksperymentalnych. Dla lepszego zobrazowania tego modelu na rys. 24 przedstawiono eksperymentalne wartości współczynników Fanninga w funkcji liczby Reynoldsa. Jednocześnie na wykresie naniesiono linie wynikające z modelu zaproponowanego przez Armoura i Cannona [65] (równanie (21)). Zgodność modelu z pracy [65] z wynikami eksperymentu jest dla siatek tkanych (nr 1-3) możliwa do zaakceptowania oprócz zakresu większych liczb Reynoldsa, w którym model Armoura i Cannona wyraźnie zaniża wartości współczynników Fanninga. Rozrzut mieści się jednak w granicach 40%. Natomiast model ten, podobnie jak model Ingmansona i wsp. [75], zawodzi całkowicie w stosunku do siatek dzianych (nr 4). Dla siatek dzianych, będących rozwiązaniem stosunkowo nowym, w literaturze nie ma danych eksperymentalnych, a zwłaszcza modeli.



Rys. 23. Porównanie wyników eksperymentalnych z modelem Armoura i Cannona [65] – równanie (21)  
 Fig. 23. Experimental results compared to the model of Armour and Cannon [65] – equation (21)



Rys. 24. Eksperymentalne wartości współczynników Fanninga dla badanych siatek i odpowiadające im wartości według modelu Armoura i Cannona [65] – równanie (21)

Fig. 24. Experimental Fanning friction factors for the gauzes studied compared to those calculated according to Armour and Cannon [65] – equation (21)

Z przedstawionych tu rozważań wynika, że dotychczas proponowane modele nie pozwalają obliczyć oporów przepływu przez siatki z wystarczającą dokładnością. O ile dla siatek tkanych podejście Armoura i Cannona [65] wydaje się być wystarczająco dokładne, o tyle brak możliwości obliczenia oporów przepływu przez siatki dziane o przestrzennej konstrukcji. Dotyczy to zresztą wszystkich analizowanych powyżej modeli. Podjęto zatem próbę opracowania własnego modelu przepływu przez siatki.

### 3.4. Model przepływu przez siatki

Wiele z przytoczonych powyżej prac odwołuje się w pewnym stopniu do koncepcji Erguna [74]. Przytoczony w poprzednim podrozdziale model Erguna [74], równanie (26), opracowany dla złożów usypanych, zakłada:

1. Złoże cząstek o dowolnym kształcie jest modelowane jako złoże cząstek kulistych, których średnica jest równa

$$D_p = \frac{6}{a_v} \quad (27)$$

gdzie

$$a_v = \frac{A_p}{V_p} = \frac{a}{1-\varepsilon} \quad (28)$$

2. Założono, że przepływ przez złożę jest równoważny przepływowi przez prostą kapilarną rurkę o średnicy równej hydraulicznej średnicy złoża:

$$D_h = \frac{4\varepsilon}{a} \quad (29)$$

3. Dla zakresu laminarnego założono rozwinięty przepływ laminarny i opory przepływu opisane równaniem Hagen-Poiseuille'a:

$$\Delta P_t = \frac{32 \eta w_e L_e}{D_h^2} \quad (30)$$

gdzie  $w_e$  jest efektywną prędkością w modelowej kapilarze a  $L_e$  jest efektywną długością kapilary.

4. Dla zakresu burzliwego stosowane jest równanie typu Darcy-Weisbacha

$$\Delta P_t = 4 f_t \frac{\rho w_e^2}{2} \frac{L_e}{D_h} \quad (31)$$

gdzie  $f_t$  jest współczynnikiem Fanninga dla przepływu burzliwego w rurze.

5. Założono, że wyrażenia opisujące opór dla zakresu laminarnego i burzliwego, to jest równania (30) i (31), są addytywne bez względu na aktualny mechanizm przepływu (liczbę Reynoldsa). Opór przepływu jest zatem sumą równań (30) i (31).

Oryginalny model Erguna [74] zakładał efektywną długość przepływu równą długości (grubości) złoża  $L$  i efektywną prędkość równą prędkości rzeczywistej ( $w_e = w_o / \varepsilon$ ). Jednak wynikowe równanie musiało być poprawione (wspomniana powyżej zmiana stałej  $C_1$  z 72 na 150), ponieważ rezultaty obliczeń były mniejsze od wyników doświadczeń. Późniejsze prace jednak, np. Harrisa i wsp. [93], uczyniły model Erguna bliższym rzeczywistości. Zdefiniowano efektywną prędkość płynu i efektywną długość drogi przepływu jako

$$L_e = L \frac{A}{\cos(\theta)} \quad (32)$$

$$w_e = \frac{w_o}{\varepsilon} \frac{A}{\cos(\theta)} \quad (33)$$

$\Lambda$  jest tu współczynnikiem labiryntowym, który uwzględnia wydłużenie drogi przepływu w wyniku opływania cząstek złoża i może być obliczony według zależności podanej przez Carmana [94]:

$$\Lambda = 1 + \frac{1-\varepsilon}{2} \quad (34)$$

$\theta$  jest kątem nachylenia kierunku przepływu do osi złoża zgodnie z sugestiami Fowlera i Hertela [95].

Podstawiając równania (27)-(29), (32) i (33) do (30) i (31) otrzymujemy odpowiednio równania Blake'a-Kozeny'ego na opór przepływu w zakresie laminarnym oraz Burke'a-Plummera na opór przepływu w zakresie burzliwym. Opór przepływu przez złoże wyrażony jest sumą tych równań:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\Delta P_l}{L} + \frac{\Delta P_t}{L} = \frac{72 \eta w_o}{D_p^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\Lambda^2}{\cos^2(\theta)} + 6 f_t \frac{\rho w_o^2}{2 D_p} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\Lambda^3}{\cos^3(\theta)} \quad (35)$$

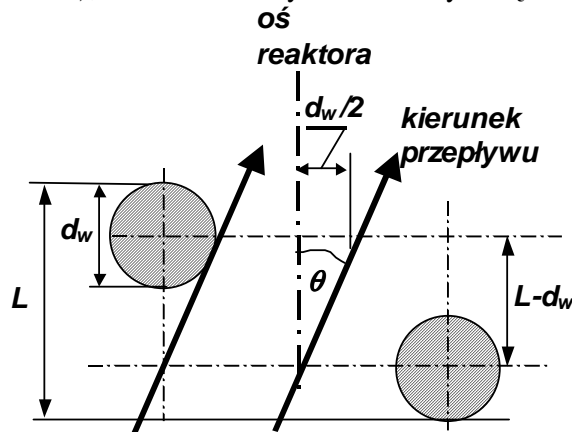
Modyfikacja tego poprawionego modelu Erguna (35) opiera się na uwzględnieniu kilku specyficznych cech związanych z geometrią siatek. Po pierwsze, siatki są wykonane z drutów, które najlepiej przybliża geometria walca nieskończonego; równanie (27) przyjmie zatem postać

$$D_c = d_w = \frac{4}{a_v} \quad (36)$$

Po drugie, kąt nachylenia  $\theta$  może być zdefiniowany, w oparciu o geometrię siatek przedstawioną na rys. 25, jako

$$\operatorname{tg}(\theta) = \frac{d_w}{2(L-d_w)} \quad (37)$$

gdzie  $L$  jest grubością siatki, a  $d_w$  średnicą drutu. Dla siatek tkanych zwykle  $L=2d_w$ , stąd  $\operatorname{tg}(\theta)=0,5$  ( $\theta=26,5^\circ$ ); dla siatek dzianych  $L$  może być większe, niż ( $L=2d_w$ ).



Rys. 25. Model siatki dla określenia kąta nachylenia  $\theta$

Fig. 25. The wire gauze model to derive the degree of slope  $\theta$ 

Po trzecie, kanały kapilarne – oczka siatki – mogą być rozpatrywane jako bardzo krótkie kanały, gdzie przepływ laminarny nie może się w pełni rozwinąć. Powinien zostać zatem użyty współczynnik Fanninga  $f_l$  dla przepływu laminarnego rozwijającego się pod względem hydrodynamicznym w krótkim kanale. Można tu zastosować równanie Darcy-Weisbacha przekształcone do postaci równania (31):

$$\Delta P_l = 4 f_l \frac{\rho w_e^2 L_e}{2 D_h} \quad (38)$$

Dla obliczenia współczynnika  $f_l$  zastosowano równanie wyprowadzone teoretycznie przez Shaha [62] dla krótkiej rury okrągłej:

$$f_l \cdot Re = \frac{3,44}{\sqrt{L^+}} + \frac{\frac{1,25}{4L^+} + 16 - \frac{3,44}{\sqrt{L^+}}}{1 + \frac{0,00021}{(L^+)^2}} \quad (39)$$

Dla siatek elementarny kanał można utożsamiać z pojedynczym oczkiem; jego średnica odpowiada średnicy hydraulicznej  $D_h$  a długość kanału powinna być bliska średnicy drutu  $d_w$ . To pozwala zapisać bezwymiarową długość kanału występującą w powyższej zależności zgodnie z koncepcją Shaha i Londona [44] wyrażoną równaniem (2) jako

$$L^+ = \frac{d_w}{D_h Re} \quad (40)$$

Współczynnik oporu hydrodynamicznego  $f_l$  jest opisany przez klasyczne równanie Blasiusa [92]:

$$f_l = \frac{0,0791}{Re^{0,25}} \quad (41)$$

W powyższych równaniach (40) i (41) liczba Reynoldsa jest zdefiniowana w oparciu o średnicę hydrauliczną  $D_h$ , równanie (29), i efektywną prędkością płynu  $w_e$  wyrażoną równaniem (44):

$$Re = \frac{\rho w_e D_h}{\eta} \quad (42)$$

Efektywną prędkość płynu i efektywną długość drogi przepływu zdefiniowano odmiennie, niż uczyniono to w pracy [93]:

$$L_e = \frac{L}{\cos(\theta)} \quad (43)$$

$$w_e = \frac{w_o}{\varepsilon} \Lambda \quad (44)$$

W powyższych zależnościach powiązано wydłużenie drogi przepływu przez złożę siatek wyłącznie z nachyleniem wektora prędkości do osi reaktora pod kątem  $\theta$ , oraz założono, że efektywna prędkość płynu wzrasta wskutek opływania elementów wypełnienia (drutów) proporcjonalnie do wartości współczynnika  $\Lambda$  wyrażonego równaniem (34). W ten sposób uniknięto podwójnego uwzględnienia wpływu kąta nachylenia  $\theta$  i współczynnika labiryntowego  $\Lambda$  na wartość zarówno efektywnej długości  $L_e$  (równanie (32)), jak i efektywnej prędkości  $w_e$  (równanie (33)). Podejście takie, zaproponowane przez Harrisa i wsp. [93], może się wydawać niewłaściwe.

Należy teraz powtórzyć ten sam tok rozumowania, co przedstawiony powyżej przy wyprowadzeniu udoskonalonego równania Erguna, aby uzyskać zmodyfikowane równanie Erguna dla siatek wyrażone w dwóch równoważnych formach:

$$\frac{\Delta P}{L} = 4(f_l + f_t) \frac{\rho w_o^2}{2\varepsilon^2} \frac{1}{D_h} \frac{\Lambda^2}{\cos(\theta)} = 4(f_l + f_t) \frac{\rho w_o^2}{2d_w} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\Lambda^2}{\cos(\theta)} \quad (45)$$

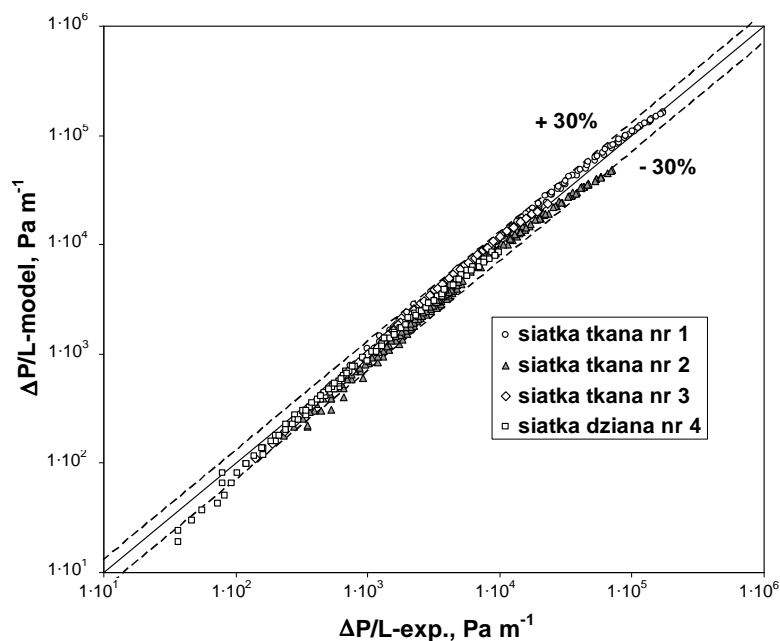
Parametry siatek, w szczególności kąty nachylenia obliczone na podstawie równania (37), zestawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Parametry badanych siatek zestawione pod kątem modelu oporów przepływu  
Table 9. Gauze parameters seen from the angle of the flow resistance model

Siatka	Opis	Oczek na metr $N, m^{-1}$	Średnica drutu $d_w, mm$	Grubość siatki $L, mm$	kąt nachylenia $\theta, deg$
1	tkana	2430	0,16	0,32	26,5
2	tkana	1200	0,30	0,60	26,5
3	tkana	925	0,14	0,28	26,5
4	dziana	687	0,0977	0,66	5,0

Na rys. 26 przedstawiono wykres ilustrujący dokładność wyprowadzonego powyżej modelu w porównaniu z wynikami eksperymentalnymi dla wszystkich badanych siatek. Na rys. 27 przedstawiono analogiczne porównanie dla współczynników oporu hydrodynamicznego Fanninga obliczonych zgodnie z równaniem (1) przy obliczeniu oporów przepływu równaniem (45). Oba wykresy wykazują analogiczne różnice wyników eksperymentalnych i wartości przewidywanych przez model. Na 444 wyniki eksperymentalne 36 punktów odchyła się o ponad 30% od przewidywań modelowych, błąd średni wynosi 13,9%.

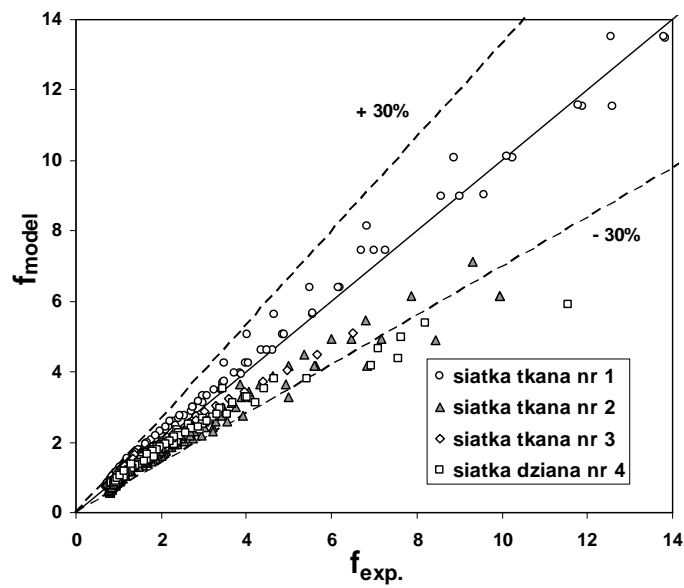




Rys. 26. Porównanie wyników eksperymentalnych oporów przepływu z modelem teoretycznym (45)  
 Fig. 26. Comparison of the experimental flow resistances with the results of theoretical model (45)

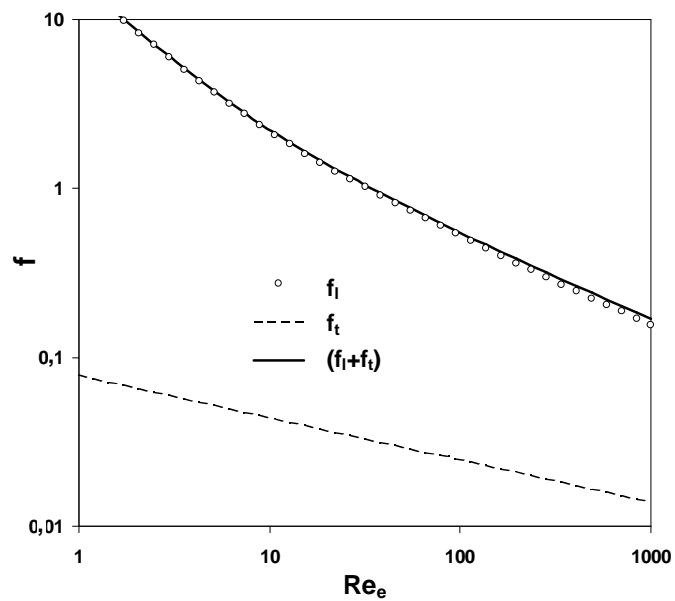
Przedstawiony powyżej model nie zawiera żadnych stałych estymowanych na podstawie wyników doświadczalnych i ma charakter całkowicie teoretyczny. Tym niemniej z zadowalającą dokładnością odzwierciedla wyniki eksperymentalne uzyskane dla czterech siatek, dość znacznie różniących się pod względem wolnej objętości, powierzchni właściwej, liczby oczek na jednostkę długości, wreszcie splotu (tkane i dziane). W istocie wyniki eksperymentów posłużyły tu wyłącznie do weryfikacji modelu. Z tego też powodu można założyć, że model ma charakter ogólny i będzie opisywał zachowanie różnorodnych siatek z zadowalającą dokładnością.

Opory będące efektem rozwijającego się przepływu laminarnego są decydujące w równaniu (45). Udział współczynnika dla zakresu burzliwego  $f$ , wynikającego z równania Blasiusa, stanowi zaledwie 1% dla  $Re=1$ , i rośnie do 10% dla  $Re=1000$ . Tym niemniej uwzględnienie go znacząco poprawia dokładność modelu, zwłaszcza w zakresie większych liczb Reynoldsa. Porównanie takie przedstawiono na rys. 28.



Rys. 27. Porównanie wyników eksperymentalnych w postaci współczynników oporu hydrodynamicznego Fanninga z modelem teoretycznym (45)

Fig. 27. Comparison of the experimental Fanning friction factors with the theoretical model (45)



Rys. 28. Porównanie składowych współczynnika oporu hydrodynamicznego występujących w równaniu (45)

Fig. 28. Comparison of the friction factor components in the model (45)

Należy podkreślić, że jest to pierwszy w literaturze przypadek potraktowania siatki – a dokładniej oczka siatki – jako bardzo krótkiego kanału, w którym zachodzi rozwijający się przepływ laminarny. Dobra dokładność modelu zdaje się dowodzić, że może to być wiodący mechanizm zjawiska przepływu płynu przez siatki, tym bardziej, że udział składowej rozwijającego się przepływu laminarnego jest zdecydowanie przeważający nad składową turbulentną w równaniu (45).

### 3.5. Wyniki badań oporów przepływu dla struktur krótkokanałowych

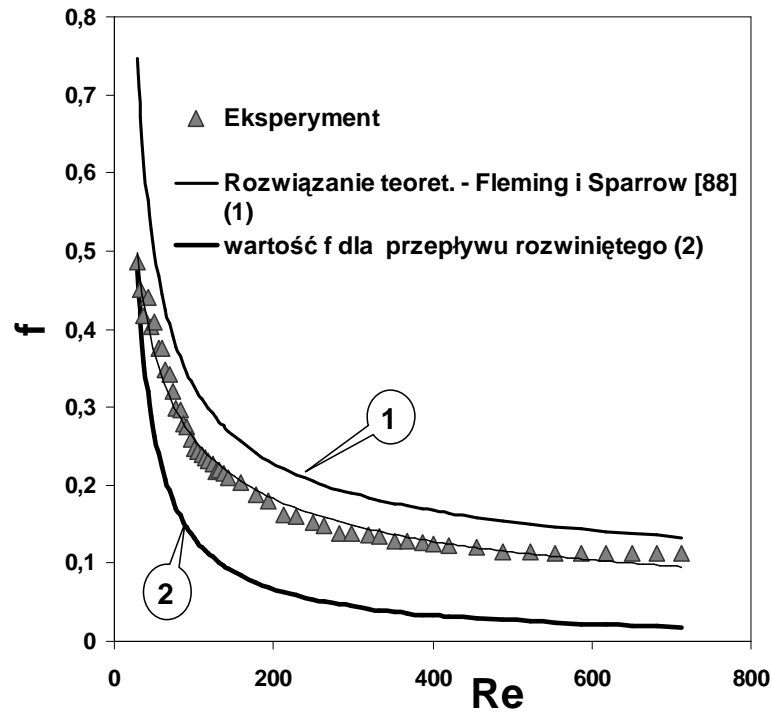
Wyniki pomiarów oporów przepływu dla struktury krótkokanałowej trójkątnej przedstawiono w formie współczynników oporu hydrodynamicznego Fanninga na rys. 29 i 30 odpowiednio w funkcji liczby Reynoldsa i bezwymiarowej długości kanału  $L^+$ . Na rysunkach naniesiono linie odpowiadające teoretycznemu rozwiązaniu Fleminga i Sparrowa [88] dla przepływu laminarnego rozwijającego się w kanale trójkątnym równobocznym (korelacja (24), linia 1) oraz linię odpowiadającą wartości współczynnika Fanninga dla rozwiniętego przepływu laminarnego (Hagena-Poiseuille'a) w tym kanale; według Shaha [95] jest ona określona zależnością

$$(f \cdot Re) = 13,333 \quad (46)$$

Wyniki eksperymentalne skorelowano zgodnie z koncepcją prezentowaną przez Shaha i Londona [44] w funkcji bezwymiarowej długości kanału  $L^+$  uzyskując

$$(f \cdot Re) = 13,333 + 0,124 \cdot (L^+)^{-1,01} \quad (47)$$

Średni błąd korelacji wynosi 8,4%, współczynnik korelacji  $R^2=0,86$ . Wykonano łącznie 51 pomiarów. Korelacja jest reprezentowana na wykresach w formie cienkiej linii praktycznie pokrywającej się z punktami pomiarowymi.

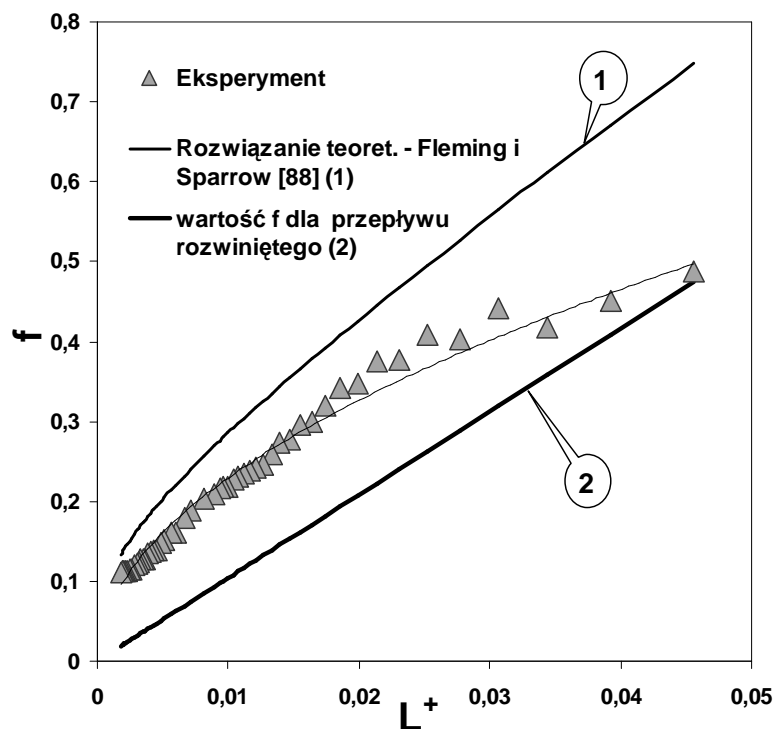


Rys. 29. Wyniki pomiarów oporów przepływu dla struktury krótkokanałowej trójkątnej: współczynnik Fanninga w funkcji liczby Reynoldsa. Linia 1 - rozwiązanie Fleminga i Sparrowa [88] dla kanału trójkątnego równobocznego; linia 2 - współczynnik Fanninga dla rozwiniętego przepływu laminarnego (Shah [95])

Fig. 29. Pressure drop experimental results for the triangular short-channel structure: Fanning friction factor vs. Reynolds number. Line 1 – theoretical solution of Fleming and Sparrow [88] for the equilateral triangular channel; line 2 – Fanning factor for the developed laminar flow (Shah [95])

Można zauważyć na rys. 29 i 30, że uzyskane doświadczalnie wartości współczynników Fanninga leżą poniżej teoretycznych przewidywań Fleminga i Sparrowa [88], natomiast powyżej zależności określającej wartości dla w pełni rozwiniętego przepływu laminarnego. Dla największych osiągniętych w pomiarach wartości bezwymiarowej długości  $L^+$ , czyli dla najmniejszych liczb Reynoldsa, wyniki zbliżają się do charakterystyki rozwiniętego przepływu laminarnego, co jest logiczne. Natomiast uzyskane wartości są istotnie mniejsze od przewidywań teoretycznych z pracy [88], tylko dla małych wartości  $L^+$  (dużych  $Re$ ) charakterystyki są sobie bliskie. Trzeba jednak stwierdzić, że – pomimo wysiłków – kanały wykonanych struktur odbiegały nieco od idealnego kształtu trójkąta równobocznego. Trójkąty były niejednakowe, wierzchołki zaokrąglone, boki niezupełnie równe. Nierówności boków sięgały kilkunastu procent. Było to między innymi wynikiem naprężeń i skurczu podczas mikrosparwania (odkształcenie struktury) oraz trudności w tłoczeniu. Ponadto

trzeba pamiętać o czołowej powierzchni pasków blachy powodującej nieuniknione poprzeczne składowe wektora prędkości na wlocie do kanału. Daleko w tej sytuacji do idealnego, płaskiego profilu prędkości na wlocie do kanału, zakładanego w równaniach. Te wszystkie powody stwarzają możliwość pewnych rozbieżności pomiędzy eksperymentem a teorią.



Rys. 30. Wyniki pomiarów oporów przepływu dla struktury krótkokanałowej trójkątnej: współczynnik Fanninga w funkcji bezwymiarowej długości kanału  $L^+$ . Linia 1 - rozwiązanie Fleminga i Sparrowa [88] dla kanału trójkątnego; linia 2 - współczynnik Fanninga dla rozwiniętego przepływu laminarnego (Shah [95])

Fig. 30. Pressure drop experimental results for the triangular short-channel structure: Fanning friction factor vs. dimensionless channel length  $L^+$ . Line 1 – theoretical solution of Fleming and Sparrow [88] for the equilateral triangular channel; line 2 – Fanning factor for the developed laminar flow (Shah [95])

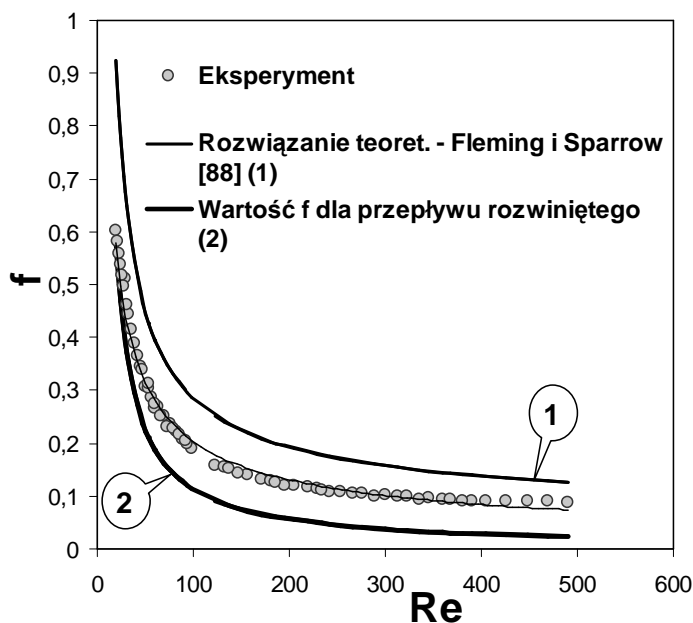
Wyniki pomiarów dla struktury krótkokanałowej sinusoidalnej przedstawiono w formie współczynników oporu hydrodynamicznego Fanninga na rys. 31 i 32 odpowiednio w funkcji liczby Reynoldsa i bezwymiarowej długości kanału  $L^+$ . Jak już wspomniano, brak jest w literaturze rozwiązań dla kanałów sinusoidalnych. Tym niemniej, sinusoida wykazuje pewne podobieństwo do trójkąta, zwłaszcza, że w praktycznych wykonaniach wierzchołki trójkąta są niemal zawsze zaokrąglone. Wykonane dla celów badawczych struktury sinusoidalne wykazywały stosunek wysokości do podstawy równy 0,516. Na podstawie pracy Shaha [95] interpolowano

liniowo dla takiego kanału wartość współczynnika Fanninga dla przepływu rozwiniętego równą

$$(f \cdot Re) = 11,256 \quad (48)$$

co jest bliskie wartości dla kanału trójkątnego równobocznego (13,333 według [95]).

W tej sytuacji, z braku innych możliwości, na rysunkach 31 i 32 naniesiono linie odpowiadające teoretycznemu rozwiązaniu Fleminga i Sparrowa [88] dla przepływu laminarnego rozwijającego się w kanale trójkątnym równobocznym (korelacja (24), linia 1) oraz linię 2 odpowiadającą wartościom współczynnika Fanninga dla rozwiniętego przepływu laminarnego w kanale sinusoidalnym zgodnie z zależnością (48).



Rys. 31. Wyniki pomiarów oporów przepływu dla struktury krótkokanałowej sinusoidalnej: współczynnik Fanninga w funkcji liczby Reynoldsa. Linia 1 - rozwiązanie Fleminga i Sparrowa [88] dla kanału trójkątnego równobocznego; linia 2 - współczynnik Fanninga dla rozwiniętego przepływu laminarnego w kanale sinusoidalnym (Shah [95])

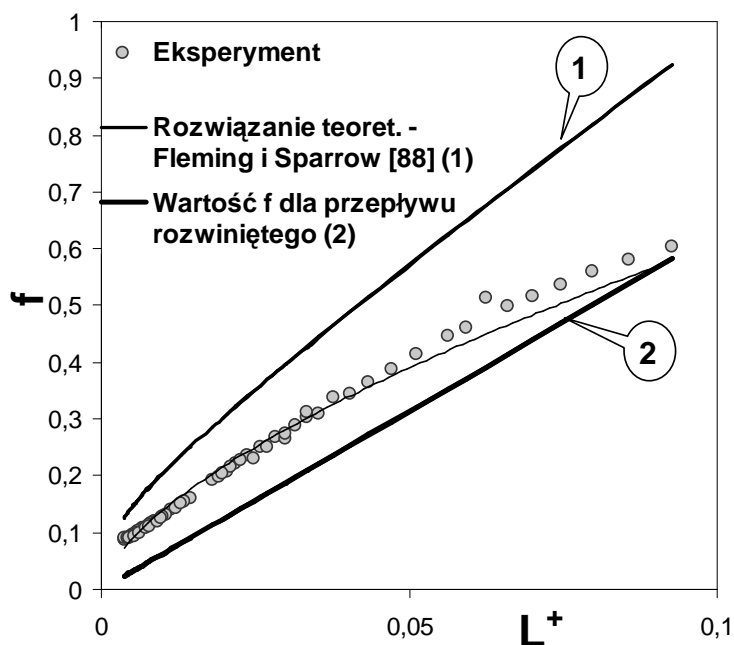
Fig. 31. Pressure drop experimental results for the sine short-channel structure: Fanning friction factor vs. Reynolds number. Line 1 – theoretical solution of Fleming and Sparrow [88] for the equilateral triangular channel; line 2 – Fanning factor for the developed laminar flow in the sine channel (Shah [95])

Wyniki eksperymentalne skorelowano jako funkcję bezwymiarowej długości kanału  $L^+$

$$(f \cdot Re) = 11,26 + 0,178 \cdot (L^+)^{-0,92} \quad (49)$$

Średni błąd korelacji wynosi 3,6%, współczynnik korelacji  $R^2=0,94$ . Wykonano łącznie 64 punkty pomiarowe. Korelacja jest prezentowana na wykresach w formie cienkiej linii.

Można zauważyć na rys. 31 i 32, że układ punktów doświadczalnych w stosunku do teoretycznego rozwiązania Fleminga i Sparrowa [88] (kanał trójkątny) oraz zależności określającej wartości współczynnika Fanninga dla w pełni rozwiniętego przepływu laminarnego w kanale sinusoidalnym jest bardzo podobny, jak w przypadku struktury trójkątnej. Dla dużych wartości bezwymiarowej długości  $L^+$  (małych wartości liczb Reynoldsa) wyniki zbliżają się do charakterystyki rozwiniętego przepływu laminarnego. Natomiast uzyskane wartości dla małych wartości  $L^+$  (dużych  $Re$ ) są bliskie przewidywaniom teoretycznym z pracy [88] uzyskanym dla kanału trójkątnego. Trudno tu o dokładniejszą analizę, ale z pewnością strukturę sinusoidalną można przybliżyć – choć z dużą ostrożnością – wynikami teoretycznymi dla trójkątnej. Wartości współczynników Fanninga dla obu przypadków – struktury trójkątnej i sinusoidalnej – są zbliżone.



Rys. 32. Wyniki pomiarów oporów przepływu dla struktury krótkokanałowej sinusoidalnej: współczynnik Fanninga w funkcji bezwymiarowej długości kanału  $L^+$ . Linia 1 - rozwiązanie Fleminga i Sparrowa [88] dla kanału trójkątnego; linia 2 - współczynnik Fanninga dla rozwiniętego przepływu laminarnego w kanale sinusoidalnym (Shah [95])

Fig. 32. Pressure drop experimental results for the sine short-channel structure: Fanning friction factor vs. dimensionless channel length  $L^+$ . Line 1 – theoretical solution of Fleming and Sparrow [88] for the equilateral triangular channel; line 2 – Fanning factor for the developed laminar flow in the sine channel (Shah [95])

## 4. BADANIA WSPÓŁCZYNNIKÓW TRANSPORTU CIEPŁA I MASY

### 4.1. Aktualny stan wiedzy

Dotychczas opublikowano stosunkowo niewiele prac poświęconych współczynnikom transportu masy i ciepła dla siatek drucianych. Wszystkie opublikowane prace analizujące zjawiska transportu wykonano dla siatek tkanych, w znacznej części stosowanych dla utleniania amoniaku w przemyśle kwasu azotowego. We wszystkich omawianych poniżej pracach wyniki eksperymentalne ujęto w postaci czynnika (modułu) wnikania ciepła (masy) Colburna  $j$  zdefiniowanego zależnością (59) i skorelowanego potęgową funkcją liczby Reynoldsa  $Re_d$ . Korelacje zestawiono w tabeli 10 i porównano graficznie na rys. 33.

W zdecydowanej większości omawianych poniżej prac przyjęto koncepcję opływu drutu (walca) jako zasadniczego mechanizmu transportu ciepła i masy do siatek. Konsekwentnie, zgodnie z teorią warstwy granicznej Schlichtinga [96], zdefiniowano liczby kryterialne ze średnicą drutu tworzącego siatkę jako wymiarem poprzecznym. Wyjątkiem są trzy prace Londona i współautorów [77-79] cytowane poniżej; autorzy ich jednak, podając zależności umożliwiające przeliczanie pomiędzy definicjami charakterystycznymi dla modeli opływu kształtu i przepływu przez złożę porowate, zdają się podkreślać pewną umowność takiego podejścia teoretycznego. Należy tu zauważyć, że analogia Chiltona-Colburna nie w pełni stosuje się dla przypadku opływu walca, tym niemniej była powszechnie używana w wielu pracach dla opisu zjawisk transportu dla siatek.

Badania wnikania ciepła dla siatek i układów prętów prowadzili Coppage i London [77], Tong i London [78] oraz London i wsp. [79]. Badania te były ukierunkowane na zastosowanie w reaktorach jądrowych i siatki tkane, wykonane z relatywnie grubych drutów, stanowiły na pewnym etapie tych badań model prętów reaktora nuklearnego. Spośród cytowanych powyżej prac jedynie Tong i London [78] przedstawili korelację swoich wyników (tabela 10). Stosowano tu liczbę Reynoldsa zdefiniowaną ze średnicą hydrauliczną  $D_h$ , definicja (15).

Satterfield i Cortez [64] badali utlenianie katalityczne węglowodorów w zakresie kontrolowanym transportem masy do powierzchni platynowej siatki. Liczbę Reynoldsa  $Re_{d,\varepsilon}$  zdefiniowano z użyciem średnicy drutu tworzącego siatkę i z rzeczywistą prędkością płynu ( $w_0/\varepsilon$ ) (zależność (14)).

Satterfield i Cortez [64] skorelowali również wyniki eksperymentalne szeregu prac, stosując identyczne równanie korelacyjne. Wyprowadzone w pracy [64] korelacje oparte na wynikach innych prac przedstawiono na kolejnych pozycjach w tabeli 10. Wymienić tu należy pracę Coppage'a i Londona [77] stosującą transport ciepła w fazie gazowej. Następnie Gay i Maughan [97] stosowali odparowanie rtęci w fazie gazowej dla określenia współczynników transportu masy. Vogtlander i Bakker [98] prowadzili badania wnikania masy w fazie ciekłej, stosując standardową metodę



elektrochemiczną. Metoda ta polega na utlenianiu na katodzie (badanej siatce) żelazicyjanku potasu  $K_3Fe(CN)_6$  do żelazocyjanku  $K_4Fe(CN)_6$ . W układzie tym wartość liczby Schmidta jest bardzo duża: 1000-6000 w porównaniu ze znacznie mniejszą dla fazy gazowej (zwykle poniżej 10).

Metoda elektrochemiczna była stosowana w licznych pracach dla określenia współczynników transportu masy. Dla pliku siatek zastosowali ją Cano i Bohm [99] oraz Mobarak i wsp. [100]; wynikowe korelacje podano w tabeli 10. Grau i Bisang [101] zbadali współczynniki transportu masy do obracającej się siatkowej elektrody; korelacji nie cytowano z uwagi na diametralnie odmienny układ.

Ahlstrom-Silversand i Odenbrand [22] badali utlenianie tlenku węgla i węglowodorów na siatkach katalitycznych w fazie gazowej, stosując układ i metodykę zbliżoną do Saterfielda i Corteza i uzyskując zbliżone rezultaty. Podobne badania przeprowadzili Shah i Roberts [102] dla reakcji rozkładu nadtlenu wodoru ( $H_2O_2$ ) w wysokich temperaturach, w fazie gazowej, na siatkach srebrnych i platynowych.

Varshney i Saini [103] badali proces transportu ciepła do pliku siatek pod kątem zastosowania w siatkowych kolektorach słonecznych. Przepływ odbywał się tu wzdłuż arkuszy siatek ułożonych w płaski plik, jednak wyniki są zaskakująco zgodne z innymi pracami. Do porównań przedstawionych na rys. 33 przyjęto największą wartość współczynnika  $c=0,4$ .

Należy podkreślić, że w niektórych pracach, zwłaszcza zajmujących się procesem – na przykład reakcją na katalizatorze siatkowym - nie odwoływano się do przedstawionych powyżej wyników eksperymentalnych, lecz wykorzystując rozwiązania teoretyczne utożsamiano transport masy do siatek z transportem do nieskończonego cylindra (drutu). Wymienić tu można prace de Smeta i wsp. [104] oraz Monnerata i wsp. [105]. W obu przypadkach stosowano równanie Churchilla i Bernsteina [106], którzy wyrazili liczbę Nusselta dla tego przypadku w funkcji liczby Reynoldsa, zgodnie z teorią warstwy granicznej Schlichtinga [96]. Wyniki obliczone za pomocą równania Churchilla i Bernsteina [106] przedstawiono na rys.33.

Rozbieżność wyników zestawionych na rys. 33 jest znaczna; w stosunku do

średniej wartości rozrzut przekracza  $\pm 50\%$ . Należy jednak wziąć pod uwagę

bardzo różne parametry badanych siatek i układów prętów; średnice drutów

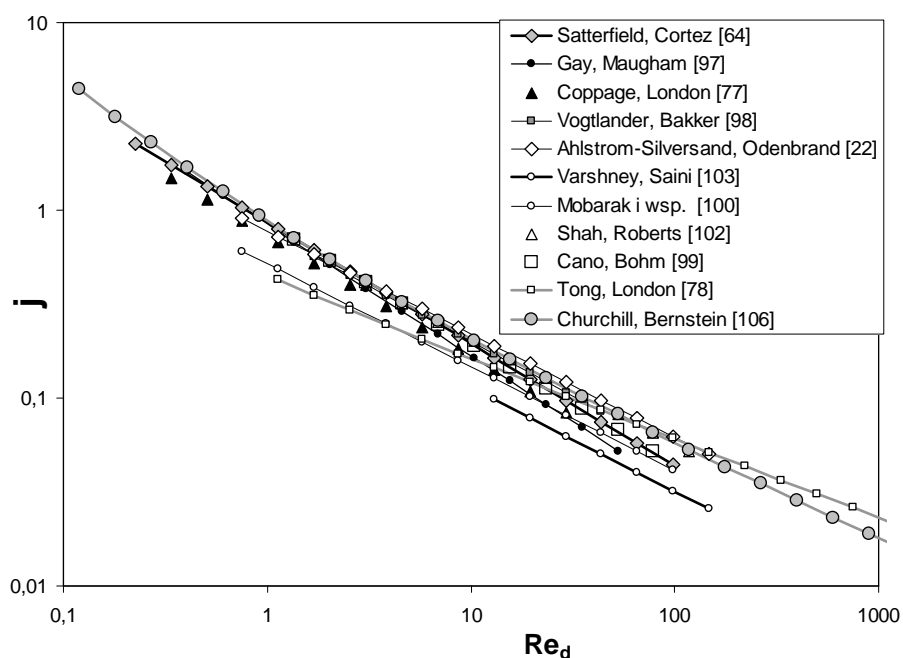
zmieniały się od 0,076mm do 1,0mm, a prętów dochodziły do 10mm.

