

**Instytut Inżynierii Chemicznej  
Polskiej Akademii Nauk**

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

**Zeszyt 28**

**Gliwice 2024**

***Rada Redakcyjna***

**Anna Gancarczyk, Aleksandra Janusz-Cygan, Katarzyna Maresz,  
Adam Rotkegel**

***Redaktor***

**Andrzej Kołodziej**

***Sekretarz Redakcji***

**Agnieszka Gąszczak**

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN  
Gliwice 2024

Adres  
Ul. Bałtycka 5  
44-100 Gliwice

PL ISSN 1509-0760

Druk i oprawa:  
Błękitne\_Studio  
44-100 Gliwice, ul. Chopina 6  
telefon: (32) 335 05 70, 507 177 725  
e-mail: blekitne@blekitne.com.pl

## SPIS TREŚCI

1. Stoyan Nedeltchev  
*Różnice hydrodynamiki kolumny barbotażowej pracującej z czystym etanolem i jego wodnym roztworem.....5*
2. Mikołaj Suwak, Katarzyna Sintera, Tadeusz Kleszcz  
*Opory przepływu w wypełnieniach katalitycznych reaktorów strukturalnych.....19*
3. Agnieszka Ciemięga, Katarzyna Maresz, Janusz Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń  
*Bifunkcyjny przepływowy mikroreaktor do procesu tandemowego deacetalizacji-kondensacji knoevenagela: wpływ stężenia wody .....42*
4. Aleksandra Janusz-Cygan, Anna Pawlaczyk-Kurek, Łukasz Hamryszak, Jolanta Jaschik, Elżbieta Sołtys, Artur Wojdyła, Marek Tańczyk  
*Określenie rozpuszczalności głównych składników biogazu w membranie polisulfonowej.....56*
5. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski  
*Model matematyczny łańcucha dostaw surowców do produkcji biogazu.....79*

## CONTENTS

1. Stoyan Nedeltchev  
*Hydrodynamic difference in the operation of a bubble column with a pure ethanol and aqueous solutions of ethanol* .....5
2. Mikołaj Suwak, Katarzyna Sintera, Tadeusz Kleszcz  
*Flow resistance in catalytic fillings of structural reactor*.....19
3. Agnieszka Ciemięga, Katarzyna Maresz, Janusz Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń  
*Bifunctional continuous-flow microreactor for deacetalization-knoevenagel condensation tandem process: impact of water concentration*.....42
4. Aleksandra Janusz-Cygan, Anna Pawlaczyk-Kurek, Łukasz Hamryszak, Jolanta Jaschik, Elżbieta Sołtys, Artur Wojdyła, Marek Tańczyk  
*Determination of the solubility of the main biogas components in a polysulfone membrane* .....56
5. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski  
*Mathematical model of the feedstocks supply chain in biogas production*.....79

STOYAN NEDELTCHEV

## HYDRODYNAMIC DIFFERENCE IN THE OPERATION OF A BUBBLE COLUMN WITH A PURE ETHANOL AND AQUEOUS SOLUTIONS OF ETHANOL

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

In this work are discussed the differences in the identification of the main transition velocity  $U_{trans-1}$  in a bubble column (0.1 m in ID) operated with pure ethanol (96 %) and aqueous solutions of ethanol (0.5–1.5 wt %). By means of a well-pronounced local minimum in the profiles of two new identification parameters (novel hybrid index and alternative hybrid index) was distinguished the  $U_{trans-1}$  value (end of the homogeneous flow regime). In the case of pure ethanol the  $U_{trans-1}$  value was identified at 0.028 m/s, whereas in the case of aqueous ethanol solutions the  $U_{trans-1}$  value was constant at 0.055 m/s irrespective of the ethanol's concentration. An additional transition velocity (onset of complete foaming regime) was identified only in the case of aqueous solutions of ethanol.

*Keywords:* bubble column, flow regime transitions, novel identifiers, aqueous ethanol solutions

### 1. INTRODUCTION

Bubble columns (BCs) are simple but very effective gas-liquid contactors. These facilities are characterized with the absence of moving parts, simplified maintenance procedures, uniform temperature distributions and they exhibit excellent mass and heat transfer coefficients and improved selectivity [1]. That is why, these important gas-liquid contactors are widely used in many chemical, biological and petrochemical industrial applications. Various useful processes such as oxidations, chlorinations,

oxychlorinations, carboxylations, carbonylations, suphonations, dehydrosulphonations, hydrogenations, alkylations, polymerisations, esterifications and hydrogenations can be performed in BCs. Most of these processes are being performed at high temperature and pressure. Due to their very good heat transfer performance, BCs are preferred for exothermic reactions.

The BC hydrodynamics is complex and difficult to predict (especially at high gas flow rates). The reactor volume productivity, liquid mixing, mass and heat transfer regime is established. For the purposes of this work, the following notation will be used:  $U_{trans-1}$  corresponds to the end of the homogeneous FR and  $U_{trans-2}$  corresponds to the onset of the complete foaming regime.

Precise knowledge of the hydrodynamic conditions in the BCs is required to ensure the largest possible contact surface between the two phases to achieve the desired reaction properties, operating conditions and to minimize the dead zones inside the column. The hydrodynamic conditions inside the column can be varied in terms of superficial gas velocity  $U_g$ , sparger layout and column design, physical parameters of the involved components, etc. An efficient sparger design is crucial for the optimal distribution of the gaseous phase in the liquid with minimum construction, operation and maintenance costs. The  $U_g$  value is the key operational parameter, which determines the performance and efficiency of BCs.

Alcoholic solutions are known to stabilize the homogeneous FR due to the suppression of coalescence [2,3]. The stabilization of the homogeneous FR by the addition of ethanol has been confirmed by several groups [4-7]. Besagni et al. [8] have studied the effect of the addition of ethanol on the main transition in a large-diameter BC (0.24 m in ID). The authors also found that the presence of ethanol stabilizes the homogeneous FR, increases the gas holdup and bubble shape as well as the bubble size distributions. Nedeltchev et al. [9] found that in the case of nitrogen–ethanol (96 %) system aerated in a narrow BC (0.1 m in ID) the main transition velocity  $U_{trans-1}$  occurs at 0.028 m/s. By means of another parameter this transition

velocity was identified at 0.025 m/s [10]. It was mentioned that Krishna et al. [4] reported  $U_{trans-1}$  value of 0.027 m/s in a narrower BC (0.05 m in ID) equipped with a porous plate distributor.

Nedeltchev et al. [9] found that at elevated pressure (0.3 MPa) the end of the homogeneous FR occurred at 0.045 m/s, i.e. it was shifted to higher  $U_g$  value. This transition velocity (0.045 m/s) is predictable by means of the empirical correlation of Im et al. [11].

The main objective of this work is to compare the main transition velocities identified by the same reliable parameter in a BC operated with pure ethanol and aqueous solutions of ethanol and to draw some important conclusions about the BC operation with alcohols.

## 2. NEW IDENTIFICATION METHODS

### 2.1. NOVEL HYBRID INDEX (NHI)

This dimensionless parameter will be applied to differential pressure (DP) fluctuations measured in a narrow BC (0.1 m in ID) equipped with a perforated plate (PP) distributor and operated with a nitrogen–ethanol (96 %) system. The DP time series (10 000 points, 100 s) will be divided into 10 different intervals consisting of 1000 points. Then, the local average absolute deviation (AAD) in each period will be estimated. AAD is a robust statistical estimator of the data width around the mean. It is a sum of all absolute differences  $|x_j - x_{mean}|$  divided by the total number of points (10 000) in the time series. In the algorithm below dimensionless AAD values are used. In other words, the dimensional AAD is divided by 1 mbar since most of the dimensional AAD values in the homogeneous FR are below this threshold value.

Further, the probability  $P_i$  for having such a data sequence yielding a particular AAD in each period will be calculated as a ratio of the AAD in that period divided by the sum of all AAD values:

$$P_i = AAD_i(d) / \sum_{i=1}^N AAD_i(d) \quad (1)$$

The information amount  $IA_i$  in each period will be calculated as follows:

$$IA_i = -\log(P_i) \quad (2)$$

The novel hybrid index (NHI) represents the following ratio:

$$NHI = |\sum_{i=1}^N IA_i - \sum_{i=1}^N AAD_i(d)| / \sum_{i=1}^N IA_i \quad (3)$$

At low  $U_g$  values the NHI value is much higher than 1. However, at  $U_g$  values beyond 0.025 m/s it varies between 0 and 1. The NHI value characterizes the statistical non-uniformity in the measured signal. At the main regime transition velocity the signals are better ordered, i.e. statistically more uniform [12].

## 2.2. ALTERNATIVE HYBRID INDEX (AHI)

In the case of aqueous solutions of ethanol, the gauge pressure (GP) fluctuations become smaller and thus the NHI algorithm loses its capability to identify clearly the main transition velocity. For such cases, an alternative hybrid index (AHI) was developed. It is a function of the dimensionless total AAD (based on all 10 000 points) and dimensionless bubble rise velocity:

$$AHI = 1 - (AAD_T(d) / U_b(d)) \quad (4)$$

The total AAD was rendered dimensionless by dividing it to 1 mbar, i.e. the threshold value for the homogeneous FR. In the same way, the bubble rise velocity  $U_b$  was rendered dimensionless by dividing it to 1 m/s, which is the upper limit for this key parameter. In other words, the  $U_b$  values never exceed this critical bubble rise velocity. It is noteworthy that at high  $U_g$  values the AHI could exceed the unity value.



### 3. MEASUREMENT TECHNIQUES

#### 3.1. GAUGE PRESSURE (GP) FLUCTUATIONS

The gauge pressure (GP) fluctuations (10 000 values) in a narrow BC (0.1 m in ID) operated with aqueous solutions of ethanol (0.5–1.5 wt %) have been recorded by means of the pressure sensor PR-33X (range: 0-1 bar) of the company Keller AG (Switzerland). The sensor was installed at an axial position of 0.65 m above the PP gas distributor (96 orifices  $\times$   $\varnothing$  1.0 mm). Two examples of GP fluctuations at different  $U_g$  values are illustrated in Fig.1.

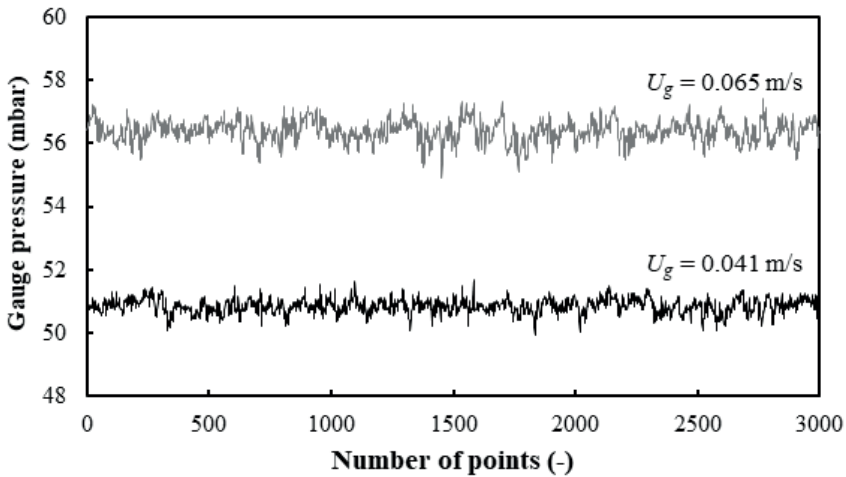


Fig. 1. GP fluctuations at two different  $U_g$  values in an aqueous solution of ethanol (0.5 wt %).

Rys. 1. Wahania ciśnienia manometrycznego (GP) przy dwóch wartościach prędkości gazu  $U_g$  w wodnym roztworze etanolu (0,5% wag.).

#### 3.2. DIFFERENTIAL PRESSURE (DP) FLUCTUATIONS

The DP fluctuations in a stainless steel column (0.102 m in ID; height: 2.4 m) operated with a nitrogen – ethanol (96 %) system have been measured

(at a sampling frequency of 100 Hz) at an axial height of 0.65 m by means of a DP transducer (LABOM GmbH, Germany, range 0–1 bar). The column was equipped with a PP sparger (19 orifices  $\times \varnothing$  1.0 mm). Sample DP fluctuations are exhibited in Fig. 2. One end of the DP sensor was flush mounted with the column's wall at an axial position of 0.65 m, whereas the other end of the DP transducer was connected to the column's top.

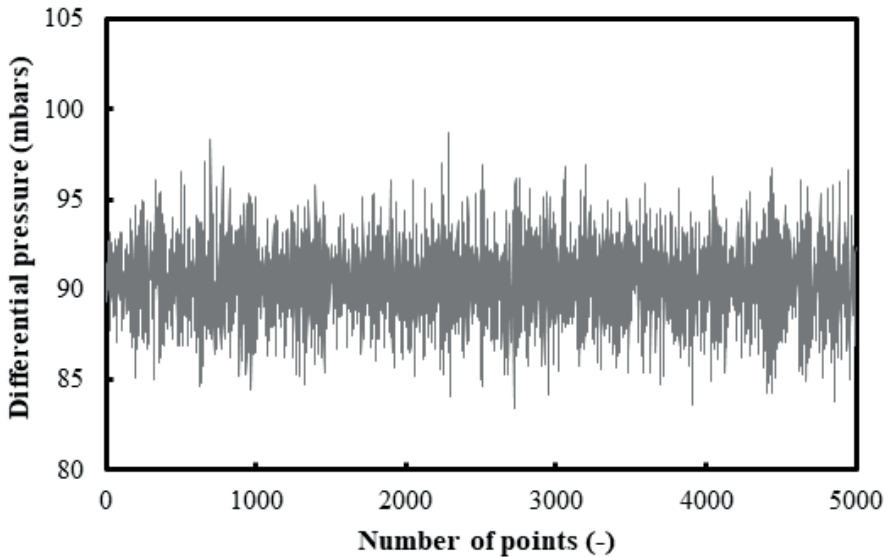


Fig. 2. Differential pressure fluctuations at  $U_g = 0.046$  m/s in a nitrogen–ethanol BC.  
Rys. 2. Wahania różnicy ciśnień dla  $U_g = 0.046$  m/s w kolumnie barbotażowej, pracującej w układzie azot-etanol.

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1. GP FLUCTUATIONS IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ETHANOL

Fig. 3 shows that the alternative hybrid index (AHI) is capable of identifying the main transition velocities in the case of an aqueous solution of ethanol (0.5 wt %). The main transition velocity  $U_{trans-1}$  occurs at  $U_g = 0.055$  m/s (end of homogeneous FR) and is clearly identifiable by the zero AHI value. Another local minimum in the AHI profile appears at 0.082 m/s. It marks the onset of the complete foaming regime (denoted in this work as second transition velocity  $U_{trans-2}$ ). The upper zone of the bubble bed is occupied by a deep foaming layer consisting of very small and tightly packed bubbles. In between the transition velocities  $U_{trans-1}$  and  $U_{trans-2}$  is existing the heterogeneous FR.

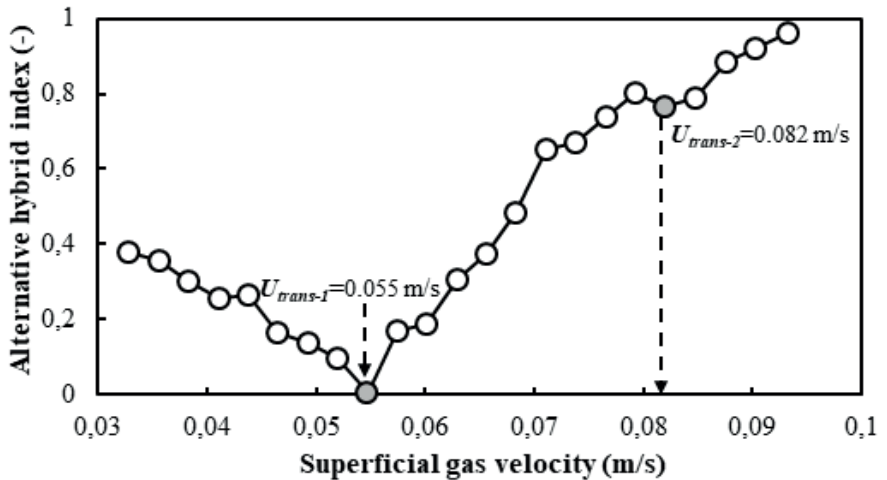


Fig. 3. FR identification in a BC operated with an aqueous solution of ethanol (0.5 wt %).

Rys. 3. Identyfikacja reżimu przepływu w kolumnie barbotażowej zasilanej wodnym roztworem etanolu (0,5% wag.).

When the concentration of ethanol in the mixture with a deionized water is doubled, then the main transition velocity  $U_{trans-1}$  remains unchanged at 0.055 m/s, whereas the second transition velocity  $U_{trans-2}$  shifts to a higher  $U_g$  value (0.093 m/s). Fig. 4 shows that only the first transition velocity  $U_{trans-1}$  is characterized with a well-pronounced local minimum.

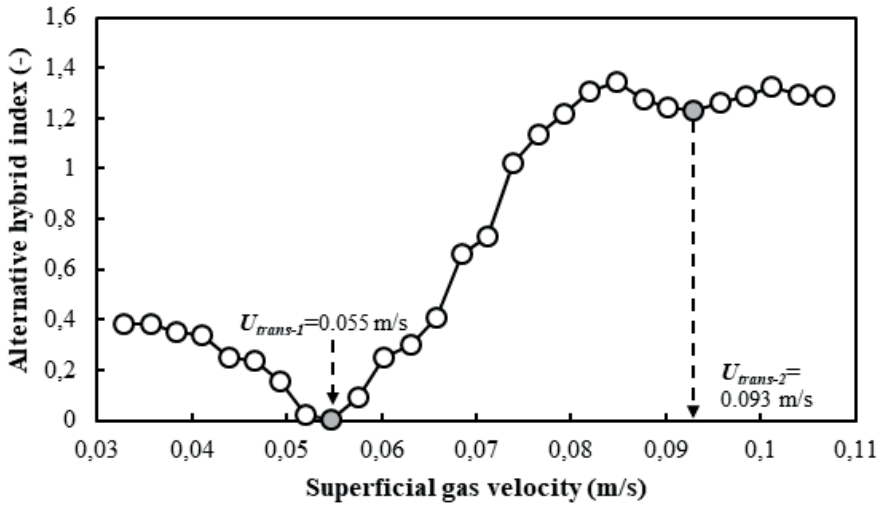


Fig. 4. FR identification in a BC operated with an aqueous solution of ethanol (1.0 wt %).

Rys. 4. Identyfikacja reżimu przepływu w kolumnie barbotażowej zasilanej wodnym roztworem etanolu (1,0% wag.).

When the concentration of the ethanol in the mixture is tripled, then the  $U_{trans-1}$  value remains the same (0.055 m/s), whereas the  $U_{trans-2}$  value is identifiable at  $U_g = 0.085$  m/s. Fig. 5 illustrates that the first transitional velocity  $U_{trans-1}$  is identified on the basis of a well-pronounced local minimum, whereas the second one  $U_{trans-2}$  is distinguishable on the basis of a local maximum, which detects the change of the trend in the AHI profile.