Stosowano odmienne metody pomiarowe: wnikanie ciepła, reakcje

katalityczne w fazie gazowej, odparowanie rtęci, reakcje elektrodowe w

fazie ciekłej. Mierzono zarówno współczynniki transportu masy, jak i

ciepła, i porównywano je przy zastosowaniu stosunkowo prostej analogii Chiltona-Colburna. Wreszcie, różnice wartości parametrów fazy ciekłej i gazowej (liczba Schmidta, lepkość, gęstość) sięgały trzech rzędów wielkości. Zważywszy powyższe uwagi, rozrzut wyników jest zrozumiały. Trudno jednak stosować którekolwiek z równań przedstawionych w literaturze w sposób arbitralny, bez przeprowadzenia stosownych doświadczeń.



Rys. 33. Porównanie korelacji na współczynniki transportu masy i ciepła dla siatek: czynnik transportu ciepła (masy)  $j$  w funkcji liczby Reynoldsa  $Re_d$

Fig. 33. Correlations for heat and mass transport for gauzes: Colburn factor  $j$  vs. Reynolds number  $Re_d$

Równanie teoretyczne dla walca nieskończonego z pracy [106] daje wyniki zbliżone, lub niewiele większe, niż większość prac eksperymentalnych.

Może to świadczyć, że – przy pewnym poziomie dokładności – model opływu walca może być stosowany dla siatek jako model wyjściowy.

Tabela 10. Literaturowe wyniki badań transportu ciepła i masy do siatek

Table 10. Literature results of the heat and mass transport to gauzes

Lp	Autorzy	Równanie Korelacyjne	Metoda	uwagi
1	Tong, London [78]	$j=0,375 \cdot Re^{*-0,375}$	transport ciepła, faza gazowa	$Re^* = Re \frac{1-F^* \cdot \epsilon}{F^* \cdot \epsilon}$ $Re^* > 1800: F^* = 0,96$ $Re^* < 1800: F^* = 1,155 - 0,0601 \cdot \log_{10} Re^*$
2	Satterfield, Cortez [64]	$j=0,865 \cdot Re_{d,\epsilon}^{-0,648}$	utlenianie katalityczne węglowodorów, faza gazowa	
3	Coppage, London [77], według [64]	$j=0,731 \cdot Re_{d,\epsilon}^{-0,644}$	transport ciepła, faza gazowa	
4	Gay, Maughan [97], według [64]	$j=0,846 \cdot Re_{d,\epsilon}^{-0,702}$	odparowanie rtęci, faza gazowa	
5	Vogtlander, Bakker [98], według [64]	$j=0,773 \cdot Re_{d,\epsilon}^{-0,585}$	metoda elektrochemiczna, faza ciekła.	
6	Cano, Bohm [99]	$j\epsilon=0,683 \cdot Re_{d,\epsilon}^{-0,642}$	metoda elektrochemiczna, faza ciekła	
7	Mobarak i wsp. [100]	$j=0,52 \cdot Re_d^{-0,55}$	metoda elektrochemiczna, faza ciekła	
8	Ahlstrom-Silversand i Odenbrand [22]	$j=0,78 \cdot Re_{d,\epsilon}^{-0,55}$	utlenianie katalityczne węglowodorów i CO, faza gazowa	
9	Shah, Roberts [102]	$j=0,751 \cdot Re_{d,\epsilon}^{-0,56}$	rozkład H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , faza gazowa	
10	Varshney i Saini [103]	$j=c \cdot Re_{d,\epsilon}^{-0,55}$ $c=0,1 - 0,4$	transport ciepła, faza gazowa, przepływ wzdłuż siatek	do porównań przyjęto $c=0,4$
11	Churchill i Bernstein [106]	$Nu = \frac{\alpha d_w}{\lambda} = Nu_0 + \frac{0,62 Re_d^{1/2} Pr^{1/3}}{\left[1 + (0,4/Pr)^{1/3}\right]^{1/4}} \times \left[1 + \left(\frac{Re_d}{282000}\right)^{5/8}\right]^{1/5}$	rozwiązanie teoretyczne	$Nu_0=0,3$ według [106]

Większość prac zakłada opływ walca (drułu) dla opisu mechanizmu transportu dla siatek, chociaż prezentowane modele nie mogą być uznane za uogólnione.

W zagadnieniu oporów przepływu występował podobny problem: część autorów lansowała koncepcję opływu kształtu jako wiodącego mechanizmu, część natomiast – przepływu płynu przez modelową kapilarę. W przedstawionych powyżej badaniach własnych oporów przepływu skłoniono się do koncepcji przepływu przez złoże (modelową kapilarę). Stwierdzono, że należy podjąć próbę podobnej interpretacji zjawiska transportu ciepła i masy, jak uprzednio pędu, czyli zastosować koncepcję rozwijającego się przepływu laminarnego w modelowej kapilarze.

Współczynniki transportu ciepła i masy w strukturach krótkokanałowych – czyli w krótkich kanałach, w których przepływ laminarny nie jest w pełni rozwinięty – są stosunkowo słabo opisane, w większości zależnościami uzyskanymi w wyniku rozwiązań równania Fourriera-Kirchhoffa. Natomiast trudno jest znaleźć wyniki badań eksperymentalnych dla przepływu rozwijającego się. W szczególności dotyczy to stosunkowo rzadko spotykanych kanałów o trójkątnym i sinusoidalnym kształcie przekroju poprzecznego.

Wartości liczb Nusselta (Sherwooda) przy rozwiniętym przepływie laminarnym w kanałach o różnych kształtach przekroju poprzecznego dla warunków brzegowych typu <T> i <H> zestawiono w tabeli 2. Mogą one posłużyć do obliczeń współczynników transportu za pomocą równań literaturowych takich, jak korelacja Hawthorne'a (7), (8). Niestety, zależność tę można stosować tylko dla stosunkowo długich kanałów, w których odcinek rozbiegowy jest zdecydowanie krótszy od długości całego kanału. W przeciwnym przypadku – a taki z definicji ma miejsce dla struktur krótkokanałowych – zależności te prowadzą do poważnych nieścisłości.

Dla kanałów o przekroju trójkątnym (równobocznym) Shah i London [44] podają wyniki rozwiązania równania Fourriera-Kirchhoffa opublikowane przez Wibulswasa [107]. Rozwiązanie numeryczne zostało przeprowadzone dla przepływu równoległe rozwijającego się pod względem hydrodynamicznym i cieplnym (*simultaneously developing flow*). Autor [107] przedstawił wyniki obliczeń w formie tabelarycznej zależności liczby Nusselta od bezwymiarowej długości kanału  $L^*$  dla przypadku  $Pr = 0,72$  (powietrze, przepływ równoległe rozwijający się),  $Pr=0$  (płaski profil prędkości i rozwijający się profil termiczny, *slug flow*) oraz  $Pr=\infty$  (przepływ rozwinięty hydrodynamicznie). Rozpatrywane były warunki brzegowe <T> i <H>. Na podstawie wyników pracy [107] dla przypadku przepływu równoległe rozwijającego się ( $Pr=0,72$ ) wyprowadzono w niniejszej pracy korelacje dla kanału trójkątnego (równobocznego):

$$Nu_T = 2,47 + 0,299 \cdot (L^*)^{-0,598} \quad (50)$$

$$Nu_H = 3,111 + 0,448 \cdot (L^*)^{-0,608} \quad (51)$$

służące jako podstawowe odniesienie literaturowe dla uzyskanych wyników eksperymentalnych, jak również do obliczeń współczynników wnikania masy na podstawie analogii.

Brak jest w literaturze równań opisujących wnikanie ciepła dla przypadku krótkich kanałów o przekroju sinusoidalnym, zarówno wyprowadzonych teoretycznie, jak i opartych o wyniki eksperymentów. W pracy Shaha i Londona [44] ograniczono się do charakterystyki rozwiniętego przepływu laminarnego w takich kanałach. Wartości podane w tabeli 2 odnoszą się jednak do sinusoidy o stosunku wysokości do podstawy ( $2b/2a$ ) równym 1. Wykonana w niniejszej pracy struktura sinusoidalna miała stosunek ( $2b/2a$ )=0,516. Na podstawie wyników prac [95] i [108] (cytowane za [44]) interpolowano wartości  $Nu_T=2,10$  i  $Nu_H=2,63$  dla przepływu całkowicie rozwiniętego.

Na podstawie tych wartości można by skorzystać z ogólniejszych podejść o charakterze empirycznym, np. Hawthorne'a [54], równania (7) i (8), względnie Yilmaza i Cihana [63] (tabela 4). Wadą takiego podejścia jest nieteoretyczny, nieściśły charakter tych równań; uznać je można najwyżej za empiryczne. Dlatego też nie mogą służyć do wyprowadzeń teoretycznych, na przykład dotyczących analogii transportu ciepła i masy. W tym celu przybliżono sinusoidę trójkątem i zastosowano rozwiązanie Wibulswasa [107], korelacje (50) i (51). Korelacja (50) dobrze przybliża wyniki eksperymentalne dla kanału sinusoidalnego.

W celu uzyskania własnej bazy doświadczalnej, weryfikacji korelacji literaturowych oraz analizy mechanizmu zjawiska (przepływ przez krótki kanał względnie opływ kształtu) postanowiono przeprowadzić badania doświadczalne transportu ciepła i masy do wybranych siatek i struktur krótkokanałowych.

#### 4.2. Metoda pomiaru i aparatura badawcza

Na podstawie rozważań z poprzedniego rozdziału można podzielić stosowane w literaturze metody badań eksperymentalnych współczynników transportu ciepła i masy na następujące grupy:

1. Wnikanie ciepła: [77], [78], [79], [103].
2. Wnikanie masy (odparowanie rtęci z powierzchni) – [97].
3. Reakcja katalityczna w fazie gazowej (utlenianie – [22], [64]; rozkład  $H_2O_2$  – [102]).
4. Reakcja elektrodowa w fazie ciekłej (metoda elektrochemiczna) – [98] – [101].

Należy podkreślić, że wynikiem stosowania metody nr 1 był pomiar współczynnika wnikania ciepła – liczby Nusselta – a w pozostałych przypadkach mierzono współczynniki wnikania masy (liczby Sherwooda). Niemniej we wszystkich omawianych pracach wyniki korelowano czynnikiem transportu ciepła (lub masy) Colburna. Autorzy, zwłaszcza pracy [64], swobodnie stosowali analogię Chiltona-Colburna porównując ze sobą czynniki wnikania masy i ciepła. Na tej podstawie przyjęto możliwość pośredniego badania transportu masy poprzez zastosowanie wyników eksperymentów cieplnych i analogii. Jak wynika z porównania przedstawionego na rys. 33, metoda pomiaru zdaje się nie mieć istotnego wpływu na ostateczny rezultat. Ponadto w badaniach cieplnych możliwe było pewne

zautomatyzowanie eksperymentów i osiągnięcie większej dokładności, a zarazem zwiększenie liczby doświadczeń. W stosowanej w tej pracy metodyce badawczej uzyskano to stosując nowoczesne układy pomiaru temperatur (wykorzystujące układy termoparowe) i wielkości elektrycznych, jak też komputerowy system zbierania i analizy wyników doświadczalnych. Uniknięto zarazem czasochłonnych analiz składu gazu, niezbędnych w przypadku zastosowania metod wykorzystujących reakcje chemiczne (grupa 3).

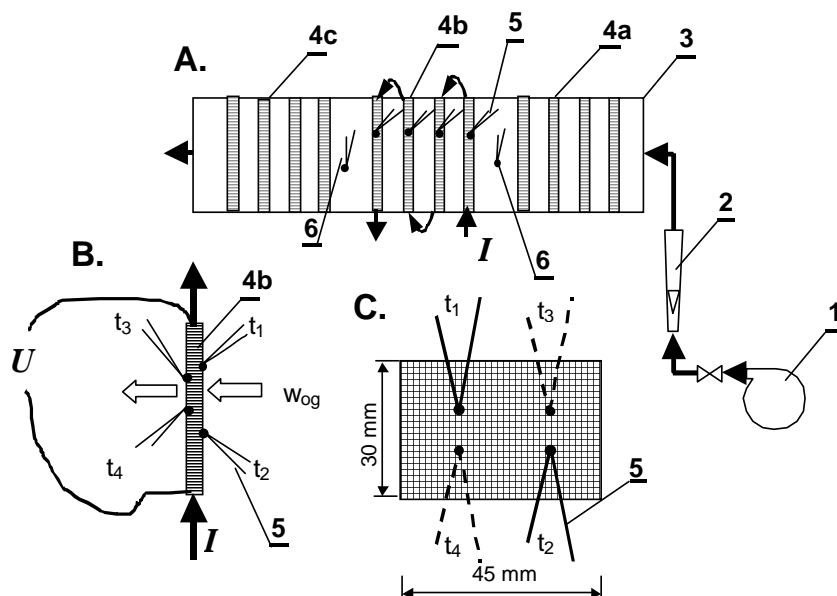
W przypadku tej grupy należy wziąć pod uwagę jeszcze jeden element zniekształcający wyniki i prowadzący do błędów systematycznych: reakcję homogeniczną w fazie gazowej. Obszar, w którym reakcja katalityczna jest limitowana transportem masy do powierzchni katalizatora (siatki), to obszar wysokich temperatur (w pracy [64] rzędu 600°C), w którym musi przebiegać reakcja niekatalityczna (homogeniczna) w fazie gazowej. Jak wiadomo, utlenianie węglowodorów jest reakcją typu rodnikowego. Natomiast, jak wynika z pracy Quaha i Li [109], powierzchnia katalizatora (drutów siatki) jest źródłem wolnych rodników, które, desorbując się z powierzchni kontaktu do fazy gazowej, mogą inicjować i przyspieszać reakcję homogeniczną. Ten czynnik jest trudny do oceny ilościowej, natomiast powodować może istotne błędy.

Metodę nr 2 (odparowanie rtęci) odrzucono z uwagi na toksyczność i trudności w realizacji (dotyczy to także ewentualnego odparowania innych substancji). Natomiast metody z grupy czwartej, to znaczy metody elektrochemiczne, są niewątpliwie dokładne, ponieważ reakcja przebiega tylko na powierzchni metalu. Metoda ta może jednak być stosowana jedynie w fazie ciekłej, czego konsekwencją są bardzo duże liczby Schmidta i drastycznie odmienne od fazy gazowej parametry fizykochemiczne płynu. Należy tu przypomnieć, że konkretnym modelowym procesem założonym w pracy było utlenianie katalityczne LZO, czyli reakcja biegnąca w fazie gazowej.

Po powyższej analizie zdecydowano się zatem na metodę cieplną, polegającą na pomiarze – w pierwszym etapie – współczynników transportu ciepła, a następnie na obliczeniu za pomocą analogii współczynników transportu masy.

Badania współczynników transportu ciepła prowadzono w tym samym reaktorze, co badania oporów przepływu, stosując ten sam układ siatek (struktur krótkokanałowych) i identyczny zakres natężeń przepływu (rozdział 3.2). W badaniach stosowano każdorazowo od 6 do 12 siatek (struktur krótkokanałowych) ustawionych w reaktorze. Schemat aparatury przedstawiono na rys. 34. Badania prowadzono dla powietrza w warunkach otoczenia.





Rys. 34. Aparatura do badań współczynników transportu ciepła i masy. A - schemat ogólny, B,C - pomiar temperatury struktur (siatek). 1 - dmuchawa; 2 - rotametr; 3 - reaktor testowy; 4 - badane struktury (siatki): 4a- strefa wlotowa, 4b- struktury badane (grzane prądem), 4c - strefa wylotowa; 5 - termopary mierzące temperaturę struktur, oznaczone  $t_1 - t_4$  (linia przerywana - z przeciwnej strony siatki); 6 - termopary mierzące temperaturę gazu; I - przepływ prądu elektrycznego;

U - pomiar napięcia elektrycznego

Fig. 34. Experimental set-up for heat and mass transport coefficients study. A - general scheme, B,C - temperature measurement of the structures. 1 - blower; 2 - flowmeter; 3 - test reactor; 4 - structures (gauzes) studied: 4a - inlet section, 4b - structures studied (heated with electric current), 4c - outlet section; 5 - thermocouples measuring structure temperature, denoted  $t_1 - t_4$  (dashed lines - from the opposite side); 6 - thermocouples measuring gas temperature; I - electric current; U - voltage measurement

Siatki ogrzewano prądem stałym, starannie stabilizowanym, o natężeniu do 70A, przy czym ogrzewane siatki połączone były szeregowo pod względem elektrycznym. Część siatek, umieszczonych we wlotowej i wylotowej strefie reaktora, nie była grzana i służyła do wyrównania i ustabilizowania warunków hydrodynamicznych przepływu gazu. Spadek napięcia na każdej siatce mierzono z bardzo dużą dokładnością, podobnie jak natężenie prądu, za pomocą elektronicznych mierników połączonych z komputerowym systemem akwizycji danych pomiarowych. Umożliwiało to dokładne określenie mocy wydzielanej na każdej siatce. Temperatury powietrza na wlocie i wylocie mierzono czterema termoparami. Do pomiaru temperatury powierzchni każdej z siatek stosowano również 4 termopary (we wstępnych badaniach do 8). Termopary o średnicy 0,05 mm przyklejono do powierzchni metalu za pomocą specjalnego kleju, który zapewniał doskonałą izolację elektryczną i przewodnictwo cieplne niewiele tylko mniejsze od przewodnictwa metalu. Wszystkie termopary połączone były z komputerowym systemem akwizycji

danych pomiarowych. Cztery termopary na każdej z siatek umieszczono jak na rys. 34, po dwie z każdej strony siatki. Dwie termopary (po jednej z każdej strony) przyklejono do drutów "pionowych", dwie - do "poziomych", z uwagi na odmienne wydzielanie energii elektrycznej (prąd przepływał "poziomo"). Różnice pomiędzy wskazaniami termopar po tej samej stronie siatki były niewielkie, rzędu 0,2 K, czyli porównywalne z dokładnością pomiaru (0,1 K).

Należy podkreślić, że temperatura powierzchni siatki była zawsze niższa po stronie "czołowej" (od strony dopływu gazu). Było to wynikiem stosowania ogrzewania elektrycznego równomiernie na całej powierzchni wypełnienia siatkowego, co implikowało oczywiście warunek brzegowy  $\langle H \rangle$ . Jeżeli traktować pojedyncze oczko siatki jako bardzo krótką kapilarę, to oczywiste jest, że po obu jej stronach - wlotowej i wylotowej - temperatury gazu i powierzchni muszą być różne, w szczególności rosnące w kierunku przepływu gazu. Różnice te nie były jednak znaczące. Podczas pomiarów tak dobierano natężenie prądu, że różnice temperatur pomiędzy siatką a powietrzem były rzędu 15-40 K. Dla każdego natężenia przepływu gazu stosowano trzy różne natężenia prądu, czego wynikiem były trzy różnice temperatur. Temperatura powietrza przyjmowała wartości w granicach 30-100°C, temperatura powierzchni siatek w granicach 60-150°C. Różnice w temperaturach obu stron siatki były zazwyczaj o prawie rząd wielkości niższe, niż różnica temperatur siatka-gaz. Trzeba jednak zaznaczyć, że warunek  $\langle H \rangle$  nie był ściśle zachowany w wyniku przewodzenia ciepła w metalu. Średnica drutu tworzącego siatkę była porównywalna z grubością siatki, a tym samym z długością odcinka, którym przepływał gaz. Dlatego, zwłaszcza przy niewielkich natężeniach prądu (małe prędkości gazu), przewodzenie ciepła mogło nieco zniekształcać wyniki.

Własności fizyczne powietrza obliczano w funkcji lokalnych temperatur.

Temperaturę powietrza za każdą z siatek obliczano z bilansu cieplnego skorygowanego o średnią wartość strat cieplnych. Do obliczenia parametrów powietrza dla konkretnej siatki stosowano wartość średnią z temperatur przed i za siatką. Straty cieplne nie przekraczały 10% doprowadzanej mocy elektrycznej, w przypadku większych natężeń przepływu powietrza stanowiły nawet mniej niż 3%. Współczynniki wnikania ciepła obliczano osobno dla każdej siatki, na podstawie zmierzonej różnicy między temperaturą siatki a temperaturą gazu (średnia logarytmiczna różnicy temperatur „przed” i „za” siatką, czyli na wlocie i wylocie gazu) oraz zmierzonej mocy elektrycznej wydzielonej na siatce. Różnice w wartościach liczb kryterialnych dla poszczególnych siatek wynikały głównie z różnych temperatur i były generalnie porównywalne z rozrzutem wyników (do kilku procent). Uproszczony schemat blokowy procedury obliczeniowej przeprowadzanej podczas pomiaru zamieszczono w Dodatku.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów uzyskiwano współczynniki wnikania ciepła przedstawione w postaci liczb bezwymiarowych -  $Nu$  w funkcji  $Re$  i  $Pr$ . Założono na wstępnym etapie badań model warstewkowy wnikania ciepła (model filmu), czego wynikiem jest potęga 0,33 przy liczbie Prandtla.

Podczas pomiarów po wstępnym rozgrzaniu aparatury (około godziny) dla danego przepływu powietrza ustalano prąd grzania na poziomie zapewniającym różnicę pomiędzy temperaturami powietrza i siatek na poziomie  $15 \pm 5K$ . Po około godzinnym ustalaniu warunków wykonywano pomiar, odczekiwano około 15 minut i powtarzano pomiar. Z kolei dla tego samego przepływu ustalano prąd odpowiadający różnicy temperatur  $25K$  i powtarzano procedurę; wreszcie trzecią różnicę temperatur ustalano na poziomie  $35K$ . Oczywiście, wartości różnicy temperatur ustalano z pewnym przybliżeniem. W wyniku zmian temperatury liczba Reynoldsa nie była stała podczas tych pomiarów, lecz zmieniała się w pewnym niewielkim zakresie.

Podczas przeprowadzonych pomiarów wstępnych stwierdzono, że liczba siatek grzanych w zakresie od dwu do sześciu nie wpływa istotnie na uzyskane wyniki. Zastosowanie jednej siatki prowadziło czasami do kilkunastoprocentowych błędów, wobec czego unikano takich pomiarów. Przed siatkami grzаныmi umieszczano średnio cztery siatki dla stabilizacji warunków hydrodynamicznych; większa liczba siatek nie wpływała na wyniki, podobnie, jak umieszczanie siatek stabilizujących przepływ w strefie końcowej reaktora.

#### 4.3. Wyniki badań wnikania ciepła do powierzchni siatek

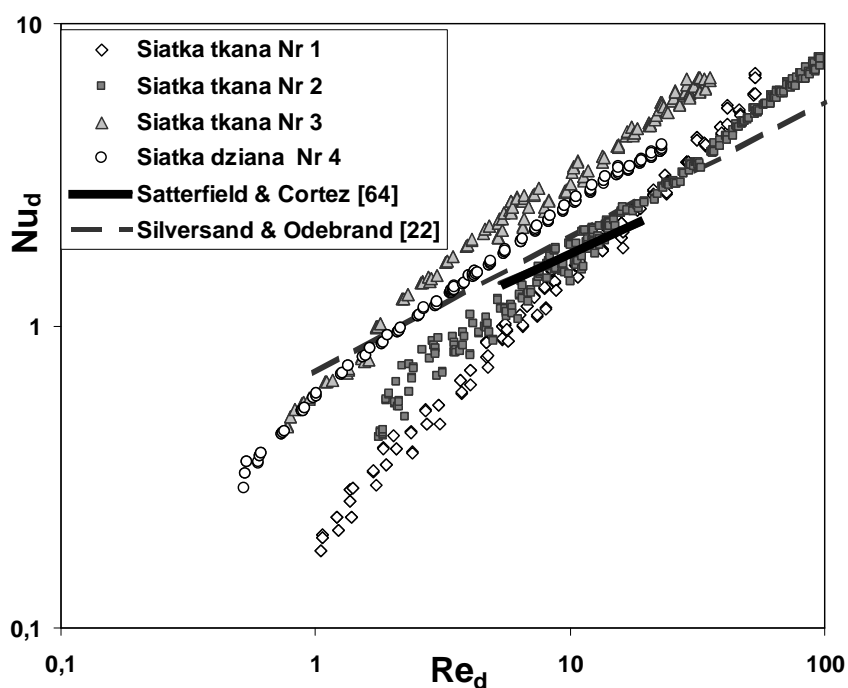
Pierwszym etapem badań współczynników transportu do powierzchni siatek było wykonanie eksperymentów wnikania ciepła z zastosowaniem metodyki opisanej w rozdziale 4.2. Na rys. 35 przedstawiono uzyskane wyniki w postaci liczby Nusselta  $Nu_d$  w funkcji liczby Reynoldsa  $Re_d$ . Zdefiniowano tu obie liczby kryterialne stosując średnicę drutu jako wymiar poprzeczny, zgodnie z sugestiami Satterfielda i Corteza [64]. Na wykresie naniesiono linie odpowiadające korelacjom podanym w pracach Satterfielda i Corteza [64] oraz Ahlström-Silversanda i Odenbranda [22]. Z wykresu wynika, że zmierzone wartości liczby Nusselta  $Nu_d$  dla wszystkich czterech siatek mają zbliżony rząd wielkości i są porównywalne z korelacjami wyprowadzonymi w pracach [22] i [64]. To samo powiedzieć można o innych korelacjach zebranych w tabeli 10 i przedstawionych graficznie na rys. 33. Nie uzyskano jednej wspólnej korelacji dla wszystkich badanych siatek, co postulowano w pracy [64]. Nie potwierdziło to tezy pracy [64] o opływie walca jako zasadniczym mechanizmie przepływu przez siatki, którego przyjęcie (poprzez zdefiniowanie liczb kryterialnych ze średnicą drutu  $d_w$ ) umożliwiłoby skorelowanie wyników dla różnych siatek wspólnym równaniem. Nie stwierdzono również wpływu liczby siatek na uzyskane wyniki, co postulowano w pracy Satterfielda i Corteza [64], którzy dość arbitralnie korygowali pod tym kątem rezultaty innych badaczy. Obserwacja ta w zestawieniu z wynikami badań oporów przepływu sugeruje, że wiodący mechanizm dla przepływu przez siatki może być inny, niż opływ walca, i nie wyklucza mechanizmu przepływu przez złożę lub krótką kapilarę.

Na rys. 36 przedstawiono uzyskane wyniki definiując liczby kryterialne ze średnicą hydrauliczną jako wymiarem charakterystycznym. Każda siatka wykazuje

odrębną charakterystykę. Wyprowadzono indywidualne korelacje dla każdej z siatek zakładając model warstewkowy, czego widocznym rezultatem jest liczba  $Pr^{1/3}$ . Współczynniki (stałe) równania korelacyjnego

$$Nu = CRe^A Pr^{1/3} \quad (52)$$

zestawiono w tabeli 11 łącznie z rachunkiem błędów. Wykonano łącznie dla wszystkich czterech siatek 1081 eksperymentów pokrywając zakres liczb Reynoldsa (zdefiniowanych w oparciu o średnicę hydrauliczną  $D_h$ )  $Re=2 - 300$ . O ile dokładność pomiarów jest zadowalająca, a indywidualne korelacje wykazują rozrzut w granicach  $\pm 20\%$ , o tyle różnice w wartościach liczby Nusselta dla różnych siatek są w tym przedstawieniu nawet nieco większe, niż przy definiowaniu liczb kryterialnych z użyciem średnicy drutu  $d_w$ .

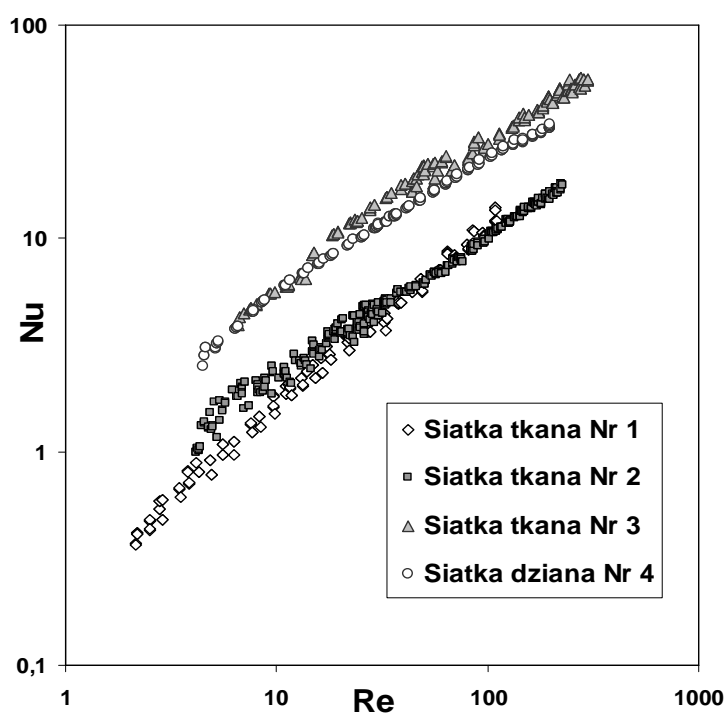


Rys. 35. Wnikanie ciepła dla siatek: liczba Nusselta  $Nu_d$  w funkcji liczby Reynoldsa  $Re_d$ ; obie liczby zdefiniowano, stosując średnicę drutu jako wymiar poprzeczny  
 Fig. 35. Heat transfer for wire gauzes: Nusselt number  $Nu_d$  vs. Reynolds number  $Re_d$ , both defined with wire diameter as the transversal dimension

Tabela 11. Stałe w indywidualnych korelacjach o postaci równania (52) opisujących transport ciepła dla badanych siatek

Table 11. Constants of individual heat transfer correlations of the type (52) for the gauzes studied

Siatka	$C$	$A$	zakres $Re$	wsp. korelacji $R^2$	błąd maks. $e_{max}, \%$	błąd średni $e_m, \%$	Liczba pomiarów
1	0,257	0,855	2 - 109	0,993	19,6	7,0	167
2	0,546	0,660	4 - 225	0,991	21,0	5,0	493
3	1,53	0,663	6 - 300	0,986	20,0	7,7	238
4	2,19	0,636	4 - 199	0,994	23,8	4,2	195



Rys. 36. Wnikanie ciepła dla siatek: liczba Nusselta  $Nu$  w funkcji liczby Reynoldsa  $Re$ ; obie liczby zdefiniowano w oparciu o średnicę hydrauliczną

Fig. 36. Heat transfer for wire gauzes: Nusselt number  $Nu$  vs. Reynolds number  $Re$ , both defined with the hydraulic diameter as the transversal dimension

W poszukiwaniu uogólnionej korelacji podjęto zatem próbę modelowania procesów transportowych w oparciu o koncepcję krótkiej kapilary, czyli analogicznie

do modelu oporów przepływu. Przyjęto koncepcję bezwymiarowej długości kanału  $L^*$  wyrażoną równaniem (3) i zastosowano rozwiązanie teoretyczne przedstawione przez Churchilla i Ozoe [50] dla kanału kołowego, warunku brzegowego  $\langle H \rangle$  i przypadku równoległe rozwijającego się przepływu, o postaci

$$Nu = \frac{2[(4/\pi)L^*]^{-1/2}}{[1+(Pr/0,0207)^{2/3}]^{1/4}} \quad (53)$$

Jako długość kanału w równaniu (3) przyjęto średnicę drutu. Ostatecznie bezwymiarowa cieplna długość kanału dla siatek wynosi

$$L^* = \frac{d_w}{D_h Re Pr} \quad (54)$$

Okazało się, że równanie (53) z dobrą dokładnością odzwierciedla wyniki doświadczeń jedynie dla zakresu większych liczb Reynoldsa ( $Re > 50$ ). Dla mniejszych liczb Reynoldsa równanie (53) daje wyniki większe od eksperymentalnych. Przyczyna takiego stanu rzeczy nie jest jednoznacznie określona. Jest prawdopodobne, że dla małych wartości liczby Reynoldsa, wobec znacznie mniej intensywnego transportu ciepła, temperatura drutów tworzących oczka siatki – czyli modelowe kanały – jest bardziej wyrównana i przez to układ zbliża się bardziej do warunku brzegowego  $\langle T \rangle$  charakteryzującego się mniejszymi współczynnikami transportu. Dla zakresu niższego niezbędna była poprawka wyprowadzona w oparciu o wyniki eksperymentalne. Zdecydowano się zastosować jednolitą poprawkę dla całego zakresu pomiarowego, wyrażoną w formie równania potęgowego

$$Z = 0,270 \cdot (Pr \cdot L^*)^{-0,213} \quad (55)$$

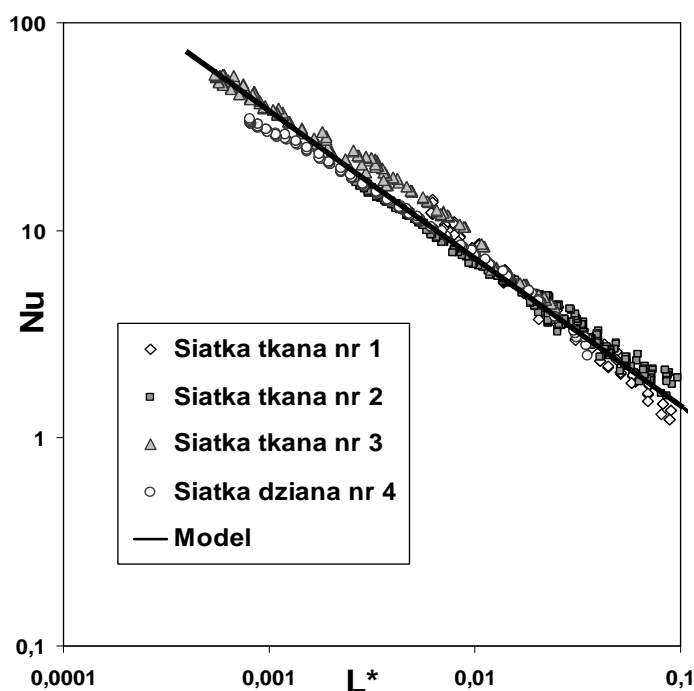
Ostatecznie korelacja przyjmuje postać

$$Nu = \frac{2[(4/\pi) \cdot L^*]^{-1/2}}{[1+(Pr/0,0207)^{2/3}]^{1/4}} \left( 0,270 \cdot (Pr \cdot L^*)^{-0,213} \right) \quad (56)$$

Wyniki przedstawiono dla wszystkich siatek na rys. 37. Zgodność eksperymentów z opracowanym modelem jest zadowalająca, co potwierdza rys. 38. Przedstawiony tu rozrzut eksperymentów w stosunku do modelu wskazuje, że zaledwie 10 punktów (na 1081 wykonanych doświadczeń) wykazuje różnice przekraczające  $\pm 30\%$ . Błąd średni wynosi 9,7%. Dokładność modelu uznać należy za dobrą zważywszy, że opisuje on cztery badane siatki o bardzo różnych parametrach geometrycznych ( $d_w$ ,  $a$ ,  $\varepsilon$ ,  $N$ ,  $D_h$ ) i splocie (siatki tkane i dziane) w bardzo szerokim zakresie liczby Reynoldsa ( $Re=2-300$ ) obejmującym ponad 2 rzędy wielkości.

Należy podkreślić, że bezwymiarowa cieplna długość kanału  $L^*$  jest odwrotnie proporcjonalna do liczby Graetzta zgodnie z zależnością (4). Jest to kryterium charakterystyczne dla opisu przepływu laminarnego. Jak wynika z przedstawionego tu

rozumowania, wnikanie ciepła do powierzchni siatek najlepiej jest opisywane zależnościami charakterystycznymi dla przepływu laminarnego, w szczególności dla rozwijającego się przepływu laminarnego. Wydaje się to świadczyć, że wiodącym mechanizmem transportu ciepła i masy podczas przepływu przez siatki druciane jest rozwijający się przepływ laminarny przez modelową kapilarę. Długość tej kapilary jest zbliżona do średnicy drutu tworzącego siatkę, natomiast średnica kapilary równa jest średnicy hydraulicznej siatki. Jest to potwierdzenie wniosku wyprowadzonego na podstawie badań oporów przepływu przez siatki. Należy także podkreślić, że punkty na wykresie prezentującym zależność czynnika Colburna  $j$  od liczby Reynoldsa dla uzyskanych wyników również nie układają się wzdłuż jednej linii.

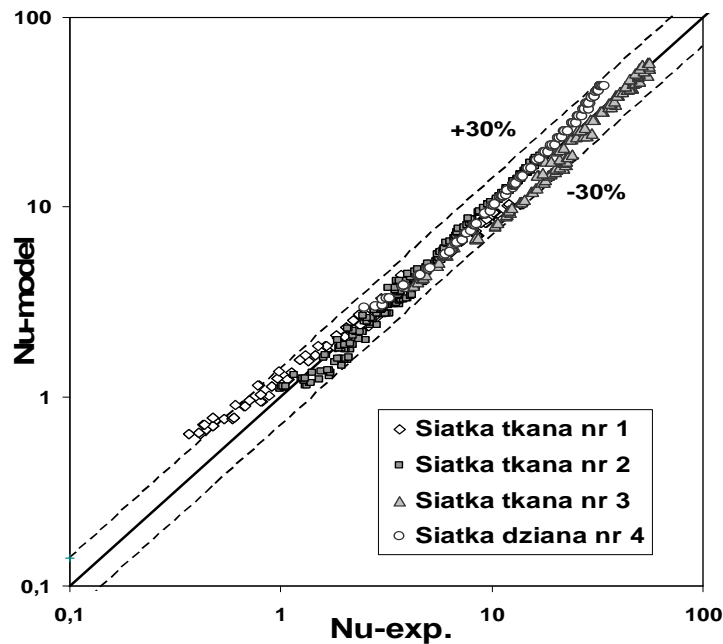


Rys. 37. Wnikanie ciepła dla siatek: wyniki eksperymentalne w postaci liczby Nusselta  $Nu$  w funkcji bezwymiarowej długości kanału  $L^*$ . Linia ciągła przedstawia zależność modelową – równanie (56)

Fig. 37. Heat transfer for wire gauzes: experimental results as Nusselt numbers  $Nu$  vs. dimensionless channel length  $L^*$ . Solid line reflects model equation (56)

Zależność (56) reprezentuje niestety mniejszy poziom ogólności, niż opracowany model oporów przepływu. Tym niemniej należy podkreślić, że wprowadzona poprawka jest raczej związana ze zjawiskiem, a nie z techniką pomiarową. Próby bowiem wprowadzenia poprawek powiązanych bliżej z techniką

pomiarową - na przykład ujmujących wpływ prędkości rzeczywistej gazu, względnie liczby Reynoldsa - prowadziły do znacznie większych rozrzutów eksperymentów względem modelu. Należy zatem przypuszczać, że model ten powinien opisywać wymianę ciepła także dla innych typów siatek, nie różniących się drastycznie, pod względem konstrukcji i parametrów geometrycznych, w stosunku do siatek badanych w prezentowanej pracy. Wydaje się także, że dopuszczalne są tu pewne ekstrapolacje zakresu, przy czym bezpieczniejsza powinna być ekstrapolacja w stronę większych wartości  $Re$  z uwagi na charakter odchylenia od rozwiązania teoretycznego (53) [50]. Odchylenia te rosły bowiem w stronę malejących liczb Reynoldsa. W obu jednak przypadkach ekstrapolacji – dotyczącego konstrukcji i parametrów siatek oraz zakresu przepływu – należy liczyć się z większymi odchyleniami, niż dla oporów przepływu.



Rys. 38. Porównanie wyników doświadczalnych i obliczonych z użyciem równania (56)  
Fig. 38. Comparison of experimental results with those calculated using model equation (56)

#### 4.4. Wyniki badań wnikania ciepła dla struktur krótkokanałowych

Badania współczynników transportu ciepła dla struktur trójkątnych przedstawiono na rys. 39. Wykonano 190 eksperymentów w zakresie  $Re=13,6 - 694$ .

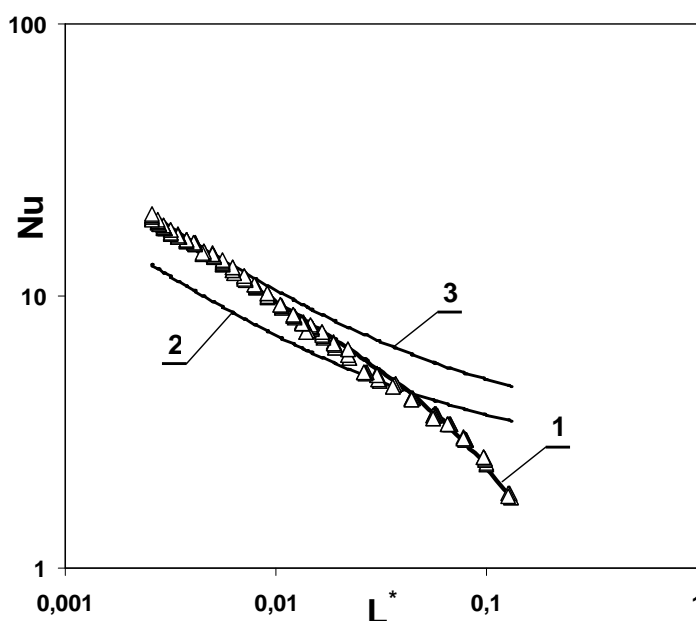
Teorię transportu ciepła w kanale o trójkątnym równobocznym przekroju poprzecznym zajmował się Wibulswas [107]. W rozdziale 4.1, podano wyprowadzone – na podstawie tabelarycznych wyników pracy [107] – równania opisujące zależność liczby Nusselta dla warunków brzegowych typu  $\langle H \rangle$  (51) i  $\langle T \rangle$  (50). Korelacja (51)



dla warunku  $\langle H \rangle$  wykazuje dobrą zgodność z wynikami doświadczalnymi dla dużych wartości liczb Reynoldsa (małych wartości  $L^*$ ), jednak dla mniejszych liczb Reynoldsa ( $Re < 150$ ) niezbędna była poprawka doświadczalna. Ostatecznie wyprowadzono korelację

$$Nu = (3,111 + 0,448 L^{*-0,608}) \cdot 0,978 \cdot \exp(-9,96 \cdot Pr \cdot L^*) \quad (57)$$

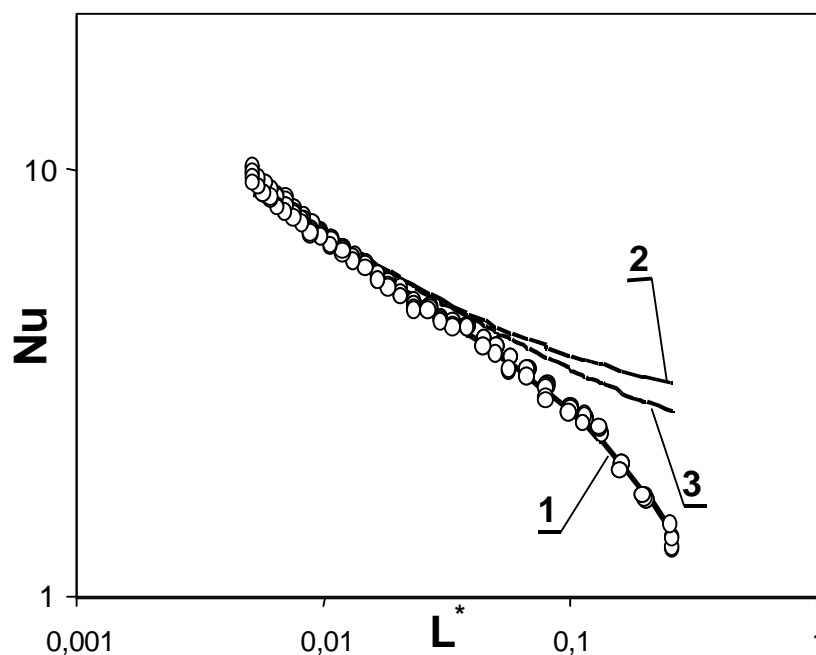
Błąd maksymalny wynosi 10%, a średni 3%, 190 punktów doświadczalnych. Wyrażenie w nawiasie odpowiada wartości liczby  $Nu_H$  z równania (51).



Rys. 39. Wnikanie ciepła dla struktury krótkokanałowej trójkątnej – zależność  $Nu$  od  $L^*$ : wartości eksperymentalne (punkty); 1 - model - równanie (57); rozwiązania teoretyczne Wibulswasa [107] dla kanału trójkątnego: 2 - warunek  $\langle T \rangle$  - równanie (50), 3 - warunek  $\langle H \rangle$  - równanie (51)

Fig. 39. Heat transfer for the triangular short-channel structure -  $Nu$  vs  $L^*$ : experimental results (points); 1 - model, eq. (57); theoretical solutions of Wibulswas [107] for triangular channel: 2 -  $\langle T \rangle$  boundary, eq. (50); 3 -  $\langle H \rangle$  boundary, eq. (51).

Na rys. 39 można zauważyć, że dla dużych wartości  $Re$ , i tym samym dużych wartości współczynników transportu ciepła, struktura wykazuje dobrą zgodność z rozwiązaniem dla warunku  $\langle H \rangle$ , natomiast w obszarze mniejszych wartości  $Re$ , i tym samym mniejszych współczynników wnikania ciepła, dąży w kierunku rozwiązania dla warunku  $\langle T \rangle$ , a nawet poniżej. Można przypuszczać, że dla słabego odbioru ciepła temperatura metalowej struktury jest w większym stopniu wyrównana, jakkolwiek podczas pomiarów temperatura struktury była zawsze wyższa w jej części wylotowej, niż we wlotowej (przedniej).



Rys. 40. Wnikanie ciepła dla struktury krótkokanałowej sinusoidalnej – zależność  $Nu$  od  $L^*$ : wartości eksperymentalne (punkty); 1 - model, równanie (58); 2 - rozwiązanie teoretyczne Wibulswasa dla kanału trójkątnego, warunek  $\langle T \rangle$  - równanie (50); 3 - model Yilmaza i Cihana [63] dla kanału sinusoidalnego, warunek  $\langle T \rangle$

Fig. 40. Heat transfer for the sine short-channel structure –  $Nu$  vs.  $L^*$ : experimental results (points); 1 - model, eq. (58); 2 - theoretical solution of Wibulswas [107] for triangular channel,  $\langle T \rangle$  boundary, eq. (50); 3 - model of Yilmaz and Cihan [63] for the sine channel,  $\langle T \rangle$  boundary

Badania współczynników transportu ciepła wykonano również dla struktur sinusoidalnych. Wyniki przedstawiono na rys. 40. Wykonano 189 eksperymentów pokrywając zakres  $Re=9,6 - 486$ .

Jak wspomniano w rozdziale 4.1, brak w literaturze rozwiązań teoretycznych i korelacji doświadczalnych dla przepływu rozwijającego się w kanale sinusoidalnym. Z tego powodu wykorzystano rozwiązanie Wibulswasa [107] dla warunku  $\langle T \rangle$ , zależność (50). Sinusoida, jak już wspomniano, wykazuje pewne podobieństwo do trójkąta, a dodatkowo w wykonaniu laboratoryjnym wierzchołki trójkątów były zaokrąglone. Rozwiązanie dla warunku  $\langle T \rangle$  zdecydowanie lepiej zgadzało się z wynikami eksperymentu, niż rozwiązanie dla warunku  $\langle H \rangle$ . Prawdopodobną przyczyną mogła być bardziej masywna budowa tej struktury powodująca, że przewodzenie ciepła w metalu odgrywało proporcjonalnie większą rolę. Jednak również w tym przypadku konieczne było wprowadzenie poprawki doświadczalnej do równania (50). Uzyskano korelację

$$Nu = (2,47 + 0,299 L^{*-0,598}) \cdot 1,016 \exp(-4,43 \cdot Pr \cdot L^*) \quad (58)$$

Błąd maksymalny wynosi 8%, a średni 2,6%, 189 punktów doświadczalnych.

Zarówno w przypadku struktury trójkątnej, jak i sinusoidalnej dla niewielkich wartości liczby Reynoldsa wyniki eksperymentów układają się poniżej linii rozwiązania teoretycznego. Jest tu pewne podobieństwo do siatek. Niewątpliwie istnieje wiele przyczyn, które powodować mogą podobne odchylenia, jak wspomniane wyrównywanie temperatury metalu wskutek przewodzenia ciepła, odgrywające większą rolę przy mniej intensywnym odbiorze ciepła, a tym samym przy mniejszej szybkości generacji ciepła (w wyniku przepływu prądu elektrycznego) w strukturze. Niewątpliwą przyczyną rozbieżności teorii i doświadczenia mogą być istotne niedokładności w wykonaniu struktury w porównaniu ze wzorcem geometrycznym. Dla struktury sinusoidalnej brak jest dokładnego rozwiązania, zatem należy tu oczekiwać nawet znacznych rozbieżności. Jednak te wszystkie przyczyny nie wyjaśniają jednoznacznie podobnego odchyleń się wyników w obszarze małych wartości liczb Reynoldsa dla siatek, struktur krótkokanałowych trójkątnych i sinusoidalnych.

#### 4.5. Analogia transportu ciepła i masy dla przepływu laminarnego

Przeliczenie współczynników transportu ciepła (liczby Nusselta) na współczynniki transportu masy (liczby Sherwooda) wymaga dyskusji. Satterfield i Cortez [64] postulowali możliwość stosowania dla siatek znanej analogii Chiltona-Colburna [46]:

$$j = \frac{Nu}{RePr^{1/3}} = \frac{Sh}{ReSc^{1/3}} \quad (59)$$

W niniejszej pracy określono stosunek liczb Sherwooda do Nusselta (wyrażony odpowiednią funkcją) jako „zapis analogii”; dla analogii Chiltona-Colburna zapis analogii ma postać

$$\frac{Sh}{Nu} = \frac{Sc^{1/3}}{Pr^{1/3}} \quad (60)$$

Analogia ta jednak w zasadzie odnosi się do przepływu burzliwego przez rurę. Jest ona akceptowana dla przepływu przez różnego rodzaju złoża, jednak w zasadzie w zakresie przepływu turbulentnego. Analogia Chiltona-Colburna powstała na podstawie obserwacji zjawisk transportu ciepła i masy i opisujących je równań i ma bardziej empiryczny niż teoretyczny charakter. W tej pracy powinna być raczej stosowana analogia wynikająca z równań dla przepływu laminarnego (tabela 3).

Analogia dla przepływu laminarnego opiera się na podobieństwie równań opisujących procesy transportu w takim przepływie, czyli równania Fourriera-Kirchhoffa dla transportu ciepła

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + \vec{w} \cdot \nabla T = a_T \nabla^2 T \quad (61)$$

*i równania dyfuzji z nałożoną konwekcją dla transportu masy*

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} + \vec{w} \cdot \nabla C_A = D_A \nabla^2 C_A \quad (62)$$

***Dla podobnych warunków brzegowych, a w szczególności przy zachowaniu odpowiedniego pola prędkości określonego równaniem Naviera-Stokesa dla jednakowych w obu przypadkach warunków hydrodynamicznych, równania te mają rozwiązania, które można przedstawić odpowiednią funkcją matematyczną, niezależnie od postaci tej funkcji (równanie matematyczne, tabela, wykres) oraz sposobu rozwiązania (analityczny, numeryczny). Takie rozwiązania teoretyczne równań (61) i (61) można przedstawić w uogólnionej postaci odpowiednio jako***

$$Nu_t = f(L^*), \text{ gdzie } L^* = \frac{L}{D_h RePr} \quad (63)$$

$$Sh_t = f(L^{*M}), \text{ gdzie } L^{*M} = \frac{L}{D_h ReSc} \quad (64)$$

Funkcje  $f(L^*)$  i  $f(L^{*M})$  mają jednakową postać i różnią się tylko zmienną -  $L^*$  lub  $L^{*M}$  - a w zasadzie parametrem  $Pr$  lub  $Sc$ . Konkretna postać funkcji nie jest tu istotna. Wynika z tego, że mając teoretyczne rozwiązanie równania Fourriera-Kirchhoffa (61) dla transportu ciepła, można - zmieniając odpowiednio bezwymiarową długość cieplną na masową, to znaczy  $L^*$  na  $L^{*M}$ , czyli liczby Prandtla na Schmidta, otrzymać rozwiązanie problemu transportu masy. Rozwiązanie równania (61) musi mieć charakter analityczny względnie numeryczny. Ten teoretyczny charakter rozwiązania oznacza indeks „t” przy liczbach Nusselta i Sherwooda w równaniach (63) i (64). Zapis analogii dla przepływu laminarnego w oparciu o równania (63) i (64) będzie miał postać:

$$\frac{Sh_t}{Nu_t} = \frac{f(L^{*M})}{f(L^*)} \quad (65)$$

i jest to najogólniejszy zapis takiej analogii. Wynika z niego, że uzyskane doświadczalnie liczby Nusselta  $Nu_{exp}$  będą w takim samym, analogią określonym stosunku do liczby Sherwooda, jak obowiązujące dla danego konkretnego przypadku rozwiązania teoretyczne w równaniu (65):

$$\frac{Sh_{exp}}{Nu_{exp}} = \frac{Sh_t}{Nu_t} = \frac{f(L^{*M})}{f(L^*)} \quad (66)$$

Oznaczenie  $Sh_{exp}$  w tym przypadku nie wskazuje, że wartości te zostały uzyskane w bezpośrednich eksperymentach, lecz że zostały przeliczone - poprzez analogię - na podstawie eksperymentalnych wartości  $Nu_{exp}$ . Oczywiście, możliwa jest też relacja

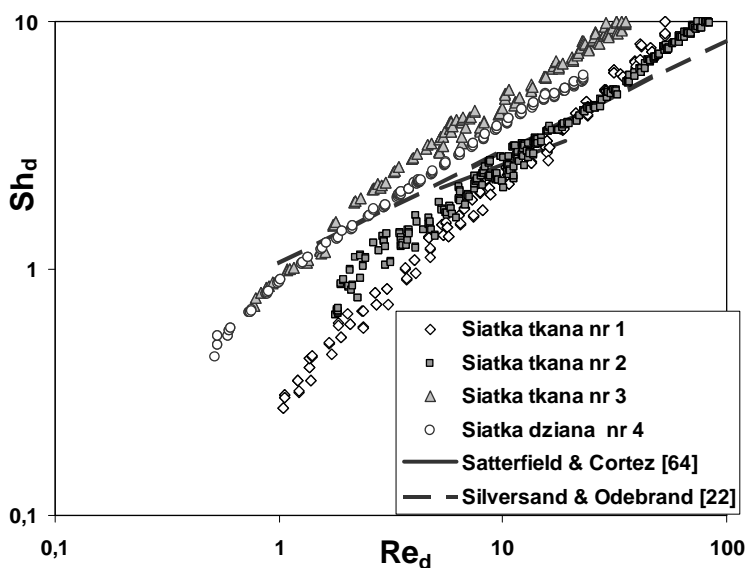
odwrotna, to znaczy przeliczenie  $Sh_{exp}$  na  $Nu_{exp}$ . Sytuacja jest analogiczna, jak przy analogii Chiltona-Colburna opisanej równaniami (59) i (60). Należy nadmienić, że wartości przeliczone zgodnie z opisaną powyżej procedurą porównano z rezultatami zastosowania analogii Chiltona-Colburna (59). Dla siatek różnice były rzędu kilku procent, na ogół w pobliżu 1%. Dla struktur krótkokanałowych różnice były większe i sięgały 15%.

#### 4.6. Transport masy dla siatek

W pierwszym etapie dla wyników wnikania ciepła przedstawionych na rys. 35 zastosowano zgodnie z sugestiami pracy [64] analogię Chiltona-Colburna (59) uzyskując wykres przedstawiony na rys. 41 prezentujący liczbę Sherwooda w funkcji liczby Reynoldsa (oba kryteria zdefiniowano wykorzystując średnicę drutu jako wymiar poprzeczny). Dyskusję na temat wartości liczb Prandtla i Schmidta przedstawiono poniżej. Wykres ten jest w pełni analogiczny do rys. 35, podobne też można wyprowadzić konkluzje. Każda siatka wykazuje inną charakterystykę, dla każdej też można wyprowadzić indywidualną korelację o postaci analogicznej do równania (52):

$$Sh = CRe^A Sc^{1/3} \quad (67)$$

Stałe równania korelacyjnego (67) dla poszczególnych siatek oraz rachunek błędów korelacji zestawiono w tabeli 12.



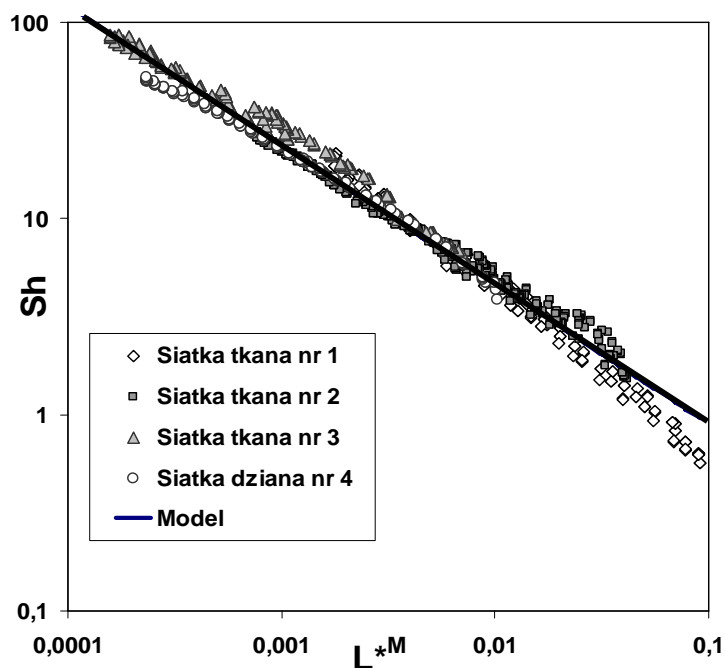
Rys. 41. Wnikanie masy dla siatek: liczba Sherwooda  $Sh_d$  w funkcji liczby Reynoldsa  $Re_d$ ; obie liczby zdefiniowano wykorzystując średnicę drutu jako wymiar poprzeczny

Fig. 41. Mass transfer for wire gauzes: Sherwood number  $Sh_d$  vs. Reynolds number  $Re_d$ , both defined with the wire diameter as the transversal dimension

Należy jednak poczynić istotną uwagę. O ile dla większości gazów liczba Prandtla jest stała, niemal niezależna od temperatury ( $Pr=0,72$  dla gazów dwuatomowych), ustalenie właściwej wartości liczby Schmidta nastęrcza trudności. Liczba ta zależy, choć stosunkowo słabo, od temperatury, jest jednak zależna od wyboru dyfundujących składników. W praktyce zaistniała konieczność zdecydowania się na pewien układ modelowy i przyjęcie dla niego liczby Schmidta. W prezentowanej pracy założono układ powietrze – n-heksan przy temperaturze  $300^{\circ}\text{C}$  pod ciśnieniem atmosferycznym. Dla układu tego, po obliczeniu współczynnika dyfuzji ze wzoru Gillilanda, wyznaczono wartość liczby Schmidta  $Sc=2,72$ . Taką wartość stosowano we wszystkich prezentowanych obliczeniach. W istocie jednak liczby Schmidta, choć o różnych wartościach, są tego samego rzędu, zatem wartości współczynników transportu masy dla innych składników dyfundujących będą zbliżone.

Tabela 12. Indywidualne korelacje o postaci równania (67) opisujące ruch masy dla badanych siatek  
Table 12. Individual mass transfer correlations of the type (67) for the gauzes studied

Siatka	$C$	$A$	zakres $Re$	wsp. korelacji $R^2$	Błąd maks. $e_{max}$ %	błąd średni $e_m$ %	Liczba pomiarów
1	0,257	0,855	2 - 109	0,993	19,6	7,0	167
2	0,546	0,660	4 - 225	0,991	21,0	5,0	493
3	1,53	0,663	6 - 300	0,986	20,0	7,7	238
4	2,19	0,636	4 - 199	0,994	23,8	4,2	195



Rys. 42. Wnikanie masy dla siatek: liczba Sherwooda  $Sh$  w funkcji bezwymiarowej długości kanału  $L^*M$ .  
Linia ciągła przedstawia model – równanie (69)

Fig. 42. Mass transfer for wire gauzes: Sherwood number  $Sh$  vs. dimensionless channel length  $L^*M$ . The solid line represents model – eq. (69)

Ponieważ po analizie wyników okazało się, że dla siatek mechanizmem przepływu jest przepływ laminarny przez krótką kapilare, zastosowano analogię dla przepływu laminarnego (66). Podobnie jak dla transportu ciepła zastosowano rozwiązanie Churchilla i Ozoe [50] opisane zależnością (53). Na podstawie uprzednich rozważań zależność Churchilla i Ozoe [50] dla opisu transportu masy ma postać

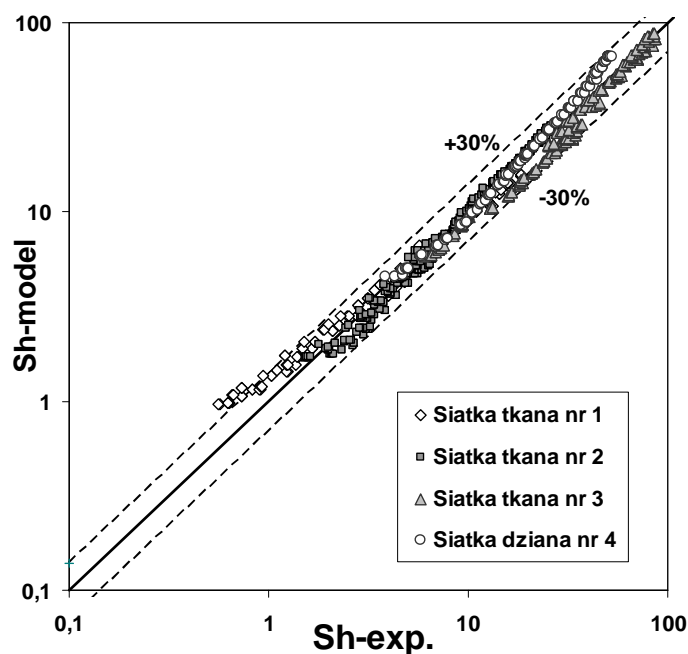
$$Sh = \frac{2[(4/\pi)L^*M]^{-1/2}}{[1 + (Sc/0,0207)^{2/3}]^{1/4}} \quad (68)$$

Analogicznie jak dla przypadku ruchu ciepła, niezbędne okazało się zastosowanie poprawki doświadczalnej. Ostateczna korelacja ma postać

$$Sh = \frac{2[(4/\pi)L^*M]^{-1/2}}{[1 + (Sc/0,0207)^{2/3}]^{1/4}} \left( 0,270 \cdot (Sc \cdot L^*M)^{-0,213} \right) \quad (69)$$

Wyniki eksperymentalne przeliczone z liczb Nusselta na liczby Sherwooda w sposób opisany w poprzednim rozdziale przedstawiono na rys. 42 wraz

z równaniem modelowym (69). Natomiast na rys. 43 przedstawiono porównanie wartości eksperymentalnych (liczb  $Sh_{exp}$  obliczonych na podstawie liczb  $Nu_{exp}$ ) z wartościami obliczonymi z równania (69). Podobnie jak dla przypadku ruchu ciepła rozrzut mieści się w granicach  $\pm 30\%$ , 10 punktów (na 1081) wykazuje różnice przekraczające  $\pm 30\%$ . Błąd średni wynosi 9,7%.



Rys. 43. Porównanie wyników eksperymentalnych wnikania masy dla siatek oraz uzyskanych z modelu - równanie (69)

Fig. 43. Scatter of experimental results of mass transfer for wire gauzes vs. model equation (69)

#### 4.7. Transport masy dla struktur krótkokanałowych

Rozwiązanie teoretyczne dla procesu transportu ciepła w kanałach trójkątnych i dla warunku brzegowego  $\langle H \rangle$  zostało podane przez Wibulswasa w postaci tabelarycznej. Na tej podstawie wyprowadzono korelację (51) będącą podstawą analogii (66). Analog masowy tego równania ma postać

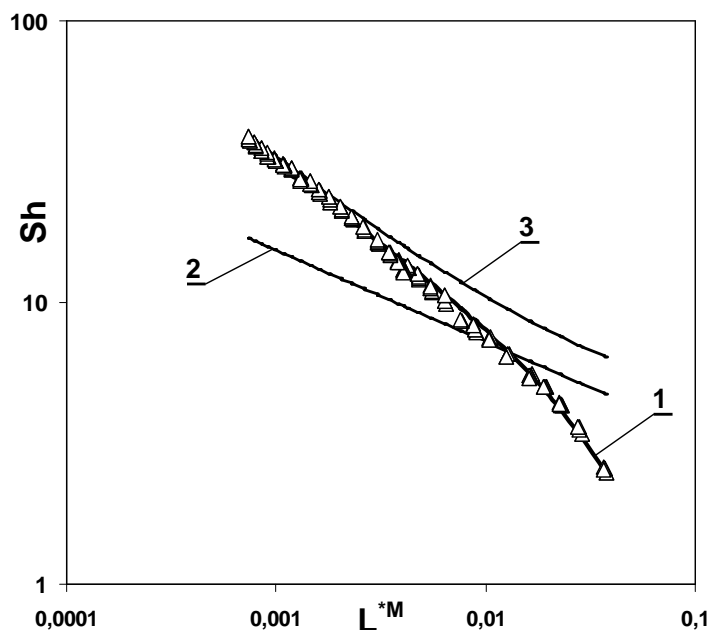
$$Sh = (3,111 + 0,448 L^* M^{-0,608}) \quad (70)$$

Równanie analogii (66), w którym podstawiono zależności (70) i (51) odpowiednio dla liczby Sherwooda i Nusselta, wykorzystano do przeliczenia wyników badań doświadczalnych procesu ruchu ciepła ( $Nu_{exp}$ ) na liczby Sherwooda  $Sh_{exp}$ , które przedstawiono na rys. 44 razem z opracowaną korelacją. Wyprowadzone równanie ma postać analogiczną, jak w przypadku transportu ciepła:



$$Sh = (3,111 + 0,448 L^{*M - 0,608}) \cdot 0,978 \exp(-9,96 \cdot Sc \cdot L^{*M}) \quad (71)$$

Błąd maksymalny wynosi 10%, a średni 3%, 190 punktów doświadczalnych.



Rys. 44. Wnikanie masy dla struktury krótkokanałowej trójkątnej – zależność  $Sh$  od  $L^{*M}$ ; wartości eksperymentalne (punkty); 1 - model - równanie (71); rozwiązania teoretyczne Wibulswasa [107] dla kanału trójkątnego: 2 - warunek <T> - równanie (72), 3 - warunek <H> - równanie (70)  
 Fig. 44. Mass transfer for the triangular short-channel structure -  $Sh$  vs  $L^{*M}$ : experimental results (points); 1 - model, eq. (71); theoretical solutions of Wibulswas [107] for triangular channel: 2 - <T> boundary, eq. (72); 3 - <H> boundary, eq. (70)

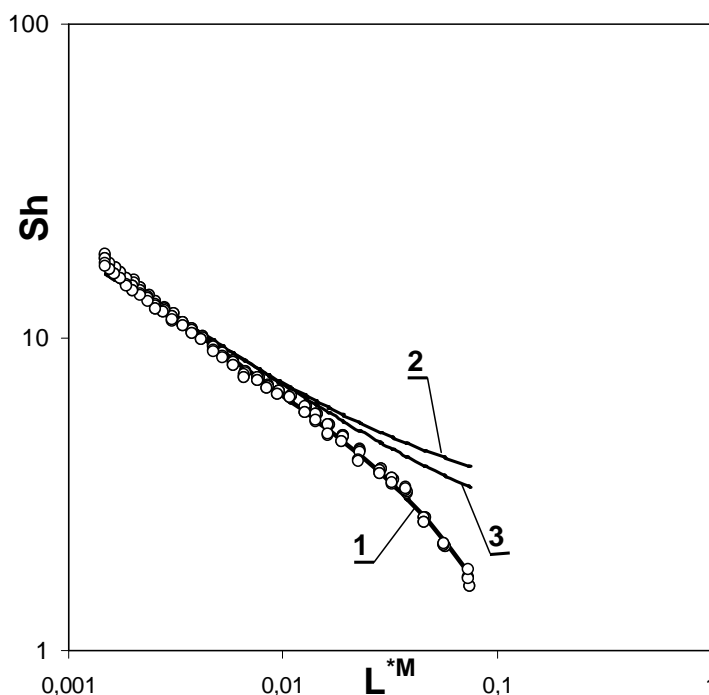
Dla struktury sinusoidalnej z braku odpowiednich opracowań przyjęto za rozwiązanie teoretyczne korelację Wibulswasa [107] dla kanału trójkątnego i warunku brzegowego <T> (50), którego analog masowy ma postać

$$Sh = (2,47 + 0,299 L^{*M - 0,598}) \quad (72)$$

Wartości liczb Sherwooda przeliczone z zastosowaniem równania (66) (z wykorzystaniem zależności (50) i (72) opisujących odpowiednio transport ciepła i masy w kanale trójkątnym dla warunku <T>) przedstawiono na rys. 45 i skorelowano równaniem

$$Sh = (2,47 + 0,299 L^{*M - 0,598}) \cdot 1,016 \exp(-4,43 \cdot Sc \cdot L^{*M}) \quad (73)$$

Błąd maksymalny wynosi 8%, a średni 2,6%, 189 punktów doświadczalnych.



Rys. 45. Wnikanie masy dla struktury krótkokanałowej sinusoidalnej – zależność  $Sh$  od  $L^{*M}$ : wartości eksperymentalne (punkty); 1 - model, równanie (73); 2 - rozwiązanie teoretyczne Wibulswasa dla kanału trójkątnego, warunek  $\langle T \rangle$  - równanie (72); 3 - model Yilmaza i Cihana [63] dla kanału sinusoidalnego, warunek  $\langle T \rangle$

Fig. 45. Mass transfer for the sine short-channel structure –  $Sh$  vs.  $L^{*M}$ : experimental results (points); 1 - model, eq. (73); 2 - theoretical solution of Wibulswas [107] for triangular channel,  $\langle T \rangle$  boundary, eq. (72); 3 - model of Yilmaz and Cihan [63] for the sine channel,  $\langle T \rangle$  boundary

Należy podkreślić, że wszystkie uwagi odnoszące się do badań transportu ciepła dla struktur krótkokanałowych odnoszą się także do transportu masy. Stwierdzono, że o ile różnice pomiędzy stosowaniem analogii Chiltona-Colburna i analogii dla przepływu laminarnego były dla siatek niewielkie (maksymalnie 5%), o tyle różnice te dla struktur krótkokanałowych osiągały kilkanaście procent, były więc nawet większe od dokładności pomiaru.

#### 4.8. Ocena własności transportowych struktur

Bardzo istotną sprawą jest porównanie własności transportowych struktur z monolitami klasycznymi oraz złożami ziaren usypanych, czyli standardowymi wypełnieniami reaktorów katalitycznych. Zasadniczym celem prezentowanych badań było bowiem zaproponowanie takich rozwiązań strukturalnych reaktorów katalitycznych, które wykazują znacząco większe współczynniki transportu masy w porównaniu ze strukturami monolitycznymi, tym samym eliminując ich poważną

niedogodność, a zarazem wykazują porównywalne opory przepływu. Jednocześnie proponowane struktury powinny posiadać mniejsze opory przepływu od reaktorów ze złożem ziaren przy co najmniej zbliżonych współczynnikach transportowych. Do porównań wybrano monolit 100 cpsi oraz złożo ziaren usypanych o średnicy 2mm (tabela 13).

Tabela 13. Parametry geometryczne siatek i struktur krótkokanałowych oraz przyjęte do porównań monolity i złoża ziaren usypanych

Table 13. Geometrical parameters of gauzes and short-channel structures as well as monoliths and packed beds of grains chosen for comparison

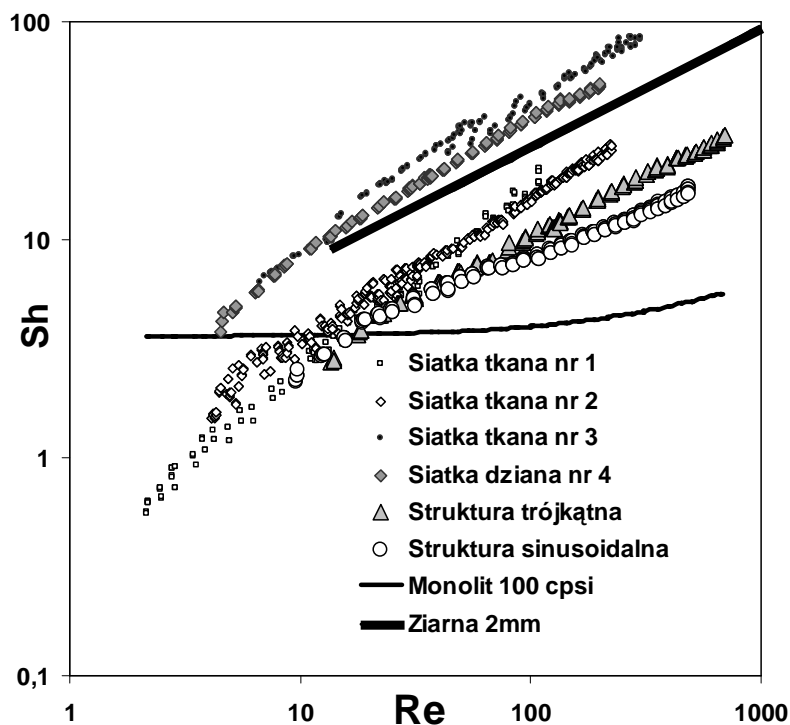
Nazwa	Opis	Średnica: druku - $d_w$ , ziarna - $D_p$ , mm	$a$ , $m^{-1}$	$\varepsilon$	$D_h=4\varepsilon/a$ mm
siatka tkana nr 1	61,72 oczek na cal	$d_w=0,16$	8186	0,673	0,329
siatka tkana nr 2	30,48 oczek na cal	$d_w=0,30$	4005	0,700	0,699
siatka tkana nr 3	23,50 oczek na cal	$d_w=0,14$	3020	0,894	1,18
siatka dziana nr 4	17,45 oczek na cal	$d_w=0,0977$	1355	0,967	2,85
struktura krótkokanałowa trójkątna	podstawa 5,58mm wysokość 3,56mm	długość kanału 3,1mm	1422	0,861	2,420
struktura krótkokanałowa sinusoidalna	podstawa 5,0mm wysokość 2,58mm	długość kanału 3,0mm	1886	0,788	1,671
monolit 100 cpsi	100 kanałów na $cal^2$	długość kanału 200mm	1339	0,72	2,15
ziarno 2mm	złożo ziaren usypanych	$D_p= 2,0$	1570	0,48	1,43

Na rys. 46-48 przedstawiono wyniki opisujące transport masy dla struktur siatkowych i krótkokanałowych (przeliczone z pomiarów transportu ciepła), jak również literaturowe korelacje opisujące transport masy dla klasycznego monolitu 100 cpsi oraz złoża usypanego ziaren o średnicy 2mm. Na rys. 49 porównano współczynniki oporu hydrodynamicznego Fanninga. Należy tu podkreślić, że inne struktury monolityczne (o innej wartości cpsi, czyli innej liczbie kanałów na cal kwadratowy), nie wykazują w przeprowadzonych porównaniach znacząco odmiennych wartości. Monolit i wymiar ziaren dobrano zarówno pod kątem standardowości zastosowań, jak też powierzchni właściwej. Współczynniki oporu hydrodynamicznego Fanninga i liczby Sherwooda dla monolitu obliczono z korelacji

Hawthorna, odpowiednio (6) i (8). Dla złoża ziaren liczby Sherwooda obliczano korelacją Wakao i Kaguei [110]

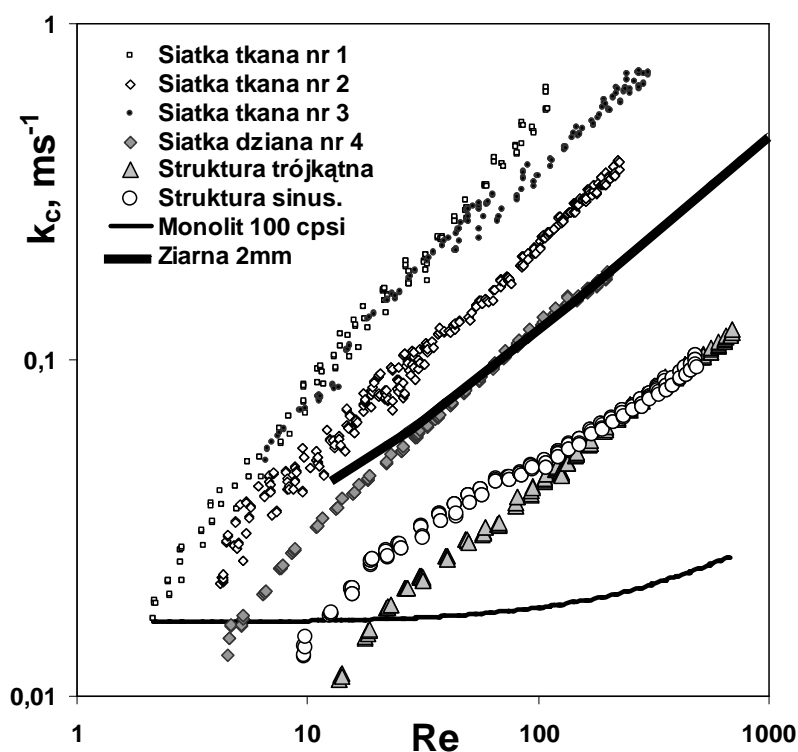
$$Sh_p = 2 + 1,1Sc^{1/3} Re_p^{0,6} \quad (74)$$

Liczby  $Sh_p$ ,  $Re_p$  zdefiniowano w oparciu o średnicę ziarna i prędkość płynu na pustym przekroju aparatu. Opory przepływu przez złożo obliczano równaniem Erguna (26).



Rys. 46. Porównanie intensywności transportu masy dla siatek, struktur krótkokanałowych, klasycznego monolitu 100 cpsi (200 mm długości) i złoża ziaren 2mm: liczba Sherwooda w funkcji liczby Reynoldsa  
Fig. 46. Comparison of mass transport for wire gauzes, short-channel structures, classic 100 cpsi monolith (200mm long) and packed bed of 2mm grains in terms of Sherwood vs. Reynolds numbers

Na rys. 46 porównano liczby Sherwooda (w funkcji liczby Reynoldsa) dla wymienionych powyżej rozwiązań. Dla  $Re > 10$  wszystkie konstrukcje wykazują większe wartości liczb  $Sh$  w porównaniu ze strukturą monolityczną, w dodatku liczby Sherwooda rosną z liczbą Reynoldsa znacznie szybciej, niż w przypadku monolitu. Z wykresu wynika, że struktury krótkokanałowe (siatki i krótkie kanały) są znacznie lepsze od klasycznych struktur monolitycznych, zwłaszcza dla większych liczb Reynoldsa (wartości liczby Sherwooda większe o maksymalnie 1 rząd wielkości). W porównaniu ze złożem ziaren, przykładowo siatka nr 4 wykazuje nieznacznie większe wartości liczb Sherwooda.



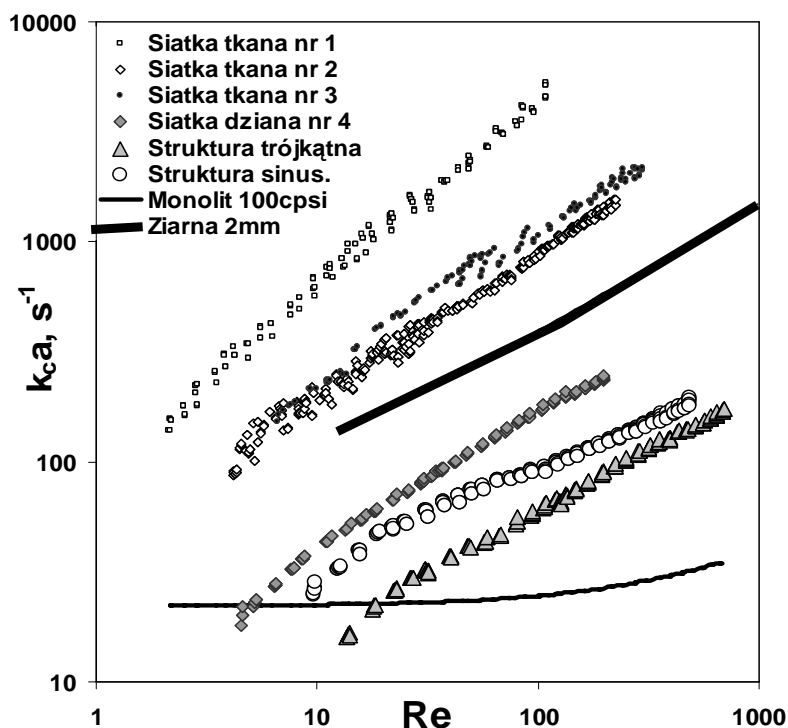
Rys. 47. Porównanie intensywności transportu masy dla siatek, struktur krótkokanałowych, klasycznego monolitu 100 cpsi (200 mm długości) i złoża ziaren 2mm: współczynniki wnikańia masy  $k_C$ ,  $m \cdot s^{-1}$ , w funkcji liczby Reynoldsa

Fig. 47. Comparison of mass transport for gauzes, short-channel structures, classic 100 cpsi monolith (200mm long) and packed bed of 2mm grains in terms of mass transfer coefficient  $k_C$ ,  $m \cdot s^{-1}$ , vs. Reynolds number

Na rys. 47 porównano współczynniki wnikańia masy  $k_C$ ,  $m \cdot s^{-1}$ . Tendencja jest tu podobna, jednak współczynniki  $k_C$  dla siatek są znacząco większe w porównaniu z wartościami  $k_C$  dla struktur monolitycznych i struktur krótkokanałowych. Dotyczy to szczególnie większych wartości  $Re$ . Wartości współczynników wnikańia masy dla złoża ziaren leżą pomiędzy wartościami dla siatek i struktur krótkokanałowych. Badane siatki charakteryzują się intensywniejszym transportem masy w stosunku do ziaren, a znacznie intensywniejszym w porównaniu do monolitów.