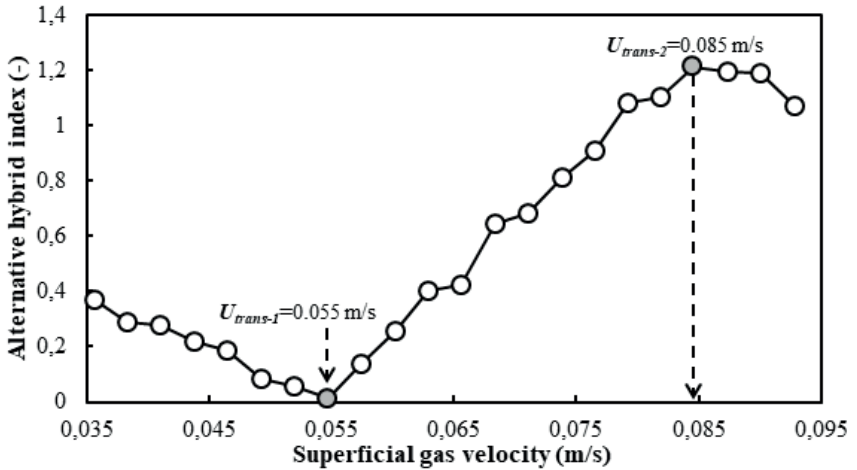


Fig. 5. FR identification in a BC operated with an aqueous solution of ethanol (1.5 wt %).

Rys. 5. Identyfikacja reżimu przepływu (FR) panującego w kolumnie barbotażowej pracującej na wodnym roztworze etanolu (1,5% wag.).

#### 4.2. DP FLUCTUATIONS IN A NITROGEN–ETHANOL SYSTEM

Fig. 6 shows that in the case of a nitrogen–ethanol (96 %) system aerated at ambient pressure in a narrow BC (0.1 m in ID, PP gas distributor ( $19 \times \emptyset 1.0$  mm)), only the first transition velocity  $U_{trans-1}$  is identifiable. The use of a nitrogen gas instead of air is a very minor difference since both gases have very similar properties. At  $U_g = 0.028$  m/s a well-pronounced local minimum in the NHI profile is observed. It distinguishes the boundary between the homogeneous and heterogeneous FRs. This regime boundary is the most important transition in the BC operation. The monotonously decreasing NHI values imply that the gas–liquid dispersion is becoming more homogeneous up to the transition point. Krishna et al. [4] have reported that the transitional gas holdup is 0.14 in their BC and based on a Wallis plot the authors have shown that the transitional point is 0.027 m/s in the case of a BC (0.05 m in ID, porous distributor: 20 – 40  $\mu$ m) operated with an air–ethanol system. It

is noteworthy that the semi-empirical correlation of Reilly et al. [13] overpredicts (0.038 m/s) the experimental  $U_{trans-1}$  value. So, obviously this correlation needs to be improved (in the case of alcohols). The empirical correlation of Im et al. [11] also yields 0.037 m/s for the main transition velocity. It is also interesting to note that a transition FR cannot be clearly distinguished. Fig. 6 exhibits also that the heterogeneous FR is characterized with a monotonous NHI increase. This is attributed to the constantly increasing large coalesced bubbles. It is also hard to distinguish the onset of the complete foaming regime.

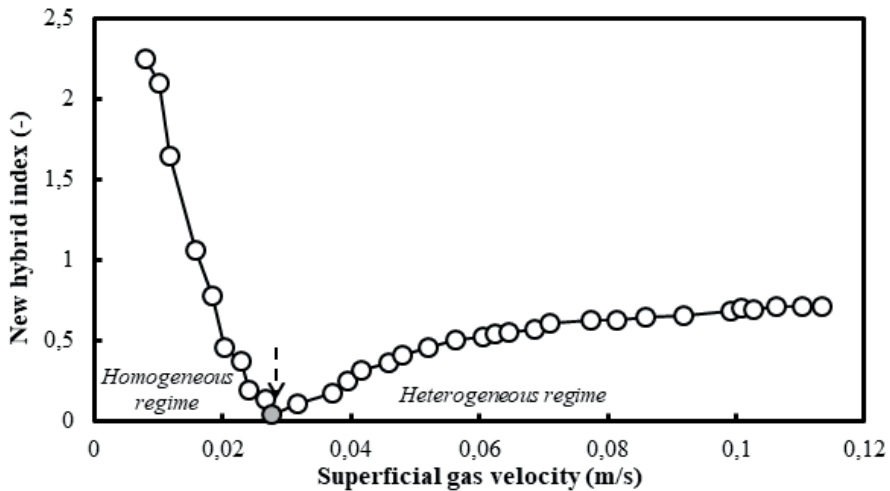


Fig. 6. Dependence of the NHI on  $U_g$  in a BC operated with a nitrogen–ethanol system.  
 Rys. 6. Zależność nowego indeksu hybrydowego (NHI) od prędkości gazu  $U_g$  w kolumnie barbotażowej pracującej w układzie azot–etanol.

## CONCLUSIONS

Based on two new indices (NHI and AHI) was demonstrated that the main transition velocity  $U_{trans-1}$  in a BC operated with a pure ethanol occurs much

earlier than in the cases of aqueous ethanol solutions (0.5–1.5 wt %). In the nitrogen–ethanol system the main transition velocity  $U_{trans-1}$  was identified at 0.028 m/s, whereas in the case of mixtures of deionized water and ethanol (0.5–1.5 wt %) the  $U_{trans-1}$  value was always identified at 0.055 m/s. The second finding is that in a nitrogen–ethanol system only one main transition velocity was identified, whereas in the aqueous solutions of ethanol two transition velocities ( $U_{trans-1}$  and  $U_{trans-2}$ ) were distinguished. The novel hybrid index (NHI) is not very effective when the bubbles become smaller as in the cases of aqueous solutions of ethanol. That is why, the alternative hybrid index (AHI) was developed and successfully applied in these cases.

#### SYMBOLS

$AAD$	– average absolute deviation, mbar
$AAD(d)$	– dimensionless AAD, –
$AAD_T$	– total AAD (based on all data points), mbar
$AAD(d)$	– dimensionless total AAD, –
$AHI$	– alternative hybrid index, –
$i$	– number of the interval in the time series, –
$IA$	– information amount, bit
$j$	– number of a given point in the time series, –
$N$	– number of intervals, –
$NHI$	– novel hybrid index, –
$P$	– probability, –
$U_b$	– bubble rise velocity, m/s
$U_b(d)$	– dimensionless bubble rise velocity, –
$U_g$	– superficial gas velocity, m/s

$U_{trans-1}$	– first transition velocity, m/s
$U_{trans-2}$	– second transition velocity, m/s
$x$	– point from the time series, mbar
$x_{mean}$	– mean in the given interval, mbar

#### ABBREVIATIONS

BC	– bubble column
DP	– differential pressure
FR	– flow regime
GP	– gauge pressure
PP	– perforated plate

#### REFERENCES

- [1] Shetty, S. A., Kantak, M. V., Kelkar, B. J., 1992. Gas-phase backmixing in bubble-column reactors. *AIChE J.* 38, 1013-1026.
- [2] Hikita, H. Asai, S., Tanigawa, K., Segawa, K., Kitao, M., 1980. Gas holdup in bubble columns. *Chem. Eng. J.*, 20, 59-67.
- [3] Jamialahmadi, M., Müller-Steinhagen, H., 1992. Effect of alcohol, organic acid and potassium chloride concentration on bubble size, bubble rise velocity and gas holdup in bubble columns. *Chem. Eng. J.*, 50, 47-56.
- [4] Krishna, R., Ellenberger, J., Maretto, C., 1999. Flow regime transition in bubble columns. *Int. Commun. Heat and Mass Transfer*, 467-465.
- [5] Krishna, R., Dreher, A. J., Urseanu, M. I., 2000. Influence of alcohol addition on gas holdup in bubble columns: development of a scale up model. *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, 27, 465-472.
- [6] Krishna, R., Urseanu, M. I., Dreher, A. J., 2000. Gas holdup in bubble columns: influence of alcohol addition versus operation at elevated pressures. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, 39, 371-378.



- 
- [7] Al-Oufi, F. M., Rielly, C. D., Cumming, I. W., 2011. An experimental study of gas void fraction in dilute alcohol solutions in annular gap bubble columns using a four-point conductivity probe. *Chem. Eng. Sci.*, 66, 5739-5748.
- [8] Besagni, G., Inzoli, F., De Guido, G., Pellegrini, L. A., 2016. Experimental investigation on the influence of ethanol on bubble column hydrodynamics. *Chem. Eng. Res. Des.*, 112, 1-15.
- [9] Nedeltchev, S., Katerla, J., Basiak, E., 2022. Novel hybrid methods for identifying the main transition velocities in various bubble columns. *J. Chem. Eng. Japan*, 55, 201-216.
- [10] Nedeltchev, S., Mörs, F., Mühlbauer, A., Hlawitschka, M. W., Graf, F., Kolb, Th., Bart, H.-J., 2021. Reliable identification of the first transition velocity in various bubble columns based on accurate sophisticated methods. *Chem. Eng. Res. Des.*, 165, 409-425.
- [11] Im, H., Park, J., Lee, J. W., 2019. Prediction of main regime transition with variations of gas and liquid phases in a bubble column. *ACS Omega*, 4, 1329-1343.
- [12] Letzel, H. M., Schouten, J. C., Krishna, R., Van den Bleek, C. M., 1997. Characterization of regimes and regime transitions in bubble columns by chaos analysis of pressure signals. *Chem. Eng. Sci.*, 52, 4447-4459.
- [13] Reilly, I. G., Scott, D. S., De Bruijn, T. J. W., MacIntyre, D., 1994. The role of gas phase momentum in determining gas holdup and hydrodynamic flow regimes in bubble column operations. *Can. J. Chem. Eng.*, 72, 3-12.

STOYAN NEDELTCHEV

#### RÓŻNICE HYDRODYNAMIKI KOLUMNY BARBOTAŻOWEJ PRACUJĄCEJ Z CZYSTYM ETANOLEM I JEGO WODNYM ROZTWOREM

W pracy omówiono różnice w identyfikacji głównej prędkości przejścia  $U_{trans-1}$  w kolumnie barbotażowej (0,1 m w ID) pracującej na czystym etanolu (96%) i wodnych roztworach etanolu (0,5-1,5% wag.). Za pomocą wyraźnego lokalnego minimum w profilach dwóch nowych parametrów identyfikacyjnych (nowego indeksu hybrydowego i alternatywnego indeksu hybrydowego) wyznaczono wartość  $U_{trans-1}$  (koniec homogenicznego reżimu przepływu). W przypadku czystego etanolu wartość  $U_{trans-1}$

określono na 0,028 m/s, podczas gdy w przypadku wodnych roztworów etanolu wartość  $U_{trans-1}$  była stała i wynosiła 0,055 m/s niezależnie od stężenia etanolu. Dodatkowa prędkość przejścia (początek reżimu całkowitego pienienia) została zidentyfikowana tylko w przypadku wodnych roztworów etanolu.

*Słowa kluczowe:* kolumna barbotażowa, zmiany reżimu przepływu, nowe identyfikatory, wodne roztwory etanolu

*Received:* 3.10.2024

*Accepted:* 19.11.2024

MIKOŁAJ SUWAK, KATARZYNA SINDERA, TADEUSZ KLESZCZ

## OPORY PRZEPEŁYWU W WYPEŁNIENIACH KATALITYCZNYCH REAKTORÓW STRUKTURALNYCH

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przedmiotem badań była charakterystyka zjawisk przepływowych w krótkokanałowych wypełnieniach strukturalnych nowej generacji, tzw. struktur opływowych. Są to struktury o zmodyfikowanym kształcie przekroju poprzecznego ścianek, uformowanym na wzór skrzydła samolotu. Badaniom poddano nośniki wydrukowane ze stali 316 metodą SLM o sześciokątnych kształtach przekroju poprzecznego i długościach kanałów równych 3, 6 i 12 mm.

*Słowa kluczowe:* reaktory strukturalne, wypełnienia katalityczne, ochrona środowiska

### 1. WPROWADZENIE

Rosnąca emisja gazów szkodliwych dla środowiska (np. metan, tlenki azotu i siarki, lotne związki organiczne) oraz wynikające z niej zmiany w środowisku naturalnym są powodem, dla którego poszukuje się i rozwija technologie umożliwiające redukcje ilości uwalnianych gazów ze źródeł antropogenicznych [1, 2]. Jednym ze sposobów na ograniczanie tego problemu, jest zastosowanie reaktorów katalitycznych, w których prowadzi się proces oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych (np. poprzez utlenianie) [3, 4]. W przemyśle dominują dwa typy reaktorów: reaktory ze

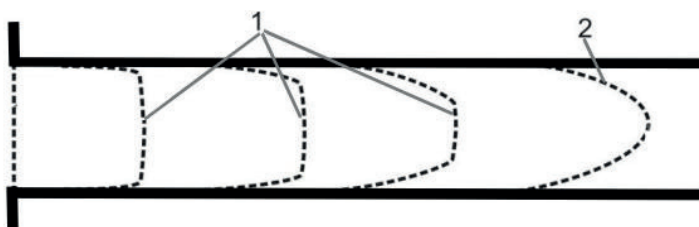
łożem usypanym oraz reaktory monolityczne. Pierwsze rozwiązanie zapewnia znacznie intensywniejszy transport ciepła i masy, podczas gdy drugie cechuje się o wiele niższymi oporami przepływów [5].

W przypadku reaktorów monolitycznych, ze względu na małe średnice kanałów, przepływ płynu odbywa się w sposób laminarny. Profile prędkości, temperatury oraz stężenia na przeważającej długości kanału są wówczas w pełni rozwinięte (paraboliczne), przez co transport ciepła i masy odbywa się na drodze porównywalnej z ekwiwalentnym promieniem kanału. Zintensyfikowanie przewodzenia ciepła i wymiany masy w reaktorach monolitycznych jest możliwe poprzez skrócenie jego długości, co zostało zaproponowane i eksperymentalnie potwierdzone w pracach Kołodzieja i wsp. [6, 7]. To rozwiązanie opiera się na dobraniu długości struktury w taki sposób, aby rozwijający się przepływ laminarny występował na całej lub przeważającej długości kanału. Transport ciepła i masy zachodzi wówczas tylko przez stosunkowo cienką warstwę przyścienną, co skutkuje większymi współczynnikami wnikania ciepła i masy oraz wyższymi współczynnikami oporu przepływu w porównaniu do przepływu laminarnego rozwiniętego [8]. Współczynniki te opisywane są w literaturze za pomocą liczb kryterialnych, takich jak liczba Nusselta (wnikanie ciepła), Sherwooda (wnikanie masy) czy Fanninga (opory przepływu), które Shah i London [8] prezentują w formie zależności od bezwymiarowej długości kanału zdefiniowanej dla przepływu rozwijającego się:

$$\text{termicznie} \quad L^* = \frac{L}{d_h \cdot Re \cdot Pr} \quad (1)$$

$$\text{masowo} \quad L^{*M} = \frac{L}{d_h \cdot Re \cdot Sc} \quad (2)$$

$$\text{hydrodynamicznie} \quad L^+ = \frac{L}{d_h \cdot Re} \quad (3)$$



Rys. 1. Formowanie się profilu prędkości/temperatury/stężenia w kanale: 1 - przepływ laminarny rozwijający się, 2 - przepływ laminarny rozwinięty.

Fig. 1. Formation of velocity/temperature/concentration profile in the channel: 1 - developing laminar flow, 2 - developed laminar flow.

Wypełnienia monolityczne, w których przepływ laminarny rozwijający się występuje na całej lub przeważającej długości kanału są nazywane strukturami krótkokanałowymi.

Parametrem wpływającym na właściwości transportowe i przepływowe wypełnień monolitycznych jest, obok długości kanałów, również kształt ich przekroju poprzecznego. Wpływ ten można ocenić porównując np. wartości liczb Nusselta dla laminarnego przepływu rozwiniętego (full developed - fd), dla którego wartość ta jest funkcją tylko kształtu kanału. Wartości te zostały zamieszczone w Tab. 1 z uwzględnieniem dwóch różnych warunków brzegowych: stały strumień ciepła dostarczany do ścianki kanału ( $\langle H \rangle$ ) lub stała temperatura ścianki kanału ( $\langle T \rangle$ ). Na podstawie danych zamieszczonych w Tab. 1 wynika, że najbardziej korzystnym kształtem przekroju poprzecznego kanału jest koło [9-15]. Należy pamiętać jednak o tym, że kształt ten charakteryzuje się najbardziej korzystnymi właściwościami transportowymi w odniesieniu do pojedynczego kanału. W przypadku rozważania całego monolitu - bardziej korzystnym jest zastosowanie kanałów o przekroju sześciokąta foremnego niż koła, ponieważ takie rozwiązanie zapewnia lepszy stopień wypełnienia przekroju poprzecznego monolitu (około 10% więcej kanałów w monolicie).

Tabela 1. Parametry transportowe i przepływowe dla wybranych geometrii przekroju poprzecznego kanałów.

Table 1. Transport and flow parameters for selected channel cross-sectional geometries.

Kształt przekroju poprzecznego kanału	$Nu_{fd<H>}$	$Nu_{fd<T>}$	$(fRe)_{fd}$	$\frac{Nu_{fd<H>}}{(f \cdot Re)_{fd}}$	$\frac{Nu_{fd<T>}}{(f \cdot Re)_{fd}}$	Lit.
Kwadrat	3,608	2,976	14,227	0,254	0,209	[16]
Trójkąt równoboczny	3,111	2,47	13,333	0,233	0,185	[16, 17]
Koło	4,364	3,657	16	0,273	0,229	[17]
Sześciokąt foremny	4,002	3,346	15,054	0,266	0,222	[17,18]

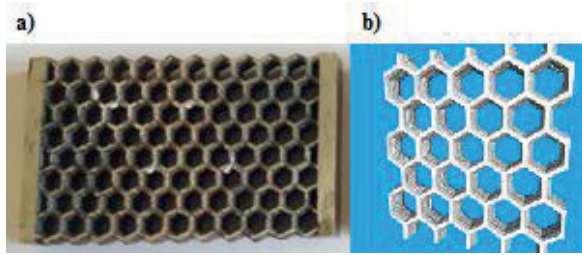
Jak powszechnie wiadomo, kształt omywanego obiektu ma istotny wpływ na wartość współczynnika oporu czołowego,  $C_D$ , który z kolei wpływa na wielkość oporów czołowych. Duże znaczenie ma również promień krzywizny obiektu (zarówno w odniesieniu do powierzchni czołowej, jak i dalszej części kształtu). Łza, kula i półkula mają bardzo zbliżony kształt powierzchni czołowej, jednak kształt łzy, dzięki wydłużonej części tylnej, charakteryzuje się mniejszymi oporami czołowymi niż półkula i kula. Z kolei profil skrzydła samolotu, dzięki jeszcze bardziej wydłużonemu kształtowi oraz mniejszej krzywiznie powierzchni czołowej, posiada wartość  $C_D$  o rząd mniejszą niż łza [19, 20].

Ponieważ struktury sześciokątne charakteryzują się zarówno korzystnymi parametrami transportowymi i przepływowymi (patrz Tab. 1.) oraz upakowaniem kanałów, celem pracy było doświadczalne wyznaczenie oporów przepływu powietrza przez wypełnienia reaktorów katalitycznych nowej generacji, tzn. struktur opływowych o sześciokątnym kształcie przekroju poprzecznego kanałów. Zasadniczą innowacją proponowanych wypełnień jest ukształtowanie ścianki kanałów na podobieństwo skrzydła

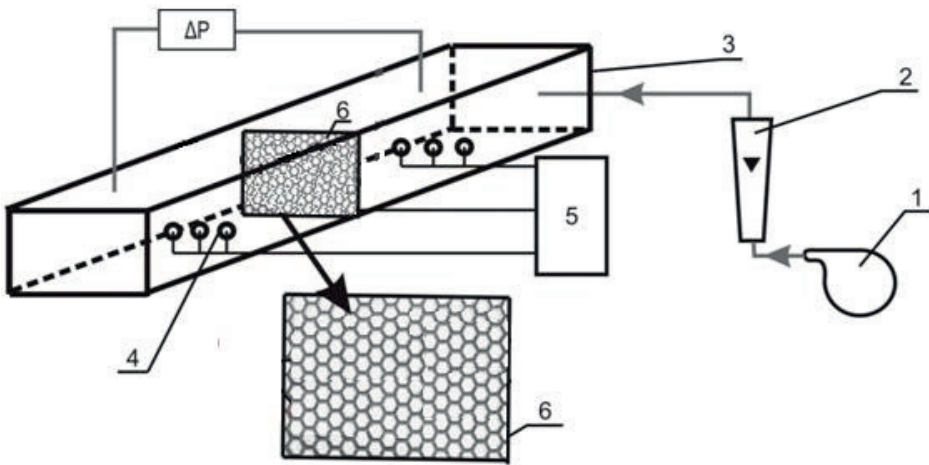
samolotu. Jako profil ścianki wybrano profil skrzydła NACA 0006. Taka geometria powinna znacząco zintensyfikować transport ciepła i masy w porównaniu do tradycyjnych monolitów i struktur krótkokanałowych, równocześnie opory przepływu powinny być nieco większe niż dla monolitów i zbliżone do wartości charakterystycznych dla struktur krótkokanałowych. Opracowano własne korelacje opisujące eksperymentalnie otrzymane wartości współczynników oporu Fanninga. Ponieważ, jak dotąd, brak jest prac na temat krótkokanałowych nośników katalitycznych o opływowym kształcie ścianek, otrzymane wyniki eksperymentalne porównano z wartościami obliczonymi na podstawie korelacji opracowanych dla struktur krótkokanałowych, a także wypełnień klasycznych (monolitycznego i złoża usypanego).

## 2. METODYKA BADAWCZA

Struktury testowane eksperymentalnie zostały wytworzone techniką selektywnego stapiania laserowego (ang. Selective Laser Melting, SLM) ze stali nierdzewnej 316L przy użyciu urządzenia SLM 50 firmy Realizer. Wszystkie nośniki zostały wytworzone na Politechnice Wrocławskiej. Przykładowe zdjęcie oraz model 3D testowanej eksperymentalnie struktury przedstawiono na Rys. 2. W celu zweryfikowania dokładności wydruku, wykorzystując metodę tomografii komputerowej (ang. x-ray computed tomography - XCT), określono powierzchnię właściwą ( $S_v$ , ang. specific surface area), porowatość ( $\epsilon$ ) oraz wysokość wewnętrzną kanału ( $h$ ), która istotnie zmienia się wzdłuż długości struktury. Technika XCT polega na skanowaniu wykonanej struktury, czego rezultatem jest seria obrazów przekrojów poprzecznych próbki „warstwa po warstwie” [21]. Metoda ta jest stosowana w przypadku nośników katalitycznych o strukturze 3D [22, 23]. Analiza wykonana została za pomocą urządzenia Metrotom 1500 firmy Zeiss, z rozdzielczością wynoszącą 63,88  $\mu\text{m}$ , we współpracy z Politechniką Wrocławską.



Rys. 2. a) Zdjęcie, b) model 3D (XCT) testowanej struktury opływowej.  
 Fig. 2. Photo, b) 3D model (XCT) of the tested streamlined structure



Rys. 3. Aparatura pomiarowa: 1 - sprężarka, 2 - rotometr, 3 - reaktor, 4 - termopary, 5 - system zbierania/przetwarzania danych, 6 - struktura.  
 Fig. 3. Measuring equipment: 1 - compressor, 2 - rotameter, 3 - reactor, 4 - thermocouples, 5 - data acquisition/processing system, 6 - structure.



Badania eksperymentalne oporów przepływu przeprowadzono dla wszystkich testowanych struktur. Schemat aparatury pomiarowej przedstawiono na Rys. 3. Eksperymenty prowadzono dla jednofazowego przepływu gazu (powietrza) w warunkach otoczenia, zmieniając prędkość przepływu  $w_0$  w zakresie od  $\sim 0,7 \div \sim 12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . W badaniach stosowano reaktor o prostokątnym kształcie przekroju poprzecznego o wymiarach wewnętrznych 45 x 30 mm. Opory przepływu mierzono za pomocą mikromanometru Recknagla oraz przetwornika różnicy ciśnień (dokładność pomiaru dla obu urządzeń wynosi 1 Pa).

Tabela 2. Parametry testowanych struktur.

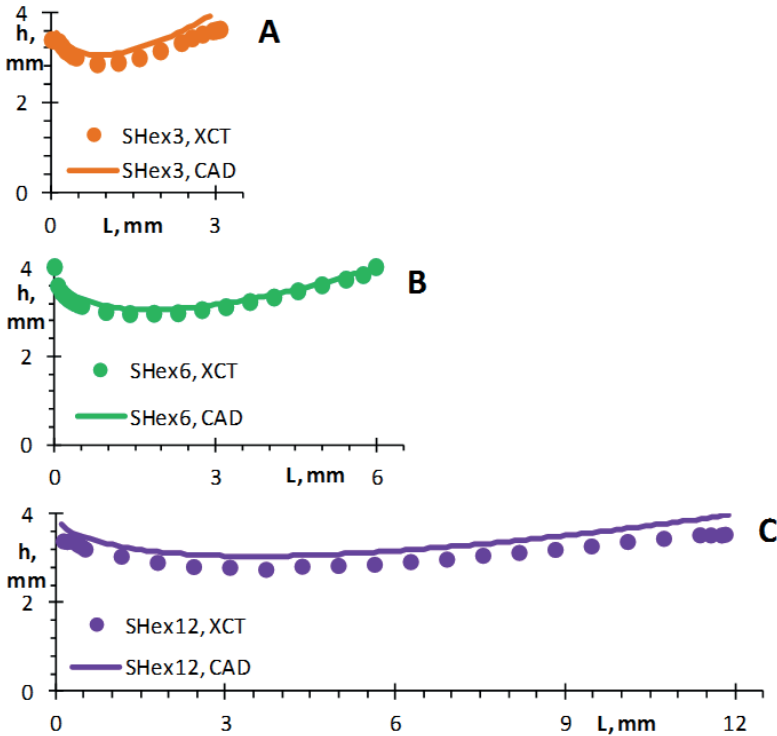
Table 2. Parameters of tested structures.

Struktura	Kształt przekroju poprzecznego kanału	Długość kanału, mm	Długość boków kanału (jednostki powtarzalnej), mm	epsi	$\epsilon_{\text{XCT}}$	$S_{\text{VXCT}}$ , $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$	$h_{\text{sr XCT}}$ , mm
SHex3	Sześciokąt foremny	3	2,3	46	0,698	923,20	3,16
SHex6	Sześciokąt foremny	6	2,3	46	0,657	848,68	3,27
SHex12	Sześciokąt foremny	12	2,3	46	0,691	844,10	3,06

### 3. WYNIKI

Parametry charakteryzujące badane struktury, w tym wartości powierzchni właściwej i porowatości wyznaczone metodą tomografii komputerowej wspomaganą oprogramowaniem iMorph przedstawiono

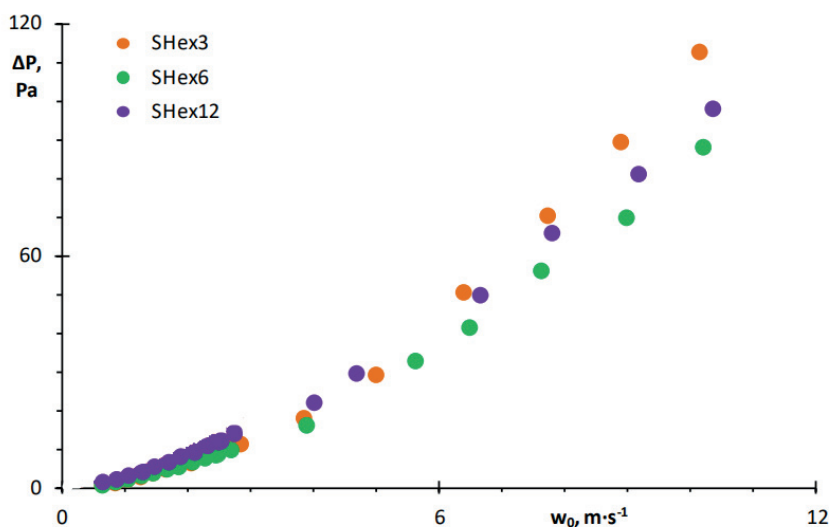
w Tab. 2. Na podstawie obrazów tomograficznych 2D wyznaczono również wysokości kanałów na całej ich długości. Pomiary wykonano dla co najmniej 3 kanałów, a otrzymane wartości uśredniono. Wyznaczone w ten sposób wysokości kanałów wydrukowanych struktur porównano z wartościami modelu CAD, a wyniki przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4. Porównanie rzeczywistej i modelowej wysokości kanałów struktur sześciokątnych o długości: A - 3 mm, B - 6 mm, C - 12 mm

Fig. 4. Comparison of the actual and model height of hexagonal structure channels with lengths: A - 3 mm, B - 6 mm, C - 12 mm

Sprawdzono również wpływ długości badanych struktur na wielkość oporów przepływu, co pokazano na Rys. 5. Jak można zauważyć, wpływ ten jest niewielki i rośnie ze wzrostem prędkości gazu.



Rys. 5. Wpływ długości struktury na opory przepływu  
Fig. 5. The influence of structure length on flow resistance

Wyznaczone doświadczalnie wartości oporów przepływu dla struktur opływowych porównano z wartościami obliczonymi z korelacji literaturowych dla wypełnień monolitycznych oraz struktur krótkokanałowych sześciokątnych (Tabela 3). W większości są to rozwiązania teoretyczne [24 - 28], które zakładają płaski profil prędkości płynu na wlocie do kanału. Oznacza to, że pomijany jest wpływ powierzchni czołowej kanału, która powoduje powstawanie składowych prędkości prostopadłych do kierunku przepływu, wyznaczone opory są więc głównie oporami lepikimi towarzyszącymi przepływowi przez kanał, natomiast w warunkach eksperymentalnych występują również opory inercyjne [29]. W literaturze dostępne jest także równanie półempiryczne Hawthorna [30],

Tabela 3. Korelacje literaturowe opisujące opory przepływu dla struktur sześciokątnych.

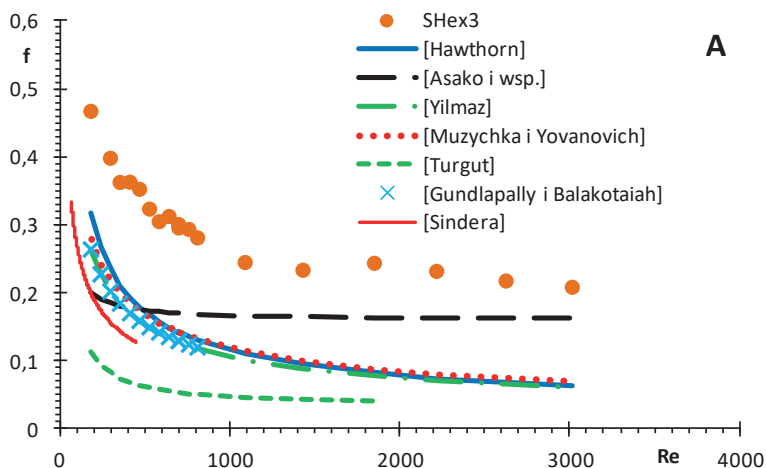
Table 3. Literature correlations describing flow resistance for square structures.

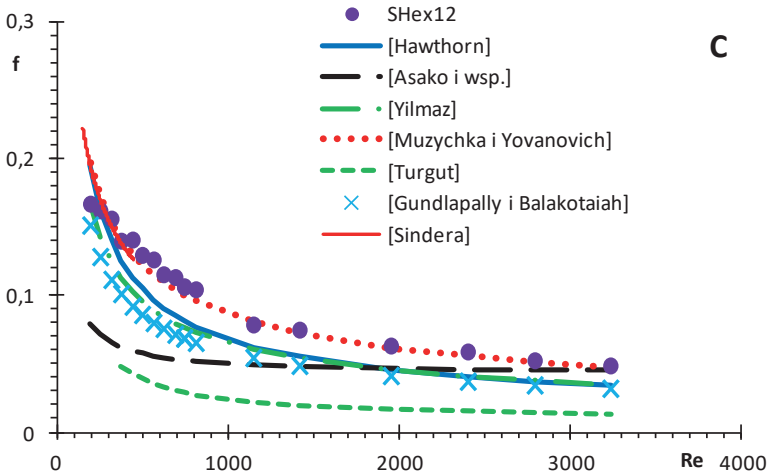
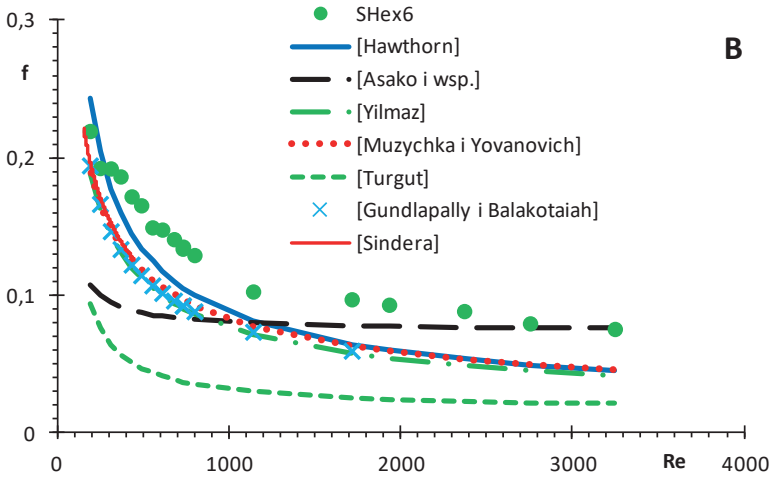
Autor	Wzór	Uwagi
Hawthorn [30]	$f \cdot Re = 15,054 \left( 1 + \frac{0,045}{L^+} \right)^{0,5}$	$L^+ < 0,2$
Asako i wsp. [24]	$\frac{\Delta P}{\frac{\rho \cdot u_0^2}{2}} = 15,065 \cdot \frac{4L^+}{d_h \cdot Re} + K$	$K = 1,324$ $0,00002 < L^+ < 0,7$
Turgut [25]	$(f \cdot Re) = 15,077 + 0,03(L^+)^{-1,01}$	$0,0005 < L^+ < 0,1$
Yilmaz [26]	$\Delta P = 64\psi \cdot L^+ + \frac{13,766(L^+)^{0,5}}{\left[ 1 + 13,95\psi \cdot (L^+)^{0,5} + \left( \frac{13,766}{K} \right)^3 \cdot (L^+)^{1,5} \right]^{\frac{1}{3}}} \cdot \frac{\rho \cdot u^2}{2}$	$\psi = \frac{1+(\psi_\infty-1)}{1+0,33 \cdot d^{*2,25}}; \psi_\infty = \frac{1}{n-1} \cdot (3-d^*); n = \frac{A}{A_e};$ $= \frac{d_e}{d_{max}}; d_e = \frac{4A}{P}; K = \frac{1,33}{\left[ 1 + \frac{\left( \frac{1,33}{K_\infty-1} \right)^2}{1 + \frac{0,74 \cdot d^{*2}}{n-1}} \right]}$ $K_\infty = \frac{12}{5} (3-d^*)^2 \cdot \left[ \frac{9}{7} \cdot \frac{3-d^*}{7-3d^*} - \frac{1}{5-2d^*} \right]$ cały zakres $L^+$
Muzychka i Yovanovich [27]	$f \cdot Re \sqrt{\bar{\alpha}} = \left[ \left( \frac{12}{\sqrt{\bar{\epsilon}} \cdot (1+\bar{\epsilon}) \left[ 1 - \frac{192\bar{\epsilon}}{\pi^5} \tanh\left(\frac{\pi}{2\bar{\epsilon}}\right) \right] \right)^2 + \left( \frac{3,44}{\sqrt{L^+}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$	$\bar{\epsilon} = 1$ cały zakres $L^+$

Autor	Wzór	Uwagi
Gundlapally i Balakotaiah [28]	$f \cdot Re = 15,05 + \frac{0,65}{L^+ + 0,189\sqrt{L^+}}$	$0,001 < L^+ < 10$
Sindera i wsp. [31]	$(f \cdot Re) = 15,054 + 0,175(L^+)^{-1,19}$	L = 6 mm, kanał: wysokość 2,26 mm, grubość ścianek 0,43 mm; $0,008 < L^+ < 0,1$

oraz korelacja Sindery i wsp. opracowana na podstawie wyników eksperymentalnych dla struktury krótkokanałowej o długości kanału wynoszącej 6 mm. [31].

W niniejszej pracy porównanie oporów przepływu dla struktur opływowych z wartościami właściwymi dla wypełnienia monolitycznego i struktur krótkokanałowych przedstawiono w formie zależności  $f$  od  $Re$  (Rys. 6.).





Rys. 6. Współczynnik oporów Fanninga dla struktur sześciokątnych o długości: A - 3 mm, B - 6 mm,

C - 12 mm. Porównanie z równaniami literaturowymi. [17, 20, 22-26]

Fig. 6. Fanning drag coefficient for hexagonal structures with lengths: A - 3 mm, B - 6 mm, C - 12 mm. Comparison with literature equations.

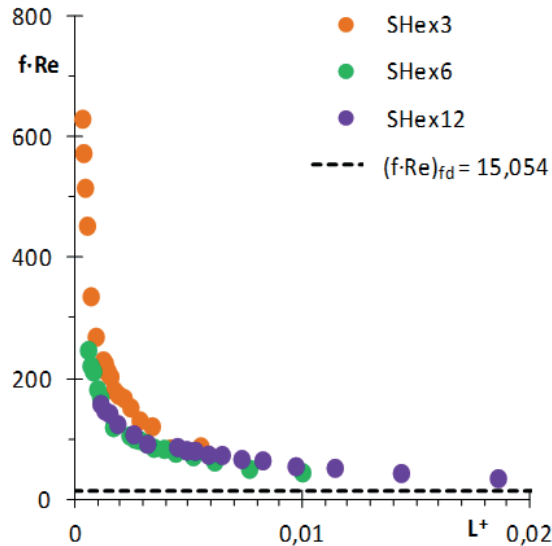
Jak można zauważyć, eksperymentalny współczynnik oporu Fanninga dla SHex3 leży powyżej obliczonych na podstawie korelacji literaturowych (Rys. 6A). Dla struktury o długości 6 mm (Rys. 6B) dobrą zgodność wyników eksperymentalnych z obliczonymi otrzymano według korelacji Hawthorna [30] dla  $Re$  poniżej 1000 i według Asako [24] dla  $Re$  powyżej 1000. Wartość  $f$  dla najdłuższej struktury (Rys. 6C) w całym zakresie wartości liczby Reynoldsa dobrze opisane są równaniem Muzychki i Yovanovich [27]. Porównanie wyników otrzymanych dla struktury opływowej o długości 6 mm z wynikami przedstawionymi w pracy Sindery i wsp. [31] wykazało, że współczynniki oporu Fanninga dla struktur opływowych są zbliżone lub większe niż dla struktury krótkokanałowej. Porównanie wartości średnich błędów względnych i średnich odchyłek standardowych dla eksperymentalnie wyznaczonych współczynników oporu Fanninga oraz obliczonych na podstawie równań literaturowych przedstawiono w Tab. 4.