Na rys. 48 porównano objętościowe współczynniki wnikańia masy  $k_{c,a}$ ,  $s^{-1}$ . Tendencje są podobne, jak w przypadku współczynników  $k_C$  (rys. 47), jednak dla siatek (zwłaszcza nr 1) współczynniki objętościowe są znacznie większe (nawet do 2 rzędów wielkości przy dużych liczbach Reynoldsa) niż dla struktur monolitycznych, co wynika z dużej powierzchni właściwej tych siatek. Podobnie jak w poprzednim przypadku, ziarna wykazują intensywność transportu masy porównywalną z siatkami

(większą od siatek dzianych a mniejszą od tkanych). Natomiast wymiana masy dla przypadku struktur krótkokanałowych jest mniej intensywna, niż dla ziaren usypanych.

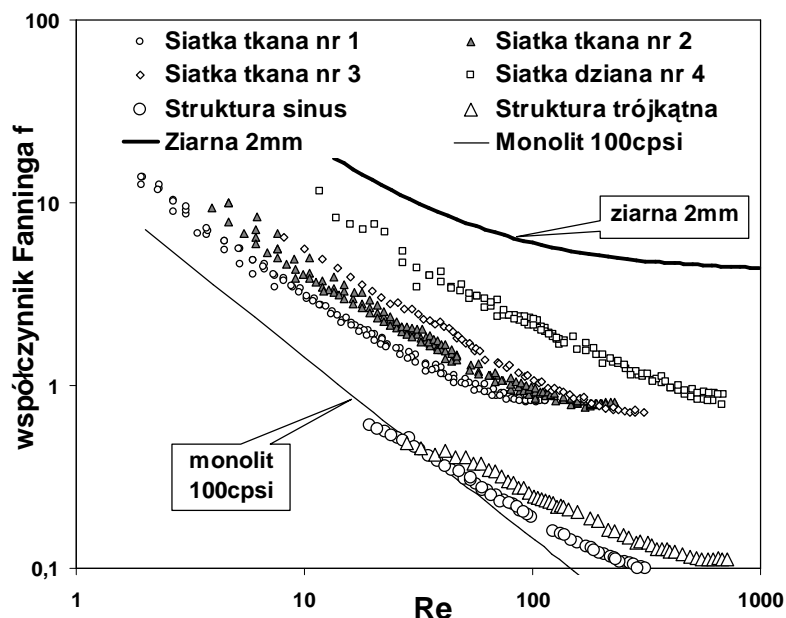


Rys. 48. Porównanie intensywności transportu masy dla siatek, struktur krótkokanałowych, monolitu 100 cpsi (200 mm długości) i złoża ziaren 2mm: objętościowe współczynniki wnikania masy  $k_{ca}$ ,  $s^{-1}$ , w funkcji liczby Reynoldsa

Fig. 48. Comparison of mass transport for gauzes, short-channel structures, 100 cpsi monolith (200mm long) and packed bed of 2mm grains in terms of volumetric mass transfer coefficient  $k_{ca}$ ,  $s^{-1}$ , vs. Reynolds number

Podczas rozważania efektywności wymiany masy należy jednak pamiętać o oporach przepływu. Na rys. 49 zestawiono opory przepływu, wyrażone w postaci współczynników Fanninga, dla badanych siatek i struktur krótkokanałowych (wyniki eksperymentalne). Na wykres naniesiono wartości dla monolitu 100 cpsi obliczone z korelacji Hawthorna (6) oraz dla złoża ziaren 2mm obliczone na podstawie równania Erguna (26) z zastosowaniem wartości stałych:  $C_1=150$ ,  $C_2=1,75$  podanych przez Birda i wsp. [92]. Jak wynika z rys. 49, współczynniki Fanninga dla siatek są znacznie większe, niż dla struktur monolitycznych. Jeśli wziąć pod uwagę szczególnie korzystny dla transportu masy na siatkach obszar dużych liczb Reynoldsa, zastosowanie ich prowadzić może do znacznych oporów przepływu. Struktury krótkokanałowe wypadają w tym porównaniu bardzo dobrze, ich opory przepływu są

tylko niewiele większe, niż dla monolitów klasycznych, co – przy zdecydowanie większych współczynnikach transportu masy – zdaje się wskazywać na ich obiecujące zastosowanie. Natomiast opory przepływu dla ziaren są znaczne, większe niż dla siatek. Ziarna są przypuszczalnie wypełnieniem reaktora mniej efektywnym od siatek z uwagi na duże opory przepływu oraz możliwe opory dyfuzji wewnętrznej reagentów, jakkolwiek rozwiązanie to jest zapewne najprostsze i najtańsze.



Rys. 49. Porównanie oporów przepływu dla siatek, struktur krótkokanałowych, klasycznego monolitu 100 cpsi (200 mm długości) i złoża ziaren 2mm: współczynniki Fanninga  $f$  w funkcji liczby Reynoldsa  
 Fig. 49. Comparison of flow resistances for gauzes, short-channel structures, classic 100 cpsi monolith (200mm long) and packed bed of 2mm grains in terms of Fanning friction factor  $f$  vs. Reynolds number

Trudno jednak ocenić efektywność tak diametralnie różnych rozwiązań na podstawie prostego porównywania charakterystyk transportu masy i oporów przepływu. W kolejnych rozdziałach przedstawione zostaną znacznie bardziej zaawansowane modele i symulacje oceniające łącznie wpływ transportu masy i oporów przepływu na funkcjonowanie reaktorów heterogenicznych.

## 5. PREPARATYKA KATALIZATORÓW I BADANIA KINETYKI REAKCJI

### 5.1. Preparatyka – metoda Langmuira-Blodgett (LB)

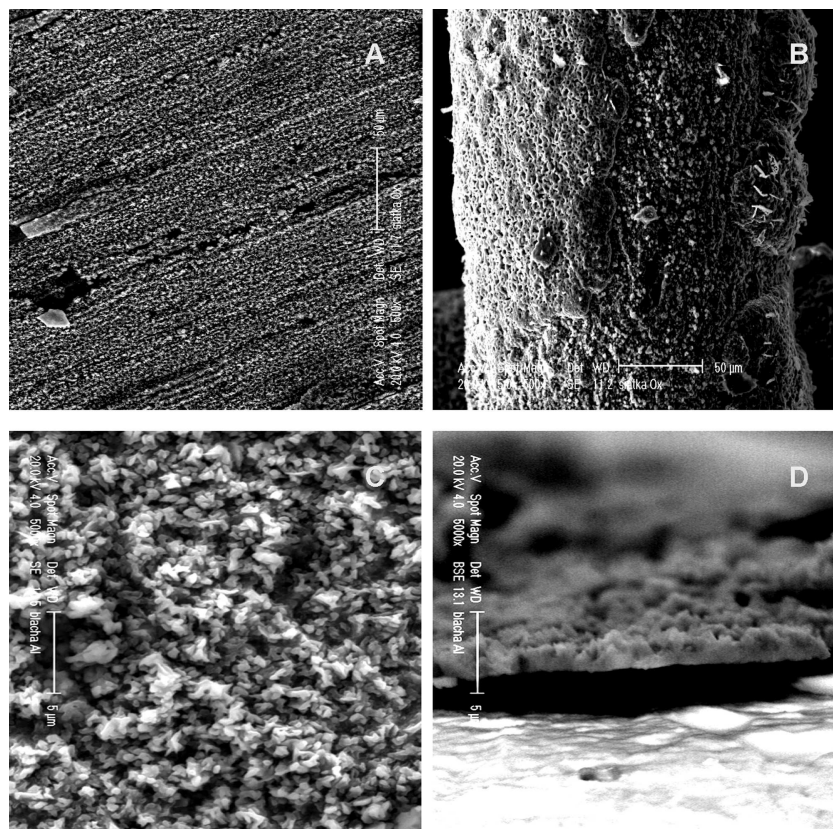
Nanoszenie katalizatorów cienkowarstwowych (powłokowych) na podłoża metalowe wciąż jest utrudnione, w szczególności dla skomplikowanych struktur,

jakimi są np. siatki. Powinny być zapewnione stabilne właściwości katalityczne, odporne na wysokie temperatury i związki chemiczne mogące te właściwości pogorszyć, tak zwane trucizny katalizatorów. Naniesiona warstwa katalizatora musi posiadać odpowiednie właściwości mechaniczne, w tym twardość, silne powiązanie z podłożem, odporność na szoki termiczne i udary mechaniczne. Katalizator musi być наносzony cienkimi i równomiernymi warstwami. Zwłaszcza to ostatnie wymaganie jest bardzo trudne do spełnienia dla siatek i wyklucza praktycznie większość tzw. metod mokrych, np. nanoszenie z zawiesiny, metoda zol-żel, metody strąceniowe. Grubość warstwy jest bowiem silnie zmienna np. na krawędziach lub we wgłębieniach, oczka drobnych siatek mogą zostać zatłkane, a w każdym przypadku geometria struktury – a tym samym jej charakterystyki transportowe i przepływowe – mogą ulec istotnym zmianom.

Struktury przeznaczone do naniesienia katalizatora wykonane zostały z kanthalu, stali stopowej zawierającej około 20% wag. chromu i 5% wag. glinu, do 1% wag. kobaltu i ślady węgla. Polskim odpowiednikiem jest stal 00H20J5. Kalcynacja tej stali, czyli wygrzewanie w atmosferze powietrza w temperaturze 900°C przez 24 godziny, powoduje dyfuzję glinu w kierunku powierzchni i jego powierzchniowe utlenianie. Na powierzchni stali tworzy się warstwa krystalitów  $Al_2O_3$  o grubości około 1  $\mu m$ , głównie o strukturze korundu. Warstwa ta jest twarda, silnie związana z podłożem, stabilna termicznie, chemicznie i mechanicznie i stanowi doskonały podkład dla następnych warstw katalitycznych. Fotografie powierzchni utlenionych w ten sposób blaszek i drutów ze stali kanthalowej, wykonane techniką SEM (*Scanning Electron Microscopy*), przedstawiono na rys. 50. Uwagę zwraca rys. 50D pokazujący dokładnie przekrój utlenionej blaszki, z którego można określić grubość warstwy krystalitów  $Al_2O_3$ . Jak wykazały badania przeprowadzone techniką AFM (*Atomic Force Microscopy*), krystality zapewniają rozwinięcie powierzchni metalu (w stosunku do idealnej płaszczyzny) o około 40%.

W pracy zdecydowano się na katalizator, którego głównym składnikiem był tlenek kobaltu (oznaczony jako katalizator Co), przy czym niektóre próbki promowano palladem metodą chemisorpcji (Co/Pd). W pierwszym etapie pracy katalizator наносzono metodą Langmuira-Blodgett (LB). Katalizator ten był opracowany i badany w ścisłej współpracy z zespołem Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem dr hab. Joanny Łojewskiej.





Rys. 50. Fotografie SEM utlenionej powierzchni nośników metalicznych wykonanych z kanthalu: A – blaszka, powiększenie 500X; B – drut, 500X; C – powierzchnia blaszki, 5000X; D – przekrój utlenionej blaszki, 5000X

Fig. 50. SEM pictures of oxidated surface of metallic carriers made from kanthal: A – plate, increase 500X; B – wire, 500X; C – surface of the plate, 5000X; D – oxidated plate cross-section, 5000X

Nanoszenie katalizatora za pomocą metody LB opisano szczegółowo w pracach [111-114]. Nanoszona substancją był stearynian kobaltu (CoSA). Monomolekularne warstwy CoSA były nanoszone na kalcynowane blaszki kanthalowe na tzw. wadze Langmuira. Operację powtarzano do naniesienia maksymalnie 100 warstw. Następnie utleniano reszty organiczne uzyskując powłokę tlenku kobaltu, w dużej części o strukturze spinelu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ten katalizator oznaczano Co. Część próbek promowano palladem metodą chemisorpcji - wówczas analiza XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) wykazywała pokrycie niemal całej powierzchni tlenkiem palladu PdO, próbki te oznaczano Co/Pd.

Jako modelową reakcję przyjęto całkowite utlenianie n-heksanu w atmosferze powietrza na katalizatorze. Kinetykę tej reakcji badano w mikroreaktorze przepływowym (rurowym) o średnicy 6mm, wykonanym z kwarcu i termostatowanym. Jedynymi produktami reakcji były  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Ponieważ w tym

czasie nie dysponowano jeszcze reaktorem bezgradientowym, należało pogodzić się z pewnym ograniczeniem szybkości procesu przez zbyt słaby transport masy do powierzchni próbek z naniesionym katalizatorem. Wyniki opisano równaniem typu Arrheniusa, zakładając pierwszorzędową kinetykę (względem n-heksanu) reakcji prowadzonej przy dużym nadmiarze tlenu:

$$(-r_A) = k_r C_A = k_\infty \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) C_A \quad (75)$$

Współczynnik przedwykładniczy  $k_\infty = 21,4 \text{ ms}^{-1}$  (średnia dla wszystkich katalizatorów); energia aktywacji:  $E = 57 \text{ kJ mol}^{-1}$  dla katalizatora Co,  $E = 48 \text{ kJ mol}^{-1}$  dla Co/Pd.

Pierwsze interpretacje wyników badań kinetycznych były obiecujące, ponieważ w przeliczeniu na ilość substancji katalitycznej (Co, Pd) aktywność katalizatora była bardzo duża. Niestety, ilość substancji katalitycznej była niezwykle mała - do 100 warstw monomolekularnych CoSA. W rezultacie szybkość reakcji była zbyt mała, aby wykorzystać duże współczynniki wnikania masy na siatkach i strukturach krótkokanałowych. W dodatku próby nanoszenia na siatki wykazały, że ilość nanoszonej substancji jest niewielka w porównaniu z ilością nanoszoną na blaszki. Sprawność nanoszenia metodą LB dla siatek, wyznaczoną w oparciu o wyniki utleniania reszt organicznych CoSA na termowadze, oceniono na około 10% w stosunku do blaszek. W rezultacie trzeba było tę metodę zarzucić. Wykonano jednak, w oparciu o równanie (75) ze stałymi dla katalizatorów LB, pewne obliczenia symulacyjne reaktora dla celów porównawczych.

## 5.2. Preparatyka – metoda polimeryzacji w niskotemperaturowej plazmie nierównowagowej (PE CVD)

Drugą metodą uzyskiwania tlenkowego katalizatora kobaltowego ( $\text{CoO}_x$ ) na powierzchni metalowego nośnika była polimeryzacja w niskotemperaturowej plazmie nierównowagowej (PE CVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*). Katalizator nanoszony metodą PE CVD był opracowywany i badany przez zespół pod kierunkiem prof. Jacka Tyczkowskiego z Wydziału Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej przy współudziale dr hab. Joanny Łojewskiej z Wydziału Chemii UJ w Krakowie. Metoda PE CVD jest szerzej opisana w pracy [115], natomiast szczegóły dotyczące nanoszenia tlenkowego katalizatora kobaltowego  $\text{CoO}_x$  opisano w pracy Tyczkowskiego i wsp. [116]\*

W pierwszym etapie nanoszono cienkie warstwy tlenku kobaltu  $\text{CoO}_x$  na blaszki dla przeprowadzenia badań fizykochemicznych i kinetycznych oraz dobrania optymalnej metody preparatyki. Następnie nanoszono cienkie warstwy  $\text{CoO}_x$  na powierzchnię nośnika strukturalnego – siatki dzianej nr 4 i badano kinetykę reakcji

---

\* Przedstawiony poniżej skrótowy opis opiera się na pracy [116] i badaniach wykonanych przez jej autorów.

modelowej<sup>\*\*</sup>. Metalem, z którego wykonano zarówno blaszki, jak i siatkę tkaną, był kanthal. Metal poddawano kalcynacji w sposób identyczny, jak opisany w poprzednim rozdziale. Cienkie warstwy tlenku kobaltu o grubości 25–750 nm nakładano w plazmowym reaktorze typu płyty równoległe, który pracował z częstotliwością radiową (rf, 13,56 MHz) w atmosferze plazmy tlenowo-argonowej.

Strukturę cienkich warstw  $\text{CoO}_x$  badano mikroskopią ramanowską RM (*Raman Microscopy*), spektroskopią w podczerwieni FTIR (*Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) oraz dyfrakcją elektronową LEED (*Low Energy Electron Diffraction*). Na podstawie badań stwierdzono, że naniesione filmy zawierają tlenek kobaltu o strukturze spinelu.

Kinetykę utleniania n-heksanu na katalizatorze  $\text{CoO}_x$  (PE CVD) naniesionym na siatki dziane (nr 4) badano w reaktorze bezgradientowym. Reaktor bezgradientowy firmy Autoclave zapewniał intensywne mieszanie i wymianę masy dzięki systemowi dysz impulsowych i szybkoobrotowemu mieszadłu. Analizę składu gazów reakcyjnych przeprowadzano przy użyciu chromatografii gazowej.

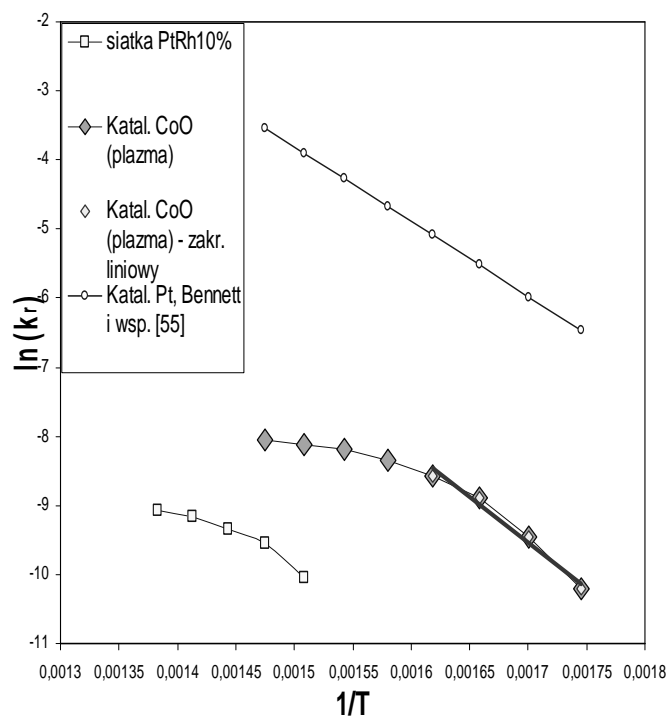
Wykres Arrheniusa uzyskany w wyniku tych badań przedstawiono na rys. 51. Przedstawiono tu także wyniki uzyskane w tych samych badaniach dla komercyjnej siatki platynowo-rodowej PtRh10 (90% wag. Pt, 10% wag. Rh). Na wykresie przedstawiono również w celu porównania wyniki uzyskane przez Bennetta i wsp. [55] dla katalizatora platynowego typowego dla samochodowych dopalaczy monolitycznych.

Wykres Arrheniusa dla katalizatora  $\text{CoO}_x$  (PE CVD) wykazuje pewne zakrzywienie dla wyższych temperatur, które jest zapewne wynikiem wciąż istniejących ograniczeń transportowych (parametry pracy reaktora bezgradientowego nie były wystarczająco dobre). W rezultacie do opracowania równania kinetycznego wykorzystano tylko wyniki uzyskane dla temperatur nie wyższych niż  $345^\circ\text{C}$  (na rys. 51 przedział oznaczony grubą linią ciągłą, odpowiadającą równaniu Arrheniusa (75) ze stałymi z tabeli 14). Równanie ekstrapolowano dla wyższych temperatur zakładając liniowość charakterystyki na wykresie Arrheniusa.

Jedynymi produktami rozważanej reakcji były  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Założono kinetykę pierwszorzędową względem n-heksanu i zerowego rzędu względem tlenu (znacznym nadmiar). Uzyskano równanie Arrheniusa o postaci (75) ze stałymi:  $k_0 = 3,08 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-1}$ ; energia aktywacji:  $E = 106,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Wartości energii aktywacji i współczynnika przedwykładniczego dla wymienionych katalizatorów zestawiono w tabeli 14.

---

<sup>\*\*</sup> Ten etap badań wykonywano na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej (zespół prof. Jacka Tyczkowskiego – nakładanie cienkich warstw  $\text{CoO}_x$ ), na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie (zespół dr hab. Joanny Łojewskiej – badania kinetyki w reaktorze bezgradientowym) przy współudziale dr inż. Andrzeja Kołodzieja (opracowanie wyników).



Rys. 51. Wykres Arrheniusa dla utleniania n-heksanu na katalizatorze  $\text{CoO}_x$  (PE CVD) nanoszonym plazmowo na siatkę nr 4 i na siatkę komercyjnej PtRh10 (eksperymenty). Naniesiono wyniki Bennetta i wsp. [55] dla katalizatora platynowego

Fig. 51. Arrhenius plot for n-hexane oxidation using  $\text{CoO}_x$  (PE CVD) catalyst plasma-deposited on wire gauze No. 4 and commercial PtRh10 gauze (experiments). Results of Bennett et al. [55] for a Pt catalyst are given for comparison

Tabela 14. Wartości energii aktywacji i współczynnika przedwykładniczego równania (75) dla rozpatrywanych katalizatorów

Table 14. Activation energies and pre-exponential constants in equation (75) for the catalysts considered

Katalizator	Metoda nanoszenia	$k_\infty, \text{ms}^{-1}$	$E, \text{kJ mol}^{-1}$	Literatura
Co	LB	21,4	57,0	[67], [111]
Co/Pd	LB	21,4	48,0	[67], [111]
$\text{CoO}_x$	PE CVD (plazma)	$3,08 \cdot 10^5$	106,5	-
Pt	Mokra	$2,4 \cdot 10^5$	89,8	[55]

Równanie kinetyczne Bennetta i wsp. [55] było wykorzystywane w niniejszej pracy do szeregu symulacji i stanowiło poziom odniesienia, wskazujący akceptowalną aktywność katalizatora, do jakiej uzyskania dążono w badaniach. Tego poziomu aktywności nie udało się jednak dotąd uzyskać. Uzyskanie odpowiedniej aktywności katalizatora stanowiło podczas prowadzonych badań najpoważniejszy problem. Tym niemniej katalizator  $\text{CoO}_x$  (PE CVD) wykazywał na tyle znaczną aktywność, że – jak wykazały obliczenia – jego praktyczne zastosowanie jest w pełni możliwe, szczególnie na etapie badań reaktorowych w skali wielkolaboratoryjnej. Zdecydowano się zatem zastosować opracowany katalizator  $\text{CoO}_x$  (PE CVD) naniesiony na siatkę dzianą nr 4 do przeprowadzenia badań w reaktorze w dużej skali laboratoryjnej w celu ostatecznej weryfikacji opracowanych modeli transportu ciepła i masy oraz omówionych w następnym rozdziale modeli reaktora strukturalnego.

## 6. ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z MODELOWANIEM REAKTORA

W toku prezentowanych badań opracowano reaktor strukturalny z katalitycznym wypełnieniem krótkokanałowym złożonym z szeregu warstw siatki lub struktur krótkokanałowych. Istotnym zagadnieniem był wybór właściwego modelu matematycznego dla opisu tego reaktora.

W literaturze dotyczącej reaktorów monolitycznych w zasadzie powszechnie stosowany jest model przepływu tłokowego. Z kolei w stosunku do wypełnień siatkowych stosowany jest wyłącznie model przepływu tłokowego. Wprawdzie w pracy Ahlström-Silversanda i Odenbranda [22] zapisano model uwzględniający dyspersję, jednak w następnym zdaniu wpływ dyspersji zaniebano. Przyczyna jest w tym ostatnim przypadku dość oczywista - brak jakichkolwiek opublikowanych prac traktujących o dyspersji w reaktorach wypełnionych siatkami. Natomiast w odniesieniu do reaktorów monolitycznych adekwatny jest opis dyspersji dla rozwiniętego przepływu laminarnego, podany w pracach Taylora [123] i Arisa [124]. Zgodnie z tymi pracami dyspersja osiowa w przepływie laminarnym jest rezultatem zarówno parabolicznego profilu prędkości powodującego poruszanie się elementów mieszaniny reakcyjnej z różnymi prędkościami [123], jak też dyfuzji molekularnej w kierunku osiowym [124].

W prezentowanych badaniach dowiedziono, że zarówno dla wypełnień krótkokanałowych, jak i dla siatek adekwatny jest model rozwijającego się przepływu laminarnego. W przepływie takim w centralnej części kanału profile prędkości (stężeń, temperatury) są płaskie, w tej części kanału przepływ jest tłokowy, bezdyspersyjny. Zatem przepływ rozwinięty może tu być traktowany jako przypadek graniczny o maksymalnej dyspersji, która może zaistnieć w warunkach przepływu laminarnego. Postanowiono sformułować dwa modele reaktora: model reaktora o przepływie tłokowym (*plug flow* – stąd model ten oznaczony jako PLUG) oraz model reaktora o przepływie tłokowym z nałożoną dyspersją osiową (*plug-dispersion model*, *PD*, oznaczony jako model DISP), a następnie porównać rezultaty zastosowania obu modeli dla opisu wybranego reaktora w celu oszacowania możliwych błędów spowodowanych nieuwzględnieniem dyspersji. Dla obliczenia współczynnika dyspersji osiowej postanowiono skorzystać z zależności Arisa [124] (równania (91) i (92) podane w dalszej części rozdziału).

Formułując model różniczkowy reaktora o przepływie tłokowym z transportem masy do powierzchni katalizatora, na której przebiega reakcja chemiczna, założono:

- stan ustalony;
- przepływ tłokowy (współczynnik dyspersji osiowej  $D_{ax}=0$ );
- przypadek spalania katalitycznego lotnych związków organicznych (LZO) o znacznym rozcieńczeniu (poziom ppm), co pozwala zaniedbać efekty

cieplne reakcji i założyć izotermiczność procesu; w rezultacie  $T=const.$  i  $k_r=const.$ ;

- brak reakcji w fazie gazowej (homogenicznej, niekatalitycznej);
- brak dyfuzji wewnętrznej, co jest wynikiem bardzo małych grubości warstw katalitycznych.

Bilans masy reagenta kluczowego (substratu) odniesiony do jednostki powierzchni wypełnienia katalitycznego reaktora można zapisać:

$$-w_0 \frac{dC_A}{dx} = k_C a (C_A - C_{AS}) \quad (76)$$

Transport masy jest bilansowany reakcją chemiczną opisaną nieodwracalną kinetyką pierwszorzędową o stałej szybkości reakcji  $k_r$  (odniesioną do jednostki powierzchni):

$$k_C (C_A - C_{AS}) = k_r C_{AS} \quad (77)$$

Warunki brzegowe sprowadzają się do:

$$x=0: C_A = C_A^0 \quad (78)$$

Z równania (77) można wyprowadzić zależność na stężenie reagenta na powierzchni katalizatora:

$$C_{AS} = C_A \frac{k_C}{k_C + k_r} \quad (79)$$

Wprowadzenie równania (79) do równania (76) daje

$$-w_0 \frac{dC_A}{dx} = a \frac{k_C k_r}{k_C + k_r} C_A = a k_{Cr} C_A \quad (80)$$

gdzie:

$$k_{Cr} = \frac{k_C k_r}{k_C + k_r} \quad (81)$$

Całkowanie równania (80) metodą rozdzielania zmiennych z warunkiem brzegowym (78) od  $x=0$  do dowolnego  $x$  daje:

$$-w_0 \ln \frac{C_A}{C_A^0} = a \int_{x=0}^x k_{Cr} dx = xa (k_{Cr})_m \quad (82)$$

gdzie  $(k_{Cr})_m$  jest wartością średnią  $k_{Cr}$  na odcinku od  $x=0$  do dowolnego  $x$ :

$$(k_{Cr})_m = \frac{1}{x} \int_{x=0}^x k_{Cr} dx \quad (83)$$

Dla wypełnień strukturalnych, zwłaszcza krótkokanałowych, współczynnik wnikania masy  $k_C$  nie musi być stały w całym reaktorze, ponieważ zmienia się wzdłuż kanału. W równaniach (76) – (83) współczynniki  $k_C$  i  $k_{Cr}$  powinny być wartościami lokalnymi, a wyrażenie średniej wartości współczynnika  $(k_{Cr})_m$  wartościami średnimi współczynników wnikania masy jest w ogólnym przypadku nieściśle i powinno być

przeprowadzone całkowanie wartości lokalnych zgodnie z równaniem (83). Należy jednak zauważyć, że w przypadku rozpatrywanych tu struktur krótkokanałowych lokalny współczynnik zmienia się nie na długości całego reaktora, lecz na długości pojedynczej struktury krótkokanałowej, bardzo krótkiej w porównaniu z długością reaktora, który składa się przykładowo z kilkudziesięciu takich struktur. Lokalny współczynnik wnikania masy ma zatem wzdłuż reaktora przebieg oscylacyjny. Na podstawie wykonanych obliczeń, przy zastosowaniu pewnych uproszczeń (kanał o przekroju kołowym, współczynniki transportu opisane szeregami Leveque'a) stwierdzono, że dla rozważanych struktur krótkokanałowych stosowanie średniej wartości współczynników wnikania masy daje praktycznie ten sam rezultat, co stosowanie wartości lokalnych całkowanych wzdłuż reaktora. Stwierdzone różnice nie przekraczały 0,1% wartości końcowej. Jest zatem w pełni dopuszczalne założenie, że wielkość  $(k_{Cr})_m$  wyrażona zależnością (81), w której podstawiono średnią wartość współczynnika wnikania masy  $k_C$  w całym reaktorze, jest w przybliżeniu stała. Należy również stwierdzić, że dla siatek zastosowanie średnich wartości współczynników wnikania masy  $k_C$  jest ściśle wobec ich małej zmienności wzdłuż reaktora.

Po wprowadzeniu definicji  $k_{Cr}$  ze wzoru (81) do równania (82) otrzymano zależność opisującą rozkład stężeń w reaktorze:

$$C_A = C_A^0 \exp\left(-\frac{x}{w_0} ak_{Cr}\right) = C_A^0 \exp\left(-\frac{x}{w_0} \frac{ak_C k_r}{k_C + k_r}\right) \quad (84)$$

albo stężenie  $C_A^L$  na wylocie z reaktora o długości  $L$ :

$$C_A^L = C_A^0 \cdot \exp\left(-\frac{L}{w_0} \frac{ak_C k_r}{k_C + k_r}\right) \quad (85)$$

W ogólniejszym przypadku reaktor rurowy można opisać modelem

przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją osiową (określany dalej jako

model DISP) w postaci równania różniczkowego liniowego drugiego rzędu

z warunkami brzegowymi [13]:

$$\frac{1}{Pe_L} \frac{d^2\Gamma}{dz^2} - \frac{d\Gamma}{dz} - K_L\Gamma = 0 \quad (86)$$

$$z = 0: \quad \Gamma - \frac{1}{Pe_L} \frac{d\Gamma}{dz} = 1 \quad (87)$$

$$z = 1: \quad \frac{d\Gamma}{dz} = 0 \quad (88)$$



Transport masy do powierzchni katalizatora opisany jest równaniami (77), (80). Wprowadzono tu wielkości bezwymiarowe:

$$z = \frac{x}{L}, \quad Pe_L = \frac{w_0 L}{D_{ax}}, \quad \Gamma = \frac{C_A}{C_A^0}, \quad \Gamma_L = \frac{C_A^L}{C_A^0}, \quad K_L = \frac{k_{Cr} a L}{w_0}, \quad q = \sqrt{1 + \frac{4K_L}{Pe_L}} \quad (89)$$

Rozwiązanie tego równania ma postać [13]:

$$\Gamma_L = \frac{C_A^L}{C_A^0} = \frac{4q}{(1+q)^2 \exp\left[\frac{Pe_L}{2}(1-q)\right] - (1-q)^2 \exp\left[-\frac{Pe_L}{2}(1+q)\right]} \quad (90)$$

Powyższe równanie wykorzystano do przeprowadzenia obliczeń profili stężeń i konwersji wzdłuż reaktora. Zmieniano przy tym prędkość gazu  $w_0$  i temperaturę procesu. Założono reaktor o całkowitej długości  $L=0,1\text{m}$  złożony z szeregu wypełnień krótkokanałowych o okrągłych kanałach, których długość i średnica  $d$  wynosiły 2mm. Kinetykę reakcji pierwszorzędowej opisano równaniem Bennetta i wsp. [55] (zależność (75), parametry z tabeli 14). Współczynniki dyspersji osiowej określono równaniem Arisa [124] zapisanym z użyciem wielkości wymiarowanych (wszystkie wielkości wyrażone w układzie SI):

$$D_{ax} = D_A + \frac{w_0^2 d^2}{192 D_A} \quad (91)$$

lub w równoważnym zapisie z wykorzystaniem modułów bezwymiarowych [13]:

$$\frac{1}{Pe_L} = \frac{1}{Re Sc} + \frac{Re Sc}{192} \quad (92)$$

Należy podkreślić, że równania te podają wartość współczynnika dyspersji osiowej dla przypadku rozwiniętego przepływu laminarnego, co jest granicznym przypadkiem o największym współczynniku dyspersji, który może wystąpić w przepływie laminarnym. W przypadku wypełnień krótkokanałowych profil prędkości nie jest całkowicie rozwinięty, wobec czego w centralnej części kanału jest on płaski. Przepływ ma tu charakterystykę przepływu tłokowego, w którym nie występuje zjawisko dyspersji. Stosowanie wzoru Arisa jest zatem bezpiecznym przybliżeniem w przypadku struktur krótkokanałowych.

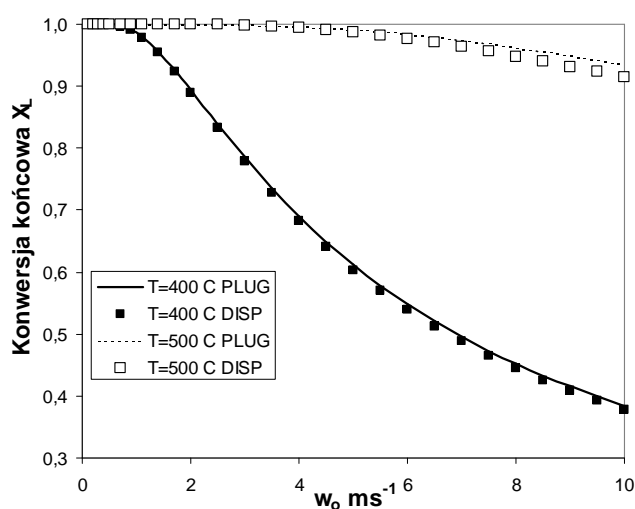
W przeprowadzonych w tej pracy obliczeniach nie uwzględniono wpływu przerw pomiędzy kolejnymi strukturami. Przepływ w krótkiej przestrzeni separującej będzie miał zapewne cechy przepływu potencjalnego. Niewątpliwie w takich przerwach nastąpi wymieszanie płynu, jednak przypuszczalnie będzie tu dominowało zjawisko dyspersji radialnej (promieniowej, poprzecznej względem osi reaktora i kierunku przepływu reagentów). Założono, że wpływ przerw separacyjnych na zjawisko dyspersji osiowej będzie niewielki.

Na wykresach (rys. 52 - 55) porównano wyniki obliczeń przeprowadzonych przy pomocy modelu DISP, równanie (90), z rezultatami zastosowania modelu PLUG

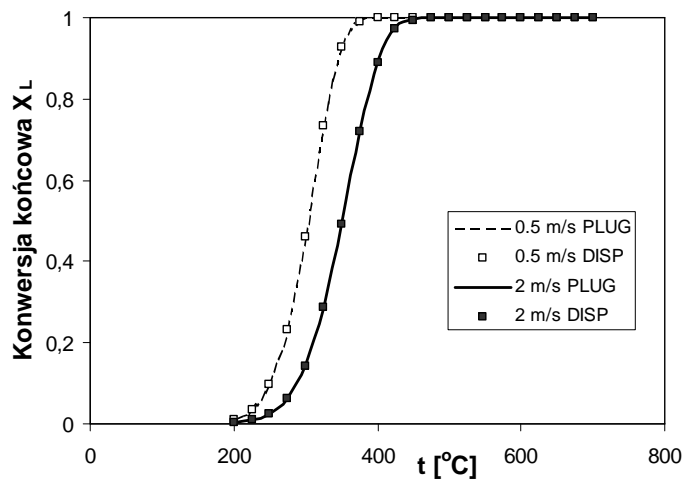
opisanego równaniami (84) i (85). Porównano konwersję lokalną w różnych punktach reaktora oraz konwersję na wylocie z reaktora dla wybranych temperatur i prędkości gazu. Konwersję zdefiniowano

$$X = 1 - \Gamma = 1 - \frac{C_A}{C_A^0} \quad (93)$$

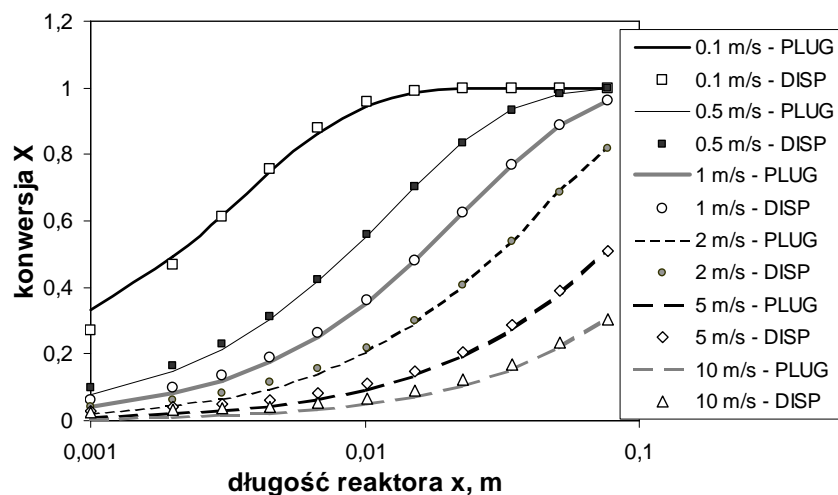
Z wykresów na rys. 52-55 wynika, że wpływ dyspersji na wartość konwersji na wylocie z reaktora jest w zasadzie pomijalnie mały. Różnice pomiędzy modelami PLUG i DISP nie przekraczają 3%. Nieco większe różnice w konwersji występują tylko w początkowej części reaktora, gdzie osiągnięta konwersja jest bardzo mała, co można dostrzec na rys. 54. Konkludując, stosowanie modelu PLUG jest całkowicie dopuszczalne w omawianym przypadku.