Tabela 4. Porównanie wyników eksperymentalnych i korelacji literaturowych dla struktur kwadratowych.

Table 4. Comparison of experimental results and literature correlations for square structures.

Autor	SHex3	SHex6	SHex2
	$e_y, \% ; \sigma, \%$	$e_y, \% ; \sigma, \%$	$e_y, \% ; \sigma, \%$
Hawthorn [30]	52 ; 12	23 ; 12	21 ; 8
Asako i wsp. [24]	41 ; 10	34 ; 19	43 ; 17
Turgut [25]	81 ; 3	70 ; 5	72 ; 2
Yilmaz [26]	57 ; 9	32 ; 12	24 ; 7
Muzychka i Yovanovich [27]	52 ; 9	28 ; 10	5 ; 4
Sindera i wsp. [31]	68 ; 6	35 ; 10	19 ; 13
Gundlapally i Balakotaiah [28]	52 ; 7	28 ; 7	32 ; 7

Dla wypełnień monolitycznych i struktur krótkokanałowych, opory przepływu, w warunkach przepływu laminarnego rozwijającego się, często opisywane są zależnością w funkcji bezwymiarowej długości kanału dla przepływu rozwijającego się hydrodynamicznie ( $L^+$ ). Jak można zauważyć, dla struktur sześciokątnych wyznaczone eksperymentalnie zależności ( $f \cdot Re$ ) od  $L^+$  są zbliżone do siebie (Rys. 7). Ponadto, wszystkie wyniki eksperymentalne otrzymane dla struktur opływowych znajdują się powyżej linii właściwej dla przepływu laminarnego w pełni rozwiniętego ( $(f \cdot Re)_{fd}$ ), co potwierdza występowanie rozwijającego się przepływu laminarnego w kanałach testowanych struktur.



Rys. 7. Wartość ( $f \cdot Re$ ) w zależności od  $L^+$  dla struktur sześciokątnych.

Fig. 7. Value of ( $f \cdot Re$ ) depending on  $L^+$  for hexagonal structures.



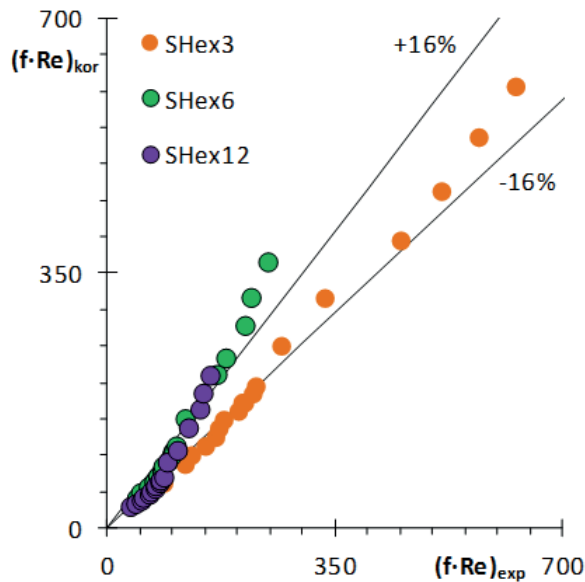
Opracowano dla nich równanie korelacyjne w postaci proponowanej w literaturze:

$$f \cdot Re = (f \cdot Re)_{fd} + a \cdot (L^+)^b \quad (4)$$

które, dla badanych struktur przyjęło następującą formę:

$$f \cdot Re = 15,054 + 0,4146 \cdot (L^+)^{-0,9077} \quad (5)$$

Powyższe równanie opisuje dane eksperymentalne ze średnim błędem względnym nieprzekraczającym 16% i maksymalnym odchyleniem standardowym wynoszącym 11%. Porównanie wartości eksperymentalnych z obliczonymi na podstawie zaproponowanej korelacji przedstawiono na Rys.8.



Rys. 8. Porównanie wartości  $(f \cdot Re)$  eksperymentalnych i obliczonych z równań wg. równania 5 dla struktur sześciokątnych.

Fig. 8. Comparison of experimental and calculated  $(f \cdot Re)$  values according to Eq. 5 for hexagonal structures.

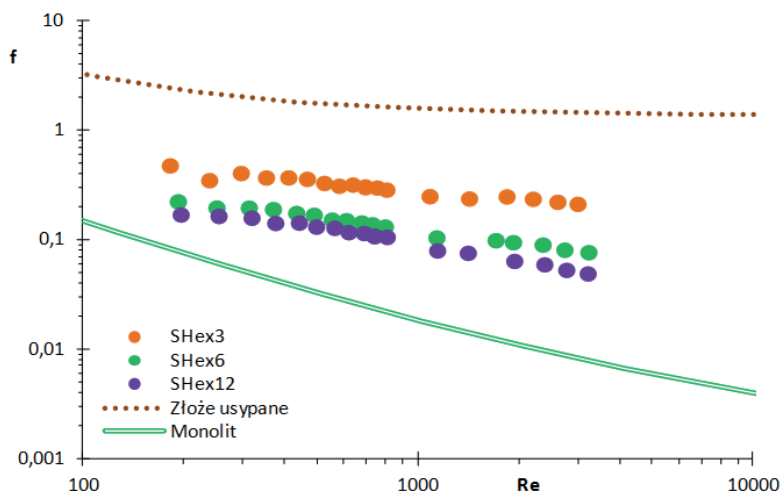
Struktury opływowe porównano również z konwencjonalnymi wypełnieniami: monolitycznym oraz złożem usypanym, które charakteryzowały się powierzchnią właściwą zbliżoną do testowanych struktur (około  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^3$ ). Ich parametry przedstawiono w Tab. 5. Ponieważ najpowszechniej stosowanym wypełnieniem monolitycznym jest wypełnienie o długości 0,1 - 0,3 m [32] i kwadratowym przekroju poprzecznym kanałów (katalizator samochodowy), dlatego do porównania przyjęto taki typ monolitu. Opory przepływu dla monolitu wyznaczono za pomocą korelacji Hawthorna [30], natomiast dla złoża usypanego zastosowano korelację Erguna [33]:

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \cdot \frac{\eta \cdot w_0 \cdot (1-\varepsilon)^2}{D_p^2 \cdot \varepsilon^3} + 1,75 \cdot \frac{\rho \cdot w_0^2 \cdot (1-\varepsilon)}{D_p \cdot \varepsilon^3} \quad (6)$$

Tabela 5. Parametry wypełnienia monolitycznego i złoża usypanego wybranych do porównania.  
Table 5. The parameters of the monolithic filling and the poured deposit selected for comparison

Nośnik	$S_v$ , $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	$\varepsilon$	L, m	$D_p$ , mm	Lit.
Wypełnienie monolityczne 50 cpsi	917	0,68	0,2		[34]
Złoże usypane	1220	0,39		3	[35]

Wyniki porównania przedstawiono na Rys. 9. Współczynniki oporu Fanninga dla testowanych struktur są znacznie mniejsze w porównaniu do złoża usypanego i większe niż dla monolitu.



Rys. 9. Porównanie oporów przepływu dla złoża usypanego, wypełnienia monolitycznego i struktur opływowych sześciokątnych.

Fig. 9. Comparison of flow resistance for a packed bed, monolithic filling and hexagonal streamlined structures.

## WNIOSKI

- Geometria struktur opływowych wytworzonych metodą addytywną (SLM) wykazuje dużą zgodność z wymiarami modelu CAD.
- W kanałach testowanych struktur występuje przepływ laminarny rozwijający się hydrodynamicznie w całym zakresie stosowanych bezwymiarowych długości kanału ( $L^+$ ).
- Długość kanałów badanych struktur ma niewielki wpływ na opory przepływu.
- Współczynniki oporu Fanninga dla struktur opływowych są większe niż dla wypełnienia monolitycznego, porównywalne lub większe niż dla struktur krótkokanałowych, ale mniejsze niż dla złoża usypanego.

- Na podstawie danych eksperymentalnych opracowano równanie korelacyjne, za pomocą którego można wyznaczyć wartości współczynników oporu Fanninga dla testowanych struktur opływowych.

## OZNACZENIA

$c_p$	- ciepło właściwe, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ specific heat
$D_A$	- dynamiczny współczynnik dyfuzji, $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ dynamic diffusion coefficient
$D_p$	- średnica ziarna, mm, grain diameter, m
$d_h$	- hydrauliczna średnica kanału, m hydraulic channel diameter
$e_y$	- średni błąd względny, $= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{ y_{XCT} - y_{CAD}  \cdot 100\%}{y_{CAD}}$ relative error
$f$	- współczynnik oporów Fanninga, $= \frac{\Delta P \varepsilon^2 d_h}{2L \rho w_0^2}$ Fanning friction factor
$k_c$	- współczynnik wnikania masy, $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ mass transfer coefficient
$L$	- długość kanału, m channel length
$Nu$	- liczba Nusselta, $= \alpha \cdot d_h \cdot \lambda^{-1}$ Nusselt number
$\Delta P$	- spadek ciśnienia, Pa pressure loss
$Pr$	- liczba Prandtla, $= c_p \cdot \eta \cdot \lambda^{-1}$ Prandtl number
$Re$	- liczba Reynoldsa, $= w_0 \cdot d_h \cdot \rho \cdot \eta^{-1} \cdot \varepsilon^{-1}$ Reynolds number
$Sc$	- liczba Schmidta $= \eta \cdot \rho^{-1} \cdot D_A^{-1}$

	Schmidt number
Sh	- liczba Sherwooda = $k_c \cdot d_h \cdot D_A^{-1}$
	Sherwood number
w <sub>0</sub>	- prędkość płynu liczona na przekrój pustego aparatu, m·s <sup>-1</sup> superficial fluid velocity
α	- współczynnik wnikania ciepła, W·m <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup> heat transfer coefficient
ε	- porowatość, porosity
η	- dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s dynamic viscosity
λ	- współczynnik przewodzenia ciepła, W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> thermal conductivity coefficient
ρ	- gęstość, kg·m <sup>-3</sup> density
σ	- odchylenie standardowe, = $\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left( \left  \frac{y_{exp,i} - y_{kor,i}}{y_{exp,i}} - \bar{e}_y \right  \right)^2} \cdot 100\%$ standard deviation

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Mozaffar, Y.L. Zhang, Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) in China: Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) in China: a Review, Current Pollution Reports 6(3) (2020) 250-263, DOI: 10.1007/s40726-020-00149-1.
- [2] EPA, Technical Overview of Volatile Organic Compounds, 2023. <https://www.epa.gov/indoor-airquality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#2>. (dostęp: 27.04.23)
- [3] J. Dumesic, G. Huber, M. Boudart, Principles of Heterogeneous Catalysis, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag, 2008.
- [4] A. Cybulski, J.A. Moulijn, Monoliths in heterogeneous catalysis, Catalysis Reviews-Science and Engineering 36(2) (1994) 179-270. <https://doi.org/10.1080/01614949408013925>

- 
- [5] K.G. Allen, T.W. von Backstrom, D.G. Kroger, Packed bed pressure drop dependence on particle shape, size distribution, packing arrangement and roughness, *Powder Technology*, 246 (2013) 590-600. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.06.022>.
- [6] A. Kołodziej, J. Łojewska, Short-channel structured reactor for catalytic combustion: Design and evaluation, *Chemical Engineering and Processing* 46(7) (2007) 637-648. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2006.08.009>.
- [7] A. Kołodziej, J. Łojewska, J. Ochonska, T. Lojewski, Short-channel structured reactor: Experiments versus previous theoretical design, *Chemical Engineering and Processing* 50(8) (2011) 869-876. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2011.05.003>.
- [8] R.K. Shah, A.L. London, *Laminar flow forced convection in ducts*, Academic Press, New York, 1978. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-020051-1.50015-2>.
- [9] C.C. Templis, N.G. Papayannakos, Mass and Heat Transfer Coefficients in Automotive Exhaust Catalytic Converter Channels, *Catalysts* 9(6) (2019) 21. <https://doi.org/10.3390/catal9060507>.
- [10] C.J. Bennett, R.E. Hayes, S.T. Kolaczkowski, W.J. Thomas, An experimental and theoretical study of a catalytic monolith to control automobile exhaust emissions, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 439(1907) (1992) 465-483. <https://doi.org/10.1098/rspa.1992.0162>.
- [11] R.E. Hayes, S.T. Kolaczkowski, A study of Nusselt and Sherwood numbers in a monolith reactor, *Catalysis Today* 47(1-4) (1999) 295-303. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(98\)00310-1](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(98)00310-1).
- [12] I. Cornejo, G. Cornejo, P. Nikrityuk, R.E. Hayes, Entry length convective heat transfer in a monolith: The effect of upstream turbulence, *International Journal of Thermal Sciences* 138 (2019) 235-246. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2018.12.044>.
- [13] N. Gupta, V. Balakotaiah, Heat and mass transfer coefficients in catalytic monoliths, *Chemical Engineering Science* 56(16) (2001) 4771-4786. [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(01\)00134-8](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(01)00134-8).
- [14] I. Cornejo, P. Nikrityuk, R.E. Hayes, Heat and mass transfer inside of a monolith honeycomb: From channel to full size reactor scale, *Catalysis Today* 383 (2022) 110-122. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.036>.
- [15] M. Everts, J.P. Meyer, Heat transfer of developing and fully developed flow in smooth horizontal tubes in the transitional flow regime, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 117 (2018) 1331-1351. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.10.071>.

- 
- [16] R.K. Shah, Laminar-flow friction and forced-convection heat-transfer in ducts of arbitrary geometry, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 18(7-8) (1975) 849-862. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(75\)90176-3](https://doi.org/10.1016/0017-9310(75)90176-3).
- [17] R.K. Shah, A.L. London, Laminar flow forced convection in ducts, Academic Press, New York, 1978. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-020051-1.50015-2>.
- [18] O. Turgut, Numerical investigation of laminar flow and heat transfer in hexagonal ducts under isothermal and constant heat flux boundary conditions, *Iranian Journal of Science and Technology-Transactions of Mechanical Engineering* 38(M1) (2014) 45-56.
- [19] H. Schlichting, *Boundary-Layer Theory*, 7th edition ed., New York, McGraw-Hill Book Company, 1979.
- [20] H. Heisler, 14 - Vehicle body aerodynamics,, in: H. Heisler (Ed.), *Advanced Vehicle Technology*, Butterworth-Heinemann 2002, pp. 584-634. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-075065131-8/50015-4>.
- [21] E.N. Landis, D.T. Keane, X-ray microtomography, *Materials Characterization* 61(12) (2010) 1305-1316. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.09.012>.
- [22] B. Leszczyński, A. Gancarczyk, A. Wróbel, M. Piątek, J. Łojewska, A. Kołodziej, R. Pedrys, Global and Local Thresholding Methods Applied to X-ray Microtomographic Analysis of Metallic Foams, *Journal of Nondestructive Evaluation* 35(2) (2016) 9. <https://doi.org/10.1007/s10921-016-0352-x>.
- [23] A. Gancarczyk, K. Sintera, M. Iwaniszyn, M. Piątek, W. Macek, P.J. Jodłowski, S. Wroński, M. Sitarz, J. Łojewska, A. Kołodziej, Metal Foams as Novel Catalyst Support in Environmental Processes, *Catalysts* 9(7) (2019) 13. <https://doi.org/10.3390/catal9070587>.
- [24] Y. Asako, H. Nakamura, M. Faghri, Developing laminar-flow and heat-transfer in the entrance region of regular polygonal ducts, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 31(12) (1988) 2590-2593.
- [25] O. Turgut, Numerical investigation of laminar flow and heat transfer in hexagonal ducts under isothermal and constant heat flux boundary conditions, *Iranian Journal of Science and Technology-Transactions of Mechanical Engineering* 38(M1) (2014) 45-56.
- [26] T. Yilmaz, General equations for pressure-drop for laminar-flow in ducts of arbitrary crosssections, *Journal of Energy Resources Technology-Transactions of the Asme* 112(4) (1990) 220-223. <https://doi.org/10.1115/1.2905761>.

- [27] Y.S. Muzychka, M.M. Yovanovich, Laminar forced convection heat transfer in the combined entry region of non-circular ducts, *Journal of Heat Transfer-Transactions of the Asme* 126(1) (2004) 54-61. <https://doi.org/10.1115/1.1643752>.
- [28] S.R. Gundlapally, V. Balakotaiah, Heat and mass transfer correlations and bifurcation analysis of catalytic monoliths with developing flows, *Chemical Engineering Science* 66(9) (2011) 1879-1892. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.01.045>.
- [29] M. Iwaniszyn, M. Piątek, A. Gancarczyk, P.J. Jodłowski, J. Łojewska, A. Kołodziej, Flow resistance and heat transfer in short channels of metallic monoliths: Experiments versus CFD, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 109 (2017) 778-785. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.02.019>.
- [30] R.D. Hawthorn, Afterburner catalysis-effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface, *AIChE Symp. Ser.*, 1974, pp. 428-438.
- [31] K. Sintera, M. Iwaniszyn, P.J. Jodłowski, Momentum Transfer in Short-Channel Structures of Hexagonal Channel Cross-Section Shape: Experiments vs. CFD, *Catalysts* 11(9) (2021). <https://doi.org/10.3390/catal11091036>.
- [32] M. Uberoi, C.J. Pereira, External mass transfer coefficients for monolith catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35(1) (1996) 113-116. <https://doi.org/10.1021/ie9501790>.
- [33] S. Ergun, Fluid flow through packed columns, *Chemical Engineering Progress* 48(2) (1952) 89-94.
- [34] J.L. Williams, Monolith structures, materials, properties and uses, *Catalysis Today* 69(1-4) (2001) 3-9. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(01\)00348-0](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(01)00348-0).
- [35] A.K. Saroha, K.D.P. Nigam, Trickle bed reactors, *Reviews in Chemical Engineering* 12(3-4) (1996) 207-347. <https://doi.org/10.1515/revce.1996.12.3-4.207>.

MIKOŁAJ SUWAK, KATARZYNA SINDERA, TADEUSZ KLESZCZ

## FLOW RESISTANCE IN CATALYTIC FILLINGS OF STRUCTURAL REACTOR

The increasing emission of gases considered harmful to the environment (e.g. methane, nitrogen and sulfur oxides, VOCs) and the resulting changes in the natural environment are the reason for searching for and developing technologies that reduce the amount of gases



released from anthropological sources [1, 2]. One way to limit this problem is to use catalytic reactors, in which the process of cleaning industrial waste gases is carried out (e.g. by oxidation). Two types of reactors dominate in the industry: packed bed reactors and monolithic reactors. The first solution provides much more intensive heat and mass transport, while the second is characterized by much lower flow resistance. In the case of monolithic reactors, the fluid flow through the channels is laminar, due to their small diameters. The velocity, temperature and concentration profiles over the majority of the channel length are then fully developed (parabolic), which means that heat and mass transport takes place along a path comparable to the equivalent radius of the channel. Intensification of heat conduction and mass transfer in monolithic reactors is possible by shortening its length. This solution is based on selecting the length of the structure in such a way that the developing laminar flow occurs over the entire or majority of the channel length. Heat and mass transport then takes place only through a relatively thin boundary layer, which results in higher heat and mass transfer coefficients and higher flow resistance coefficients compared to fully developed laminar flow. The aim of the research was to characterize the flow and transport phenomena of new generation short-channel structured carriers, the so-called streamlined structures. These are short-channel structures (short monoliths) with a modified cross-section of the walls, shaped like an airplane wing. The tests were carried out on carriers manufactured from 316 steel using the SLM (Selective Laser Melting) additive method. Hexagonal channel cross-sectional shapes with lengths of 3, 6 and 12 mm were prepared. Experimental tests were carried out to determine pressure drop coefficient; on this basis, influence was determined of the channel length and cross-sectional shape on the Fanning friction factor. The correlations describing the experimental results were derived. Since, so far, there is no work on short-channel catalytic carriers with a streamlined wall shape, the obtained experimental results were compared with the correlations for short-channel structures available in the literature. It was found that the Fanning friction factors for the tested structures are higher or close to the literature ones. Moreover, flow resistance for streamlined structures are lower compared to a packed bed, and higher than for a monolith.

*Keywords:* catalytic reactors, environmental protection, flow properties

*Received:* 29.10.2024

*Accepted:* 20.11.2024

AGNIESZKA CIEMIĘGA, KATARZYNA MARESZ, JANUSZ  
MALINOWSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ\*

## BIFUNKCYJNY PRZEPŁYWOWY MIKROREAKTOR DO PROCESU TANDEMOWEGO DEACETALIZACJI- KONDENSACJI KNOEVENAGELA: WPŁYW STĘŻENIA WODY

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przeprowadzono badania reakcji tandemowej deacetalizacji-kondensacji Knoevenagela w bifunkcyjnym przepływowym monolitycznym mikroreaktorze z cyrkonowymi centrami kwasowymi i zasadowymi grupami aminoetyloaminopropylowymi osadzonymi na powierzchni krzemionkowego monolitu o hierarchicznej porowatości. Zbadano wpływ stosunku molowego wody do acetalu oraz stabilność właściwości katalitycznych. Stwierdzono istotną zależność wydajności produktu reakcji tandemowej od ilości wody w układzie reakcyjnym. Nie obserwowano natomiast zmiany selektywności jego tworzenia. Potwierdzono stabilność właściwości katalitycznych centrów kwasowych oraz zmniejszenie aktywności centrów zasadowych w trakcie trzech kolejnych cykli pracy mikroreaktora.

*Słowa kluczowe:* mikroreaktor, reakcja tandemowa, wpływ wody

### 1. WPROWADZENIE

Reakcje tandemowe syntezy organicznych związków polegają na przeprowadzeniu dwóch lub więcej transformacji chemicznych w jednym

reaktorze. Produkt pierwszej reakcji jest substratem w następnej przemianie. Taki sposób realizacji złożonego procesu chemicznego znacząco upraszcza otrzymywanie wielu związków organicznych, gdyż nie ma potrzeby dodawania kolejnych reagentów oraz wydzielania produktów pośrednich. Rozwiązanie to jest korzystniejsze pod względem ekonomicznym oraz generuje mniej odpadów niż tradycyjne, wieloetapowe procesy [1]. Reakcje tandemowe są obiektem intensywnych badań w reaktorach okresowych [2-5], a także coraz częściej w układach przepływowych [6, 7]. Przeprowadzenie dwóch lub więcej następujących po sobie reakcji chemicznych wymaga zastosowania zazwyczaj wielofunkcyjnych katalizatorów z różnymi centrami aktywnymi. Najczęściej centra te osadzone są na nośnikach, co ułatwia wydzielenie katalizatora z mieszaniny reakcyjnej [8-10].

W Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN opracowano monolityczny, przepływowy mikroreaktor z centrami kwasowymi i zasadowymi do reakcji tandemowej deacetalizacji-kondensacji Knoevenagla [11]. Rdzeń reaktora wykonano z monolitu krzemionkowego o hierarchicznej porowatości. Monolit ten został sfunkcjonalizowany tlenkiem cyrkonu (centra kwasowe) oraz grupami aminoetyloaminopropylowymi (centra zasadowe). Przeprowadzone badania pokazały, że zastosowane metody wprowadzania centrów aktywnych gwarantują ich równomierny rozkład na powierzchni monolitu, a szybkość procesu jest zdeterminowana szybkością reakcji kondensacji. Ponadto, stwierdzono, że hydrofobowość powierzchni pozytywnie wpływa na wydajność procesu tandemowego.

W reakcji tandemowej deacetalizacji-kondensacji Knoevenagla zachodzi reakcja hydrolizy acetalu katalizowana przez centra kwasowe, w której zgodnie ze stechiometrią reakcji potrzebna jest jedna cząsteczka wody. Natomiast w reakcji kondensacji z udziałem centrów zasadowych, oprócz produktu głównego trans- $\alpha$ -cyjanocynamonianu etylu (ECC), powstaje również cząsteczka wody, która niewątpliwie może wpływać na przebieg przede wszystkim pierwszej reakcji. Stąd celem badań przedstawionych w tej pracy było zbadanie wpływu stosunku molowego wody do acetalu (dimetylooctanu benzaldehydu) na przebieg procesu, a w szczególności na

wydajność i selektywność tworzenia ECC. Ponadto, zbadano stabilność właściwości katalitycznych zaproponowanego układu.

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 2.1. Przygotowanie katalizatorów

Monolity krzemionkowe syntetyzowano zgodnie z wcześniej opisaną metodą [12]. W skrócie, glikol polietylenowy (Sigma-Aldrich) rozpuszczono w 1 M roztworze kwasu azotowego (Avantor) w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę schłodzono w łaźni lodowej i powoli wkraplano TEOS (tetraethoxysilane, 99%, ABCR). Po 30 minutach energicznego mieszania do kolby dodawano CTAB (cetyltrimethylammonium bromide Sigma-Aldrich) i mieszanie kontynuowano przez kolejne 30 minut. Jednorodny żół przynoszono do cylindrycznych probówek polipropylenowych, szczelnie zamykano i przechowywano w temperaturze 40°C przez 8 dni. Otrzymane monolity przemywano wodą destylowaną i poddawano obróbce hydrotermalnej w 1 M roztworze amoniaku (Avantor) w temperaturze 90°C przez 6 godzin. Następnie monolity ponownie przemywano, suszono przez co najmniej 3 dni w temperaturze 40°C, a na koniec kalcynowano w temperaturze 550°C przez 8 godzin.

Cylindryczne monolity krzemionkowe (o długości 4 cm i średnicy 0,45 cm) impregnowano roztworem tetrapropoksyłanu cyrkonu (70% w 2-propanolu, Sigma-Aldrich) w etanolu (bezwodny, Avantor) aby otrzymać materiały o zawartości 2,3 % wagowych Zr. Następnie, poddawano kondycjonowaniu w zamkniętym naczyniu w temperaturze 70°C przez 24 h, po czym przemywano je etanolem przez intensywne wytrząsanie, suszono kolejno w temperaturze 70°C i 110°C, a na koniec kalcynowano w 550°C przez 5 h. Monolity sfunkcjonalizowane Zr umieszczano w termokurczliwych rurkach wykonanych z PTFE i wyposażonych w złącza wlotowe i wylotowe, aby otrzymać mikroreaktory, a następnie modyfikowano 3-(2-aminoetyloamino)propyltrimetoksylanem (97%,

ABRC). Modyfikację przeprowadzono poprzez cyrkulację roztworu prekursora diaminy (0,25 mmol/g SiO<sub>2</sub>) w etanolu (20 ml) przez monolit w temperaturze 50°C w czasie 24 h z szybkością przepływu 0,5 ml/min. Następnie przemywano reaktor etanolem, suszono w temperaturze 50°C przez 6 h, i dodatkowo w 110°C przez 24 h.

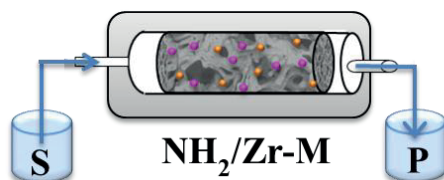
## 2.2. Badanie właściwości materiałów

Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wyznaczono w analizatorze Micromeritics ASAP 2020 w temperaturze -196°C. Powierzchnię właściwą, objętość porów i rozkład wielkości porów określono metodami BET i BJH. Do obrazowania morfologii materiałów wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (SEM, PhenomPure ThermoScientific, detektor BSD, warstwa złota 3 nm). Metodą termogravimetryczną określono stężenie grup aminowych. Analizę przeprowadzono w urządzeniu Mettler Toledo TGA/SDTA 851. Próbkę ogrzewano w zakresie 25–800°C z szybkością 10°C/min w strumieniu powietrza przepływającego w ilości 60 ml/min. Zawartość cyrkonu określono metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WDXRF; spektrometr Axios mAX; lampa Rh). Jakościową analizę spektralną przeprowadzono przy użyciu oprogramowania SuperQManager firmy Malvern Panalytical. Przygotowanie próbki: Spoiwo Cereox (C<sub>38</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Stosunek próbki do spoiwa = 1:3. Czas homogenizacji ok. 1 min.

## 2.3. Badania katalityczne

Badania procesu tandemowego prowadzono w temperaturze 70°C z szybkością przepływu 0,03 ml/min przy użyciu pompy strzykawkowej. Mieszanina reakcyjna składała się z dimetylooctanu benzaldehydu (10 mmol, Alfa Aesar), cyjanooctanu etylu (10 mmol, Alfa Aesar), wody (2,5; 5,0; 7,5 i 10 mmol) i 50 ml rozpuszczalnika (toluen/acetonitryl w stosunku objętościowym 4/1, Avantor). Przez pierwsze 90 minut reaktor kondycjonowano przepuszczając przez niego roztwór. Próbki pobierano co 30 min, a stężenia substratów i produktów analizowano metodą

chromatografii gazowej (Agilent, kolumna HP-5, detektor FID). Schemat układu reakcyjnego przedstawiono na Rys. 1.

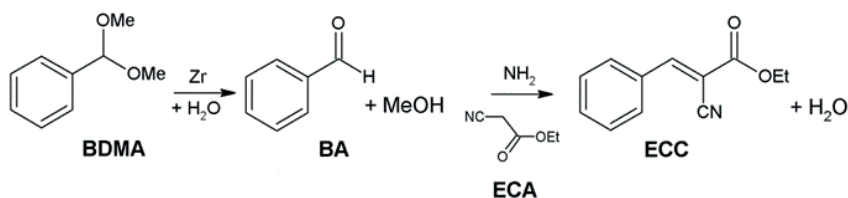


Rys. 1. Schemat układu reakcyjnego

Fig. 1. Scheme of reaction system

### 3. WYNIKI BADAŃ

W pracy przedstawiono wyniki badań przeprowadzone dla reakcji tandemowej hydrolizy-kondensacji Knoevenagla (Rys. 2) prowadzonej w bifunkcyjnym mikroreaktorze z kwasowymi i zasadowymi centrami katalitycznymi.

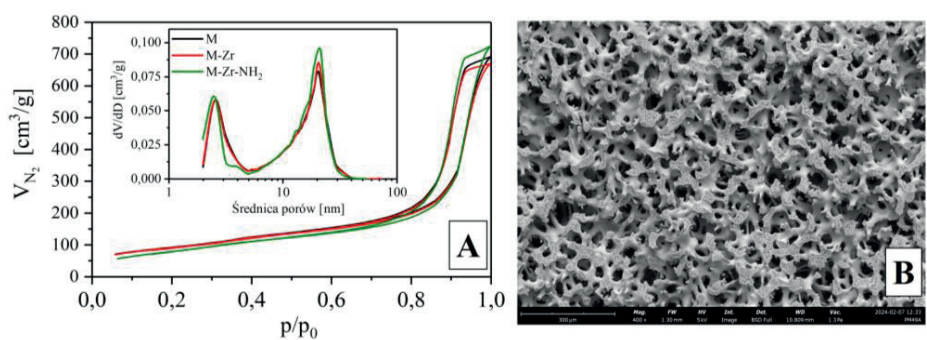


Rys. 2. Reakcja tandemowa

Fig. 2. Tandem reaction pathway

Rdzeń mikroreaktora został otrzymany w wyniku modyfikacji monolitu krzemionkowego za pomocą propoksylanu cyrkonu oraz 3-2(aminoetyloamino)trimetoksylanu. Monolit charakteryzował się hierarchiczną strukturą porów, potwierdzoną na podstawie danych z izotermi adsorpcji azotu (Rys. 3) oraz skaningowej mikroskopii

elektronowej. Parametry strukturalne monolitu oraz po jego funkcjonalizacji przedstawiono w Tabeli 1. Wprowadzenie cyrkonu w ilości 1,9 % oraz organicznych grup aminowych o stężeniu 0,23 mmol/g na powierzchnię monolitu nie wpłynęło w istotny sposób na zmianę pierwotnej struktury porowatej materiału. Wizualizację centrów aktywnych na powierzchni krzemionki przedstawiono na Rys. 4.

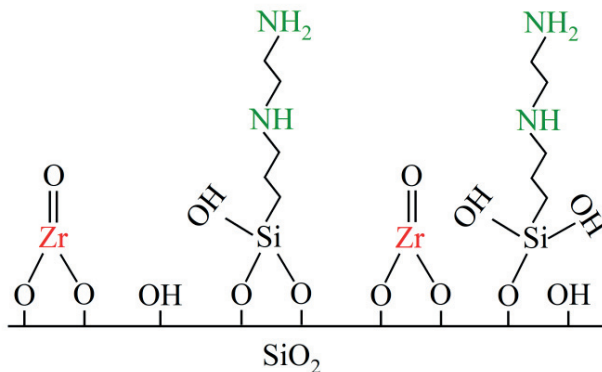


Rys. 3. Izotermi adsorpcji/desorpcji azotu oraz rozkład wielkości porów monolitu krzemionkowego przed i po modyfikacji cyrkonem oraz grupami diaminowymi (A); obraz SEM monolitu krzemionkowego (B)

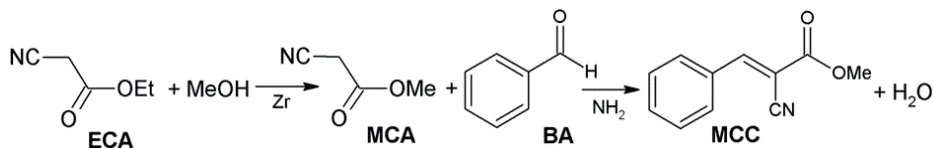
Fig. 3. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and cumulative pore size distribution for silica monolith before and after modification with zirconia and diamine groups (A); SEM image of silica monolith (B)

Tabela 1. Parametry strukturalne materiałów  
Table 1. Structure parameters of materials

Monolit	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{mezo}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$d_{mezo}$ [nm]	$V_{tot}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$d_{makro}$ [μm]
M	322	1,04	2,6/20	4,1	20-60
Zr-M	319	1,02	2,6/20,5	4,1	20-60
NH <sub>2</sub> /Zr-M	307	1,08	2,5/21	4,1	20-60

Rys. 4. Wizualizacja centrów aktywnych na powierzchni monolitu NH<sub>2</sub>/Zr-MFig. 4. Visual representation of active centres on NH<sub>2</sub>/Zr-M monolith

W procesie oprócz głównego produktu trans  $\alpha$ -cyjanocynamonianu etylu (ECC) powstaje również trans  $\alpha$ -cyjanocynamonian metylu (MCC) w wyniku reakcji przedstawionych na Rys. 5, co skutkuje zmniejszeniem selektywności reakcji [11].



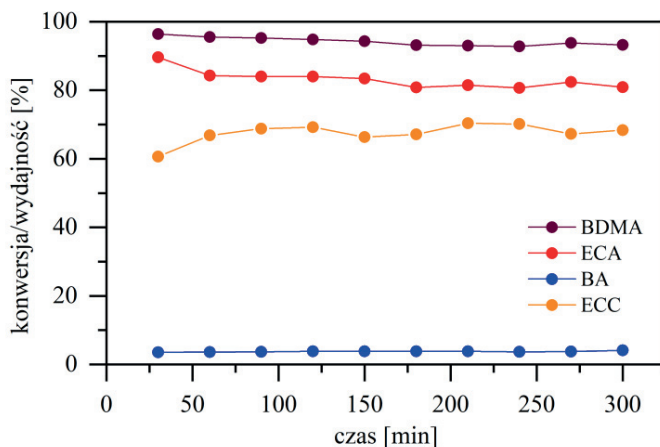
Rys. 5. Ścieżka reakcji syntezy produktu ubocznego

Fig. 5. Reaction pathway of by-product synthesis

Ilość wody w mieszaninie reakcyjnej zmieniano w stosunku do ilości stechiometrycznej w reakcji hydrolizy. Eksperymenty przeprowadzono dla następujących stosunków molowych wody do acetalu: 0,25; 0,5; 0,75 oraz 1,0. Na Rys. 6. przedstawiono wyniki badań procesu prowadzonego dla

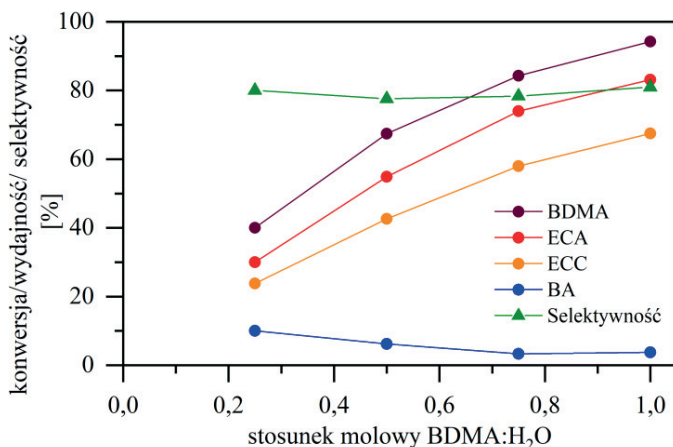


stosunku molowego acetal: H<sub>2</sub>O równego 1 w czasie 5 godz. Konwersja acetalu wyniosła ok. 95%, a cyjanooctanu etylu ok. 83%. Wydajność pożądanego produktu ECC osiągnęła wartość 67,5%, a selektywność jego otrzymywania była równa 81%. W roztworze poreakcyjnym stwierdzano obecność nieprzereagowanego benzaldehydu (BA) w ilości ok. 4%. Zmniejszenie ilości wprowadzanej wody poniżej wartości stosunku molowego 1:1 skutkowało obniżeniem stopnia przereagowania w reakcji hydrolizy acetalu (Rys. 7), i w konsekwencji zmniejszeniem wydajności ECC. Selektywność reakcji w kierunku tworzenia pożądanego produktu nie zależała od ilości wprowadzanej wody i wynosiła ok. 80%. Wraz ze zmniejszaniem ilości wody w układzie obserwowano zwiększanie ilości benzaldehydu w mieszaninie poreakcyjnej w zakresie od 4%, dla stosunku molowego 1:1, do 10% przy najmniejszej wartości tej wielkości tj. 0,25. Powstająca w reakcji kondensacji woda powodowała zmianę ilości wody w układzie reakcyjnym, co skutkowało zwiększeniem stopnia przereagowania acetalu. Wpływ ten jest większy dla mniejszych stosunków molowych wody do acetalu, co potwierdzają zmiany kąta nachylenia krzywej przedstawiającej zależność konwersji acetalu od stosunku molowego obu reagentów oraz większa, niż wynika to ze stechiometrii, wydajność reakcji kondensacji.