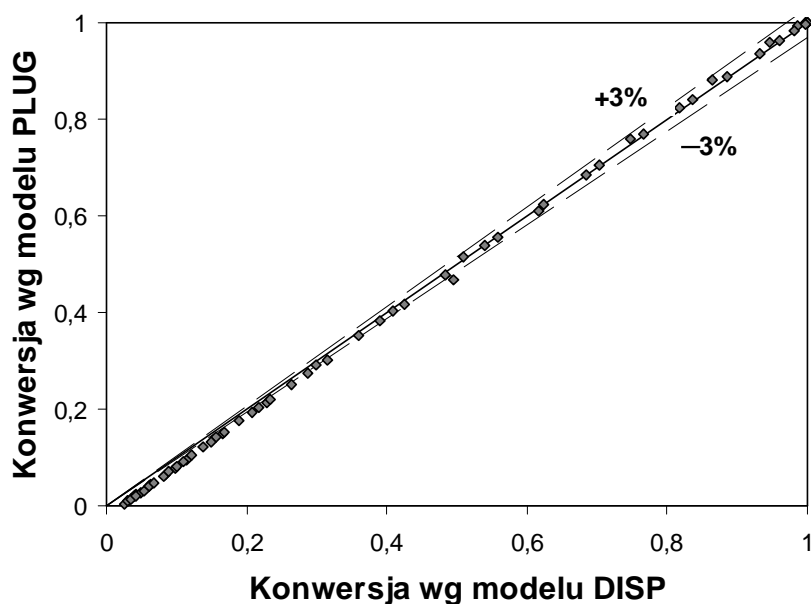
Rys. 52. Porównanie wartości konwersji na wylocie z reaktora strukturalnego krótkokanałowego obliczonych według modelu PLUG i DISP w funkcji prędkości gazu  
 Fig. 52. Final conversion comparison in structured short-channel reactor calculated according to PLUG and DISP models vs. gas superficial velocity



Rys. 53. Porównanie wartości konwersji na wylocie z reaktora strukturalnego krótkokanałowego obliczonych według modelu PLUG i DISP w funkcji temperatury procesu  
 Fig. 53. Final conversion comparison in structured short-channel reactor calculated according to PLUG and DISP models vs. process temperature



Rys. 54. Porównanie rozkładu konwersji lokalnej wzdłuż reaktora strukturalnego krótkokanałowego obliczonej według modelu PLUG i DISP dla różnych prędkości gazu w temp. 400 $^{\circ}\text{C}$   
 Fig. 54. Comparison of local conversion distribution along the structured short-channel reactor calculated according to the PLUG and DISP models for different gas velocities at 400 $^{\circ}\text{C}$



Rys. 55. Porównanie lokalnych wartości konwersji oraz wartości konwersji na wylocie z reaktora strukturalnego krótkokanałowego obliczonych według modelu PLUG i DISP dla różnych prędkości gazu i temperatur procesu

Fig. 55. Comparison of local and final conversion in the structured short-channel reactor calculated according to the PLUG and DISP models for different gas velocities and process temperatures

## 7. DOŚWIADCZALNA WERYFIKACJA MODELU W SKALI WIELKOLABORATORYJNEJ

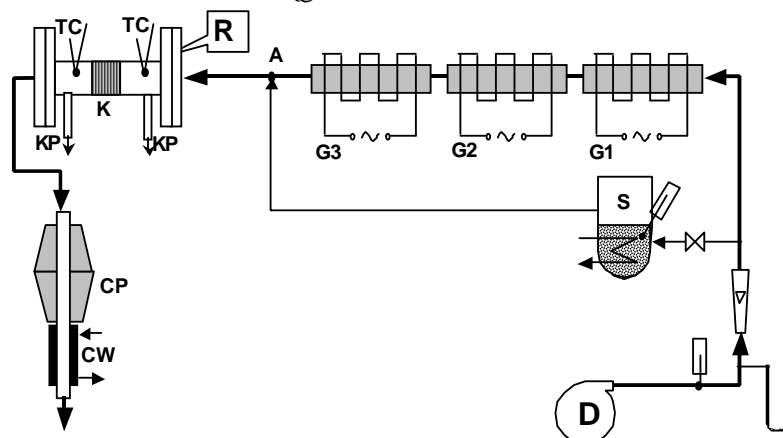
W poprzednim rozdziale przedstawiono model przepływu tłokowego (PLUG) reaktora strukturalnego opisany równaniami (76), (80), którego rozwiązanie przedstawiono zależnościami (84), (85). Uznano, że model ten, wraz z parametrami w nim występującymi, wymaga weryfikacji doświadczalnej. Będzie to zarazem praktyczna, eksperymentalna weryfikacja całej przedstawionej w poprzednich rozdziałach metodyki obliczeń takich reaktorów strukturalnych łącznie z wyprowadzonymi równaniami opisującymi transport masy i kinetykę reakcji katalitycznej. Jednocześnie eksperymenty przeprowadzone w skali wielkolaboratoryjnej potwierdzają możliwości praktycznego stosowania struktur krótkokanałowych w procesach dopalania katalitycznego, w szczególności LZO.

### 7.1. Pomiary reaktorowe w skali wielkolaboratoryjnej

Reaktor o skali wielkolaboratoryjnej miał kwadratowy przekrój poprzeczny o wymiarach 21x21mm. Schemat instalacji doświadczalnej przedstawiono na rys.56.

Powietrze tłoczono dmuchawą membranową HIBLOW (oznaczenie D). Maksymalny osiągalny przepływ gazu przez reaktor wynosił  $10 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ , co odpowiadało wartości  $g_0=7,5 \text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$  obliczanej na przekrój reaktora. Niewielki strumień powietrza przepływał poprzez termostatowany saturator (S), w którym nasycał się parami dopalanego węglowodoru. Stopień nasycenia powietrza parami węglowodoru regulowano temperaturą termostatu oraz natężeniem przepływu powietrza przez saturator. Strumienie powietrza łączyły się w punkcie A. Zwykle stosowano stężenia węglowodorów na wlocie do reaktora w granicach 0,1 - 0,5% mol., nieco większe od typowych stężeń LZO, dla uzyskania lepszej dokładności analizy chromatograficznej. Stosowano detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) dla określenia stężenia węglowodoru oraz detektor przewodnictwa cieplnego (TCD) dla pomiaru stężeń  $\text{CO}_2$ . Jako węglowódz stosowano n-heksan.

Główny strumień powietrza przepływał przez rotametr do układu trzech szeregowych grzałek elektrycznych. Były one wykonane z rurek ceramicznych o średnicy wewnętrznej 19mm i długości ok. 1m. Na rurkach nawinięto drut oporowy 0,8mm. Grzałki w kolejności od wlotu powietrza oznaczono G1, G2, G3 (rys. 56). We wnętrzu grzałek umieszczono mieszalniki gazu (zawirówywacze). Stosowano grzałki o mocach: G1 – 900W, G2 i G3 – 1100W. Grzałkę G1 zasilano bezpośrednio z sieci 230V (stała moc), G2 i G3 – poprzez autotransformator (zmienna moc). Temperatura powietrza na wlocie do reaktora osiągała  $600^\circ\text{C}$ .



Rys. 56. Schemat instalacji doświadczalnej w skali wielkolaboratoryjnej. R – reaktor, K – katalizator (siatki), D – dmuchawa, S – saturator (termostatowany), G1-G3 – grzałki elektryczne, A – dopływ par węglowodorów, KP – króćce poboru próbek do analizy, TC – termopary, CP – chłodnica powietrzna (zębrowana), CW – chłodnica wodna

Fig. 56. Large-laboratory scale experimental set-up: R – reactor, K – catalyst (gauze), D – blower, S – thermostated saturator, G1-G3 – electric gas heaters, A – introduction of hydrocarbon vapours, KP – stub pipes (gas collection to analysis), TC – thermocouples, CP – air cooler, CW – water cooler

Mieszanka reakcyjna dopływała do reaktora (R) wypełnionego siatką z naniesionym katalizatorem (K). Zastosowano siatkę dzianą nr 4 (tabela 5)

z katalizatorem  $\text{CoO}_x$  naniesionym metodą PE CVD (polimeryzacji plazmowej). Siatkę w postaci paska o szerokości 22mm i długości 1000mm ułożono w reaktorze w postaci harmonijki. Odpowiada to długości reaktora (ściśle wypełnionego) równej 42mm. Masa siatki wynosiła 4,62g, a jej powierzchnia zewnętrzna (powierzchnia drutów)  $0,0254\text{m}^2$ .

Na wlocie i wylocie z reaktora pobierano próbki gazu do analizy (KP) oraz mierzono temperaturę procesu (TC). Różnice temperatury przed i za reaktorem były rzędu kilku stopni (zawsze poniżej 10K) przy mierzonych wartościach z zakresu 400-560°C. Do obliczeń przyjmowano wartość średnią z wartości temperatur mierzonych przed i za reaktorem. Konwersję obliczano na podstawie ubytku n-heksanu w strumieniu powietrza i kontrolowano przez pomiar stężenia  $\text{CO}_2$ . Stężenia n-heksanu i  $\text{CO}_2$  mierzono minimum po 5 razy na wlocie i wylocie (na przemian) i obliczano ich wartości średnie. Gazy poreakcyjne chłodzono kolejno w chłodnicy powietrznej (żebrowanej) i chłodnicy wodnej, po czym wyprowadzano je poza budynek. Całość aparatury dokładnie zaizolowano cieplnie.

Wykonano łącznie 36 eksperymentów. Stosowano prędkości przepływu  $w_0 = 2,7-6,9 \text{ ms}^{-1}$  (w warunkach średnich procesu), co odpowiada prędkościom masowym  $g_0 = 1,36 - 3,36 \text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$  i liczbom Reynoldsa  $Re = 110-300$ . Temperatury procesu zmieniano w granicach 400-560°C.

## 7.2. Wyniki doświadczeń i ocena weryfikacji modelu

Parametry modelu przepływu tłokowego, którego rozwiązanie opisane jest równaniem (85), to stała szybkości reakcji  $k_r$ , współczynnik wnikania masy  $k_c$ , długość reaktora  $L$ , powierzchnia właściwa wypełnienia  $a$  oraz prędkość gazu (mieszaniny reakcyjnej)  $w_0$ .

Stała szybkości reakcji  $k_r$  jest wyrażona równaniem kinetycznym (75) ze stałymi dla katalizatora  $\text{CoO}_x$  (PE CVD) z tabeli 14. Współczynniki transportu masy  $k_c$  wyrażono przy pomocy zależności (69) z wprowadzonymi parametrami geometrycznymi siatki nr 4 i właściwościami fizyko-chemicznymi dla układu n-heksan - powietrze. Parametry geometryczne siatki nr 4 przedstawione są w tabeli 5. Długość reaktora  $L$  wynosiła 42 mm. Prędkość gazu  $w_0$  obliczano na podstawie zmierzono wykalibrowanym rotametrem objętościowego przepływu gazu przez reaktor, przeliczonego na warunki średniej temperatury w reaktorze.

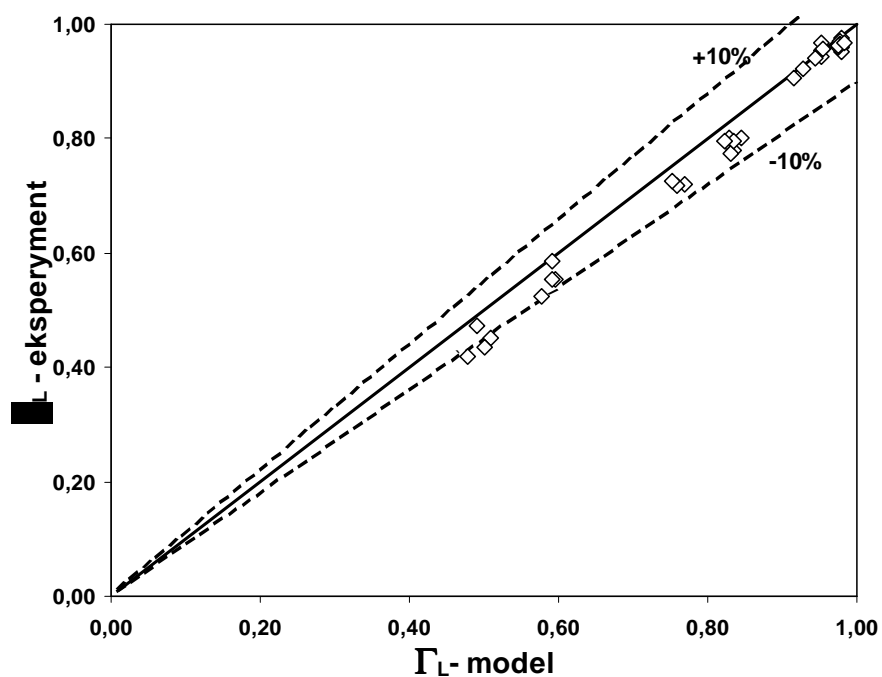
Na rys. 57 przedstawiono porównanie rezultatów eksperymentów z wynikami obliczeń modelowych. Porównano wartości stosunku stężeń n-heksanu wylotowego do wlotowego  $\Gamma_L = (C_A^L/C_A^0)$ .

Wykres na rys. 57 świadczy o zadowalającej dokładności przewidywań modelowych. Błąd średni pomiędzy wynikami doświadczeń a rezultatami obliczeń przy pomocy zależności (85) wynosi 3,7%, natomiast błąd maksymalny 13,5%. Należy jednak podkreślić, że w znacznej części doświadczeń uzyskiwano bardzo małe wartości konwersji końcowych, w wielu wypadkach rzędu  $X = 0,05-0,1$ . Fakt ten mógł

wpływać na dość wysoką zgodność pomiędzy modelem i doświadczeniem. Nie udało się uzyskać konwersji powyżej wartości  $X=0,5$ .

Z kolei grupa punktów, która odpowiada temperaturom procesu powyżej  $480^{\circ}\text{C}$ , wykazuje doświadczalnie zmierzone stężenie na wylocie z reaktora nieco mniejsze, niż obliczone z modelu na podstawie równania (85). Jest to być może wynik homogenicznej reakcji biegnącej już w tych warunkach w reaktorze.

Reasumując, uznać można, że eksperymenty w pełni potwierdziły, w badanym zakresie zmiennych, stosowalność wyprowadzonych w pracy modeli. Dokładność wyprowadzonych modeli można szacować z pewną ostrożnością na 15%.



Rys. 57. Porównanie wartości stosunku stężeń na wylocie z reaktora  $\Gamma_L = (C_A^L/C_A^0)$ , obliczonych z modelu PLUG równaniem (85), z wynikami doświadczeń  
 Fig. 57. Comparison of the final concentration ratio  $\Gamma_L = (C_A^L/C_A^0)$ , calculated using the PLUG model (85), with the experimental results

## 8. KRYTERIA OCENY EFEKTYWNOŚCI PRACY REAKTORÓW STRUKTURALNYCH

W rozdziale 4.8 przedstawiono ocenę właściwości transportowych zbadanych wypełnień strukturalnych i porównano je ze standardowymi rozwiązaniami – monolitem 100cps i złożem ziaren 2mm (tabela 13). Stwierdzono dobre parametry transportu masy dla badanych siatek i struktur krótkokanałowych – znacznie lepsze od struktur monolitycznych i porównywalne ze złożem ziaren. Jednocześnie jednak opory siatek i struktur były istotnie większe od struktur monolitycznych – jakkolwiek mniejsze w porównaniu ze złożem ziaren. Trudno było na podstawie tak prostego porównania parametrów opisujących transport pędu i masy stwierdzić, które z rozważanych rozwiązań jest korzystniejsze.

Dla właściwej oceny efektywności różnych rozwiązań konstrukcji reaktorów konieczne jest zastosowanie bardziej zaawansowanego modelowania. Zaproponowano trzy warianty podejścia do zagadnienia oceny efektywności. We wszystkich przypadkach poziomem odniesienia był klasyczny monolit 100 cpsi - światowy standard w dziedzinie dopalania katalitycznego – oraz złożo ziaren usypanych o średnicy 2mm. Wymienione warianty podejścia to:

- kryteria oceny efektywności różnych rozwiązań konstrukcyjnych uwzględniające reakcję chemiczną, transport masy oraz opory przepływu płynu przez reaktor;
- porównanie długości i oporów przepływu dla różnych konstrukcji niezbędnych dla osiągnięcia założonej konwersji końcowej;
- kryterium oparte na ilości produkowanej w reaktorze entropii dla osiągnięcia określonego celu końcowego.

### 8.1. Kryteria oceny efektywności działania

Kryteria tego typu są od lat wykorzystywane głównie w energetyce (optymalizacja kompaktowych wymienników ciepła), ale także w inżynierii procesowej, gdzie znane jest powszechnie kryterium  $\Delta P/N_{og}$  stosowane do oceny wypełnień kolumn absorpcyjnych. Dla wymienników ciepła, w szczególności intensywnych, podobne kryteria opisują między innymi prace Webba [125], Berglesa i wsp. [126] oraz Krajewskiego i Kołodzieja [127]. Autorzy sformułowali kryteria oceny efektywności wymienników ciepła (PEC - *Performance Efficiency Criteria*). Kryteria te są zdefiniowane jako stosunek grupy wielkości opisujących intensywność transportu ciepła do grupy charakteryzującej opory przepływu przez wymiennik. Takie definicje są jednak dość arbitralne, ponieważ dzielenie intensywności transportu ciepła przez moduł oceniający opory przepływu, choć zgodne z intuicją, nie ma jednak głębszego uzasadnienia teoretycznego. Podobnie ocenić można zasadność kryterium  $\Delta P/N_{og}$ : jakkolwiek wyraża ono stosunek kosztów (opór przepływu) do zysku (liczby



jednostek przenoszenia masy), nie ma teoretycznego uzasadnienia dla takiej definicji. Natomiast do 2005r. nie opublikowano analogicznych kryteriów dla reaktorów chemicznych.

Kryteria takie zdefiniowano w pracach Kołodzieja i Łojewskiej [60] i [67] dla ogólnego przypadku dowolnej wartości stałej szybkości reakcji. Proste przekształcenie równania (85) daje

$$\chi_M = \frac{k_C a}{1 + k_C/k_r} \frac{L}{w_0} = \ln \frac{C_A^0}{C_A^L} \quad (94)$$

gdzie  $\chi_M$  jest zdefiniowaną efektywnością masową (masowo-reakcyjną), wielkością zależną wyłącznie od intensywności ruchu masy i szybkości reakcji chemicznej. Zakładając przypadek bardzo szybkiej reakcji,  $k_r \gg k_C$ , czyli ograniczenia szybkości procesu transportem masy, otrzymuje się:

$$\chi_M = \frac{k_C a L}{w_0} = \ln \frac{C_{A1}}{C_{A2}} \quad (95)$$

Z kolei przekształcenie równania (1) prowadzi do definicji efektywności przepływowej:

$$\chi_F = \frac{\Delta P}{\rho w^2 / 2} = 4 f \frac{L}{D_h} \quad (96)$$

Stosunek tych dwóch wielkości definiuje ogólną efektywność danego rozwiązania procesowego:

$$\chi = \frac{\chi_M}{\chi_F} = \frac{k_C a}{1 + k_C/k_r} \frac{D_h}{4 w_0 f} \quad (97)$$

Zakładając szybką reakcję i podstawiając zależność na średnicę hydrauliczną  $D_h = 4\varepsilon/a$  otrzymuje się

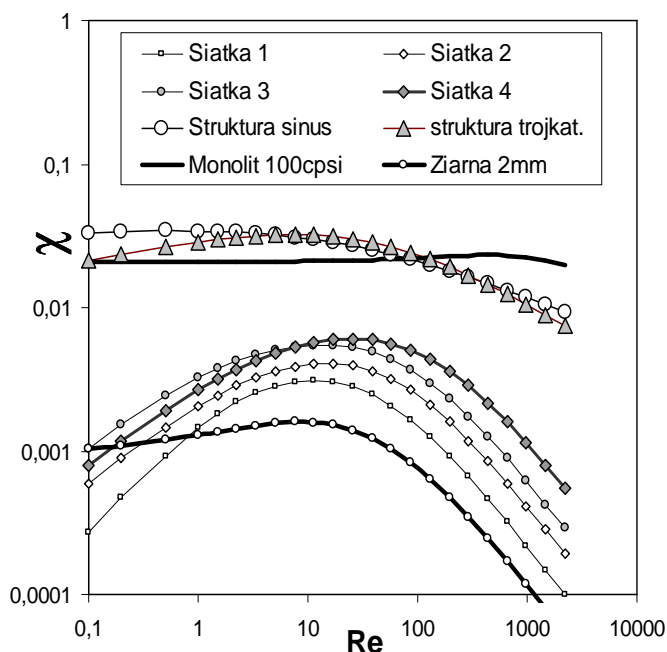
$$\chi = \frac{\chi_M}{\chi_F} = \frac{k_C \varepsilon}{w_0 f} = \frac{k_C}{w f} \quad (98)$$

Równanie (98), pomimo pewnych różnic formalnych w definicjach, jest zgodne z kryterium prezentowanym w opublikowanej w tym samym czasie pracy Gianni'ego i wsp. [35]. Zależność (98) określa wartość graniczną efektywności zdefiniowanej równaniem (97) dla stałej szybkości reakcji  $k_r$  rosnącej do nieskończoności (na przykład w wyniku wzrostu temperatury).

Należy jednak podkreślić, że dwie ostatnie zależności są zdefiniowane całkowicie arbitralnie; uzasadnienie podzielenia  $\chi_M$  przez  $\chi_F$  jest całkowicie intuicyjne. Oczywiście, transport masy i reakcja chemiczna reprezentowane przez efektywność masowo-reakcyjną  $\chi_M$  są spodziewanym efektem pracy reaktora, a zatem zyskiem. Z kolei efektywność przepływowa  $\chi_F$  reprezentuje opory tłoczenia płynu

przez reaktor, czyli koszt operacji. Brak jednak uzasadnienia teoretycznego dla sformułowania definicji (97) i (98).

Na rys. 58 przedstawiono dla badanych struktur siatkowych i krótkokanałowych wykresy efektywności zdefiniowanej równaniem (97) w funkcji liczby Reynoldsa. Dołączono wykresy dla monolitu 100 cpsi oraz złoża ziaren 2mm. Zastosowano tu kinetykę reakcji z pracy Bennetta i wsp. [55] dla temperatury 400°C. Jak wynika z porównania, tak zdefiniowana efektywność jest największa dla struktur krótkokanałowych sinusoidalnej i trójkątnej, a w dalszej kolejności dla klasycznego monolitu 100 cpsi. Efektywność siatek jest mniejsza, a najmniejszą efektywność wykazują ziarna. Wznosząca gałąź krzywych na rys. 58 jest wynikiem wzrostu intensywności transportu masy, opadająca natomiast – efektem wzrostu oporów przepływu dla większych prędkości gazu. Ponieważ w rozwiniętym przepływie laminarnym, który zachodzi w kanałach klasycznego monolitu, iloczyn współczynnika Fanninga i liczby Reynoldsa ( $f \cdot Re$ ) oraz liczba Sherwooda są praktycznie stałe (słabo zależą od  $Re$ ), charakterystyka efektywnościowa struktury monolitycznej jest niemal płaska.

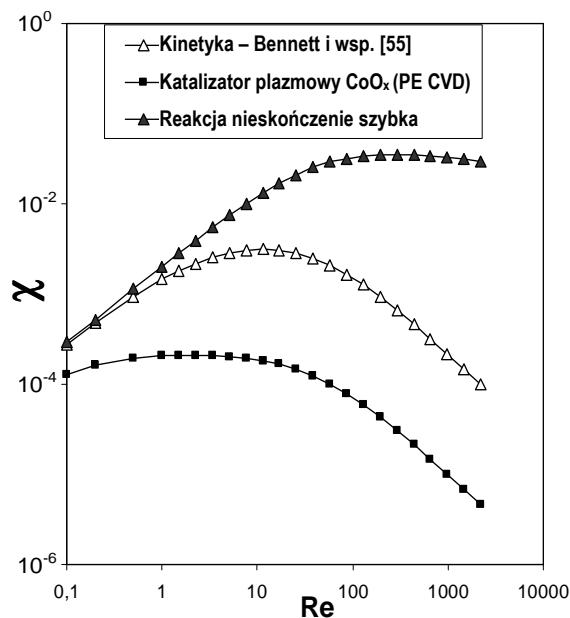


Rys. 58. Kryterium efektywności  $\chi$  (97) dla siatek, struktur krótkokanałowych, monolitu 100 cpsi i złoża ziaren 2mm w funkcji liczby Reynoldsa. Kinetyka Bennetta i wsp. [55], temperatura 400°C

Fig. 58. Efficiency criterion  $\chi$  (97) for: gauzes, short-channel structures, 100 cpsi monolith and packed bed of 2mm grains, vs. Reynolds number. The kinetics of Bennett et al. [55,] temperature of 400°C

Na rys. 59 przedstawiono na przykładzie siatki nr 1 obliczony wpływ aktywności katalizatora na efektywność struktury. Założono temperaturę 400°C.

Katalizator platynowy Bennetta i wsp. [55] zapewnia tu większe efektywności, niż plazmowy [116]. Największą efektywność uzyskuje się dla nieskończenie szybkiej reakcji. Ale nawet dla nieskończenie szybkiej kinetyki w obszarze większych liczb Reynoldsa, w zasadzie w pobliżu granicy zakresu laminarnego, rozważana charakterystyka przechodzi przez maksimum i efektywność zaczyna spadać.



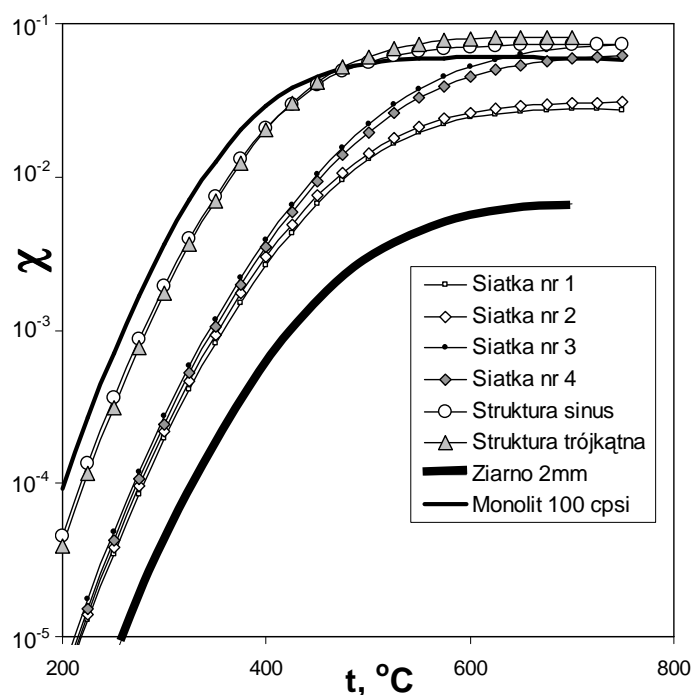
Rys. 59. Wpływ szybkości reakcji katalitycznej na efektywność struktury na przykładzie siatki nr 1, 400°C

Fig. 59. Influence of the catalytic reaction kinetics on the structure efficiency: an example of wire gauze No. 1, 400°C

Na rys. 60 i 61 przedstawiono wykresy efektywności w funkcji temperatury. Przyjęto w przeprowadzonych obliczeniach odpowiednio: kinetykę z pracy Bennetta i wsp. [55] (rys. 60) oraz kinetykę opracowanego katalizatora plazmowego  $\text{CoO}_x$  (PE CVD) (rys. 61). Prędkość gazu przyjęto arbitralnie jako  $w_0=5\text{ms}^{-1}$ .

Wznosząca się stromo gałąź każdej z charakterystyk na rys. 60 i 61 odpowiada reżimowi kinetycznemu (obserwowana szybkość procesu jest determinowana szybkością reakcji katalitycznej). Natomiast niemal poziomy odcinek krzywych dla wyższych temperatur określa reżim dyfuzyjny, w którym szybkość procesu jest ograniczona transportem masy reagentów do powierzchni wypełnienia katalitycznego. Na wykresach wyraźnie widać, że obszar limitowany transportem masy zaczyna się dla katalizatora plazmowego w temperaturach o około 100K większych w porównaniu z platynowym katalizatorem Bennetta i wsp. [55], natomiast wartości bezwzględne efektywności są tego samego rzędu. W niższych temperaturach efektywność struktur monolitycznych jest największa, w wyższych natomiast

temperaturach najefektywniejsze są struktury krótkokanałowe, a następnie siatki nr 3 i 4. Efektywność złoża ziaren jest niewielka.

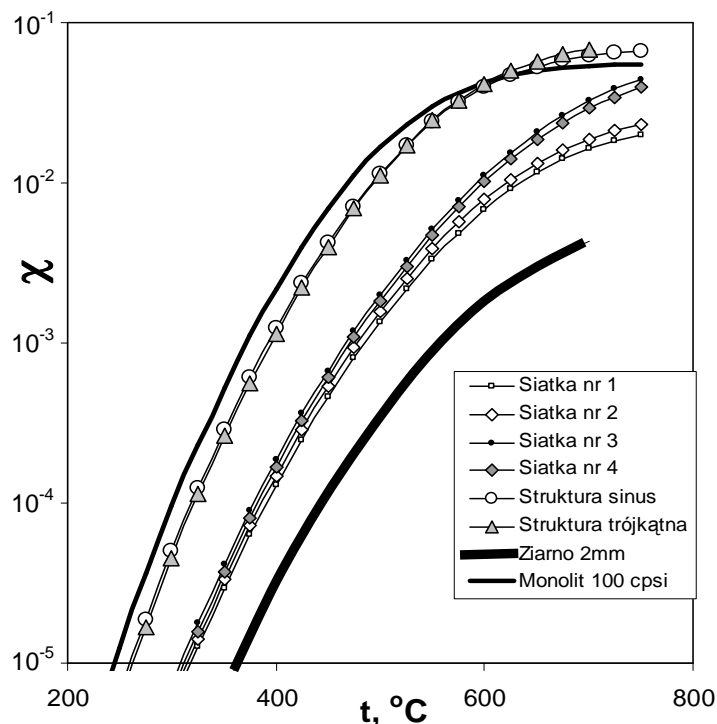


Rys. 60. Kryterium efektywności  $\chi$  (97) dla siatek, struktur krótkokanałowych, monolitu 100 cpsi i złoża ziaren 2mm w funkcji temperatury procesu. Założono kinetykę z pracy Bennetta i wsp. [55],  $w_0=5 \text{ ms}^{-1}$

Fig. 60. Efficiency criterion  $\chi$  (97) for: gauzes, short-channel structures, 100 cpsi monolith and packed bed of 2mm grains, vs. process temperature. The kinetics of Bennett et al. [55] assumed,  $w_0=5 \text{ ms}^{-1}$

Trzeba jednak zwrócić uwagę, że sposób przyjęcia założeń w dużym stopniu determinuje końcowy wygląd wykresu. Dla rys. 60 i 61 założono prędkość gazu stałą, wynoszącą  $w_0=5 \text{ ms}^{-1}$  w warunkach procesu. Ze wzrostem temperatury ulega zmianie nie tylko szybkość reakcji, lecz także parametry gazu – gęstość i lepkość. W rezultacie istotnie zmienia się też liczba Reynoldsa, a w konsekwencji współczynnik wnikania masy i współczynnik oporu hydrodynamicznego Fanninga.

Dla sporządzenia rys. 62 założono stałą liczbę Reynoldsa  $Re=100$ . Założenie takie implikuje zmienność prędkości liniowej gazu spowodowaną zmianami jego gęstości i lepkości. Ponadto poszczególne struktury uwzględnione na wykresie mają różne wartości średnic ekwiwalentnych, w wyniku czego dla uzyskania założonej wartości  $Re=100$  prędkość przepływu gazu musi być odmienna dla różnych struktur nawet w tej samej temperaturze. Tym niemniej ogólne wnioski wyprowadzone z wykresu są zbieżne z tymi wynikającymi z wykresów 61 i 62.

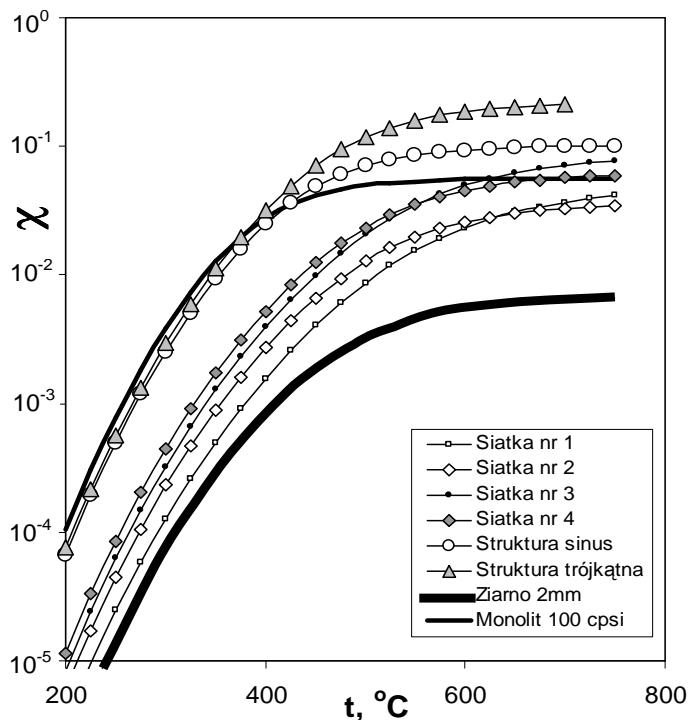


Rys. 61. Kryterium efektywności  $\chi$  (97) dla siatek, struktur krótkokanałowych, monolitu 100 cpsi i złoża ziaren 2mm w funkcji temperatury. Kinetyka katalizatora plazmowego  $\text{CoO}_x$  (PE CVD),  $w_0=5 \text{ ms}^{-1}$

Fig. 61. Efficiency criterion  $\chi$  (97) for: gauzes, short-channel structures, 100 cpsi monolith and packed bed of 2mm grains, vs. process temperature. The kinetics of the plasma catalyst  $\text{CoO}_x$  (PE CVD),  $w_0=5 \text{ ms}^{-1}$

Na podstawie wykresów efektywnościowych stwierdzić można, że przewaga siatek i struktur krótkokanałowych widoczna jest głównie w zakresie wyższych temperatur, a tym samym szybszego przebiegu reakcji. W takich warunkach szybkość procesu jest, zwłaszcza dla monolitów klasycznych, ograniczona transportem masy do powierzchni katalizatora i lepszy transport masy do powierzchni struktur stanowi o ich przewadze. Z drugiej strony dla większych prędkości płynu przewagę mają struktury monolityczne, dla których iloczyn ( $f \cdot Re$ ) niemal nie rośnie z liczbą Reynoldsa (współczynnik Fanninga  $f$  jest odwrotnie proporcjonalny do liczby Reynoldsa), w przeciwieństwie do siatek i struktur krótkokanałowych, dla których w zakresie dużych liczb Reynoldsa współczynniki Fanninga dążą do wartości stałych (rys. 49). Pomimo zdecydowanie większych współczynników transportowych w zakresie większych prędkości płynu wzrost oporów przepływu obniża współczynnik efektywności struktur siatkowych i krótkokanałowych poniżej wartości dla klasycznych monolitów. Wydaje się, że kryterium efektywności sformułowane równaniem (97) faworyzuje raczej rozwiązania o małych oporach przepływu, niż

intensywniejszy transport masy. Może to być wynikiem arbitralnego podzielenia efektywności masowej (95) przez efektywność przepływową (96).



Rys. 62. Kryterium efektywności  $\chi$  (97) dla siatek, struktur krótkokanałowych, monolitu 100 cpsi i złoża ziaren 2mm w funkcji temperatury. Kinetyka Bennetta i wsp. [55], liczba Reynoldsa  $Re=100$   
 Fig. 62. Efficiency criterion  $\chi$  (97) for: gauzes, short-channel structures, 100 cpsi monolith and packed bed of 2mm grains, vs. temperature. The kinetics of Bennett et al. [55] and the Reynolds number  $Re=100$

## 8.2. Porównanie długości reaktorów i oporów przepływu

Prezentowane poniżej podejście jest bardziej technologiczne, bliższe praktyce przemysłowej. Polega ono na obliczeniu dla różnych rozwiązań konstrukcyjnych długości reaktora niezbędnej dla założonej konwersji końcowej, a następnie – dla obliczonej długości reaktora – oporów przepływu płynu. Długość reaktora obliczano stosując przekształcone równanie (85):

$$L = \frac{w_0}{a} \left( \frac{1}{k_C} + \frac{1}{k_r} \right) \ln \left( \frac{C_A^0}{C_A^L} \right) = \frac{w_0}{a} \left( \frac{1}{k_C} + \frac{1}{k_r} \right) \ln \left( \frac{1}{1 - X_L} \right) \quad (99)$$

Konwersja zdefiniowana jest zależnością (93). Opory przepływu obliczano za pomocą równania (1), stosując długość reaktora z równania (99). Stosowano wyprowadzone zależności opisujące transport masy (liczba Sherwooda) i opory przepływu (współczynnik Fanninga) dla badanych struktur zestawionych w tabeli 15.

Tabela 15. Struktury i monolity klasyczne wybrane do porównania  
 Table 15. Structures and classic monoliths chosen for comparison

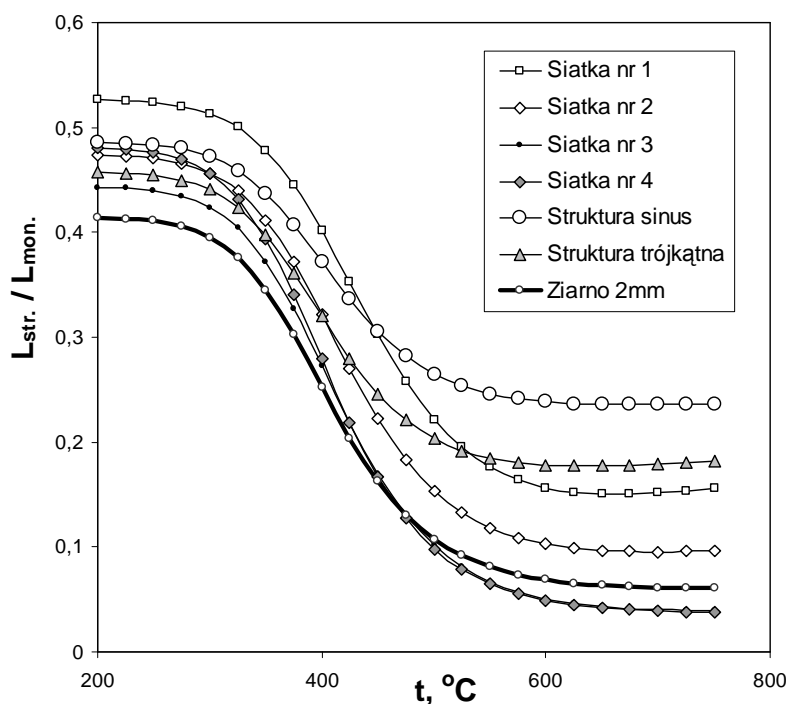
STRUKTURA		MONOLIT WYBRANY DO PORÓWNANIA	
opis struktury	powierzchnia właściwa $a$ , $m^{-1}$	Monolit, cpsi	powierzchnia właściwa $a$ , $m^{-1}$
siatka tkana nr 1	8186	900	4311
siatka tkana nr 2	4005	200	1898
siatka tkana nr 3	3020	100	1339
siatka dziana nr 4	1355	25	651
struktura krótkokanałowa trójkątna	1422	25	651
struktura krótkokanałowa sinusoidalna	1886	50	917
ziarna usypane 2mm	1570	25	651

Dla wszystkich struktur stosowano do porównań kinetykę dla reakcji pierwszego rzędu odniesioną do powierzchni zewnętrznej struktury (kontaktu). Do obliczeń wybrano kinetykę z pracy Bennetta i wsp. [55] oraz kinetykę opracowanego katalizatora plazmowego  $CoO_x$  (PE CVD) z parametrami zestawionymi w tabeli 14. Zarówno stałą szybkości reakcji, jak też parametry gazu (powietrza) obliczano dla temperatury procesu. Temperatury zmieniano w zakresie 200-750°C. Założono we wszystkich rozpatrywanych przypadkach prędkość przepływu reagentów (na całkowity przekrój reaktora)  $w_0=5 \text{ ms}^{-1}$ .