Rys. 6. Zmiany konwersji i wydajności w reakcji tandemowej w czasie

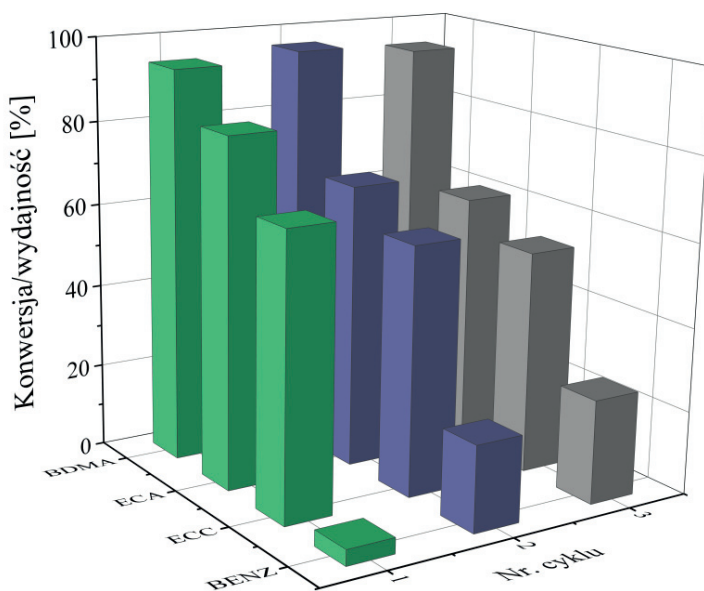
Fig. 6. Conversion and yield vs. time for tandem reaction



Rys. 7. Zmiany konwersji, wydajności i selektywności w reakcji tandemowej w zależności od stosunku molowego acetal:woda

Fig. 7. Conversion, yield and selectivity vs. acetal:water molar ratio for tandem reaction

Stabilność pracy mikroreaktora sprawdzono w trzech cyklach. Wszystkie cykle trwały 6 godzin, a po zakończeniu każdego z nich reaktor był przemywany toluenem. Wyniki badań przedstawiono na Rys. 7. Nie obserwowano zmian wielkości konwersji acetalu, co świadczy o stabilności centrów kwasowych. Obserwowano natomiast zmniejszenie konwersji cyjanooctanu etylu, a w konsekwencji obniżenie wydajności ECC. Zmiany te były prawdopodobnie spowodowane zmniejszeniem stężenia organicznych grup aminowych, na skutek hydrolizy zachodzącej w obecności wody w mieszaninie reakcyjnej oraz blokowaniem centrów przez zaadsorbowane molekuly. Nie stwierdzono natomiast zmiany selektywności reakcji kondensacji.



Rys. 8. Zmiany konwersji i wydajności w trzech kolejnych cyklach katalitycznych  
Fig. 8. Conversion and yield in three catalytic cycles

## WNIOSKI

- Efektywność reakcji tandemowej decetalizacji-kondensacji Knoevenagela silnie zależy od stosunku molowego wody do acetalu w mieszaninie reakcyjnej.
- Woda powstająca w reakcji kondensacji powoduje zwiększenie wydajności reakcji deacetalizacji, a w następstwie większą wydajność trans- $\alpha$ -cyjanocynamoniano etylu. Nie ma natomiast wpływu na selektywność reakcji.
- W kolejnych cyklach katalitycznych nie obserwowano zmian w przebiegu reakcji deacetalizacji. Stwierdzono natomiast zmniejszenie wydajności reakcji kondensacji.

## PODZIĘKOWANIA

Badania zostały wykonane w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki; grant nr: 2021/43/D/ST8/01727

## OZNACZENIA – SYMBOLS

$S_{BET}$	– powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET, $m^2/g$ specific surface area from BET method
$V_{mezo}$	– objętość mezoporów, $cm^3/g$ mesopore volume
$d_{mezo}$	– średnica mezoporów, nm mesopore diameter
$V_{tot}$	– całkowita objętość porów total pore volume
$d_{macro}$	– średnica makroporów, $\mu m$ macropore diameter
$p/p_0$	– ciśnienie względne relative pressure
$V_{N_2}$	– objętość zaadsorbowanego azotu, $cm^3/g$ volume of nitrogen adsorbed
BDMA	– dimetyloacetal benzaldehydu
BA	– benzaldehyd
ECA	– cyjanooctan etylu
ECC	– trans- $\alpha$ -cyjanocynamonian etylu
MCC	– trans- $\alpha$ -cyjanocynamonian metylu

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] D. Jagadeesan, Multifunctional nanocatalysts for tandem reactions: A leap toward sustainability, *Appl. Catal. A:Gen.* 511 (2016), 59-77, DOI:10.1016/j.apcata.2015.11.033.
- [2] S. Huh, H.T. Chen, J.W. Wiench, M. Pruski, V.S.Y. Lin, Controlling the selectivity of competitive nitroaldol condensation by using a bifunctionalized mesoporous silica nanosphere-based catalytic system, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), 1010-1011, DOI:10.1021/ja0398161.
- [3] S. Huh, H.T. Chen, J.W. Wiench, M. Pruski, V.S.Y. Lin, Cooperative catalysis by general acid and base bifunctionalized mesoporous silica nanospheres, *Angew Chem Int Edit*, 44 (2005), 1826-1830, DOI:10.1002/anie.200462424.
- [4] Y.L. Huang, B.G. Trewyn, H.T. Chen, V.S.Y. Lin, One-pot reaction cascades catalyzed by base- and acid-functionalized mesoporous silica nanoparticles, *New J. Chem.*, 32 (2008), 1311-1313, DOI:10.1039/b806664g.
- [5] F.E. Held, A.A. Guryev, T. Frohlich, F. Hampel, A. Kahnt, C. Hutterer, M. Steingruber, H. Bahsi, C. von Bojniewicz-Kninski, D.S. Mattes, T.C. Foertsch, A. Nesterov-Mueller, M. Marschall, S.B. Tsogoeva, Facile access to potent antiviral quinazoline heterocycles with fluorescence properties via merging metal-free domino reactions, *Nat. Commun.*, 8 (2017), DOI:10.1038/ncomms15071.
- [6] S. Let, G.K. Dam, S. Fajal, S.K. Ghosh, Organic porous heterogeneous composite with antagonistic catalytic sites as a cascade catalyst for continuous flow reaction, *Chem Sci*, 14 (2023), 10591-10601, DOI:10.1039/d3sc03525e.
- [7] A. Kirschning, C. Altwicker, G. Drager, J. Harders, N. Hoffmann, U. Hoffmann, H. Schonfeld, W. Solodenko, U. Kunz, PASSflow syntheses using functionalized monolithic polymer/glass composites in flow-through microreactors, *Angew. Chem. Int. Edit.* 40 (2001), 3995-3998, DOI:10.1002/1521-3773(20011105)40:21<3995::Aid-Anie3995>3.0.Co;2-V.
- [8] R.K. Zeidan, S.J. Hwang, M.E. Davis, Multifunctional heterogeneous catalysts: SBA-15-containing primary amines and sulfonic acids, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 45 (2006), 6332-6335, DOI:10.1002/anie.200602243.
- [9] C.M.A. Parlett, M.A. Isaacs, S.K. Beaumont, L.M. Bingham, N.S. Hondow, K. Wilson, A.F. Lee, Spatially orthogonal chemical functionalization of a hierarchical pore network for catalytic cascade reactions, *Nat. Mater.* 15 (2016), 178, DOI:10.1038/Nmat4478.
- [10] M.A. Isaacs, C.M.A. Parlett, N. Robinson, L.J. Durndell, J.C. Manayil, S.K. Beaumont, S. Jiang, N.S. Hondow, A.C. Lamb, D. Jampaiah, M.L. Johns, K. Wilson, A.F. Lee, A spatially orthogonal hierarchically porous acid-base catalyst for cascade and antagonistic reactions, *Nat. Catal.*, 3 (2020), 921, DOI:10.1038/s41598-020-00526-5.
- [11] A. Ciemięga, K. Maresz, J. Mrowiec-Białoń, Bifunctionalised acid-base hierarchically structured monolithic microreactor for continuous-flow tandem catalytic process of cyanocinnamate synthesis, *Sci. Rep.*, 14 (2024) 25332, DOI: 10.1038/s41598-024-77146-7.

- [12] A. Koreniuk, K. Maresz, K. Odrozek, A.B. Jarzębski, J. Mrowiec-Białoń, Highly effective continuous-flow monolithic silica microreactors for acid catalyzed processes, *App. Catal. A:Gen.*, 489 (2015), 203-208, DOI:10.1016/j.apcata.2014.10.047.

AGNIESZKA CIEMIĘGA, KATARZYNA MARESZ, JANUSZ MALINOWSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ\*

BIFUNCTIONAL CONTINUOUS-FLOW MICROREACTOR FOR  
DEACETALIZATION-KNOEVENAGEL CONDENSATION TANDEM PROCESS:  
IMPACT OF WATER CONCENTRATION

A study of the tandem deacetalization-Knoevenagel condensation reaction was carried out in a bifunctional continuous-flow microreactor. A core of this reactor was made of a silica monolith with hierarchical porosity, which was functionalised with zirconium acid centres and basic aminoethylaminopropyl groups. The structural properties of the materials were investigated using low temperature nitrogen adsorption and scanning electron microscopy. The concentration of active sites was determined. The studied tandem process involved the deacetalization of benzaldehyde dimethyl acetal on the acid centres, and the product of this reaction (benzaldehyde) reacted with ethyl cyanoacetate in the Knoevenagel condensation on basic centres to obtain  $\alpha$ -ethyl cyanocinnamate (ECC). There was also an additional reaction in the system and a by-product  $\alpha$ -methyl cyanocinnamate was formed. The main objective of the presented work was to study the impact of the molar ratio of water to acetal on the performance of the microreactor and to check the stability of the catalytic properties in the long term process. It was found that for a molar ratio of acetal to water equal to 1 the conversion of acetal was 95%, and that of ethyl cyanoacetate was 83%. The final product yield of ECC reached a value of 67.5%, and the selectivity was equal to 81%. The presence of unreacted benzaldehyde (BA) in the post-reaction solution was found to be about 4%. Reducing the amount of water input below the stoichiometric molar ratio value resulted in a decrease in acetal conversion, and consequently a lower yield of ECC was observed. The selectivity of the reaction toward the formation of the desired product did not depend on the amount of water introduced and was ca. 80%. The catalytic stability of the microreactor was checked in three cycles. No changes in acetal conversion were observed, which

indicated the stability of the acid centres. However, a decrease in the activity of the amine centres was detected.

*Keywords:* microreactor, tandem reaction, impact of water, selectivity and yield

*Received:* 18.10.2024

*Accepted:* 15.11.2024

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN\*, ANNA PAWLACZYK-KUREK,  
ŁUKASZ HAMRYSZAK, JOLANTA JASCHIK, ELŻBIETA SOŁTYS,  
ARTUR WOJDYŁA, MAREK TAŃCZYK

## OKREŚLENIE ROZPUSZCZALNOŚCI GŁÓWNYCH SKŁADNIKÓW BIOGAZU W MEMBRANIE POLISULFONOWEJ

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przeprowadzono badania rozpuszczalności głównych składników biogazu w membranie polisulfonowej. Otrzymane metodą grawimetryczną izotermę adsorpcji opisano za pomocą modelu sorpcji dualnej. Stwierdzono bardzo dobrą zgodność modelu z wynikami eksperymentalnymi. Określono również udział rozpuszczalności poszczególnych gazów zarówno w matrycy polimerowej, jak i w objętości swobodnej szklistego polimeru.

*Słowa kluczowe:* membranowe uszlachetnianie biogazu, rozpuszczalność, polisulfon

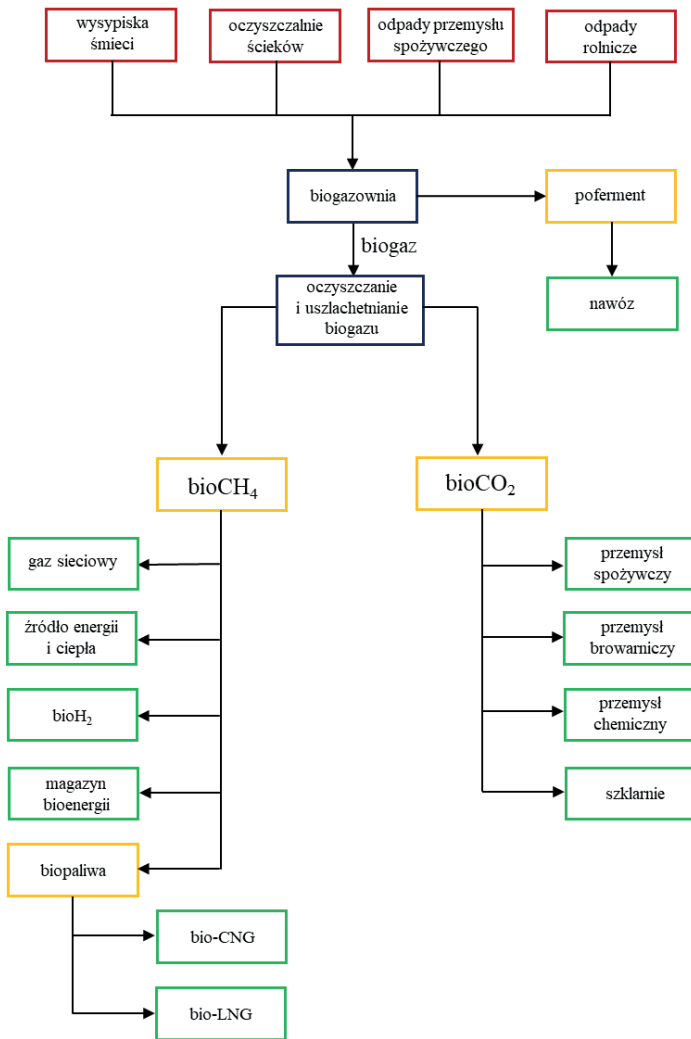
### 1. WPROWADZENIE

W obliczu globalnych wyzwań związanych z ograniczeniem emisji gazów cieplarnianych oraz zastępowaniem paliw kopalnych źródłami odnawialnymi, sektor biometanowy powinien stać się, jak najszybciej, zauważalnym elementem w całokształcie zmian w zakresie pozyskiwania energii, dekarbonizacji przemysłu czy gospodarki obiegu zamkniętego. Według najnowszej aktualizacji „Krajowego planu na rzecz energii i klimatu na lata 2021-2030”, Polska zobowiązała się do osiągnięcia 29,8% udziału OZE w końcowym zużyciu energii brutto w 2030 roku [1]. Wydaje się, że możliwość dotrzymania tych deklaracji uzależniona jest od rozwoju



energetyki rozproszonej. Jednak wytwarzanie energii ze słońca czy wiatru podlega ciągłym wahaniom wynikającym z nagłych zmian pogody czy pór dnia. Przy zwiększającej się ilości energii ze źródeł odnawialnych coraz bardziej istotna staje się elastyczność pozostałych elementów systemu energetycznego, które muszą szybko reagować na wahania podaży i popytu, utrzymując stabilność sieci. Taką możliwością daje, m.in., rozwój energetyki opartej na biogazie, gdyż biogaz należy do tzw. sterowalnych OZE. Dodatkowym atutem przemawiającym za nim jest możliwość magazynowania energii w biogazie lub w biometanie. Poglądowy łańcuch wartości biometanu produkowanego metodą fermentacji metanowej przedstawiono na rys. 1.

Technologie uszlachetniania biogazu do biometanu w dużej skali (kilkaset m<sup>3</sup>/h biogazu) znalazły już praktyczne zastosowanie [2–5]. Obecnie w Europie jest 1548 instalacji produkujących biometan [6], a ich ilość systematycznie rośnie. Według danych z Europejskiego Stowarzyszenia Biogazu (EBA) w 2022 roku Europa wyprodukowała 4,2 mld m<sup>3</sup> biometanu, a celem UE na rok 2030 jest produkcja 35 mld m<sup>3</sup> biometanu/rok [7]. Pomimo sukcesu jaki osiągnęły technologie membranowe w skali przemysłowej, nadal trwają intensywne prace badawczo-rozwojowe, które koncentrują się zarówno na wytwarzaniu innowacyjnych materiałów membranowych o określonych właściwościach separacyjnych, jak i poszukiwaniu nowych rozwiązań, które umożliwiłyby separację biogazu na dwa użyteczne strumienie: bioCH<sub>4</sub> i bioCO<sub>2</sub>. W Polsce nie ma ani jednej instalacji produkującej biometan, chociaż potencjał energetyczny naszego kraju w zakresie wytwarzania biometanu jest jednym z najwyższych w Europie i wynosi 3-6 mld m<sup>3</sup> biometanu rocznie [7]. Wypracowanie własnych rozwiązań krajowych uszlachetniania surowego biogazu przyczyniłoby się do rozwoju energetyki z odnawialnych źródeł energii, a jednocześnie stanowiłoby dopełnienie ekologicznego cyklu, który łączy gospodarkę odpadami z produkcją czystej energii, bionawozami, bioCO<sub>2</sub>, biopaliwami transportowymi czy nawet biowodorem.



Rys. 1. Łańcuch wartości biometanu

Fig. 1. Biomethane value chain

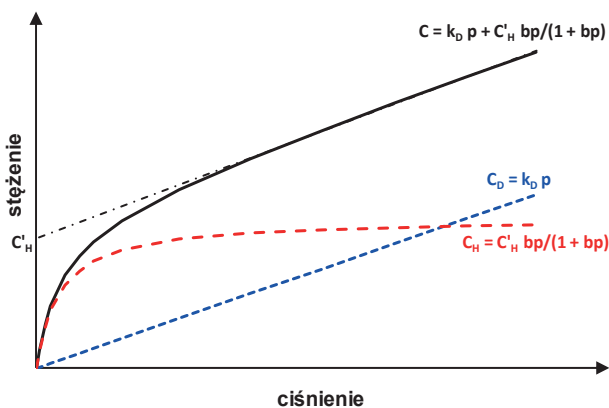
Biogaz jest to mieszanina gazów stanowiąca produkt fermentacji metanowej związków pochodzenia organicznego, składająca się głównie

z metanu (45-70% obj.) i dwutlenku węgla (25-45% obj.) a także śladowych ilości innych gazów (siarkowodoru, azotu, tlenu, siloksanów) [8,9]. Skład biogazu zależny jest od zastosowanych procesów technologicznych oraz wybranych substratów. W celu uzyskania produktów o wysokiej jakości, czyli zarówno bioCH<sub>4</sub>, który może być zamiennikiem gazu ziemnego, jak i bioCO<sub>2</sub> o czystości spożywczej, konieczne wydaje się zastosowanie, na przykład, wielostopniowej separacji membranowej. Jednak przed przystąpieniem do czasochłonnych badań doświadczalnych, warto byłoby przeprowadzić kompleksowe symulacje numeryczne takiego procesu, w celu określenia jego efektywności, tzn. czystości i sprawności odzysku CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> oraz zużycia energii. Instytut posiada model procesu adsorpcyjno-membranowego do wydzielania CO<sub>2</sub> z gazów odlotowych zaimplementowany w środowisku obliczeniowym gPROMS, jednak brakuje rzeczywistych danych dotyczących właściwości transportowych membran w węźle membranowym na potrzeby symulacji obliczeniowych procesu separacji biogazu. Na podstawie literatury [10–12] oraz badań własnych [13] stwierdzono, że w przypadku separacji biogazu, konieczne jest uwzględnienie w modelu wieloskładnikowości transportu masy przez membranę. Prawdopodobnie w układzie CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-membrana dochodzi do konkurencyjnej sorpcji w pustych przestrzeniach szklistego polimeru [10,11]. Uwzględnienie tego zjawiska w modelu powinno zaowocować dobrą zgodnością obliczeń numerycznych i danych eksperymentalnych, co umożliwi wykorzystanie go do projektowania i optymalizacji procesu separacji biogazu na bioCH<sub>4</sub>, jak i bioCO<sub>2</sub>. W tym celu należy określić składową rozpuszczalnościową i dyfuzyjną współczynników przepuszczalności (permeancji) głównych składników biogazu w module membranowym ze szklistą membraną polimerową. W niniejszej pracy doświadczalnie określono składową rozpuszczalnościową współczynnika przepuszczalności, jako całkowitą rozpuszczalność, czyli jako rozpuszczalność zarówno w matrycy, jak i w objętości swobodnej szklistego polimeru. W związku z tym wyznaczono izotermy sorpcji dwutlenku węgla, metanu, azotu i tlenu na próbce szklistej membrany polisulfonowej przy

pomocy analizatora grawimetrycznego. Rozpuszczalność (w zależności od ciśnienia) została określona wprost na podstawie wyznaczonych w ten sposób stężeń równowagowych i odpowiadających im ciśnień.

## 2. MODEL SORPCJI DUALNEJ

Najbardziej rozpowszechnionym modelem opisującym sorpcję i transport gazów w polimerach szklistych jest model sorpcji dualnej (ang. DMS–Dual Mode Sorption Model) [11,14–17]. Uwzględnia on obecność cząsteczek rozpuszczonych w polimerze, zdolnych do dyfuzji zgodnie z gradientem stężeń (zgodnie z prawem Henry’ego) oraz cząsteczek uwięzionych w mikroprzestrzeniach polimeru lub specyficznych miejscach adsorpcji (zgodnie z izotermą Langmuira). Części składowe, które tworzą model sorpcji dualnej, przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Izoterma sorpcji gazu w polimerach szklistych (model DSM) [14]

Fig. 2. Gas sorption isotherm in glassy polymers (DSM model) [14]

Zgodnie z modelem DMS izotermy sorpcji gazów w polimerach poniżej temperatury zeszklenia ujawniają nieliniowość w ich początkowej (niskociśnieniowej) części.

Całkowite stężenie penetranta wyrażane jest za pomocą następującej zależności:

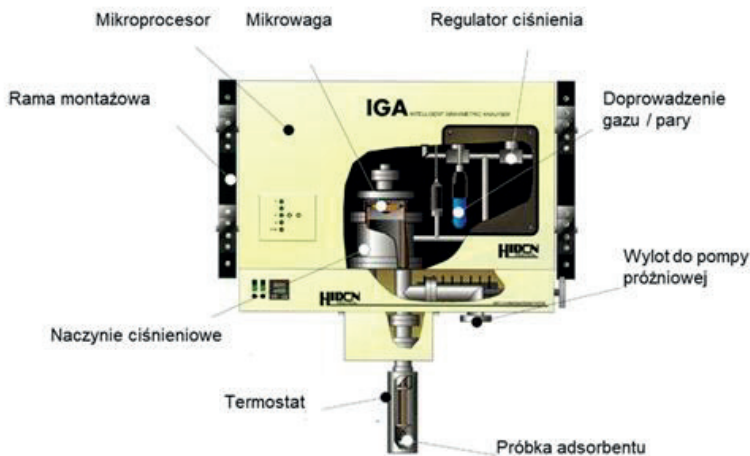
$$C = C_D + C_H = k_D p + C'_H \frac{bp}{1 + bp} \quad (1)$$

Po jego prostym przekształceniu otrzymuje się wyrażenie na rozpuszczalność:

$$S = \frac{C}{p} = k_D + C'_H \frac{b}{1 + bp} \quad (2)$$

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

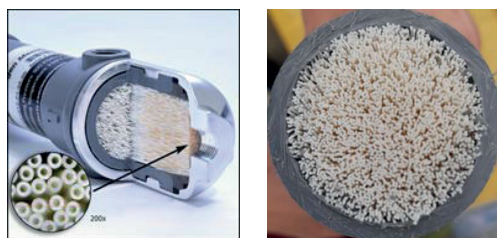
Badania adsorpcji dwutlenku węgla, metanu, azotu i tlenu na reprezentatywnej próbce membrany polisulfonowej wykonano za pomocą analizatora grawimetrycznego (IGA – Intelligent Gravimetric Analyser) firmy Hiden Isochema, przedstawionego na rys. 3. Próbkę badanego materiału umieszcza się na szalce w reaktorze rurowym. Masa próbki rejestrowana jest w sposób ciągły jako funkcja czasu, zatem z każdym punktem izotermy jest związana dynamiczna krzywa sorpcji. Rozdzielczość pomiarowa mikrowagi wynosi  $\pm 0,2 \mu\text{g}$ . Izotermy adsorpcji gazów mogą być wyznaczone w szerokim zakresie ciśnień (od 0 do 20 bar) i temperatur (od 110 do 723 K). Mikrowaga oraz układ kontroli ciśnienia są w pełni termostatowane w celu wyeliminowania wpływu zmian temperatury otoczenia. Wahania temperatury w układzie nie przekraczają  $\pm 0,2 \text{ K}$ . Pomiaru są całkowicie zautomatyzowane i sterowane przez specjalistyczne oprogramowanie [18].



Rys. 3. Analizator grawimetryczny firmy Hiden

Fig. 3. Hiden gravimetric analyser

Próbkę membrany polisulfonowej do badań rozpuszczalności składników biogazu pozyskano z modułu PRISM 1020 firmy Air Products. Moduł taki składa się z ok. 2500 szt. włókien polimerowych (rys. 4), o średnicy zewnętrznej wynoszącej ok. 437  $\mu\text{m}$  i średnicy wewnętrznej 218  $\mu\text{m}$ .



Rys. 4. Zdjęcia przekroju poprzecznego komercyjnego modułu membranowego

Fig. 4. Photos of a cross-section of a commercial membrane module

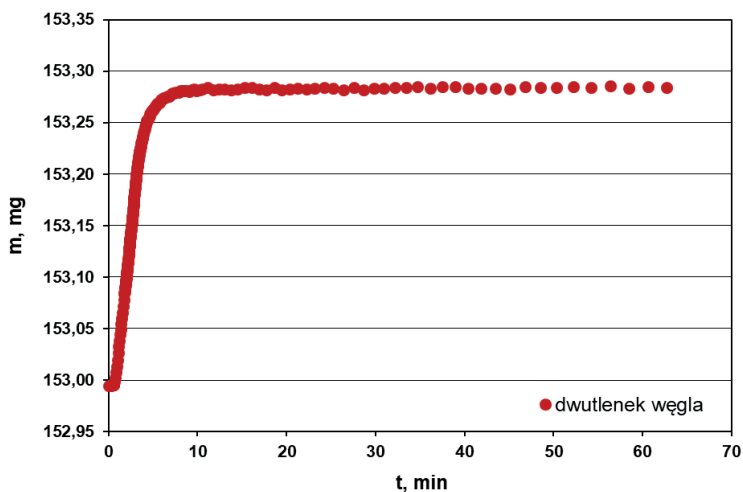
Polisulfonowe włókna pocięto na kawałeczki o długości ok. 2 mm i w ten sposób przygotowano próbkę do badań grawimetrycznych o wadze początkowej 154,2 mg. Przed rozpoczęciem procedury wyznaczenia izoterm adsorpcji próbka była odgazowywana przez 24 godziny w temperaturze 373 K. Uzyskano tzw. „suchą” masę próbki na poziomie 151,2 mg. Próbka była także odgazowywana w tej temperaturze po każdej zmianie gazu przez kilkanaście godzin, aż do stabilizacji ciężaru próbki na poziomie „suchej” masy po pierwotnym odgazowaniu.

Przed rozpoczęciem cyklu badań adsorpcyjnych wyznaczono gęstość rzeczywistą próbki. W tym celu odgazowaną próbkę ważono w atmosferze helu o dużej czystości (99,9999%), zmieniając ciśnienie skokowo co 0,5 bar w zakresie 2-18 bar. W trakcie pomiaru utrzymywano stałą temperaturę równą 293 K. W związku z tym, że hel jest praktycznie inertyny w stosunku do wszystkich materiałów, zmiana masy próbki ze wzrostem ciśnienia jest związana tylko ze wzrostem siły wyporu i może być opisana funkcją liniową, w której współczynnik pochylenia jest miarą objętości gazu wypartego przez próbkę. Gęstość rzeczywista próbki jest zatem ilorazem „suchej” masy i tak wyznaczonej objętości próbki. W przypadku analizowanego sorbentu, wyznaczona gęstość próbki wyniosła 1,229 g/cm<sup>3</sup>.

Izotermy adsorpcji gazów (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>) w temperaturze wynoszącej 293 K wyznaczano zmieniając skokowo ciśnienie w zakresie od 0 do 10 bar. Pomiar danego punktu izotermy kończył się, gdy zmierzona zmiana masy próbki osiągała 99,8% prognozowanej wartości asymptotycznej lub czas pomiaru dla danego punktu przekroczył 120 minut. Kiedy ciśnienie w reaktorze osiągało maksymalną zadaną wartość, rozpoczynał się proces jego obniżania z zadanym krokiem, rejestrowane były krzywe desorpcji oraz odpowiednie wartości równowagowe. Dla każdej izotermy przeprowadzano 1 cykl podwyższania ciśnienia i jeden cykl obniżania ciśnienia.

### 3. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Przykładową kinetykę sorpcji dwutlenku węgla w badanej membranie polisulfonowej, w temperaturze 293K i przy zmianie ciśnienia z 1,5 do 2,0 bar, przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Przyrost masy próbki w czasie sorpcji CO<sub>2</sub>

Fig. 5. Mass uptake during CO<sub>2</sub> sorption on a sample

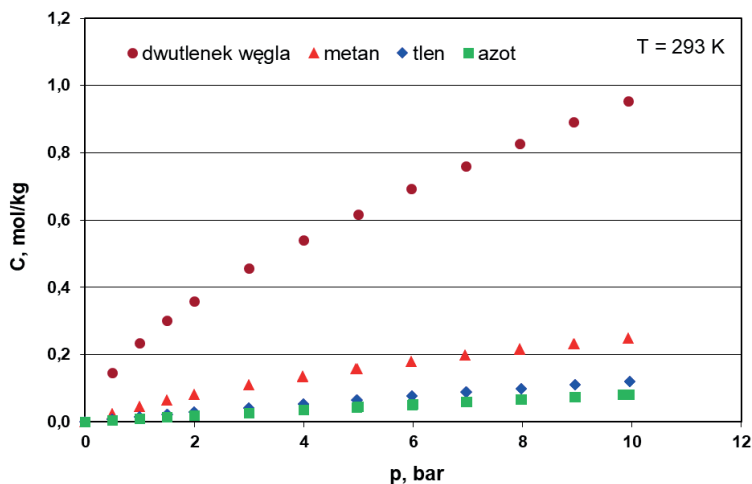
Można zauważyć, że masa próbki początkowo gwałtownie rośnie aby po ok. 10 minutach ustabilizować się na stałym poziomie. Oznacza to, że po tym czasie, w danych warunkach procesowych, następuje wysycenie sorbentu badanym gazem.

Otrzymane doświadczalnie izotermy sorpcji dwutlenku węgla, metanu, tlenu i azotu na modyfikowanym polisulfonie przedstawiono na rys. 6. Izotermy sorpcji dwutlenku węgla i metanu są funkcjami nieliniowymi, które przybierają kształt krzywych wypukłych (zgodnie z modelem DMS), w odróżnieniu od prawie liniowych izoterm tlenu i azotu, które odpowiadają sorpcji zgodnej z prawem Henry'ego.

Dwutlenek węgla jest najlepiej adsorbującym się składnikiem w badanej próbce. Jego stężenie sięga 0,955 mol/kg przy ciśnieniu 10 bar. Natomiast

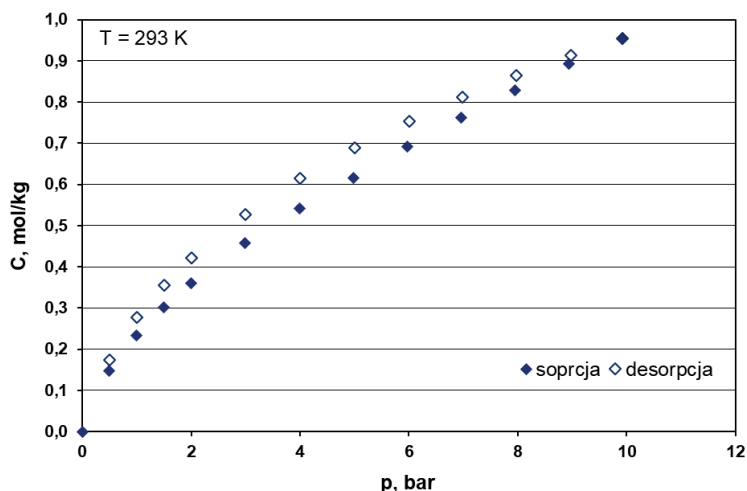


najniższą pojemnością sorpcyjną cechuje się azot (0,0817 mol/kg przy ciśnieniu 10 bar). Selektywność dwutlenku węgla względem metanu wynosi 3,84 dla 10 bar.



Rys. 6. Izotermy adsorpcji dwutlenku węgla, metanu, tlenu i azotu na polisulfonie  
Fig. 6. Adsorption isotherms of carbon dioxide, methane, oxygen and nitrogen on polysulfone

Tylko w przypadku dwutlenku węgla zauważono histerezę pomiędzy krzywą adsorpcji i desorpcji, co przedstawiono na rys. 7.



Rys. 7. Izoterma adsorpcji dwutlenku węgla na polisulfonie  
Fig. 7. Carbon dioxide adsorption isotherm on polysulfone

Powstanie histerezy sorpcji/desorpcji świadczy o tym, że dwutlenek węgla skrapla się w mikroprzestrzeniach badanego polimeru. Skutkować to może spęcznieniem lub plastyfikacją membrany, a tym samym prowadzić do zmian jej właściwości transportowych [19–21]. Spęcznienie membrany, czyli wzrost objętości polimeru, który spowodowany jest penetracją cząsteczek gazu w głąb matrycy polimerowej, jest zjawiskiem odwracalnym [19]. Jednak plastyfikacja materiału powoduje, że struktura polimeru ulega nieodwracalnym zmianom. Skutkiem efektu plastyfikacji jest wzrost szybkości dyfuzji w spęcznionym materiale. Oznacza to wzrost przepuszczalność gazów przy zmniejszonej ich selektywności [20].

Otrzymane izotermy sorpcji poszczególnych gazów ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  i  $\text{N}_2$ ) wyznaczone na membranie pozyskanej z komercyjnego modułu membranowego firmy Air Products, opisano modelem sorpcji dualnej. Indywidualne współczynniki tego modelu ( $k_D$ ,  $C'_H$ ,  $b$ ) wyznaczano metodą najmniejszych kwadratów. Jako podstawę dopasowania przyjęto równanie (2). Wartości tych współczynników przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry modelu sorpcji dualnej dla rozpuszczalności głównych składników biogazu w membranie polisulfonowej dla  $T = 293$  K

Table 1. Dual-mode sorption model parameters for the solubility of major biogas components in a polysulfone membrane at  $T = 293$  K

gaz	$k_D,$ $\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}^{-3}(\text{membrana})\cdot\text{bar}^{-1}$	$C'_H,$ $\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}^{-3}(\text{membrana})$	$b,$ $\text{bar}^{-1}$
CO <sub>2</sub>	1,8351	9,3271	1,0106
CH <sub>4</sub>	0,3802	4,3811	0,2517
O <sub>2</sub>	0,3265	0,2108	0,5888
N <sub>2</sub>	0,2204	0,1130	0,6274

Współczynniki modelu dualnego dla innych materiałów bazujących na polisulfonie, które można znaleźć w literaturze przedmiotu, przedstawiono w tabeli 2.

Stwierdzono, że otrzymane wartości współczynników modelu DMS są tego samego rzędu, co wartości tych współczynników podane w literaturze [22,23]. Należy przy tym zaznaczyć, że współczynniki te wyznaczone są w temperaturze 308 K i dla czystego polisulfonu. W naszym przypadku, współczynniki wyznaczone są w temperaturze 293 K i dla modyfikowanego polisulfonu, co może powodować pewne trudności interpretacyjne.

Tabela 2. Parametry modelu sorpcji dualnej dla CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> w polisulfonie dla T = 308 K [22,23]

Table 2. Dual-mode sorption model parameters for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in polysulfone for T = 308 K [22,23]

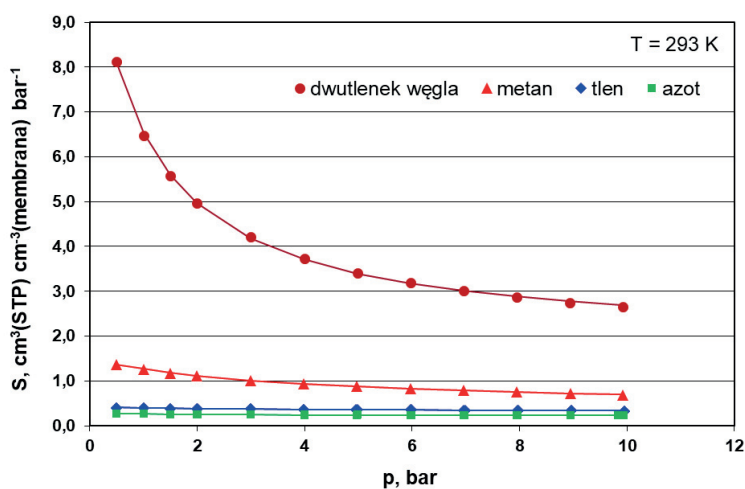
autor	gaz	$k_D,$ cm <sup>3</sup> (STP)·cm <sup>-3</sup> (membrana)·atm <sup>-1</sup>	$C'_H,$ cm <sup>3</sup> (STP)·cm <sup>-3</sup> (membrana)	$b,$ atm <sup>-1</sup>
Erb [23]	CO <sub>2</sub>	0,664	17,90	0,326
	CH <sub>4</sub>	0,161	9,86	0,0698
Biondo [24]	CO <sub>2</sub>	0,728 <sup>a</sup>	19,6 <sup>a</sup>	0,26 <sup>a</sup>
	CO <sub>2</sub>	0,58 <sup>b</sup>	12,0 <sup>b</sup>	0,37 <sup>b</sup>
	CO <sub>2</sub>	0,60 <sup>b</sup>	10,3 <sup>b</sup>	0,37 <sup>b</sup>
	CO <sub>2</sub>	0,62 <sup>b</sup>	8,2 <sup>b</sup>	0,37 <sup>b</sup>
	CO <sub>2</sub>	0,41 <sup>c</sup>	16,2 <sup>c</sup>	0,38 <sup>c</sup>

a) McHatti i wsp. [24]

b) Hu i wsp. [25]

c) Scholes i wsp. [26]

Porównanie modelu DMS (Tabela 1) z wynikami eksperymentalnymi pokazano na rys. 8.