Obliczenia we wszystkich przypadkach wykonano dla arbitralnie wybranej konwersji wynoszącej 95%. Wartość ta jednak nie ma istotnego znaczenia, ponieważ długość reaktora i opory przepływu każdorazowo odnoszono do klasycznego monolitu przyjętego jako standardowy poziom odniesienia. Na podstawie równań (1) i (99) można wyprowadzić równania na względną długość i względny opór przepływu reaktorów strukturalnych w stosunku do klasycznego monolitu:

$$\frac{L_{str}}{L_{mon}} = \frac{a_{mon}}{a_{str}} \frac{k_{C,mon}}{k_{C,str}} \frac{k_r + k_{C,str}}{k_r + k_{C,mon}} \quad (100)$$

$$\frac{\Delta P_{str}}{\Delta P_{mon}} = \frac{f_{str}}{f_{mon}} \frac{\varepsilon_{mon}^2}{\varepsilon_{str}^2} \frac{D_{h,mon}}{D_{h,str}} \frac{L_{str}}{L_{mon}} \quad (101)$$



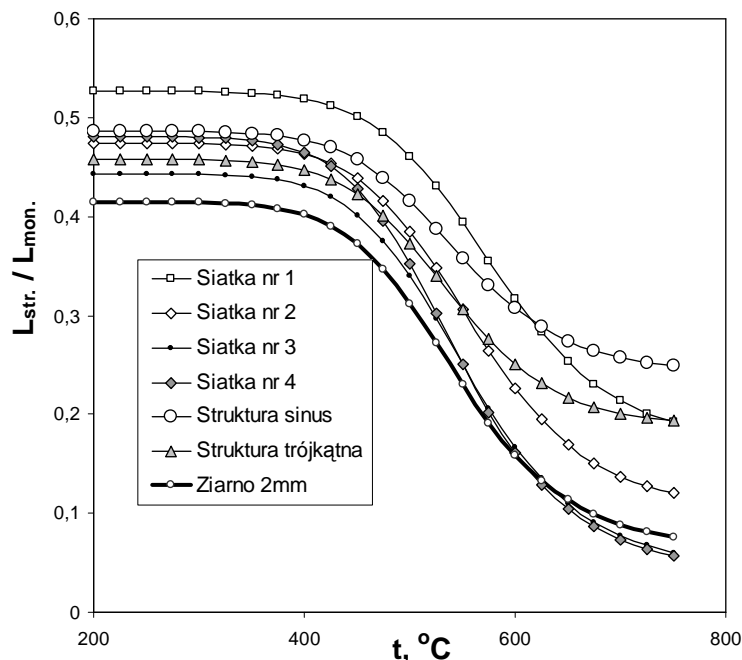
Rys. 63. Względna długość reaktorów strukturalnych (odniesiona do monolitów, tabela 15) w funkcji temperatury procesu.  $w_0=5 \text{ ms}^{-1}$ , kinetyka według Bennetta i wsp. [55]

Fig. 63. Relative length of structured reactors (referred to monoliths, table 15) vs. process temperature.  $w_0=5\text{ms}^{-1}$ , kinetics of Bennett et al. [55]

Monolity przyjęte do porównań dla poszczególnych struktur podano w tabeli 15. Założono, że monolit porównawczy powinien mieć powierzchnię właściwą w przybliżeniu dwukrotnie mniejszą od odpowiadającej mu struktur, co umożliwiło porównanie z monolitami wszystkich badanych struktur. Badane siatki i struktury krótkokanałowe mają bowiem powierzchnie właściwe w przedziale wartości  $1355 - 8186 \text{ m}^{-1}$ , natomiast dla standardowo oferowanych monolitów ceramicznych zakres wartości powierzchni właściwych mieści się w przedziale wartości  $651 - 4311 \text{ m}^{-1}$  (monolity odpowiednio  $25 - 900 \text{ cpsi}$ ). Wybór zatem monolitu o (w przybliżeniu) dwukrotnie mniejszej – w porównaniu z rozpatrywaną strukturą – powierzchni właściwej umożliwił porównanie każdej ocenianej konstrukcji z rzeczywistym, seryjnie produkowanym monolitem ceramicznym. W konsekwencji jednak struktury siatkowe i krótkokanałowe (a także ziarna) mają w stosunku do monolitu dwukrotnie większą powierzchnię, a tym samym dwukrotnie większą ilość katalizatora. W zakresie kinetycznym, w którym na długość reaktora wpływa niemal wyłącznie



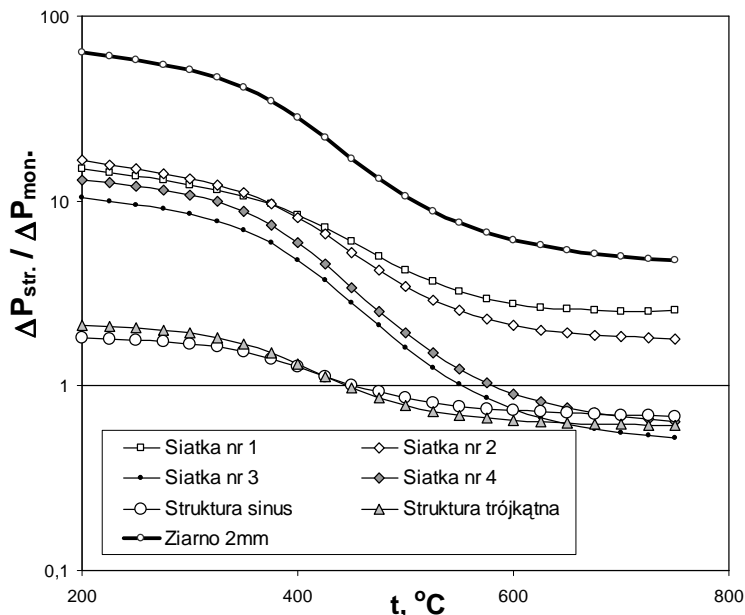
ilość katalizatora w reaktorze, względna długość reaktora z wypełnieniem strukturalnym będzie około dwukrotnie mniejsza, niż monolitu; fakt ten trzeba mieć na uwadze przy analizie zamieszczonych dalej wykresów. Obliczone względne długości reaktora (100) i względne opory przepływu (101) dla reaktorów strukturalnych przedstawiono na rys. 63- 66 w funkcji temperatury procesu.



Rys. 64. Względna długość reaktorów strukturalnych (odniesiona do monolitów, tabela 15) w funkcji temperatury procesu.  $w_0=5 \text{ ms}^{-1}$ , kinetyka katalizatora plazmowego  $\text{CoO}_x$  (PE CVD)  
 Fig. 64. Relative length of structured reactors (referred to monoliths, table 15) vs. process temperature.  $w_0=5 \text{ ms}^{-1}$ , kinetics of plasma catalyst  $\text{CoO}_x$  (PE CVD)

Na rys. 63 można zaobserwować, że do temperatury  $300^\circ\text{C}$  szybkość procesu jest limitowana szybkością reakcji. Wszystkie typy reaktorów pracują podobnie, a w przybliżeniu dwukrotnie mniejsza długość reaktorów strukturalnych jest wyłącznie wynikiem dwukrotnie większej masy katalizatora. Zakres  $300\text{-}500^\circ\text{C}$  to zakres przejściowy, w którym długość reaktora spada gwałtownie ze wzrostem temperatury. Szybkość reakcji i szybkość transportu masy są w tym obszarze porównywalne dla siatek i struktur krótkokanałowych, lecz znacznie wolniejszy transport masy dla struktur monolitycznych powoduje znaczący spadek względnej długości reaktorów strukturalnych. W obszarze limitowanym szybkością transportu masy, to znaczy powyżej  $550^\circ\text{C}$ , ujawnia się przewaga reaktorów strukturalnych stosujących siatki i struktury krótkokanałowe – są one znacznie krótsze od klasycznych struktur monolitycznych. Przykładowo, najkorzystniej wypadają siatki nr 4 i 3, a następnie ziarna usypane 2mm i siatka nr 2. Dla najlepszych siatek nr 4 i 3

reaktor może być skrócony nawet do pięciu razy (trzeba pamiętać o dwukrotnie mniejszej ilości katalizatora dla monolitów porównawczych). Rys. 64 przedstawia analogiczne rezultaty dla kinetyki katalizatora plazmowego  $\text{CoO}_x$  (PE CVD). Wyniki są analogiczne, lecz zakresy przejściowe na krzywych (obszar „przejęcia” krzywych w dół) są przesunięte o 100-150°C w kierunku wyższych temperatur. Jest to wynikiem słabszej aktywności katalizatora kobaltowego (tabela 14).

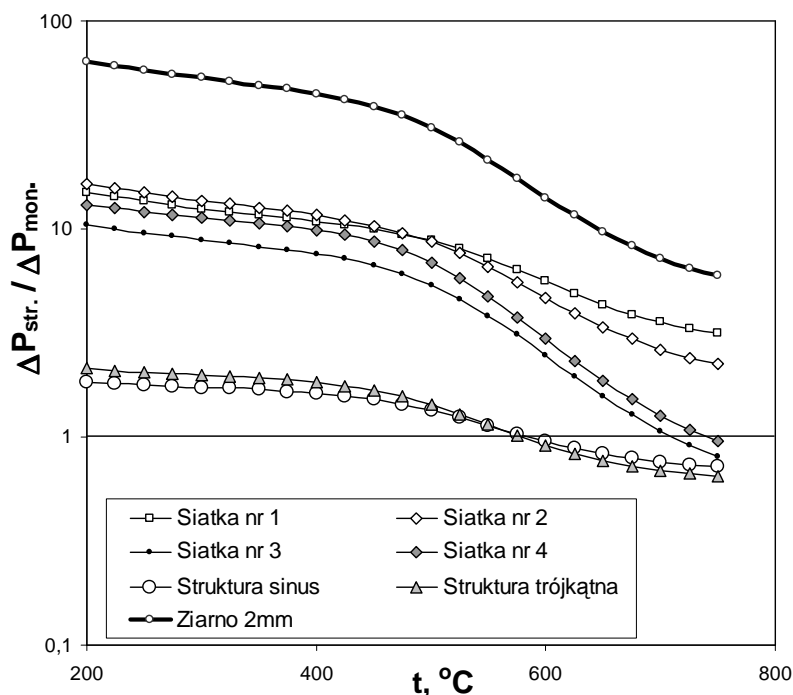


Rys.65. Względny opór przepływu dla reaktorów strukturalnych (odniesiony do monolitów, tabela 15) w funkcji temperatury procesu.  $w_0=5 \text{ ms}^{-1}$ , kinetyka Bennetta i wsp. [55]

Fig. 65. Relative pressure drop for structured reactors (referred to monoliths, table 15) vs. process temperature.  $w_0=5 \text{ ms}^{-1}$ , kinetics of Bennett et al. [55]

Względne opory przepływu dla badanych struktur przedstawiono na rys. 65. Struktury krótkokanałowe już przy temperaturze około 450°C, a więc w obszarze przejściowym, wykazują opory przepływu mniejsze od monolitu (opór tych struktur może stanowić do 65% oporów monolitów porównawczych). Siatki nr 3 i 4 również osiągają opory przepływu mniejsze, niż klasyczny monolit, jednak dopiero w pobliżu 600°C.

Wyniki uzyskane dla kinetyki plazmowego katalizatora kobaltowego  $\text{CoO}_x$  (PE CVD) przedstawiono na rys. 66. Rezultaty są podobne, lecz – podobnie jak w przypadku względnych długości reaktora – obserwowane punkty charakterystyczne na krzywych przesunięte są w stronę wyższych temperatur.



Rys.66. Względny opór przepływu dla reaktorów strukturalnych (odniesiony do monolitów, tabela 15) w funkcji temperatury procesu.  $w_0=5 \text{ ms}^{-1}$ , kinetyka katalizatora plazmowego  $\text{CoO}_x$  (PE CVD)  
 Fig. 66. Relative pressure drop for structured reactors (referred to monoliths, table 15) vs. process temperature.  $w_0=5 \text{ ms}^{-1}$ , kinetics of plasma catalyst  $\text{CoO}_x$  (PE CVD)

Biorąc pod uwagę rozważane tu kryterium, najlepszymi rozwiązaniami wydają się być struktury krótkokanałowe. Obie struktury – sinusoidalna i trójkątna – dają zbliżone rezultaty i zapewniają równoczesne skrócenie reaktora i zmniejszenie oporów przepływu już na poziomie  $450^\circ\text{C}$  dla katalizatora z pracy [55]. Z kolei siatki powinny być stosowane w sytuacjach, w których zależy szczególnie na bardzo małym reaktorze (co związane jest ze wzrostem oporów przepływu), albo też przy dysponowaniu znacznymi, niewykorzystanymi nadwyżkami ciśnienia. Jednak siatki nr 3 i 4 dla odpowiednio wysokiej temperatury (lub katalizatora o większej aktywności) zapewniają podobne obniżenie oporów przepływu i znaczniejsze skrócenie wymaganej długości reaktora.

Dla wykorzystania dużych wartości współczynników transportu masy dla siatek i struktur krótkokanałowych niezbędna jest jednak odpowiednio duża szybkość reakcji. Punkt pracy reaktora musi znajdować się w obszarze kontrolowanym transportem masy do powierzchni katalizatora, aby uzyskać właściwe skrócenie reaktora i obniżenie oporów przepływu. Można to osiągnąć stosując wysoką temperaturę (co zwykle jest kosztowne), albo katalizator o odpowiedniej aktywności. W obszarze kinetycznym, jak wynika z wykresów na rys. 63-66, nie uzyskuje się

zmniejszenia długości reaktora, a opory przepływu są o rząd wielkości większe, niż w przypadku reaktora monolitycznego.

Znaczenie odpowiedniej aktywności katalizatora jest kluczowe dla wykorzystania intensywnego transportu masy struktur krótkokanałowych i siatkowych. Katalizator z pracy [55], typowy dla reaktorów monolitycznych, jest niewystarczająco aktywny dla pełnego wykorzystania zalet siatek i struktur krótkokanałowych związanych z dużymi współczynnikami transportu masy. A jest to, zwłaszcza w odniesieniu do siatek, katalizator *par excellence* wirtualny; jego osadzenie na siatkach jest niezwykle trudne, prawdopodobnie niemożliwe, bo grube warstwy zawiesiny pozatykałyby oczka, a co najmniej istotnie zmieniłyby geometrię i charakterystyki transportowe struktur siatkowych. Osiągnięcie pożądanej aktywności przy ograniczeniu do tak cienkich warstw jest wciąż wyzwaniem i wymagać będzie szeregu dalszych badań. Daje to wyobrażenie o problemach, jakie napotkano przy otrzymywaniu katalizatora.

### 8.3. Teoria produkcji entropii w heterogenicznych reaktorach chemicznych

Znaczny postęp w ocenie i optymalizacji różnych rozwiązań konstrukcyjnych nastąpił ostatnio w energetyce, w tym w stosunku do kompaktowych (inaczej: zwartych, intensywnych) wymienników ciepła. Opracowano tu kryteria oceny efektywności dla wymienników ciepła wzmiankowane w rozdziale 8.1. W rozdziale tym przedstawiono kryteria oceny efektywności dla strukturalnych reaktorów chemicznych, które są powiązane z modelem reaktora i opierają się na prawie zachowania masy, a w przypadku wymienników ciepła – energii. Można więc określać je jako kryteria pierwszego rodzaju. Ich cechą immanentną jest podzielenie grupy wielkości opisujących intensywność transportu ciepła (masy) przez grupę charakteryzującą opory przepływu przez wymiennik (reaktor). Jak już wspomniano w rozdziale 8.1, takie definicje efektywności są dość arbitralne, ponieważ dzielenie intensywności transportu ciepła przez moduł oceniający opory przepływu, choć w zasadzie zgodne z intuicją, nie ma jednak uzasadnienia teoretycznego.

Kryteria drugiego rodzaju opierają się na obliczaniu ilości produkowanej entropii będącej miarą nieodwracalności zjawisk. Entropia produkowana jest w wymiennikach ciepła w wyniku transportu ciepła oraz wydatku energii niezbędnej dla przetłoczenia płynu, która ostatecznie zamienia się na ciepło. Zjawiska te są od dawna znane, kompletny ich opis dostarcza termodynamika nierównowagowa, np. praca De Groota i Mazura [125]. Ostatnio wśród badaczy wymienników ciepła rozpoczęto lansowanie koncepcji, zgodnie z którą, spośród rozpatrywanych rozwiązań, rozwiązaniu optymalnemu z fizycznego punktu widzenia odpowiada najmniejsza produkowana entropia. Teorię takiego entropowego kryterium wyboru i optymalizacji przedstawił w swoich pracach Bejan [126]. Konkretnie rozwiązania dla wymienników ciepła przedstawili między innymi Zimparov [127] oraz Krajewski i Kołodziej [128]. W ostatnich latach pojawiły się prace zespołu Kjelstrupa [129-132] poświęcone produkcji entropii w reaktorach chemicznych. Autorzy określają

optymalne warunki pracy reaktora poprzez minimalizację produkcji entropii. Przy obliczaniu produkcji entropii uwzględniają odwracalną reakcję chemiczną oraz transport ciepła, nie biorąc pod uwagę przenoszenia masy i oporów przepływu.

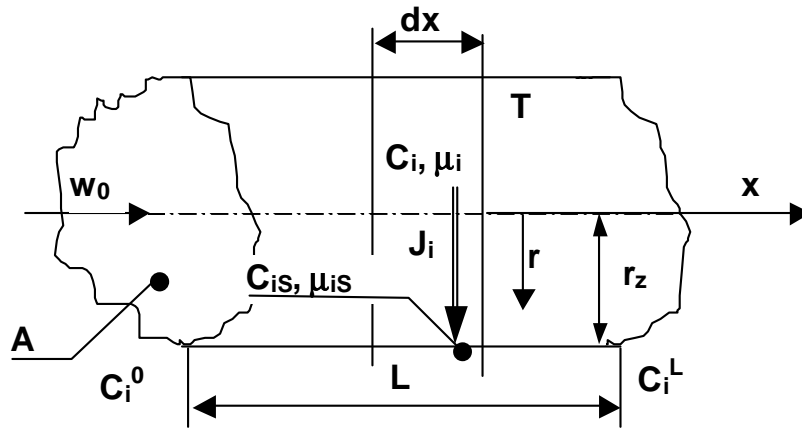
Bilans energii i entropii dla rury wymiennika ciepła, przy założeniu stałej temperatury jej ścianki i wyrażeniu oporów przepływu równaniem Darcy-Weisbacha, umożliwił w pracach [126, 127, 128] wyprowadzenie zależności na szybkość produkcji entropii o postaci

$$S_{gen} = m^* c_p (T^L - T^0) \frac{T_S - T^L}{T^0 T^L} + \frac{32m^* fL}{\rho^2 \pi^2 D_h^5 T_S} = S_{genH} + S_{genF} \quad (102)$$

gdzie  $S_{genH}$  i  $S_{genF}$  [ $\text{W K}^{-1}$ ] opisują produkcję entropii odpowiednio przez transport ciepła i pędu. Rozwiązaniu optymalnemu odpowiada zwykle minimalna produkcja entropii  $S_{gen}$ . Często jednak, kiedy obliczana jest ona w funkcji natężenia przepływu względnie liczby Reynoldsa, minimum przypada na wartość przepływu bliską zeru z uwagi na znaczną produkcję entropii wskutek pracy tłoczenia płynu. Dla przypadków takich tworzone są inne kryteria entropowe, jak np. stosunek przekazanego ciepła do produkowanej entropii,  $Q/S_{gen}$ .

Kryterium entropowe jest stosunkowo nowym podejściem do optymalizacji wymienników ciepła. Bejan [126] podaje pewne zależności opisujące produkcję entropii w wyniku transportu masy, analogiczne skądinąd z pracą De Groota i Mazura [125]. Jednak sam Bejan [126] stwierdza, że podaje te relacje raczej w celu pokazania perspektyw, ponieważ o ile teoria produkcji entropii w wymiennikach ciepła, i optymalizacji entropowej tychże, jest w pewnym stopniu rozwiązana, o tyle zagadnienie wymiany masy nie doczekało się dotąd poważniejszego opracowania. Wydaje się, że to samo, w większym nawet stopniu, powiedzieć można było do tej pory o katalitycznych reaktorach chemicznych. Postanowiono dokonać próby uproszczonego matematycznego opisu produkcji entropii w rozważanych tu katalitycznych reaktorach strukturalnych i sformułowania kryteriów entropowych dla oceny efektywności poszczególnych rozwiązań. Jest to nowe podejście do problemu oceny i optymalizacji rozwiązań konstrukcyjnych reaktorów.

Założono, że entropia produkowana będzie w wyniku konwekcyjnego transportu masy i w wyniku wykonania pracy przeciwko oporom przepływu (transport pędu). Osobnego potraktowania wymaga produkcja entropii w wyniku przebiegu reakcji chemicznej. Zależności termodynamiczne służące obliczeniu produkcji entropii w wyniku przebiegu reakcji chemicznej są znane. Jednak pamiętać należy, że kryteria entropowe służą optymalizacji struktury reaktora. W zasadzie przy jednakowych warunkach ciśnieniowych i temperaturowych produkcja entropii w wyniku reakcji chemicznych powinna być jednakowa dla reakcji przebiegającej na dwu skrajnie różnych strukturach. Ponieważ celem formułowanych kryteriów jest ocena i – w dalszej perspektywie – optymalizacja struktury reaktora pod kątem transportu masy i oporów przepływu, postanowiono nie uwzględniać entropii produkowanej w wyniku przebiegu reakcji chemicznej.



Rys. 67 Produkcja entropii w reaktorze katalitycznym heterogenicznym – oznaczenia modelu  
 Fig. 67. Production of entropy in heterogeneous catalytic reactor – model notation

Na rys. 67 przedstawiono schemat heterogenicznego reaktora katalitycznego, analogiczny w zasadzie z przedstawionym uprzednio modelem reaktora – modelem przepływu tłokowego PLUG (rozdział 6). Przez reaktor o przekroju poprzecznym  $A$  i długości  $L$ , który może być wypełniony poprzez dowolną strukturę (siatkę, monolit, złożę ziaren), przepływa mieszanina reagentów z prędkością średnią  $w_0$ . W reaktorze przebiega reakcja katalityczna pierwszorzędowa względem kluczowego reagenta (substratu)  $A$ :



Przyjęto założenia identyczne, jak w przypadku modelu przepływu tłokowego (rozdział 6). Ponadto założono:

- warunki procesu są ustalone;
- z uwagi na małe stężenia efekty cieplne reakcji, a tym samym produkcję entropii w wyniku przepływu ciepła, można zaniedbać;
- nie jest uwzględniana entropia produkowana w wyniku reakcji chemicznej;
- temperatura, współczynnik wnikania masy i stała szybkości reakcji są stałe w całym reaktorze;
- mieszanina reakcyjna jest gazem doskonałym.

Dla celów obliczeniowych przyjęto reakcję całkowitego katalitycznego spalania n-heksanu w powietrzu:



Współczynniki stechiometryczne reakcji oraz założone stężenia początkowe reagentów zestawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Współczynniki stechiometryczne reakcji (104) oraz założone stężenia wlotowe reagentów  
 Table 16. Stoichiometric coefficients of the model reaction (104) and initial concentrations assumed

Składnik	Symbol	współczynnik stechiometryczny $\nu_i$	wlotowe udziały molowe $y_i^0$
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	A	-1	0,001
O <sub>2</sub>	B	-9,5	0,21
CO <sub>2</sub>	P	6	0
H <sub>2</sub> O	R	7	0
N <sub>2</sub>	inert	0	0,789

Metodyka podejścia do zagadnienia jest analogiczna do przedstawionej w pracach [126-128], oczywiście z uwzględnieniem, że w miejsce transportu ciepła zostają wprowadzone równania opisujące transport masy. Entropia produkowana w wyniku konwekcyjnego transportu masy może być wyrażona równaniem [125]

$$T\sigma = -\sum_i \vec{J}_i \cdot \text{grad}(\mu_i) \quad (105)$$

gdzie  $\vec{J}_i$  jest wektorem gęstości strumienia przenoszonej masy składnika  $i$ , potencjał chemiczny

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(y_i) \quad (106)$$

a wielkość  $\sigma$  jest entropią produkowaną w wyniku ruchu masy na jednostkę objętości reaktora. Rozpatrywany układ jest dwuwymiarowy. Wektor gęstości strumienia przenoszonej masy  $\vec{J}_i$  jest prostopadły do kierunku przepływu mieszaniny reakcyjnej, a ponadto jego wartość jest stała w przekroju, zatem

$$T\sigma = -\sum_i J_i \cdot \vec{e}_r \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial \mu_i}{\partial r} \vec{e}_r \right) = -\sum_i J_i \frac{\partial \mu_i}{\partial r} \quad (107)$$

Stąd po wprowadzeniu definicji potencjału chemicznego (106) otrzymano zależność na lokalną produkcję entropii w przekroju reaktora o współrzędnej  $x$ :

$$\sigma = aR \sum_i J_i \cdot \ln\left(\frac{C_i}{C_{iS}}\right) \quad (108)$$

Lokalną gęstość strumienia przenoszonej masy można określić zgodnie z modelem warstewkowym równaniem:

$$J_i = \frac{D_i}{s_f} (C_i - C_{iS}) = k_{Ci} (C_i - C_{iS}) \quad (109)$$

Wygodnie jest wprowadzić wielkość  $S'_{gen-i}$  opisującą lokalną produkcję entropii w przekroju o współrzędnej  $x$  w odniesieniu do jednostki długości reaktora:

$$A\sigma|_x = S'_{gen-i}|_x = \frac{\partial S_{gen-i}}{\partial x}|_x = aAR \sum_i J_i \cdot \ln\left(\frac{C_i}{C_{iS}}\right) \quad (110)$$

Wobec założonego stanu ustalonego strumienie przenoszenia masy reagentów są powiązane przez równanie stechiometryczne reakcji. Ponieważ w modelu przepływu tłokowego stężenie reagenta  $A$  na powierzchni katalizatora, a tym samym jego gęstość strumienia transportu masy  $J_A$ , są wyrażone prostymi zależnościami (77) i (79), wygodnie wyrazić strumienie dyfundującej masy składników  $i$  w funkcji  $J_A$ :

$$J_i = k_{Ci}(C_i - C_{iS}) = J_A \frac{v_i}{v_A} = \frac{v_i}{v_A} k_{Cr} C_A \quad (111)$$

Ostatecznie lokalną produkcję entropii w wyniku konwekcyjnego ruchu masy składnika  $i$  w przekroju reaktora o współrzędnej  $x$  można zapisać:

$$S'_{gen-i} = \frac{\partial S_{gen-i}}{\partial x} = AaR \left[ \frac{v_i}{v_A} k_{Cr} C_A \right] \ln\left(\frac{C_i}{C_{iS}}\right) \quad (112)$$

Entropia wygenerowana w całym reaktorze obliczona być musi przez scałkowanie równania (112) wzdłuż całego reaktora dla wszystkich reagentów:

$$S_{gen-i} = \int_{x=0}^{x=L} S'_{gen-i} dx = AaR \int_{x=0}^{x=L} \left[ \frac{v_i}{v_A} k_{Cr} C_A \right] \ln\left(\frac{C_i}{C_{iS}}\right) dx \quad (113)$$

Dla składnika  $A$  wyrażenie na entropię produkowaną poprzez transport masy ma prostą postać:

$$S'_{gen-A} = \frac{\partial S_{gen-A}}{\partial x} = AaR C_A k_{Cr} \ln\left(\frac{k_C + k_r}{k_C}\right) \quad (114)$$

Całkowanie równania (114) wzdłuż reaktora pozwala obliczyć produkcję entropii w całym reaktorze. Uwzględniając (84) i (85) można zapisać:

$$S_{gen-A} = \int_0^L S'_{gen-A} dx = RAw_0 (C_A^0 - C_A^L) \ln\left(\frac{k_C + k_r}{k_C}\right) \quad (115)$$

W przeliczeniu na ilość substratów (w molach) zużytych w reaktorze wyprodukowana w wyniku ruchu masy entropia jednostkowa wynosi

$$s_{gen-A} = \frac{S_{gen-A}}{N_A} = \frac{S_{gen-A}}{Aw_0 (C_A^0 - C_A^L)} = R \ln\left(\frac{k_C + k_r}{k_C}\right) \quad (116)$$

Niestety, wyrażenia na entropię produkowaną w wyniku ruchu masy pozostałych składników są bardziej skomplikowane i niezbędne jest całkowanie numeryczne stężeń wzdłuż reaktora. O ile bowiem łatwe jest wyrażenie strumienia



dyfuzyjnego masy składnika  $i$  w stechiometrycznej relacji do składnika  $A$  (111), o tyle wyrażenie stosunku  $C_i/C_{iS}$  prowadzi do bardziej złożonych wyrażań. Z równania (111) można uzyskać

$$C_{iS} = C_i - \frac{v_i}{v_A} \frac{k_{CA}}{k_{Ci}} \frac{k_r}{k_{CA} + k_r} C_A \quad (117)$$

Uwzględniając zależność na rozkład stężenia  $C_A$  wzdłuż reaktora (84) można wyprowadzić

$$\frac{C_{iS}}{C_i} = 1 - \frac{v_i}{v_A} \frac{k_{CA}}{k_{Ci}} \frac{k_r}{k_{CA} + k_r} \frac{1}{\exp\left(\frac{x}{w_0} a k_{Cr}\right) \left(\frac{C_A^0}{C_A^0} - \frac{v_i}{v_A}\right) + \frac{v_i}{v_A}} \quad (118)$$

Podstawienie powyższej zależności do (113) umożliwia obliczenie całkowitej wyprodukowanej entropii  $S_{gen-i}$  [WK<sup>-1</sup>] oraz entropii jednostkowej  $s_{gen-i}$  [WK<sup>-1</sup>kmolA<sup>-1</sup>] w wyniku numerycznego całkowania wzdłuż całego reaktora dla wszystkich reagentów. Jest to zabiegiem stosunkowo pracochłonnym, stąd w dalszej części pracy próbowano ocenić wpływ uwzględnienia transportu masy wszystkich reagentów w stosunku do wyników uzyskanych przy rozpatrywaniu wyłącznie przenoszenia kluczowego reagenta  $A$ .

Drugim rozpatrywanym tu źródłem entropii jest praca przeciwko oporom przepływu płynu przez reaktor, którą zapisać można w postaci nakładów mocy na jednostkę długości reaktora

$$W' = \frac{\partial W}{\partial x} = \left(-\frac{dP}{dx}\right) A w_0 \quad (119)$$

Gradient ciśnienia określony jest równaniem (1):

$$\left(-\frac{dP}{dx}\right) = 2f \frac{w_0^2 \rho}{\varepsilon^2 D_h} \quad (120)$$

Produkcję entropii na jednostkę długości reaktora można wyrazić:

$$S'_{genF} = \frac{W'}{T} = \frac{2fA}{T} \frac{w_0^3 \rho}{\varepsilon^2 D_h} \quad (121)$$

$$S_{genF} = \int_0^L S'_{genF} dx = \frac{2fA}{T} \frac{w_0^3 \rho}{\varepsilon^2 D_h} L \quad (122)$$

a wprowadzając  $L$  wyrażone równaniem (99) i uwzględniając, że  $D_h = 4\varepsilon/a$ :

$$S_{genF} = \frac{2fA}{T} \frac{w_0^4 \rho}{a \varepsilon^2 D_h} \frac{k_C + k_r}{k_C k_r} \ln\left(\frac{C_A^0}{C_A^L}\right) = \frac{fA}{2T} \frac{w_0^4 \rho}{\varepsilon^3} \frac{k_C + k_r}{k_C k_r} \ln\left(\frac{C_A^0}{C_A^L}\right) \quad (123)$$

Entropia produkowana na 1 kmol substratu  $A$  ulegającego reakcji ma postać

$$s_{genF} = \frac{S_{genF}}{Aw_0(C_A^0 - C_A^L)} = \frac{f}{2T} \frac{w_0^3 \rho}{\varepsilon^3} \frac{k_C + k_r}{k_C k_r} \ln \left( \frac{C_A^0}{C_A^L} \right) \quad (124)$$

Powyższe zależności obowiązują dla reaktorów strukturalnych, jak również dla złożów ziaren usypanych (w tym ostatnim przypadku wymiarem występującym w liczbach kryterialnych oraz w równaniu (1) jest średnica ziarna  $D_p$ ).

Całkowita produkcja entropii w reaktorze jest sumą podanych członów transportowego i przepływowego:

$$S_{gen} = \sum_i S_{gen-i} + S_{genF} \quad (125)$$

$$s_{gen} = \sum_i s_{gen-i} + s_{genF} \quad (126)$$

przy wyrażeniu składowych odpowiednimi równaniami.

W porównaniu do kryteriów efektywnościowych pierwszego rodzaju, na przykład przedstawionego wzorem (97), istotną różnicą jest fakt, że - abstrahując od ich budowy - człony opisujące transport masy i opory przepływu są do siebie dodawane, a nie przez siebie dzielone.

Produkcja entropii obliczona zależnością (126) powinna być jak najmniejsza dla optymalnego rozwiązania konstrukcyjnego, parametrów pracy czy wymiarów aparatu. Takie kryterium preferujące minimum jako rozwiązanie optymalne może być niewygodne i mylące w użyciu, ponieważ zwykle intuicyjnie traktuje się największą wartość jako najlepszą. Dlatego zaproponowano jako podstawowe kryterium

$$\xi = \frac{1}{s_{gen}} = \frac{N_A}{S_{gen}} \quad (127)$$

które jest odpowiednikiem entropowego kryterium cieplnego stosowanego dla wymienników ciepła  $Q/S_{gen}$ .

#### 8.4. Entropowe kryterium oceny efektywności

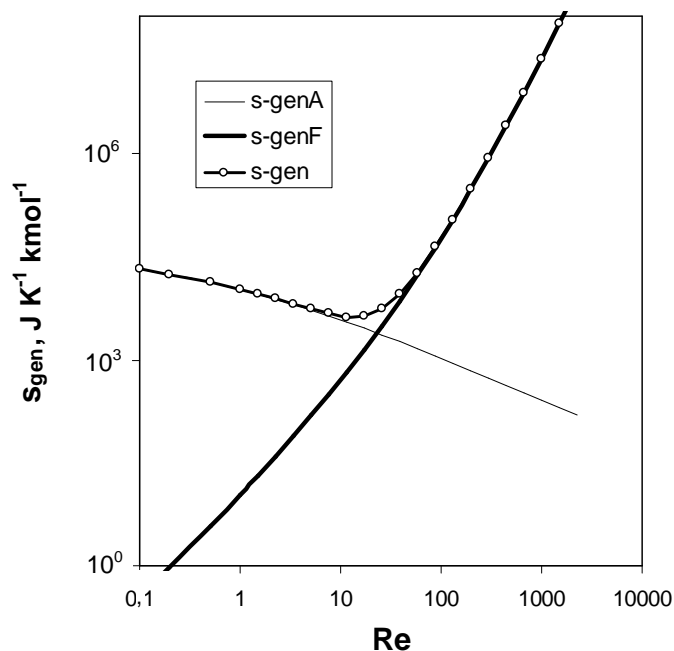
Podobnie jak w przypadku kryteriów efektywnościowych pierwszego rodzaju (rozdział 8.1), produkcję entropii, względnie kryterium entropowe  $\xi$ , można przedstawić w kilku różnych układach. Należy jednak pamiętać, że dla produkowanej entropii  $s_{gen}$  najkorzystniejsze warunki pracy wskazuje minimum  $s_{gen}$ , natomiast dla kryterium  $\xi$  maksimum wskazuje na optymalny układ pracy reaktora.

Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, uwzględnienie produkcji entropii w wyniku ruchu masy wszystkich reagentów wymaga pracochłonnego całkowania numerycznego równania (113) - z uwzględnieniem (118) - wzdłuż reaktora osobno dla każdego z reagentów. Natomiast produkcja entropii wyłącznie w wyniku przenoszenia masy składnika kluczowego A opisana jest analitycznymi równaniami (115) i (116).

W przedstawionej poniżej analizie wykorzystywano głównie rozwiązania analityczne, rozpatrując wyłącznie wnikanie reagenta *A*, co jest istotnym uproszczeniem. Dla każdej grupy rozwiązań wykonano jednak porównawcze wykresy z uwzględnieniem przenoszenia masy dla wszystkich reagentów. Porównanie obu podejść wskazuje, jak wpływa zastosowanie ścisłego rozwiązania na wyniki.

Na rys. 68 przedstawiono produkcję entropii dla przykładowej siatki (nr 4) z podziałem na składowe: transportu masy –  $s_{genA}$  i przepływową –  $s_{genF}$  w funkcji liczby Reynoldsa. Założono kinetykę z pracy Bennetta i wsp. [55], temperaturę 400°C, uwzględniono wyłącznie transport masy składnika *A*. Produkcja entropii w wyniku wnikania masy maleje ze wzrostem liczby Reynoldsa, natomiast gwałtownie wzrasta entropia produkowana przez siły tarcia. Minimum entropii sumarycznej przypada na  $Re=12$ . Dla  $Re>100$  składowa przepływowa praktycznie określa całkowitą produkcję entropii, dla  $Re<10$  dominuje składowa transportu masy.

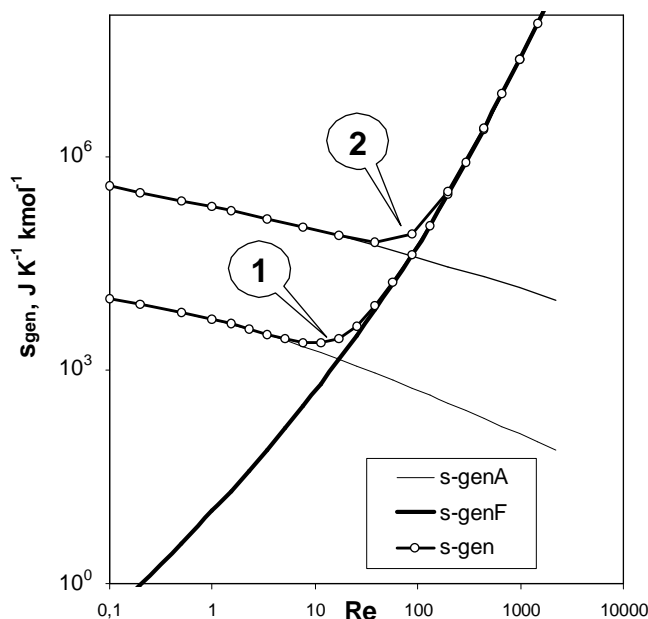
Analogiczny wykres (rys. 69) uwzględnia konwekcyjny ruch masy wszystkich reagentów (grupa linii nr 2). Naniesiono tu również wykres dla przenoszenia składnika *A* (linie nr 1) dla porównania. Produkowana w wyniku ruchu masy wszystkich składników entropia wzrasta o ponad jeden rząd wielkości, co jest wynikiem uwzględnienia transportu składników *B*, *P* i *R*. Składnik *B* ( $O_2$ ) ma najmniejsze znaczenie w wyniku znacznego nadmiaru tlenu, ale wpływ konwekcji pozostałych składników jest znaczny. Minimalna wartość produkowanej entropii wzrasta o ponad rząd wielkości a położenie minimum przesuwa się w stronę większych nieco liczb Reynoldsa. Tym niemniej, charakter krzywej nie zmienia się istotnie, przesunięcie optymalnego punktu pracy nie jest znaczne, i wnioski wypływające z rys. 68, gdzie uwzględniono tylko składnik *A*, stosują się w pełni do rys. 69. Można wyprowadzić wniosek, że w tym przypadku w celu określenia optymalnych warunków pracy reaktora uwzględnienie wyłącznie transportu masy składnika *A* jest dopuszczalnym przybliżeniem.



Rys. 68. Produkowana entropia  $s_{gen}$  z podziałem na składowe: transportową  $s_{genA}$  i przeplywową  $s_{genF}$  w funkcji liczby Reynoldsa. Siatka nr 4, kinetyka z pracy [55],  $t=400^{\circ}\text{C}$ . Uwzględniono wyłącznie dyfuzję składnika A

Fig. 68. Entropy generated  $s_{gen}$  and its components: mass transport -  $s_{genA}$  and flow -  $s_{genF}$  vs Reynolds number. Gauze No. 4, kinetics of [55],  $t=400^{\circ}\text{C}$ . Only mass transport of the component A considered

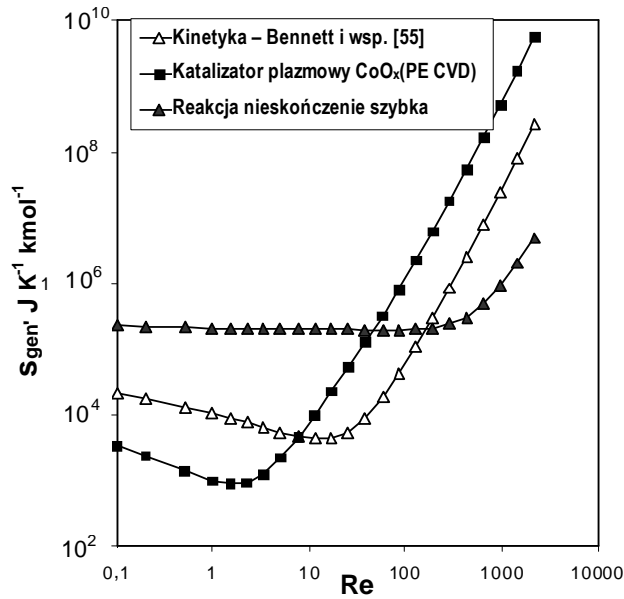
Na rys. 70 przedstawiono wpływ aktywności katalizatora na produkcję entropii. Uwzględniono wyłącznie transport masy dla składnika A. Dla mniej aktywnych katalizatorów (plazmowy  $\text{CoO}_x$  (PE CVD)) minimum generacji entropii pojawia się w pobliżu  $Re=1$ . Dla aktywniejszych katalizatorów (katalizator Bennetta i wsp. [55]) minimum przesuwa się w stronę większych liczb Reynoldsa, a produkcja entropii wzrasta w wyniku intensywniejszego ruchu masy. Dla nieskończenie szybkiej reakcji (proces limitowany transportem masy) wyraźne minimum zanika i dla szerokiego zakresu liczb Reynoldsa ( $Re=0,1 - 100$ ) generowana jest praktycznie jednakowa entropia, która wzrasta dla  $Re>200$  wskutek dominacji oporów przepływu. Ten obszar *plateau* stanowi optymalny zakres pracy dla danego rozwiązania reaktora. Można zaobserwować, że wprawdzie dla szybszej reakcji minimalna wartość entropii rośnie (wynik intensywniejszego przenoszenia masy), tym niemniej możliwe jest osiągnięcie – dla większych liczb Reynoldsa – znacznie mniejszej produkcji entropii. Aktywniejsze katalizatory sprzyjają osiągnięciu większych wydajności przy większych liczbach Reynoldsa.



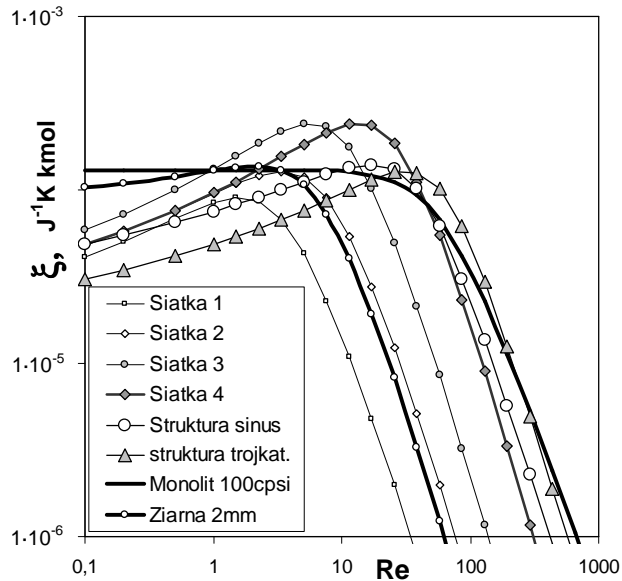
Rys. 69. Produkowana entropia  $s_{gen}$  z podziałem na składowe: transportową  $s_{genA}$  i przepływową –  $s_{genF}$  w funkcji liczby Reynoldsa. Siatka nr 4, kinetyka z pracy Bennetta i wsp. [55],  $t=400^{\circ}\text{C}$ . Linie 1 – transport masy składnika A, linie 2 – transport masy wszystkich reagentów

Fig. 69. Entropy generated  $s_{gen}$  and its components: mass transfer -  $s_{genA}$  and flow -  $s_{genF}$  vs Reynolds number. Gauze No. 4, kinetics of Bennett et al. [55],  $t=400^{\circ}\text{C}$ . Lines 1 – mass transfer of component A only, lines 2 – mass transfer of all components

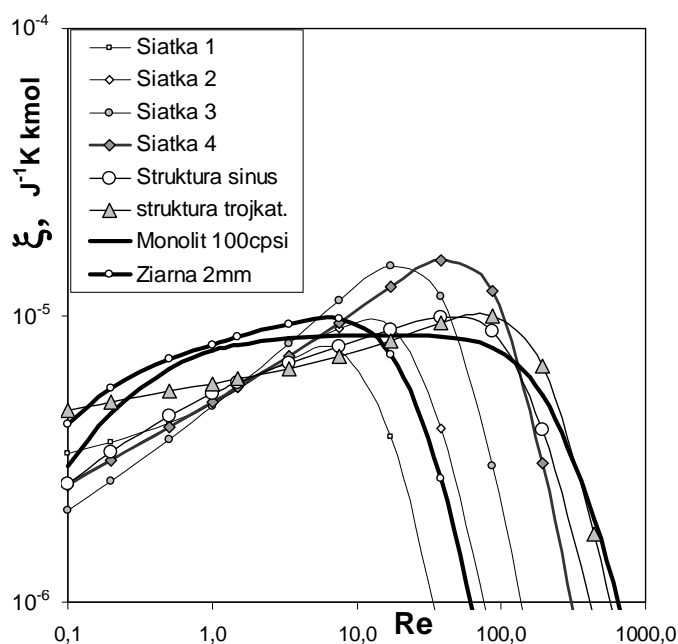
Na rys. 71 przedstawiono porównanie kryterium entropowego  $\xi$  dla różnych wypełnień w funkcji liczby Reynoldsa. Zastosowano kinetykę reakcji z pracy [55] i uwzględniono wyłącznie wnikanie składnika A. Z wykresu wynika, że dla zakresu  $Re < 1$ , co praktycznie jest bliskie przepływowi pełzającemu (*creeping flow*), najkorzystniejsze są klasyczny monolit i złoża ziaren usypanych. Zakres ten nie ma jednak większego znaczenia praktycznego dla fazy gazowej. Dla większych liczb Reynoldsa maksima o podobnej wartości  $\xi$  osiągają kolejno siatki nr 3 ( $Re=5$ ) i nr 4 ( $Re=11$ ). Powyżej  $Re=38$  dominuje struktura trójkątna. Przez cały czas duże wartości kryterium entropowego wykazuje klasyczny monolit 100 cpsi, natomiast do najłagodniejszych rozwiązań można zaliczyć złoża ziaren oraz siatki nr 1 i 2. Należy zwrócić uwagę, że siatki te – komercyjne siatki tkane – mają stosunkowo małą wolną objętość (tabela 5), co wpływa na duży opór przepływu. Siatki nr 3 (tkana) i nr 4 (dziana) o większej wolnej objętości są korzystniejsze dla zastosowań w charakterze nośnika katalizatora.



Rys. 70. Porównanie wpływu kinetyki dla różnych katalizatorów na produkcję entropii  $s_{gen}$  w funkcji liczby Reynoldsa. Siatka nr 4,  $t=400^{\circ}\text{C}$ . Uwzględniono wyłącznie wnikanie składnika A  
 Fig. 70. Influence of different catalyst kinetics on entropy generation  $s_{gen}$  vs. Reynolds number. Gauze No. 4,  $t=400^{\circ}\text{C}$ . Only mass transfer of the component A considered



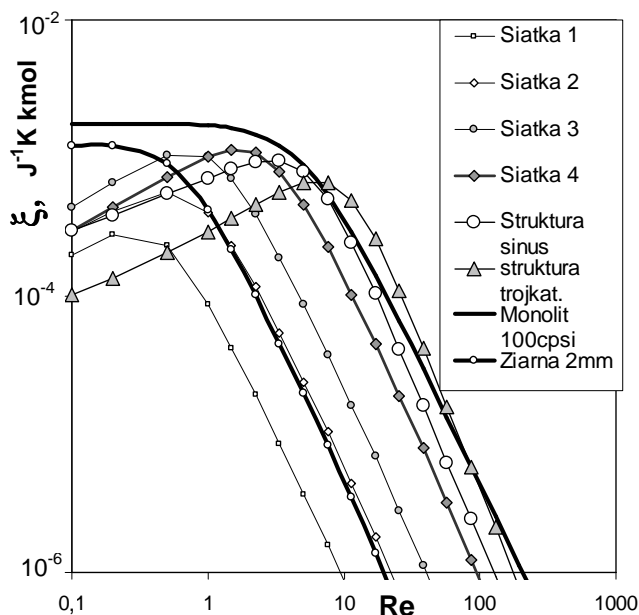
Rys. 71. Kryterium entropowe  $\xi$  w funkcji liczby Reynoldsa dla różnych wypełnień. Kinetyka z pracy Bennetta i wsp. [55],  $t=400^{\circ}\text{C}$ . Uwzględniono wyłącznie transport masy składnika A  
 Fig. 71. Entropic criterion  $\xi$  vs. Reynolds number for various reactor internals. Kinetics of Bennett et al. [55],  $t=400^{\circ}\text{C}$ . Only mass transfer of the component A considered



Rys. 72. Kryterium entropowe  $\xi$  w funkcji liczby Reynoldsa dla różnych wypełnień. Kinetyka z pracy Bennetta i wsp. [55],  $t=400^{\circ}\text{C}$ . Uwzględniono przenoszenie masy wszystkich reagentów  
 Fig. 72. Entropic criterion  $\xi$  vs. Reynolds number for various reactor internals. Kinetics of Bennett et al. [55],  $t=400^{\circ}\text{C}$ . Transfer of all components considered

Na wykresie z rys. 72 uwzględniono konwekcyjny ruch masy wszystkich reagentów, co spowodowało znaczące obniżenie wartości liczbowej kryterium  $\xi$  (większa wartość entropii). Maksima uległy niewielkiemu przesunięciu w stronę większych liczb Reynoldsa, ale obszary, w których poszczególne struktury wykazują największą efektywność (dominują) są bardzo podobne. Istotną różnicą jest obszar liczb  $Re < 10$ , w którym dominuje złożo ziaren (poprzednio w tym zakresie najbardziej efektywny był klasyczny monolit), jednak bezwzględne różnice wartości kryterium  $\xi$  są nieduże. Uwzględnienie wnikania wszystkich reagentów faworyzuje rozwiązania o intensywniejszym transporcie masy. Jednak wnioski z obu wykresów są podobne.

Na rys. 73 przedstawiono kryterium entropowe dla katalizatora plazmowego  $\text{CoO}_x$  (PE CVD) w temperaturze  $400^{\circ}\text{C}$  dla przenoszenia wyłącznie składnika A. Największą wartość kryterium osiąga dla monolitu 100 cpsi, i to w szerokim zakresie ( $Re < 5$ ); dalej dominuje struktura trójkątna. Wyniki są zbliżone do rys. 71, lecz w rezultacie wolniejszej reakcji składowa transportu masy jest wyraźnie mniejsza i tym samym rośnie znaczenie składowej przepływowej.

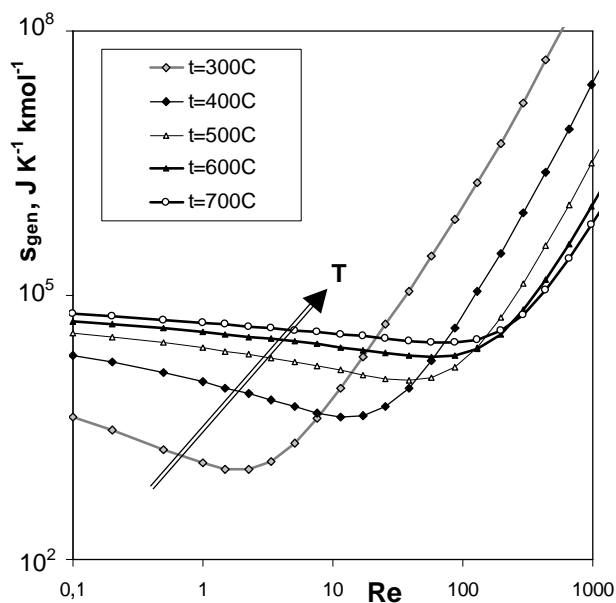


Rys. 73. Kryterium entropowe  $\xi$  w funkcji liczby Reynoldsa dla różnych wypełnień. Kinetyka katalizatora plazmowego  $\text{CoO}_x$  (PE CVD),  $t=400^\circ\text{C}$ . Uwzględniono wyłącznie transport masy składnika A

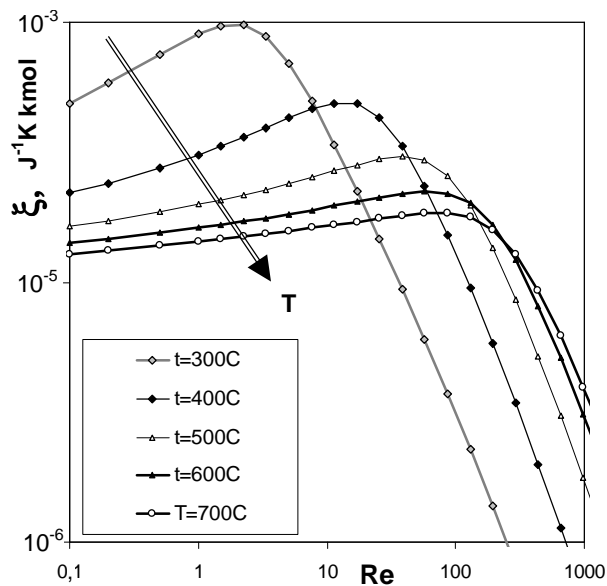
Fig. 73. Entropic criterion  $\xi$  vs. Reynolds number for various reactor internals. Kinetics of plasma catalyst  $\text{CoO}_x$  (PE CVD),  $t=400^\circ\text{C}$ . Only transfer of the component A considered

Na rys. 74 i 75 dla siatki nr 4 i kinetyki reakcji z pracy [55] przedstawiono odpowiednio generowaną entropię  $s_{gen}$  i kryterium  $\xi$  w funkcji liczby Reynoldsa i temperatury procesu. Uwzględniano wyłącznie przenoszenie masy składnika A. Wartość minimum produkcji entropii nieco wzrasta ze wzrostem temperatury i przesuną się w stronę większych liczb Reynoldsa; w ten sposób korzystny obszar pracy reaktora rośnie ze wzrostem temperatury, a tym samym szybkości reakcji. Lewa gałąź każdej z krzywych na rys. 74 (oraz 75) odpowiada zakresowi limitowanemu transportem masy. Przy szybszej reakcji (wzrost temperatury) obszar ten poszerza się w stronę większych wartości  $Re$ , ponieważ szybsza reakcja wymaga intensywniejszego transportu masy, czyli większych liczb Reynoldsa. Natomiast bardzo nisko położone minimum  $s_{gen}$  dla najniższych temperatur jest wprawdzie termodynamicznie korzystne, lecz odpowiada niewielkim natężeniom przepływu znajdującym się poza zakresem zainteresowania praktycznego. Analogiczne wnioski wyciągnąć można z rys. 75.





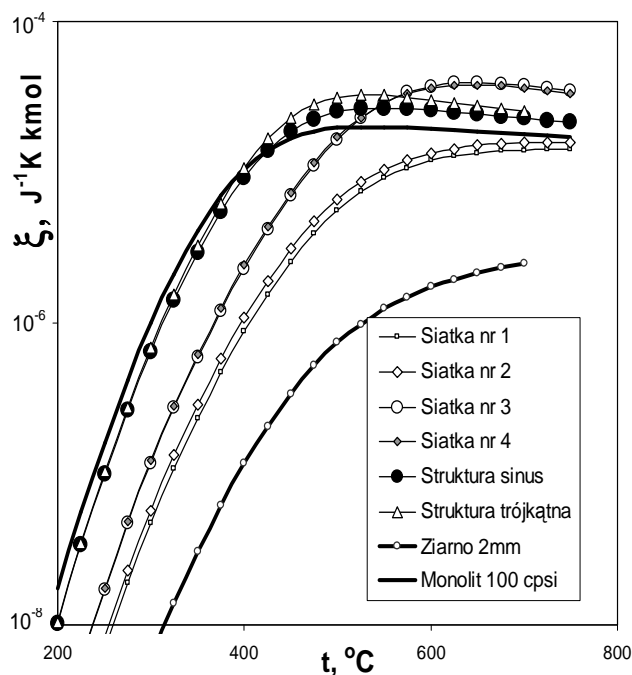
Rys. 74. Produkowana w reaktorze entropia  $s_{gen}$  w funkcji liczby Reynoldsa i temperatury. Siatka nr 4, kinetyka z pracy Bennetta i wsp. [55]. Uwzględniono wyłącznie przenoszenie masy składnika A  
 Fig. 74. Entropy generated  $s_{gen}$  vs Reynolds number and temperature. Gauze No. 4, kinetics of Bennett et al. [55]. Only mass transfer of the component A considered



Rys. 75. Kryterium entropowe  $\xi$  w funkcji liczby Reynoldsa i temperatury. Siatka nr 4, kinetyka z pracy Bennetta i wsp. [55]. Uwzględniono wyłącznie przenoszenie masy składnika A  
 Fig. 75. Entropic criterion  $\xi$  vs. Reynolds number and temperature. Gauze No. 4, kinetics of Bennett et al. [55]. Only mass transfer of the component A considered

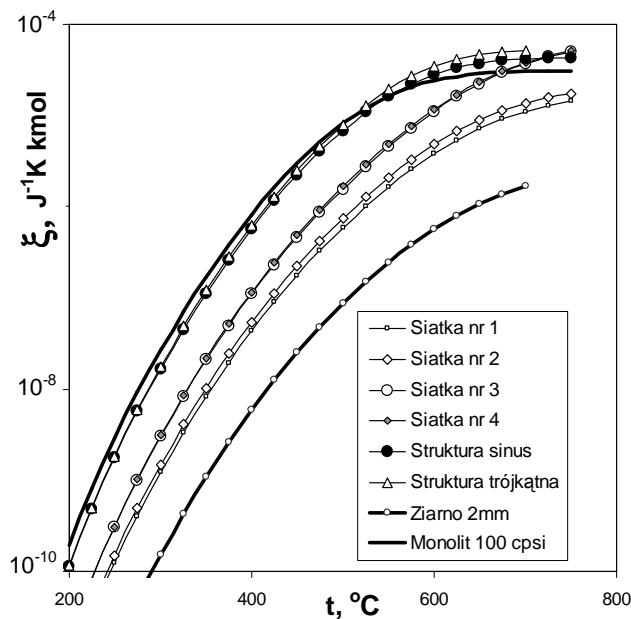
Na rys. 76 i 77 przedstawiono kryterium entropowe  $\xi$  w funkcji temperatury odpowiednio dla kinetyki reakcji z pracy Bennetta i wsp. [55] oraz katalizatora plazmowego  $\text{CoO}_x$  (PE CVD). W obu przypadkach prędkość pozorna gazu wynosiła  $w_0=5\text{ms}^{-1}$ , – jednak zmiany lepkości i gęstości gazu z temperaturą powodują zmiany liczby Reynoldsa. Uwzględniano wyłącznie wnikanie masy składnika A. Oba wykresy są bardzo podobne, tylko dla katalizatora plazmowego krzywe są bardziej rozciągnięte w kierunku wyższych temperatur z powodu mniejszej aktywności katalizatora.

Przykładowo, dla kinetyki reakcji z pracy [55] (rys. 76) do  $400^\circ\text{C}$  najbardziej efektywny jest klasyczny monolit, powyżej tej temperatury największą wartość kryterium wykazują struktury krótkokanałowe trójkątna i sinusoidalna, natomiast dla temperatury większej niż  $575^\circ\text{C}$  siatki nr 3 i 4.



Rys. 76. Kryterium entropowe  $\xi$  w funkcji temperatury dla różnych wypełnień. Kinetyka z pracy Bennetta i wsp. [55], prędkość gazu na pełny przekrój reaktora  $w_0=5\text{ms}^{-1}$ . Uwzględniono wyłącznie przenoszenie masy składnika A

Fig. 76. Entropic criterion  $\xi$  vs. process temperature for various reactor internals. Kinetics of Bennett et al. [55], gas superficial velocity  $w_0=5\text{ms}^{-1}$ . Only mass transfer of the component A considered

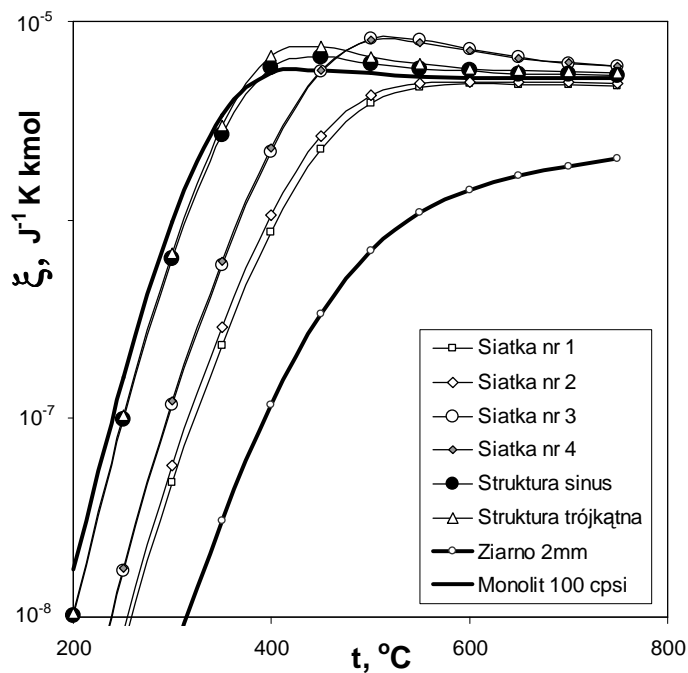


Rys. 77. Kryterium entropowe  $\xi$  w funkcji temperatury dla różnych wypełnień. Kinetyka katalizatora plazmowego  $\text{CoO}_x$  (PE CVD), prędkość gazu  $w_0=5\text{ms}^{-1}$ . Uwzględniono wyłącznie przenoszenie masy składnika A

Fig. 77. Entropic criterion  $\xi$  vs. process temperature for various reactor internals. Kinetics of plasma catalyst  $\text{CoO}_x$  (PE CVD), gas superficial velocity  $w_0=5\text{ms}^{-1}$ . Only mass transfer of the component A considered

Spadek efektywności entropowej, czyli wzrost produkcji entropii, dla struktur krótkokanałowych w wyższych temperaturach jest rezultatem wzrostu składowej transportu masy generowanej entropii określonej zależnością (116). Współczynnik wnikania masy  $k_C$  nieznacznie rośnie w tym zakresie z temperaturą pomimo spadku liczb Reynoldsa i Sherwooda (wobec wzrostu wartości kinematycznych współczynników lepkości i dyfuzji). Niemniej wzrost stałej szybkości reakcji  $k_r$  zgodny z równaniem Arrheniusa zdecydowanie przeważa i w rezultacie produkowana wskutek konwekcyjnego transportu masy entropia rośnie. Nieco maleje składowa przepływowa entropii wobec wzrostu temperatury i stałej szybkości reakcji w równaniu (124) (prędkość liniowa gazu z założenia jest stała), jednak całkowita produkcja entropii rośnie.

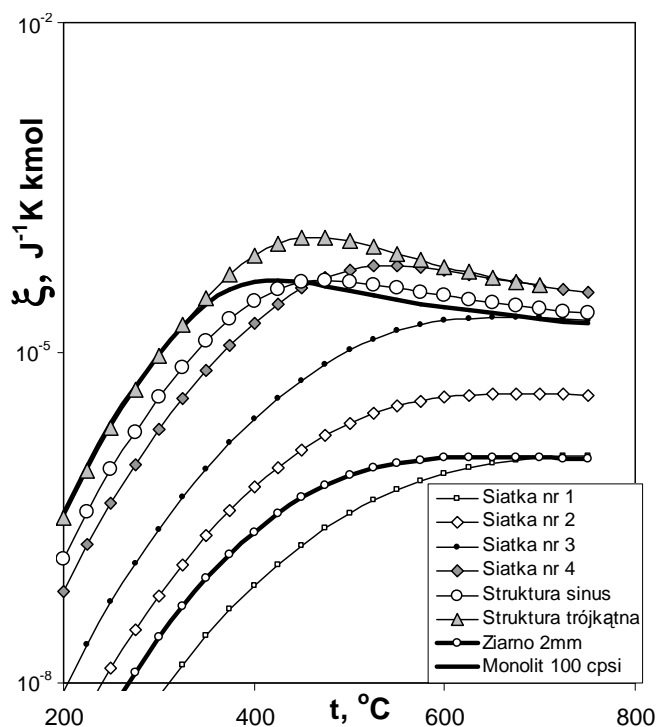
Wykres na rys. 78 jest analogiczny do rys. 76, uwzględnia jednak konwekcyjny ruch masy wszystkich reagentów. Reaktor monolityczny dominuje do około  $350^\circ\text{C}$ , dalej do  $450^\circ\text{C}$  najkorzystniejsze są struktury krótkokanałowe trójkątna i sinusoidalna, powyżej  $450^\circ\text{C}$  najlepsze rozwiązania to siatki numer 3 i 4. Wykres jest podobny do rys. 76, lecz poszczególne zakresy temperaturowe przesunięte w stronę niższych temperatur.



Rys. 78. Kryterium entropowe  $\xi$  w funkcji temperatury dla różnych wypełnień. Kinetyka z pracy Bennetta i wsp. [55], prędkość gazu na pustym reaktorze  $w_0=5\text{ms}^{-1}$ . Uwzględniono przenoszenie masy wszystkich reagentów

Fig. 78. Entropic criterion  $\xi$  vs. process temperature for various reactor internals. Kinetics of Bennett et al. [55], gas superficial velocity  $w_0=5\text{ms}^{-1}$ . Mass transfer of all components considered

Z kolei na rys. 79 przedstawiono kryterium entropowe dla założonej stałej wartości liczby Reynoldsa  $Re=100$ , podobnie, jak dla przypadku kryteriów efektywnościowych pierwszego rodzaju. Tu ze wzrostem temperatury istotnie rośnie prędkość liniowa gazu. Rezultatem jest wyraźny spadek wartości  $\xi$  w wyższych temperaturach, wynik wzrostu produkcji entropii wobec większych oporów przepływu. Dla przykładu, powyżej  $350^{\circ}\text{C}$  najefektywniejsze są struktury krótkokanałowe trójkątna i sinusoidalna oraz siatka nr 4.

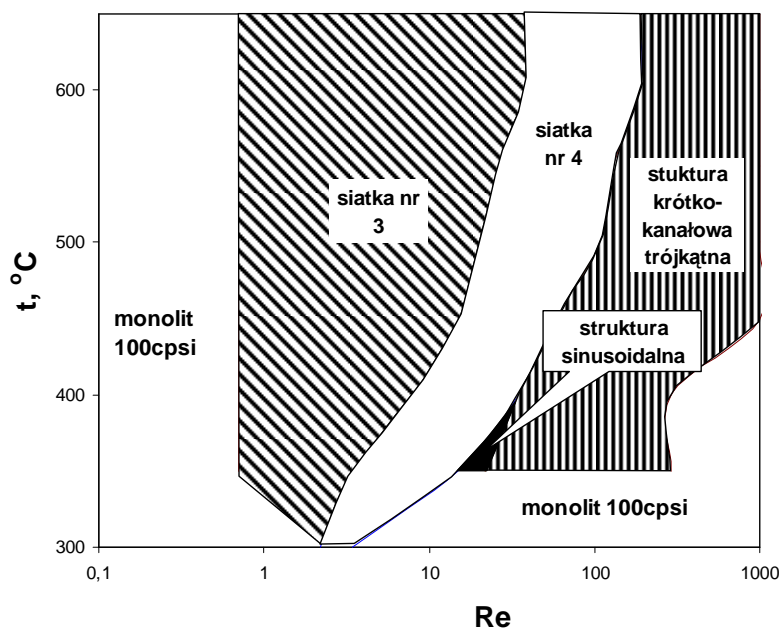


Rys. 79. Kryterium entropowe  $\xi$  w funkcji temperatury dla różnych wypełnień. Kinetyka z pracy Bennetta i wsp. [55], liczba Reynoldsa  $Re=100$ . Uwzględniono wyłącznie przenoszenie masy składnika A  
 Fig. 79. Entropic criterion  $\xi$  vs. process temperature for various reactor internals. Kinetics of Bennett et al. [55], Reynolds number  $Re=100$ . Only mass transfer of the component A considered

Na podstawie przedstawionych powyżej wykresów nie jest łatwo ocenić, w jakich zakresach liczb Reynoldsa i temperatur poszczególne siatki i struktury są najlepsze z punktu widzenia kryterium entropowego  $\xi$ .

Na rys. 80 przedstawiono rodzaj mapy obszarów, w których poszczególne wypełnienia są oceniane najlepiej spośród wszystkich badanych struktur. Uwzględniono tu wyłącznie przenoszenie masy składnika A i zastosowano kinetykę Bennetta i wsp. [55]. Widoczna jest pewna prawidłowość: od pewnych wartości liczb Reynoldsa dominować (w sensie wykazania największej efektywności  $\xi$ ) zaczyna najpierw siatka nr 3, następnie – dla większych liczb  $Re$  – siatka nr 4 (dziana), i wreszcie struktura krótkokanałowa trójkątna. W małym obszarze liczb Reynoldsa i temperatur największą efektywność wykazuje struktura sinusoidalna, jednak obie struktury krótkokanałowe leżą bardzo blisko siebie w całym zakresie  $t-Re$ . Podobnie – chociaż nie tak blisko – leżą siatki nr 3 i 4, które – pomimo zupełnie innej struktury (siatka tkana i dziana) – wykazują zbliżoną dużą efektywność zapewne wobec podobnej, dużej wolnej objętości. Ta ostatnia wydaje się być niezwykle istotnym parametrem wpływającym na funkcjonowanie siatek. Struktury krótkokanałowe

natomiast dominują głównie dla zakresu większych liczb Reynoldsa wobec ich stosunkowo niewielkich oporów przepływu. Klasyczny monolit 100 cpsi wykazuje największą efektywność dla niewielkich liczb Reynoldsa i niskich temperatur (obszar limitowany kinetyką). Należy podkreślić, że różnice pomiędzy poszczególnymi rozwiązaniami są często bardzo niewielkie, co jest widoczne na rys. 71-79.



Rys. 80. Mapa obszarów we współrzędnych  $t-Re$ , w których wymienione wypełnienia strukturalne są najlepiej oceniane przez kryterium  $\xi$ . Kinetyka z pracy [55]

Fig. 80. Map, using  $t-Re$  co-ordinates, of the best structures (according to  $\xi$  criterion). Kinetics of [55]

Do ciekawych wniosków prowadzi porównanie wyników zastosowania kryterium efektywnościowego pierwszego rodzaju (kryterium  $\chi$ ) i kryterium entropowego  $\xi$ . Na rys. 59 i rys. 70 przedstawiono wpływ kinetyki reakcji – określonej przez rodzaj katalizatora w temperaturze 400°C - na efektywność odpowiednio pierwszego i drugiego rodzaju. W przypadku kryterium  $\chi$  lepszy katalizator (szybsza reakcja) powoduje wzrost bezwzględnej wartości kryterium i przesunięcie maksimum wartości  $\chi$  w stronę większych liczb Reynoldsa. W przypadku analizy generacji entropii na rys. 70, lepszy katalizator powoduje wzrost produkowanej entropii, czyli spadek bezwzględnej wartości efektywności  $\xi$ , odwrotnie, niż w przypadku efektywności  $\chi$ . Natomiast podobieństwem jest w obu przypadkach przesunięcie wartości maksimum efektywności w stronę większych liczb Reynoldsa.

Zależność kryterium  $\chi$  i  $\xi$  od liczby Reynoldsa przedstawiona odpowiednio na rys. 58 i 71 dla badanych wypełnień wykazuje pewne podobieństwa. W obu

przypadkach dobrą efektywność wykazuje klasyczny reaktor monolityczny. Struktury krótkokanałowe (sinusoidalna i trójkątna) są najlepsze według kryterium  $\chi$  w szerokim zakresie liczb Reynoldsa. Według oceny kryterium  $\xi$  struktury te są najlepsze tylko w wąskim przedziale liczb Reynoldsa, natomiast zdecydowanie dominują siatki nr 3 i 4 o dużej objętości swobodnej. Siatki te natomiast są dość nisko klasyfikowane z użyciem kryterium  $\chi$ . W obu przypadkach wypełnienia ziarniste są oceniane jako mało efektywne. Krzywe na rys. 58 są bardziej symetryczne niż zależność  $\xi$  od  $Re$  (rys. 71), gdzie wartość kryterium bardzo gwałtownie maleje dla większych liczb Reynoldsa.

Zależność obu omawianych kryteriów od temperatury wykazuje więcej podobieństw, niż ich zależność od liczby Reynoldsa. W obu przypadkach wartość kryterium początkowo rośnie z temperaturą gwałtownie, a potem stabilizuje się (kryterium  $\chi$  – rys. 60 i 61) lub nawet po przejściu przez mało wyraźne maksimum lekko spada (kryterium  $\xi$  – rys. 76 i 77). Podobnie, jak w przypadku zależności od liczby Reynoldsa, kryterium  $\chi$  najwyżej ocenia struktury krótkokanałowe (do których dla najwyższych temperatur dołączają siatki nr 3 i 4). Kryterium  $\xi$  ocenia struktury krótkokanałowe jako najlepsze tylko w wąskim przedziale temperatur, dla wyższych temperatur procesy najlepszymi są siatki nr 3 i 4. Wpływ aktywności katalizatora na zależność zarówno kryterium  $\chi$ , jak kryterium  $\xi$ , od temperatury jest podobny. Zastosowanie w obliczeniach równania szybkości reakcji dla katalizatora plazmowego  $CoO_x$  (PE CVD) powoduje – w porównaniu z katalizatorem opisanym w pracy Bennetta i wsp. [55] – przesunięcie punktów charakterystycznych na krzywych o ponad  $100^\circ C$  w kierunku wyższych temperatur. Dotyczy to w podobnym stopniu kryteriów  $\chi$  i  $\xi$ .

Można stwierdzić, że kryterium efektywnościowe  $\chi$  (pierwszego rodzaju) faworyzuje rozwiązania o niewielkich oporach przepływu, natomiast kryterium entropowe ( $\xi$ ) – rozwiązania o intensywnym transporcie masy. Nie jest to jednak różnica drastyczna, w obu przypadkach charakterystyki poszczególnych wypełnień są podobne w kształcie. Poszczególne wypełnienia są oceniane w niemal jednakowej kolejności przy zastosowaniu obu kryteriów. Warto też zauważyć, że dokładna analiza wykresów porównujących względne długości reaktorów i opory przepływów oraz oba kryteria prowadzą do zbliżonych wniosków. Pomimo zauważalnych różnic, nie można się dopatrzeć istotnych sprzeczności pomiędzy poszczególnymi podejściami. Taka ocena pozwala stwierdzić, że prawdopodobnie wszystkie prezentowane podejścia są poprawne i prowadzą do zbliżonych wyników. Tym niemniej o zasadniczej przewadze kryterium entropowego stanowi jego teoretyczne uzasadnienie, którego pozbawione jest kryterium pierwszego rodzaju  $\chi$ .

Niewątpliwie kryterium entropowe uwzględniające ruch masy wyłącznie składnika kluczowego A jest istotnym uproszczeniem w stosunku do – w pełni poprawnego – obliczenia produkcji entropii w wyniku przenoszenia masy wszystkich reagentów. Jednak różnice w wykresach (pomimo znaczącego wzrostu generacji entropii) nie są znaczne, i wyprowadzić można w obu przypadkach zbliżone wnioski.

Wobec znacznego przyspieszenia i uproszczenia obliczeń można, zwłaszcza w pierwszym etapie, stosować podejście uproszczone (wnikanie masy składnika A) licząc się z pewnymi błędami, w tym przesunięciem obszarów optimum w stronę większych liczb Reynoldsa po przeprowadzeniu obliczeń dokładnych.

Przeprowadzona w tym rozdziale przy pomocy różnych narzędzi ocena wypełnień katalitycznych pozwala stwierdzić, że do najlepszych – w szczególności lepszych od klasycznych struktur monolitycznych – należą struktury krótkokanałowe i siatki nr 3 i 4 o znacznym udziale objętości swobodnej. Wszystkie kryteria nisko oceniają złoża ziaren usypanych, natomiast stosunkowo wysoko – klasyczne struktury monolityczne.

Trzeba jednak stwierdzić, że przedstawiona ocena abstrahuje od konkretnych uwarunkowań procesowych. Jest to ocena przeprowadzona dla ogólnego przypadku, bez konkretnych ograniczeń czy preferencji. Takie jednak istnieją w wielu rzeczywistych sytuacjach. W niektórych instalacjach, wobec bardzo małej będącej do dyspozycji różnicy ciśnień, kładziony jest nacisk na jak najmniejsze opory przepływu. Konieczne jest wówczas znaczące powiększenie gabarytów reaktora i tym samym zwiększenie masy i kosztów katalizatora. W innych przypadkach opory przepływu są mniej istotne, natomiast kluczową sprawą jest ograniczenie masy i rozmiarów reaktora; typowy przykład to reaktory do dekompozycji ozonu w samolotach pasażerskich. Ocena wypełnień katalitycznych musi zwykle uwzględniać konkretne zastosowanie i istniejące uwarunkowania i ograniczenia procesowe.



## 9. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Różnorodne emisje lotnych związków organicznych (LZO) są istotnym zagrożeniem dla środowiska oraz zdrowia i życia ludzkiego. Jedną z bardziej obiecujących metod ich unieszkodliwiania jest dopalanie katalityczne. Celem pracy było opracowanie struktur o lepszych właściwościach transportowych niż monolity ceramiczne i o możliwie małych oporach przepływu. Jak wywnioskowano z literatury zagadnienia, właściwą metodą intensyfikacji transportu ciepła i masy jest skrócenie długości kanału struktury wypełnienia. Koncepcję zrealizowano jako struktury krótkokanałowe oraz siatki druciane tkane i dziane.

Przeprowadzono badania doświadczalne oporów przepływu dla siatek i struktur krótkokanałowych. Opracowano nowy model zakładając rozwijający się w krótkim kanale przepływ laminarny jako wiodący mechanizm przepływu przez siatki. Opory przepływu dla siatek są znacznie większe, niż dla klasycznych struktur monolitycznych. Dla struktur krótkokanałowych uzyskano opory przepływu nieznacznie większe w porównaniu z klasycznym monolitem.

Przeprowadzono badania wnikania ciepła dla siatek i struktur krótkokanałowych. W celu opisania wnikania masy opracowano analogię dla przepływu laminarnego. Opracowany model transportu masy dla siatek oparto na koncepcji rozwijającego się przepływu laminarnego. Uzyskano współczynniki transportu znacząco większe w porównaniu ze strukturami monolitycznymi i porównywalne ze złożami ziaren.

Na wybrane wypełnienie siatkowe naniesiono tlenkowy katalizator kobaltowy  $\text{CoO}_x$  metodą polimeryzacji plazmowej. Opracowano kinetykę reakcji dopalania n-heksanu. Po analizie przyjęto model przepływu tłokowego przez reaktor rurowy. Model reaktora, kinetykę reakcji i opis transportu masy zweryfikowano w oparciu o serię eksperymentów w reaktorze w większej skali laboratoryjnej.

Większym (niż w strukturach monolitycznych) współczynnikiem transportu masy występującym w przypadku siatek i struktur krótkokanałowych towarzyszą większe opory przepływu. W celu racjonalnej oceny efektywności struktur:

- opracowano kryteria efektywnościowe pierwszego rodzaju ujmujące stosunek intensywności transportu masy do oporów przepływu;
- porównano, dla wybranego procesu i założonej konwersji końcowej, niezbędną długość reaktora wypełnionego badaną strukturą, oraz opory przepływu przez ten reaktor, z wybranymi do porównań klasycznymi reaktorami monolitycznymi realizującymi ten sam proces z identyczną konwersją końcową;
- opracowano kryterium oparte na poszukiwaniu minimum entropii produkowanej w wyniku konwekcyjnego transportu masy i pracy przeciwko oporom przepływu.

Wyniki uzyskane z wykorzystaniem wymienionych powyżej metod oceny efektywności struktur były zbliżone. Struktury monolityczne wykazują dobrą efektywność, lecz w pewnych obszarach temperatur i natężeń przepływu lepsza jest efektywność struktur krótkokanałowych i siatek o dużym udziale wolnej objętości.

Na podstawie uzyskanych wyników wysunąć można następujące wnioski.

1. Opracowany model przepływu przez siatki pozwala z dobrą dokładnością obliczyć opory przepływu przez wszystkie badane siatki bez potrzeby estymowania parametrów równania korelacyjnego na podstawie wyników doświadczalnych. Mechanizmem opisującym przepływ przez siatki jest rozwijający się przepływ laminarny w krótkich kapilarach.
2. Przeliczenie współczynników wnikania ciepła na współczynniki wnikania masy przy pomocy analogii dla przepływu laminarnego (wynikającej z równań Fourriera-Kirchhoffa dla ruchu ciepła i masy w przepływie laminarnym) daje wyniki zbliżone do analogii Chiltona-Colburna.
3. Zjawiska transportowe dla siatek i struktur krótkokanałowych można opisać z dobrą dokładnością modelem dla rozwijającego się przepływu laminarnego.
4. Współczynniki transportu masy i ciepła dla siatek są znacząco większe, niż współczynniki dla klasycznych monolitów o długich kanałach, i porównywalne ze współczynnikami transportu ciepła i masy dla złóż ziaren usypanych. Opory przepływu dla siatek są także znacznie większe, niż dla klasycznych monolitów, lecz mniejsze w stosunku do złóż ziaren.
5. Współczynniki transportu dla opracowanych struktur krótkokanałowych (trójkątnej i sinusoidalnej) są istotnie większe, niż dla struktur monolitycznych, lecz mniejsze niż dla złóż ziaren. Opory przepływu dla struktur krótkokanałowych są nieznacznie większe, niż dla klasycznych monolitów.
6. Preparatyka katalizatora zawierającego tlenek kobaltu w postaci cienkiego filmu na powierzchni metalu jest możliwa przy zastosowaniu metody Langmuira-Blodgett i polimeryzacji plazmowej. Uzyskanie jednak odpowiedniej aktywności takiego katalizatora jest bardzo trudne. Katalizator plazmowy zawierający tlenek kobaltu jest aktualnie najlepszy spośród otrzymanych w tej pracy, lecz jest on wciąż mniej aktywny od stosowanych w reaktorach monolitycznych katalizatorów, których substancją aktywną jest platyna.
7. Stosowanie modelu reaktora z przepływem tłokowym jest dopuszczalne wobec niewielkiego wpływu dyspersji na końcową konwersję w zakresie przepływu laminarnego.
8. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów w reaktorze w skali wielkolaboratoryjnej dokonano weryfikacji modelu reaktora oraz wyprowadzonych korelacji opisujących transport masy i kinetykę reakcji utleniania katalitycznego. Weryfikacja ta dowiodła dobrej dokładności

- opracowanej metodyki obliczeń. Maksymalne różnice pomiędzy wynikami eksperymentu a przewidywaniami modelu nie przekraczały 15%.
9. Katalityczne wypełnienia siatkowe umożliwiają nawet wielokrotne zmniejszenie rozmiarów reaktora, ale pod warunkiem zapewnienia odpowiednio dużej szybkości reakcji chemicznej (aktywny katalizator, wysoka temperatura). Ceną jest większy opór przepływu przez reaktor z wypełnieniem siatkowym. Trójkątne struktury krótkokanałowe umożliwiają znaczne skrócenie reaktora przy jednoczesnym istotnym spadku oporów przepływu i są bardzo obiecującym rozwiązaniem konstrukcyjnym.
  10. Ocena wypełnień siatkowych i krótkokanałowych przy pomocy opracowanych kryteriów pierwszego i drugiego rodzaju prowadzi do podobnych wniosków. Kryterium entropowe (drugiego rodzaju) ma uzasadnienie teoretyczne. Uwzględnienie w obliczeniach produkowanej entropii tylko przenoszenia masy reagenta kluczowego A nie wpływa istotnie na interpretację wyników i wybór najlepszego rozwiązania w porównaniu z uwzględnieniem transportu masy wszystkich reagentów, natomiast znacząco upraszcza obliczenia.
  11. Najwyżej ocenionymi – na podstawie obu kryteriów – rozwiązaniami były struktury krótkokanałowe (trójkątna i sinusoidalna) –w szczególności dla większych liczb Reynoldsa - oraz siatki nr 3 (tkana) i 4 (dziana) o dużej objętości swobodnej (90% i więcej). Siatki tkane (komercyjne) nr 1 i 2 o mniejszej objętości swobodnej (rzędu 70%) wykazują mniejszą efektywność. Złoza ziaren usypanych są bardzo nisko oceniane przez wszystkie kryteria, natomiast stosunkowo dobrą efektywnością charakteryzuje się klasyczny monolit. Obszary największej efektywności dla poszczególnych struktur przedstawiono w postaci mapy (rys. 80).
  12. O dużej efektywności siatek zdaje się decydować niewielka wartość stosunku  $d_w/D_h$  (średnicy drutu do średnicy hydraulicznej, czyli długości kanału do jego zastępczej średnicy). W tej sytuacji z punktu widzenia oporów przepływu i transportu masy należy stosować siatki wykonane z cienkiego drutu o dużej wolnej objętości i niezbyt dużej powierzchni właściwej. Dobrym przykładem zapewne byłyby dziane siatki przestrzenne typu Multinit. Jednak mała powierzchnia właściwa obniża możliwą do naniesienia ilość katalizatora, prowadząc z kolei do ograniczeń kinetycznych. Problem każdorazowo wymaga optymalizacji z punktu widzenia kinetyki, łącznie z transportem masy i oporami przepływu.

## PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [ 1] SHAH, R.K., THONON, B., BENFORADO, D.M., *Opportunities for heat exchanger applications in environmental systems*, Appl. Thermal Eng., 2000, 20, 631.
- [ 2] WALCZYK, H., *Niskotemperaturowa kondensacja lotnych związków organicznych w obecności gazu inertnego w spiralnym wymienniku ciepła*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN, Zeszyt 6, Gliwice, 2006.
- [ 3] HESTER, R.E., HARRISON, R.M., *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, The RSC Cambridge, 1995.
- [ 4] KENNES, C., THALASSO, F., *Waste gas biotreatment technology*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72 (1998) 303.
- [ 5] BORESKOV, G.K., MATROS, Y.S., *Unsteady-state performance of heterogeneous catalytic reactions*, Catal. Rev.-Sci. Eng., 25(4): 551-590, 1983.
- [ 6] NIEKEN, U., KOLIOS, G., EIGENBERGER, G., Proc. of ISCRE-13, Baltimore 1994.
- [ 7] DE NEVERS N., *Air Pollution Control Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1995.
- [ 8] SMUTS, M.B., *Hazardous air pollutants: inside and out*, Public Health Report, 2001, Jan./Feb., 58.
- [ 9] INST. OF CLEAN COMPANIES INC., *Report abstract*, Industrial News, 2002, Jan./Feb., 6.
- [10] *Polish Air Emissions Database*, Institute of Environmental Protection, [Internet], available from: <<http://emissions.ios.edu.pl/>>
- [11] *Rocznik Statystyczny Ochrona środowiska*, GUS Warszawa 2006.
- [12] The European Solvents Industry Group web-page [[www.esig.org](http://www.esig.org)]
- [13] BURGHARDT, A., BARTELMUS, G., *Inżynieria reaktorów chemicznych*, PWN, Warszawa 2001.
- [14] KOŁODZIEJ, A., KRAJEWSKI, W., *Selektywne utlenianie na katalizatorach strukturalnych - droga do intensyfikacji procesu*, Inż.Chem. Proc. 2004, 25, 217.
- [15] RAY, M.S., SNEEBY, M.G., *Chemical Engineering Design Project. A Case Study Approach. Production of Phthalic Anhydride*, 2<sup>nd</sup> ed., Gordon and Breach Sc. Publ., Amsterdam 1998.
- [16] CYBULSKI, A., MOULIJN, J.A., *Monoliths in heterogeneous catalysis*, Catal. Rev.-Sci. Eng. 1994, 36(2), 179.
- [17] WILLIAMS, J.L., **Monolith structures, materials, properties and uses**, *Catalysis Today* 2001, 69, 3.
- [18] KRAJEWSKI, W., MATYSIK, S., NAJZAREK, Z., DUBIS, A., **Removal of volatile organic compounds from waste gases using catalysts supported on metal structured and monolith carriers**, *Arch. Ochr. Środ.*, 1999, 25, 55.
- [19] KOŁODZIEJ, A., KRAJEWSKI, W., DUBIS, A., *Alternative solution for strongly exothermal catalytic reactions: a new metal-structured catalyst carrier*, Catalysis Today 2001, 69 , 75.

- [20] KOLACZKOWSKI, S.T., *Modelling catalytic combustion in monolith reactors – challenges faced*, Catalysis Today 1999, 47, 209.
- [21] VOLTZ, S.E., MORGAN, C.R., LIEDERMAN, D., JACOB, S.M., *Kinetic study of carbon monoxide and propylene oxidation on platinum catalyst*, IEC Prod. Res. Dev. 1973, 12, 294.
- [22] AHLSTRÖM-SILVERSAND, A.F., ODENBRAND, C.U.I., *Modelling catalytic combustion of carbon monoxide and hydrocarbons over catalytically active wire meshes*, Chemical Engineering Journal, 1999, 73, 205.
- [23] LYUBOVSKY, M., KARIM, H., MENACHERRY, P., BOORSE, S., LAPIERRE, R., PFEFFERLE, W.C., ROYCHOUDHURY, S., *Complete and partial catalytic oxidation of methane over substrates with enhanced transport properties*, Catalysis Today, 2003, 83, 183.
- [24] *Informacja osobista z Wydziału Architektury Tekstyliów Politechniki Łódzkiej i Polskiej Mennicy Państwowej* (2005).
- [25] *Multinit*, 2008, <http://www.pem.unicore.com/en/performanceCatalysts/mksCatalystGauzes/Multinit/multinit.htm>
- [26] PEREZ-RAMIREZ, J., KAPTEIJN, F., SCHOFFEL, K., AND MOULIJN, J.A., *Formation and control of N<sub>2</sub>O in nitric acid production. Where do we stand today?*, Appl. Catal. B:Environ. 2003, 44, 117.
- [27] HILLS, T., KONS, G., SCHWAB, E., MUELLER-EVERBUSCH, M., *Knitted Metal Fabrics as Thin Layer Catalysts: Operational Experience in Steamcracker Gas Phase Hydrogenation*, poster prezentowany na konferencji ICOSCAR-2, Delft (2005) (nie opublikowany).
- [28] *Informacja osobista z firmy Katator AB*, Szwecja (2005).
- [29] *Informacja osobista z firmy Laserinox*, Niemcy (2007).
- [30] KRISHNA R., **Reactive separations: move ways to skin a cat**, *Chem.Eng.Sci.*, 2002, 57, 1491.
- [31] BAUR, R., KRISHNA, R., *Hardware selection and design aspects for reactive distillation columns. A case study on synthesis of TAME*, Chem. Eng. Proc. 2002, 41, 445.
- [32] DEGARMO, J.L., PARULEKAR, V.N., PINJALA, V., *Consider reactive distillation*, Chem. Eng. Progress 1992, 88 (3), 43.
- [33] TRUBAC, R.E., DAUTZENBERG, F.M., GRIFFIN, T.A., PAIKERT, B., SCHMIDT, V.R., OVERBEEK, R.A., *Micro-engineered catalyst systems: ABB's advancement in structured catalytic packings*, Catalysis Today 2001, 69, 17.
- [34] CAHELA, D.R., TATARCHUK, B.J., **Permeability of sintered microfibrinous composites for heterogeneous catalysis and other chemical processing opportunities**, *Catalysis Today* 2001, 69, 33.
- [35] GIANNI, L., GROPPI, G., TRONCONI, E.: **Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 4993.
- [36] RICHARDSON, J.T., PENG, Y., REMUE, D., *Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop*, Applied Catalysis A: General, 2000, 204, 19.

- [37] VAN SETTEN, B.A.A.L., BREMMER, J., JELLES, S.J., MAKKEE, M., MOULIJN, J.A., *Ceramic foam as a potential molten salt oxidation catalyst support in the removal of soot from diesel exhaust gas*, Catalysis Today 1999, 53, 613.
- [38] NIDIA C. GALLEGO, N.C., KLETT, J.W., *Carbon foams for thermal management*, Carbon 2003, 41, 1461.
- [39] MATATOV-MEYAL, YU., SHEINTUCH, M., *Catalytic fibers and cloths*, Applied Catalysis A: General, 2002, 231, 1.
- [40] MIKKOLA, J.P., AUMO, J., MURZIN, D.Y., SALMI, T., *Structured but not over-structured: Woven active carbon fibre matt catalyst*, Catalysis Today 2005, 105, 325.
- [41] KOLB, G., HESSEL, V., *Micro-structured reactors for gas phase reactions*, Chemical Engineering Journal 2004, 98, 1.
- [42] REBROV, E.V., DE CROON, M.H.J.M., SCHOUTEN, J.C., *Design of a microstructured reactor with integrated heat-exchanger for optimum performance of a highly exothermic reaction*, Catalysis Today 2001, 69, 183.
- [43] DELSMAN, E.R., DE CROON, M.H.J.M., KRAMER, G.J., COBDEN, P.D., HOFMANN, CH., COMINOS, V., SCHOUTEN, J.C., *Experiments and modelling of an integrated preferential oxidation-heat exchanger microdevice*, Chemical Engineering Journal 2004, 101, 123.
- [44] SHAH, R.K., LONDON, A.L., *Laminar flow forced convection in ducts*, Academic Press, New York, 1978.
- [45] GRAETZ, L., *On the thermal conductivity of liquids, Part 1*, Ann. Phys. Chem., 1883, 18, 79, *Part 2*, Ann. Phys. Chem., 1885, 25, 337.
- [46] CHILTON, T.H., COLBURN, A.P., *Mass transfer (absorption) coefficients: prediction from data on heat transfer and fluid friction*, Ind. Eng. Chem., 1934, 26, 1183.
- [47] HOBLER T., *Mass Transfer and Absorbers*, WNT Warszawa, 1966.
- [48] CHURCHILL, S.W., OZOE, H., *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 1973, 95, 416.
- [49] SHAH, R.K., *Thermal entry length solutions for the circular tube and parallel plates*, Proc. Natl. Heat Mass Transfer Conf., 3rd, Indian Inst. Technol., Bombay, Vol. I (1975), Pap. No. HMT-11-75.
- [50] CHURCHILL, S.W., OZOE, H., *Correlations for laminar forced convection with uniform heating in flow over a plate and in developing and fully developed flow in a tube*, J. Heat Transfer 1973, 95, 78.
- [51] HORNBECK, R.W., *An all-numerical method for heat transfer in the inlet of a tube*, Am.Soc.Mech.Eng, Pap. 65-WA/HT-36, 1965.
- [52] HWANG, G.J., *Personal Comm.*, National Tsing Hua Univ. Taiwan, 1975, cytowane za [44].
- [53] KAYS, W.M., *Numerical solutions for laminar-flow heat transfer in circular tubes*, Trans. ASME 1955, 77, 1265.
- [54] HAWTHORN R.D., *Afterburner catalysis - effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface*, AIChE Symp. Ser. 1974, 70 (137), 428.
- [55] BENNETT, C.J., KOLACZKOWSKI, S.T., THOMAS, W.J., *Determination of heterogeneous*

- reaction kinetics and reaction rates under mass transfer controlled conditions for a monolith reactor*, Trans. Instn. Chem. Engrs. 1991, B 69, 209.
- [56] VOTRUBA, J., MIKUS, O., NGUEN, K., HLAVACEK, V., SKRIVANEK, J., *Heat and mass transfer in honeycomb catalysts II*, Chem. Eng. Sci. 1975, 30, 201.
- [57] ULLAH, U., WALDRUM, S.P., BENNETT, C.J., TRUEX, T., *Monolithic reactors: mass transfer measurements under reacting conditions*, Chem. Eng. Sci., 1992, 47, 2413.
- [58] INCROPERA, F.P., DEWITT, D.P., *Introduction to heat transfer*, Wiley, New York (1990).
- [59] HAYES, R.E., KOLACZKOWSKI, S.T., *Mass and heat transfer effects in catalytic monolith reactor*, Chem. Eng. Sci. 1994, 49, 3587.
- [60] KOŁODZIEJ, A., ŁOJEWSKA, J., *Short-channel structured reactor for catalytic combustion: Design and evaluation*, Chem. Eng. Process. 2007, 46, 637.
- [61] STEPHAN, K., *Wärmeübergang und druckabfall bei nicht ausgebildeter Laminarströmung in Rohren und in ebenen Spalten*, Chem.-Ing.-Tech. 1959, 31, 773.
- [62] SHAH, R.K., *A correlation for laminar hydrodynamic entry length solutions for circular and noncircular ducts*, Journal of Fluid Engineering 1978, 100, 177.
- [63] YILMAZ, T., CIHAN, E., *General equation for heat transfer for laminar flow in ducts of arbitrary cross-section*, Int. J. Heat Mass Transfer 1993, 36, 3265.
- [64] SATTERFIELD, C.N., CORTEZ, D.H., *Mass transfer characteristics of woven-wire screen catalysts*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1970, 9, 613.
- [65] ARMOUR, J.C., CANNON, J.N., *Fluid flow through woven screen*. AIChE Journal 1968, 14, 415.
- [66] A.KOŁODZIEJ, A., ŁOJEWSKA, J., *Strukturalne wypełnienie katalityczne*, zgłoszenie patentowe P-373210 (2005).
- [67] KOŁODZIEJ, A., ŁOJEWSKA, J., **Optimization of structured catalyst carriers for VOC combustion**, *Catalysis Today*, 2005, 105, 378.
- [68] A.KOŁODZIEJ, A., ŁOJEWSKA, J., *Prospect of compact afterburners based on metallic microstructures. Design and modelling*, Topics in Catal. 2007, 42-43, 475.
- [69] WIEGHARDT, K.E.G., *On the resistance of screens*, Aeronaut. Quart. 1953, 4, 186.
- [70] CHHABRA, R.P., RICHARDSON, J.F., *Flow of liquids through screens: relationship between pressure drop and flow rate*, Chem. Eng. Sci. 1985, 40, 313.
- [71] DAS, S., CHHABRA, R.P., *A note on very low Reynolds number fluid flow through screens*, Chem. Eng. Process. 1989, 25, 159.
- [72] MUNSON, B.R., *Very low Reynolds number flow through screens*, J. Fluid Eng. 1988, 110, 462.
- [73] KILJANSKI, T., DZIUBINSKI, M., *Resistance to flow of molten polymers through filtration screens*, Chem. Eng. Sci. 1996, 51, 4533.
- [74] ERGUN, S., *Fluid flow through packed columns*, Chemical Engineering Progress 1952, 48, 89.
- [75] INGMANSON, W.L., HAN, S.T., WILDER, H.D., MYERS, W.T., *Resistance of wire screens to flow of water*, Tappi 1961, 44, 47.
- [76] OZDEMIR, M., OZGUC, A.F., *Forced convective heat transfer in porous medium of wire screen meshes*, Heat Mass Transfer 1997, 33, 129.

- [77] COPPAGE, J.E., LONDON, A.L., *Heat-transfer and flow-friction characteristics of porous media*, Chemical Engineering Progress 1956, 52, 57-F.
- [78] TONG, L.S., LONDON, A.L., *Heat-transfer and flow-friction characteristics of woven-screen and cross-rod matrices*, Transactions of the ASME 1957, 79, 1558.
- [79] LONDON, A.L., MITCHELL, J.W., SUTHERLAND, W.A., *Heat-transfer and flow-friction characteristics of crossed-rod matrices*, Transactions of the ASME – Journal of Heat Transfer, 1960, 199.
- [80] CHEN, N.C.J., GRIFFIN, F.P., *Effects of pressure drop correlations on Stirling engine performance*, Proc. 18<sup>th</sup> IECEC, 1983, 708.
- [81] WALKER, G., VASISHTA, V., *Heat transfer and friction characteristics of wire-screen Stirling engine regenerators*, Advanced Cryogenic Engineering 1971, 16, 324.
- [82] MIYABE, H., TAKAHASHI, S., HAMAGUCHI, K., *An approach to the design of Stirling engine regenerator matrix using packs of wire gauzes*, Proc. 17<sup>th</sup> IECEC 1982, 1839.
- [83] EHRHARDT, G., *Flow measurements for wire gauzes*, Int. Chem. Eng. 1983, 23, 455.
- [84] LAWS, E.M. LIVESEY, J.L., *Flow through screens*, Ann. Rev. Fluid Mech., 1978, 10, 247.
- [85] PINKER, R.A., HERBERT, M.V., *Pressure loss associated with compressible flow through square-mesh wire gauze*, J. Mech. Eng. Sci. 1967, 9, 11.
- [86] SQUIRES, J.C., *Fluid flow resistance models for wire weaves*, Filtr. Separ. 1984, Sept./Oct., 327.
- [87] WU, W.T., LIU, J.F., LI, W.J., HSIEH, W.H., *Measurement and correlation of hydraulic resistance of flow through woven metal screens*, Int. J. Heat Mass Transf. 2005, 48, 3008.
- [88] FLEMING, D.P., SPARROW, E.M., *Flow in the hydrodynamic entrance region of ducts of arbitrary cross section*, J.Heat Transfer 1969, 91, 345.
- [89] MILLER, R.W., HAN, L.S., *Pressure losses for laminar flow in the entrance region of ducts of rectangular and equilateral triangular cross section*, J.Appl.Mech. 1971, 38, 1083.
- [90] AGGARWALA, B.B., GANGAL, M.K., *Laminar flow development in triangular ducts*, Trans.Can.Soc.Mech.Eng. 1975, 3, 231.
- [91] GANGAL, M.K., *Some problems in channel flow*, Ph.D. Thesis, Dep. Math. Stat., Univ. of Calgary, Calgary, 1974.
- [92] BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N., *Transport phenomena*. Wiley, New York, 1960.
- [93] HARRIS, D.K., CAHELA, D.R., TATARCHUK, B.J., *Wet layup and sintering of metal-containing microfibrinous composites for chemical processing opportunities*, Composites: Part A, 2001, 32, 1117.
- [94] CARMAN, P.C., *Flow of gases through porous media*, Academic Press, New York, 1956.
- [95] FOWLER, J.L. HERTEL, R.L., *Flow of a gas through porous media*, Journal of Applied Physics 1940, 11, 496.
- [95] SHAH R.K., *Laminar flow friction and forced convection heat transfer in ducts of arbitrary geometry*, Int. J. Heat Mass Transfer 1975, 18, 849.
- [96] SCHLICHTING H., *Boundary Layer Theory*, 7th edn., McGraw-Hill, New York, 1979, p. 29.



- [97] GAY, B., MAUGHAN, R., *Mercury vapour transfer studies: the transfer characteristics of gauze screens*, Int. J. Heat Mass Transfer 1963, 6, 277.
- [98] VOGTLANDER, P.H., BAKKER, C.A.P., *An experimental study of mass transfer from a liquid flow to wires and gauzes*, Chem. Eng. Sci. 1963, 18, 583.
- [99] CANO, J., BOHM, U., *Mass transfer in packed beds of screen*, Chem. Eng. Sci. 1977, 32, 213.
- [100] MOBARAK, A.A., ABDO, M.S.E., HASSAN, M.S.M., SEDAHMED, G.H., *Mass transfer behaviour of a flow-by fixed bed electrochemical reactor composed of a vertical stack of screens under single and upward two phase flow*. J. of Applied Electrochemistry 2000, 30, 1269.
- [101] GRAU, J.M., BISANG, J.M., *Mass transfer studies at packed bed rotating cylinder electrodes of woven-wire meshes*. Journal of Applied Electrochemistry 2006, 36, 759.
- [102] SHAH, M.A., ROBERTS, D., *Mass transfer characteristics of stacked metal screens*, w: HULBURT, H.M. (ED.), *Advances in Chemistry, Series 133 – Chemical Reaction Engineering – II*, American Chemical Society, Washington, 1974.
- [103] VARSHNEY, L., SAINI, J.S., *Heat transfer and friction factors correlations for rectangular solar air heater duct packer with wire mesh screen matrices*, Solar Energy 1998, 62, 255.
- [104] DE SMET, C.R.H., DE CROON, M.H.J.M., BERGER, R.J., MARIN, G.B., SCHOUTEN, J.C., *An experimental reactor to study the intrinsic kinetics of catalytic partial oxidation of methane in the presence of heat-transport limitations*, Applied Catalysis A: General, 1999, 187,33.
- [105] MONNERAT, B., KIWI-MINSKER, L., RENKEN, A., *Mathematical modelling of the unsteady-state oxidation of nickel gauze catalysts*, Chemical Engineering Science 2003, 58, 4911.
- [106] CHURCHILL, S.W., BERNSTEIN, M., J., *A correlating equation for forced convection from gases and liquids to a circular cylinder in crossflow*, Heat Transfer 1977, 99, 301.
- [107] WIBULSWAS, P., *Laminar-Flow Heat-Transfer in Non-Circular Ducts*, Ph.D. Thesis, London University, London, 1966.
- [108] SHERONG, D.F., SOLBRIG, C.W., *Analytical investigation of heat or mass transfer and friction factors in a corrugated duct heat or mass exchanger*, Int.J.Heat Mass Transfer 1970, 13, 145.
- [109] QUAH, E.B.H., LI, CH.Z., *Effects of radical desorption on catalyst activity and coke formation during the catalytic pyrolysis and oxidation of light alkanes*, Applied Catalysis A: General 2003, 250, 83.
- [110] WAKAO, N., KAGUEI, S., *Heat and mass transfer in packed beds*, Girdon and Breach Science Publisher, New York, 1982.
- [111] ŁOJEWSKA, J., DYNAROWICZ-ŁĄTKA, P., KOŁODZIEJ, A., *Preparation, characterization and deposition of Langmuir-Blodgett Co, Al organic films for the catalytic applications*, Thin Solid Films, 2005, 495, 299.

- [112] ŁOJEWSKA, J., KOŁODZIEJ, A., DYNAROWICZ-ŁĄTKA, P., WESELUCHA-BIRCZYŃSKA, A., *Engineering and chemical aspects of the preparation of microstructured cobalt catalyst for VOC combustion*, Catalysis Today, 2005, 101, 81.
- [113] ŁOJEWSKA, J., KOŁODZIEJ, A., ŻAK, J., STOCH, J., *Pd/Pt promoted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts for VOCs combustion preparation of active catalyst on metallic carrier*, Catalysis Today, 2005, 105, 655.
- [114] ŁOJEWSKA, J., KOŁODZIEJ, A., DYNAROWICZ-ŁĄTKA, P., WESELUCHA-BIRCZYŃSKA, A., *Mikrostructured kobalt catalyst for VOC combustion. Preparation of active catalyst surface*, Polish J. Chem. Technol., 2005, 7, 31.
- [115] TYCZKOWSKI, J., in: BIEDERMAN, H., (ED.), *Plasma Polymer Films*, Imperial College Press, London, 2004, 143.
- [116] TYCZKOWSKI, J., KAPICA, R., ŁOJEWSKA, J., *Thin cobalt oxide films for catalysis deposited by plasma enhanced metal-organic chemical vapor deposition*, Thin Solid Films 2007, 515, 6590.
- [117] HADJIEV, V.G., ILIEV, M.N., VERGILOV, I.V., *The Raman spectra of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, J. Phys. C: Solid State Phys., 1988, 21, L199.
- [118] VUURMAN, M.A., STUFKENS, D.J., OSKAM, A., DEO, G., WACHS, I.E., *Combined Raman and IR study of MO(x)-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MO(x)=MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, NiO, CoO) catalyst under dehydrated conditions*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, 92, 3259.
- [119] BOIX, A., MIRÓ, E.E., LOMBARDO, E.A., BAÑARES, M.A., MARISCAL, R., FIERRO, J.L.G., *The nature of cobalt species in Co and PtCoZSM5 used for the SCR of NO<sub>x</sub> with CH<sub>4</sub>*, J. Catal., 2003, 217, 186.
- [120] RICHTER, H., WANG, Z.F., LEY, L., *The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon*, Solid State Commun., 1981, 39, 625.
- [121] CAMPBELL, I.H., FAUCHET, P.M., *The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors*, Solid State Commun., 1986, 58, 739.
- [122] ŁOJEWSKA, J., DZIEMBAJ, R., *Deactivation of cobalt hydrogenation catalyst induced by carbonaceous deposits. A model and its experimental verification*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1999, 126, 121.
- [123] Taylor, G.I., *Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube*, Proc. Roy. Soc. 1953, 219A, 186.
- [124] ARIS, R., *On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube*, Proc. Roy. Soc. 1956, 225A, 67.
- [125] DE GROOT, S.R., MAZUR, P., *Non-equilibrium thermodynamics, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1969.*
- [[126] BEJAN, A., *Advanced engineering thermodynamics, New York, Wiley, 1988.*
- [127] ZIMPAROV, V., *Extended performance evaluation criteria for enhanced heat transfer surfaces: heat transfer through ducts with constant wall temperature*, Int. J. Heat Mass Transfer, 2000, 43, 3137.
- [128] KRAJEWSKI, W., KOŁODZIEJ, A., *Ocena efektywności intensyfikacji wymiany ciepła przy pomocy kryterium entropowego*, Inż.Chem. Proc. 2004, 25, 1189.

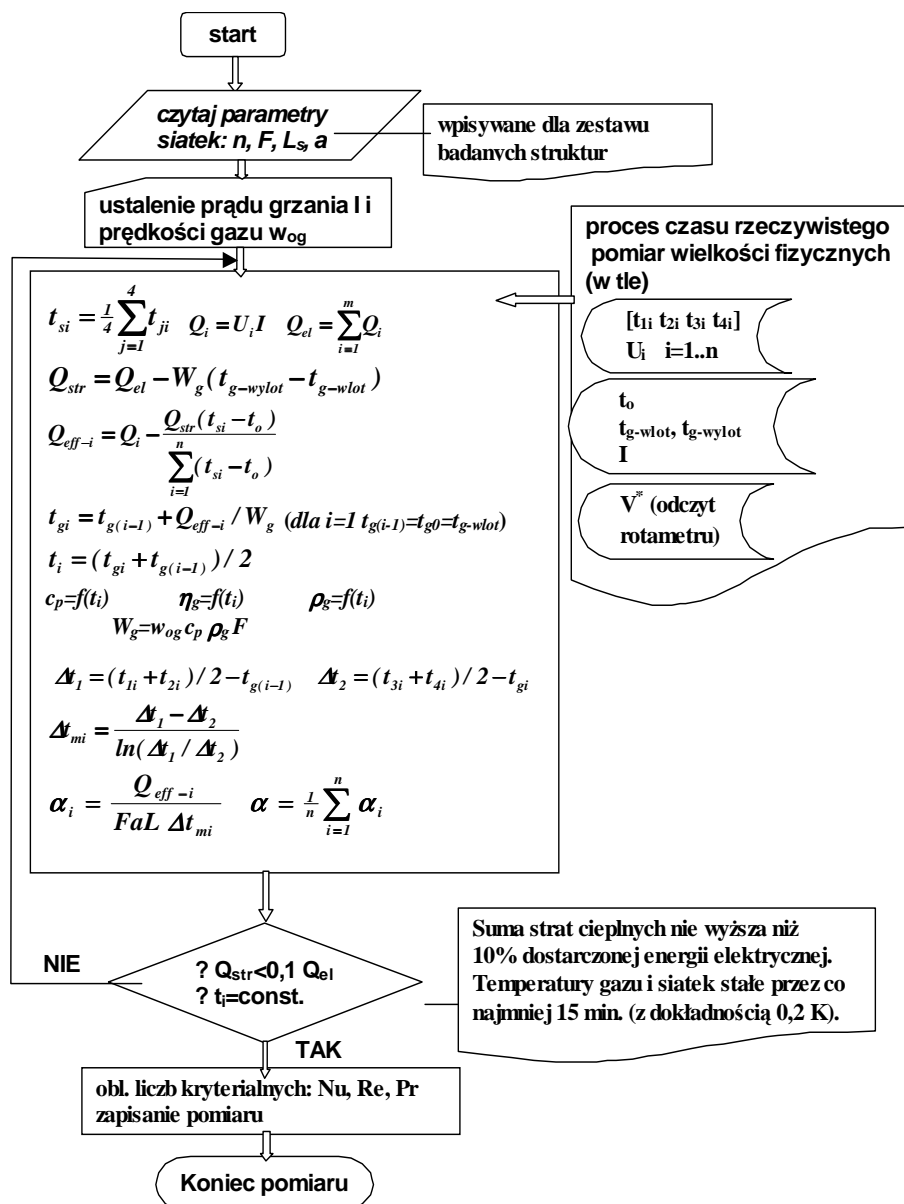
- [129] KJELSTRUP, S., JOHANNESSEN, E., ROSJORDE, A., NUMMEDAL, L., BEDEAUX, D., *Minimizing the entropy production for the methanol producing reaction in a methanol reactor*, Int. J. Appl. Thermodyn. 2000, 3, 147.
- [130] NUMMEDAL, L., COSTEA, M., KJELSTRUP, S., *The coolant temperature profile of an exothermic reactor that gives maximum second law efficiency*, Proc. PRES'01, Florence, Italy, May 2001.
- [131] KJELSTRUP, L., KJELSTRUP, S., COSTEA, M., *Minimizing the entropy production rate of an exothermic reactor with a constant heat-transfer coefficient: the ammonia reaction*, Ind. Chem. Eng. Res. 2003, 42, 1044.



## DODATEK

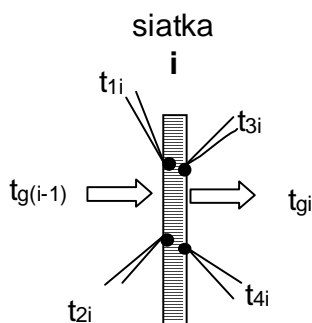
### Uproszczony schemat procedury pomiarowej współczynników wnikania ciepła dla siatek i struktur krótkokanałowych

Schemat przedstawia zasadnicze równania i kolejność obliczeń z blokami decyzyjnymi



Oznaczenia (wszystkie wymiary u układzie SI)

- $a$  – powierzchnia właściwa siatek  
 $c_p$  – ciepło właściwe gazu  
 $F$  – powierzchnia czołowa siatek (równa polu przekroju reaktora)  
 $I$  – prąd elektryczny grzania siatek  
 $i$  – numer siatki ( $i=1..n$ )  
 $L_s$  – grubość siatki  
 $n$  – liczba siatek grzanych w reaktorze  
 $Q_i$  – ciepło wydzielone na siatce  $i$   
 $Q_{el}$  – suma ciepła wydzielonego na siatkach  
 $Q_{str}$  – straty ciepła w całym reaktorze  
 $Q_{eff-i}$  – ciepło efektywnie wydzielone na siatce  $i$  (po odjęciu strat)  
 $[t_{1i} t_{2i} t_{3i} t_{4i}]$  temperatury powierzchni siatki  $i$  (patrz rysunek)  
 $t_{gi}$  – temperatura gazu za siatką  $i$   
 $t_{g-wlot}, t_{g-wydot}$  – temperatura gazu na wlocie i wylocie reaktora  
 $t_i$  – temperatura średnia gazu dla siatki  $i$   
 $t_{si}$  – średnia temperatura powierzchni siatki  $i$   
 $t_o$  – temperatura otoczenia  
 $U_i$  – spadek potencjału elektrycznego na siatce  $i$   
 $V^*$  – przepływ objętościowy gazu  
 $w_{og}$  – prędkość gazu  
 $W_g = w_{og}c_p\rho_g F$  – pojemność cieplna gazu  
 $\alpha_i$  – współczynnik wnikania ciepła dla siatki  $i$   
 $\alpha$  – średni współczynnik wnikania ciepła  
 $\Delta t_1, \Delta t_2$  – różnica temperatur gazu i siatki – odpowiednio strona „wlotowa” i „wylotowa”  
 $\Delta t_{mi}$  – średnia logarytmiczna różnica temperatur gaz-siatka dla siatki  $i$   
 $\eta_g$  – dynamiczny współczynnik lepkości gazu  
 $\rho_g$  – gęstość gazu



Rys. A1. Schemat struktury krótkokanałowej lub siatki z oznaczeniami wielkości mierzonych  
 Fig. A1. Scheme of a short-channel structure (gauze) with symbols of the quantities measured

## SHORT-CHANNEL STRUCTURED CATALYTIC INTERNALS OF THE INTENSE MASS TRANSPORT REACTORS

Various VOCs (*Volatile Organic Compounds*) emissions are a vital problem for environment and human's health [8-11]. Catalytic combustion appears as a promising VOCs abatement method that is usually realised in packed bed or monolithic reactors (Fig. 1, Table 1). In packed beds, high flow resistances seem to be the main drawback, whereas monoliths suffer from low mass transfer intensity. The aim of this work was to develop structures displaying better transport properties accompanied with reasonably low pressure drop.

As judging from the literature [44], the way to intensify transport in capillary channels is to shorten them, to perform the process mainly in the entrance region (Table 2, Fig. 4). The design has been named a short-channel structure [60, 66] realised as sliced monoliths of a different channel shape (Fig. 5) or stacked wire gauzes. Preliminary simulations [60], chapter 2.3, proved the usefulness of such an approach. The structures and gauzes display a significantly higher mass transport compared to monoliths, however, higher flow resistances as well (cf. Figs 6-9). Four wire gauzes (Fig. 10, Table 5) and two short-channel structures of triangular and sine cross section (Fig. 11, Table 6), that were judged as the most promising ones, have been manufactured for further research. The structures were made from metal (kanthal).

Pressure drop was experimentally studied, using the experimental set-up shown in Fig. 13, for all the wire gauzes and short-channel structures mentioned above. The experimental precision was satisfactory (Figs 14 to 17, Table 7) but the models available in the literature were unable to describe properly the flow phenomena for gauzes (cf. Figs 18 to 24). Thus, each of the gauzes needed an individual experimental programme. A new model of flow, that describes the flow resistance for wire gauzes, has been developed. It was built similarly to the Ergun [74] equation (26) but assumed a cylinder (i.e., wire) geometry, eq. (36), and the laminar flow developing in short channel (i.e. wire mesh), eq. (39). The model, eq. (45), contains no parameters estimated based on the experiments but its average accuracy of 14% seems to be satisfactory (Figs 26, 27). The flow resistance for gauzes is significantly higher when compared to classical monoliths. For both short-channel structures pressure drop was only slightly higher than that of monoliths and it was in a reasonable agreement with the theoretical solution for the triangular channel [88], eq. (24) (cf. Figs 29-32).

Heat transfer was experimentally studied by heating the structures or gauze sheets with the direct electric current flowing through them and measuring the temperature differences with use of thermocouples (Fig. 34). Heat transfer coefficients were substantially higher when compared to classical monoliths and comparable to

packed beds. An agreement with the results reported in the literature was satisfactory (Fig. 35). By an analogy with the flow model, the laminar flow developing in a short channel was assumed according to Churchill and Ozoë [50], eq. (53). This allowed to describe all the wire gauzes with the single equation (56), as shown in Fig. 37, with an average error of 10% (Fig. 38). For the short-channel structures the model based on the theoretical solution for triangular channel of Wibulswas [107], eqs (50) and (51). The experimental results for the triangular and sine structures are presented in Figs 39 and 40, respectively, and they are described by eqs (57) and (58).

Although the Chilton-Colburn analogy, eq. (59, 60), was freely applied in the literature so far, to convert heat transfer coefficients into the mass transfer ones and vice versa, the analogy applies in fact to the turbulent flow only. As the flow through gauzes was proved to be laminar, the laminar-flow analogy was proposed, based on the Fourier-Kirchhoff equations for the heat (61) and mass (62) transfer and explained by eqs (63) through (66). The results of the laminar-flow analogy slightly differ from the Chilton-Colburn one (a dozen percent or so). The mass transfer for gauzes was described, based on the mass analogue of Churchill and Ozoë [50] equation (68). The final model equation (69) describes the experiments for all the gauzes, Fig. 42, with an average accuracy of 10% (Fig. 43). The mass transfer for short-channel structures is shown in Fig. 44 (triangular) and Fig. 45 (sine) and its description based on the Wibulswas' [107] mass analogue is done by eqs (71) and (73), respectively, similarly to the case of heat transfer.

The structures were made from kanthal, steel containing approximately 20 wt% of Cr, 3-5 wt% of Al and 1% of Co. The metal was calcined at 900°C during 24 hours and the 1 $\mu$ m thick alumina layer has been formed at the surface that is a stable ground for further catalytic layers (Fig. 50). The cobalt oxide catalyst (CoO<sub>x</sub>) was then deposited using non-equilibrium plasma polymerisation (PE CVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) technique. The CoO<sub>x</sub> (PE CVD) catalyst was characterised by Raman and electron diffraction techniques that proved the presence of cobalt spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals on the surface. The kinetics of the model reaction chosen, i.e. n-hexane combustion, was studied using a gradientless reactor. The results are shown in Fig. 51 and they have been correlated using Arrhenius equation (75) with constants given in Table 14. The Pt catalyst of Bennett et al. [55], that was used for simulations as the virtual reference catalyst, was added to Table 14 as well.

Two essential reactor models were compared, namely plug-flow (76) and dispersion (86) models. The axial dispersion was taken accordingly to Aris [124] (91,92). The differences were very little (less than 3%, cf. Figs 52-55) so the plug model was chosen for the reactor. The reactor model, together with the reaction kinetics and mass transfer model (69), were experimentally validated. The experimental set-up of a large laboratory scale (Fig. 56) allowed the flow up to 10 Nm<sup>3</sup>/h and process temperature up to 600°C. The reactor was filled with knitted wire gauze No. 4 with the CoO<sub>x</sub> (PE CVD) catalyst deposited on it. 36 experiments were performed and they were shown in Fig. 57 vs. the model predictions in terms of



the dimensionless concentration  $\Gamma_L$  at the reactor's end. The average differences between reactive experiments and the model predictions were 15% thus positively validated the reactor model, kinetics and the mass transfer model developed.

The mass transfer for wire gauzes is highly enhanced compared to the classical monoliths and it is comparable to, or better than, the mass transfer for the packed beds of small grains (Figs 46-48). The sine and triangular short-channel structures are situated between monoliths and gauzes (or packed beds). However, the flow resistance for gauzes is significantly higher than that of monoliths, although substantially lower when compared to packed beds (cf. Fig. 49). Flow resistance of short-channel structures is only slightly higher than that of monoliths. It is therefore not easy to compare rationally the different structures. Therefore, three types of criteria were developed to estimate the efficiencies of the structures studied.

The first criterion,  $\chi$ , developed in [60, 67] is the ratio of two dimensionless modules, eq. (97). The numerator is the module that characterises the mass transfer and reaction rate (94) and it is derived from the plug-flow reactor model; the denominator is proportional to the flow resistance (96). The analysis based on criterion  $\chi$  (97) and presented in Figs 58 through 62 points at the short-channel structures, sine and triangular, as the best solutions. Then, the classical monolith appears as a quite good one and next the wire gauzes No. 3 and 4 of high free voidage, especially for high reaction rates. The fast kinetics seems advantageous to the gauzes of high mass transfer rates. The packed bed is much less effective.

The second criterion, the "technological" one, consists in comparison of the necessary reactor length and resulting pressure drop, both referred to a comparative monolith (Table 15), calculated according to eqs. (100) and (101), respectively. The results are shown in Figs 63-66. Again, the short-channel structures are the best and the knitted gauze No. 4 seems a very interesting solution. The fast reaction is inevitable as for a slow one monoliths outweigh.

The third criterion,  $\xi$  (127), based on the minimum of entropy generated in reactor. The derivation of entropy production is given by equations (105) to (126) taking into account entropy generated by mass transfer, eqs (113), (115), (116), and flow friction (124), but not by the irreversible chemical reaction. For some derivations, the entropy generation by mass transfer of all the reactants was taken into account that required numerical solution. For the remaining ones a simple, analytical solution was applied that accounted diffusion of the key component A only. The results of both approaches were quite consistent. The analysis is shown in Figs 68 – 80 and it points at short-channel structures as the most effective ones, and next the gauzes of high void volume. The efficiency of monolith is rated rather highly but the packed bed efficiency is low. Thus, the conclusions derived based on the three independent criteria are rather close. The map presented in Fig. 80 shows the internals that predominates, according to the criterion  $\xi$ , in the  $t-Re$  co-ordinates.

One may conclude, based on the results achieved, that the flow through gauzes is the laminar flow developing in short capillary channel (i.e. wire mesh). Based on

this assumption, models were proposed that are able to describe flow resistances, heat and mass transport for the whole set of wire gauzes studied. The experiments for short-channel structures (sine and triangular) are in reasonable agreement with the theoretical solutions for equilateral triangle. The heat transfer coefficients may be converted into the mass transfer ones, using the laminar-flow analogy developed that gives the results slightly different from the commonly applied Chilton-Colburn analogy.

The cobalt oxide catalyst can be deposited on precalcined metal surface using the non-equilibrium plasma deposition method as a thin film, but its activity is not sufficient yet. The appropriate catalyst activity is necessary for full exploitation of the enhanced mass transfer properties of the structured catalytic internals. The structures made it possible to shorten substantially the reactor, however, usually the price of that is the increase of the pressure drop. Short-channel structures enable to shorten the reactor and simultaneously to decrease the pressure drop, however, under condition of highly active catalyst. The developed criteria confirm the high efficiency of the structures studied with the active catalyst deposited.