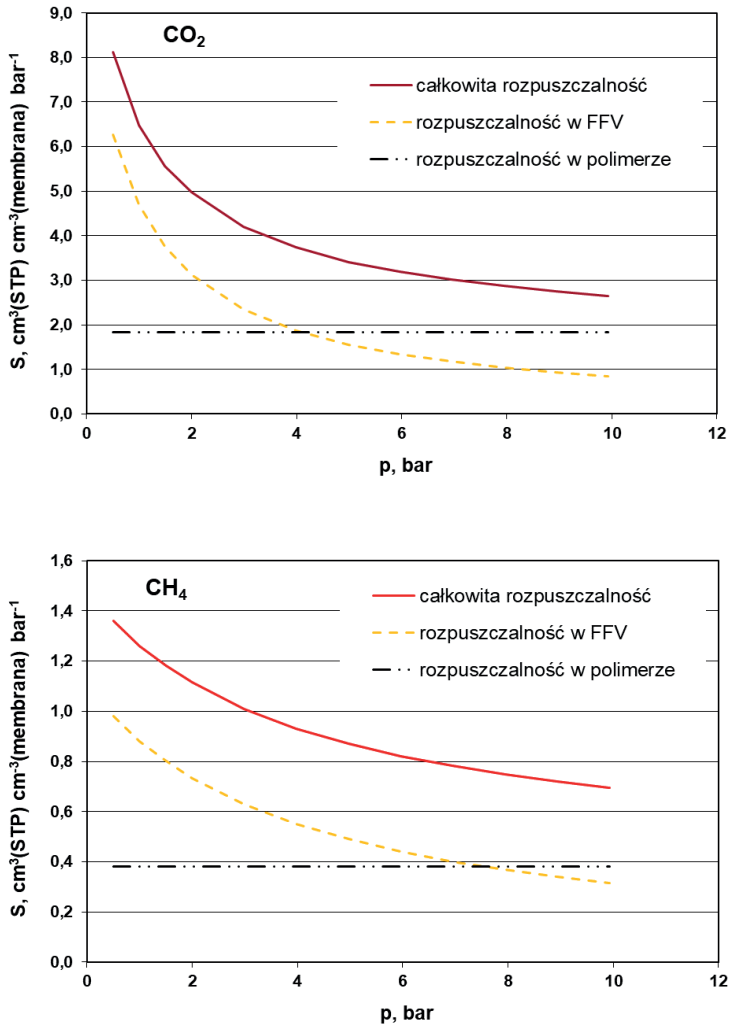


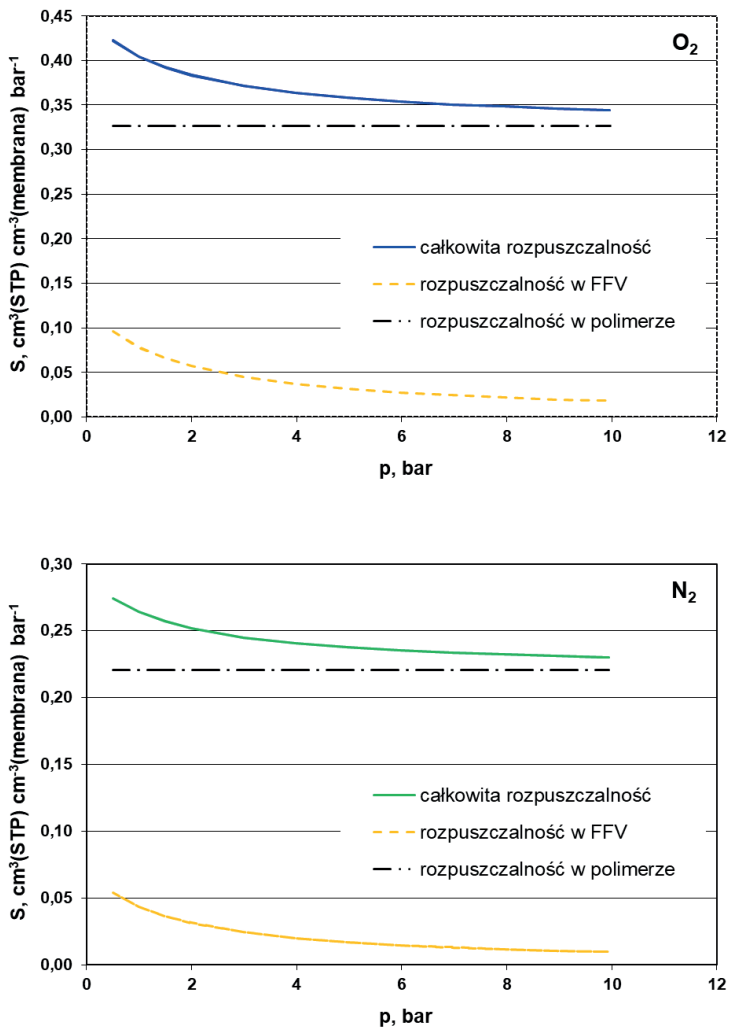
Rys. 8. Całkowita rozpuszczalność gazów w polisulfonie (symbole – dane eksperymentalne; linie – model DMS)

Fig. 8. Total solubility of gases in polysulfone (symbols – experimental data; lines – DMS model)

Można zauważyć, że całkowita rozpuszczalność dwutlenku węgla w polimerze szklistym jest kilkukrotnie wyższa niż rozpuszczalność metanu. Jednocześnie rozpuszczalność  $\text{CO}_2$  jest silnie uzależniona od ciśnienia. Ponadto na wykresie widać bardzo dobrą zgodność modelu DMS z wynikami doświadczalnymi. Maksymalny błąd względny zarówno dla  $\text{CO}_2$ , jak i dla  $\text{CH}_4$  wynosi tylko 1,5%, przy średnim błędzie względnym wynoszącym mniej niż 0,5%. W przypadku  $\text{O}_2$  i  $\text{N}_2$  dopasowanie modelem DMS jest obarczone większymi błędami ( $\delta_{\max} = 4\%$ ;  $\delta_{\text{sr.}} = 1,4\%$ ). Prawdopodobnie błędy te wynikają z braku oddziaływań między polimerem a penetrantem. Zależność rozpuszczalności tlenu i azotu od ciśnienia jest praktycznie liniowa.

Określono również udział sorpcji poszczególnych gazów zarówno w matrycy polimerowej, jak i w objętości swobodnej szklatego polimeru. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 9 i 10.

Rys. 9. Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> w matrycy polimeruFig. 9. Solubility of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in the polymer matrix

Rys. 10. Rozpuszczalność  $O_2$  i  $N_2$  w matrycy polimeruFig. 10. Solubility of  $O_2$  and  $N_2$  in the polymer matrix

Można zauważyć, że zarówno dla dwutlenku węgla, jaki i dla metanu znaczący jest udział sorpcji Langmuira w całkowitej rozpuszczalności tych

gazów w membranie polisulfonowej. Wraz ze wzrostem ciśnienia maleje rozpuszczalności gazu w objętości swobodnej polimeru (FFV). Na przykład, dla CO<sub>2</sub>, dla ciśnienia równego 0,5 bar, udział rozpuszczalność dwutlenku węgla w objętości niezajętej przez łańcuchy polimerowe wynosi ponad 77% całkowitej rozpuszczalności, a dla ciśnienia równego 10 bar – udział ten spada do 32%. Zrównanie się udziału sorpcji Langmuira z udziałem sorpcji Henry'ego występuje dla CO<sub>2</sub> przy ciśnieniu 4 bar, a dla CH<sub>4</sub> – przy ciśnieniu 7-8 bar. Można więc jednoznacznie stwierdzić, że w przypadku separacji biogazu trzeba uwzględnić konkurencyjną sorpcję dwutlenku węgla i metanu w objętości swobodnej szklatego polimeru.

Zarówno w przypadku tlenu, jak i azotu udział sorpcji Langmuira w całkowitej rozpuszczalności jest bardzo mały. Spada on z ok. 20% dla 0,5 bar do ok. 5% dla 10 bar. Można więc stwierdzić, że w przypadku O<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> sorpcję Langmuira można pominąć.

## WNIOSKI

- Przeprowadzono badania rozpuszczalności głównych składników biogazu w membranie polisulfonowej. Stwierdzono, że największą pojemność sorpcyjną w polisulfonie ma dwutlenek węgla i wynosi ona 0,955 mol/kg. Natomiast selektywność CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> jest równa 3,84 dla 10 bar.
- Stwierdzono, że w przypadku dwutlenku węgla występuje histereza sorpcji/desorpcji, co może prowadzić do zmiany właściwości transportowych membrany.
- Otrzymane metodą grawimetryczną izotermy adsorpcji opisano za pomocą modelu sorpcji dualnej. Uzyskano bardzo dobrą zgodność modelu z wynikami eksperymentalnymi.
- Określono również udział rozpuszczalności poszczególnych gazów zarówno w matrycy polimerowej, jak i w objętości swobodnej szklatego polimeru. Stwierdzono, że sorpcję Langmuira trzeba uwzględnić



zarówno dla dwutlenku węgla, jak i metanu. Natomiast można ją pominąć w przypadku tlenu i azotu.

## OZNACZENIA – SYMBOLS

$b$	– stała powinowactwa Langmuira, $\text{bar}^{-1}$ Langmuir affinity constant
$C$	– całkowite stężenie penetrantu w polimerze, $\text{mol/kg}$ lub $\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}^{-3}(\text{membrana})$ total concentration of penetrant in the polymer
$C_D$	– stężenie penetrantu w matrycy polimerowej, $\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}^{-3}(\text{membrana})$ concentration of penetrant in the polymer matrix
$C_H$	– stężenie penetrantu w mikroprzestrzeniach polimeru, $\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}^{-3}(\text{membrana})$ concentration of penetrant in the polymer microvoids
$C'_H$	– pojemność adsorpcyjna Langmuira, $\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}^{-3}(\text{membrana})$ Langmuir capacity constant
$k_D$	– stała Henry'ego, $\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}^{-3}(\text{membrana})\cdot\text{bar}^{-1}$ Henry's law constant
$m$	– masa, mg mass
$p$	– ciśnienie, bar pressure
$S$	– całkowita rozpuszczalność penetrantu w polimerze, $\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}^{-3}(\text{membrana})\cdot\text{bar}^{-1}$ total solubility of the penetrant in the polymer
$t$	– czas, min time
$\delta_{\max}$	– błąd maksymalny, % maximum error
$\delta_{\text{sr.}}$	– błąd średni, % average error

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

[1] Krajowy plan na rzecz energii i klimatu na lata 2021-2030 - Ministerstwo Klimatu i Środowiska - Portal Gov.pl, Ministerstwo Klimatu i Środowiska. <https://www.gov.pl/web/klimat/krajowy-plan-na-rzecz-energii-i-klimatu> (dostęp: 07.10.2024).

- 
- [2] PRISM GreenSep, Air Products Membrane Solutions. <https://membranesolutions.com/prism-greensep/> (dostęp: 08.10.2024).
- [3] UBE CO<sub>2</sub> Separator for Biogas Upgrading, UBE Corporation Europe. <https://ube.es/products/biogas-upgrading-biomethane-co2-separator/> (dostęp: 21.09.2024).
- [4] SEPURAN® Green I Membranes for efficient biogas upgrading. <https://www.membrane-separation.com/en/upgrading-of-biogas-to-biomethane-with-sepuran-green> (dostęp: 21.09.2024).
- [5] Air Liquide, Biogas upgrading units | Air Liquide Advanced Technologies. <https://advancedtech.airliquide.com/markets-solutions/energy-transition/biogas-upgrading-units> (dostęp: 08.10.2024).
- [6] Do 2030 r. w UE powstanie 950 nowych biometanowni. Ile w Polsce? <https://www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/950-nowych-biometanowni-do-2030-polskie-forum-biometanu-15657.html> (dostęp: 17.10.2024).
- [7] Raport “Biogaz i biometan w Polsce 2024,” Magazyn Biomasa (2024). <https://magazynbiomasa.pl/pobierz-raport-biogaz-i-biometan-w-polsce-2024/> (dostęp: 07.10.2024).
- [8] W. Tomczak, M. Gryta, M. Daniluk, S. Żak, Biogas Upgrading Using a Single-Membrane System: A Review, *Membranes* 14 (2024) 80. <https://doi.org/10.3390/membranes14040080>.
- [9] Biogaz rolniczy – produkcja i wykorzystanie, Mazowiecka Agencja Energetyczna Sp. z o.o., Warszawa, 2009.
- [10] E. Ricci, F.M. Benedetti, M.E. Dose, M.G.D. Angelis, B.D. Freeman, D.R. Paul, Competitive sorption in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations: the case of HAB-6FDA polyimide and its TR derivative and a general analysis of its impact on the selectivity of glassy polymers at multicomponent conditions, *Journal of Membrane Science* 612 (2020) 118374. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118374>.
- [11] E. Ricci, M. Minelli, M.G. De Angelis, Modelling Sorption and Transport of Gases in Polymeric Membranes across Different Scales: A Review, *Membranes* 12 (2022) 857. <https://doi.org/10.3390/membranes12090857>.
- [12] E. Ricci, M.G. De Angelis, Modelling Mixed-Gas Sorption in Glassy Polymers for CO<sub>2</sub> Removal: A Sensitivity Analysis of the Dual Mode Sorption Model, *Membranes* 9 (2019) 8. <https://doi.org/10.3390/membranes9010008>.
- [13] A. Janusz-Cygan, J. Jaschik, M. Tańczyk, Upgrading Biogas from Small Agricultural Sources into Biomethane by Membrane Separation, *Membranes* 11 (2021) 938. <https://doi.org/10.3390/membranes11120938>.
- [14] S. Kanehashi, K. Nagai, Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers, *Journal of Membrane Science* 253 (2005) 117–138. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.003>.
- [15] Y. Tsujita, Gas sorption and permeation of glassy polymers with microvoids, *Progress in Polymer Science* 28 (2003) 1377–1401. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(03\)00048-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00048-0).

- [16] K.A. Stevens, Z.P. Smith, K.L. Gleason, M. Galizia, D.R. Paul, B.D. Freeman, Influence of temperature on gas solubility in thermally rearranged (TR) polymers, *Journal of Membrane Science* 533 (2017) 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.005>.
- [17] S. Neyertz, D. Brown, Single- and mixed-gas sorption in large-scale molecular models of glassy bulk polymers. Competitive sorption of a binary CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> and a ternary CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixture in a polyimide membrane, *Journal of Membrane Science* 614 (2020) 118478. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118478>.
- [18] Analizator grawimetryczny. <https://hidenisochema.com/hiden-products/iga-001/> (dostęp: 26.01.2024).
- [19] M.S. Suleman, K.K. Lau, Y.F. Yeong, Plasticization and Swelling in Polymeric Membranes in CO<sub>2</sub> Removal from Natural Gas, *Chemical Engineering & Technology* 39 (2016) 1604–1616. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500495>.
- [20] F. Kadir Khan, P.S. Goh, A.F. Ismail, W.N.F. Wan Mustapa, M.H.M. Halim, W.K. Soh, S.Y. Yeo, Recent Advances of Polymeric Membranes in Tackling Plasticization and Aging for Practical Industrial CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Applications—A Review, *Membranes* 12 (2022) 71. <https://doi.org/10.3390/membranes12010071>.
- [21] G. Wiciak, K. Janusz-Szymańska, A. Janusz-Cygan, A. Pawlaczyk, Swelling and plasticization of the polymer membrane under the influence of contaminants containing hydrogen sulfide, *Desalination and Water Treatment* 316 (2023) 514–519. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.30167>.
- [22] A.J. Erb, D.R. Paul, Gas sorption and transport in polysulfone, *Journal of Membrane Science* 8 (1981) 11–22. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82135-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82135-3).
- [23] L.D. Biondo, J. Duarte, M. Zeni, M. Godinho, A Dual-mode model interpretation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> permeability in polysulfone membranes at low pressures, *An. Acad. Bras. Ciênc.* 90 (2018) 1855–1864. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201820170221>.
- [24] J.S. McHattie, W.J. Koros, D.R. Paul, Gas transport properties of polysulphones: 1. Role of symmetry of methyl group placement on bisphenol rings, *Polymer* 32 (1991) 840–850. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90508-G](https://doi.org/10.1016/0032-3861(91)90508-G).
- [25] C.C. Hu, C.S. Chang, R.C. Ruaan, J.Y. Lai, Effect of free volume and sorption on membrane gas transport, *Journal of Membrane Science* 226 (2003) 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.07.010>.
- [26] C.A. Scholes, G.Q. Chen, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Plasticization of ultra-thin polysulfone membranes by carbon dioxide, *Journal of Membrane Science* 346 (2010) 208–214. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.09.036>.

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, ANNA PAWLACZYK-KUREK, ŁUKASZ HAMRYSZAK,  
JOLANTA JASCHIK, ELŻBIETA SOŁTYS, ARTUR WOJDYŁA, MAREK TAŃCZYK

## DETERMINATION OF THE SOLUBILITY OF THE MAIN BIOGAS COMPONENTS IN A POLYSULFONE MEMBRANE

The biomethane sector should become much more visible in the face of global challenges such as reducing greenhouse gas emissions and replacing fossil fuels with renewable sources. Especially in the overall changes in the field of energy production, decarbonization of industry, and the circular economy. The value chain of biomethane produced by methane fermentation is shown in Figure 1. Based on the literature data and results of our research, it was found that the model has to include the multi-component nature of mass transport through the membrane in case of biogas separation. There is a high probability that for the  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ -membrane system, competitive sorption of those components occurs in the empty spaces of the glassy polymer. Including this phenomenon in the model should result in good agreement between numerical calculations and experimental data. This is particularly important in the case of the design and optimization of the biogas separation process into  $\text{bioCH}_4$  and  $\text{bioCO}_2$  streams. In this work, the total solubility (in the matrix and the free volume of the glassy polymer) was experimentally determined. The tested samples were taken from Air Products' commercial membrane module. The sorption isotherms of carbon dioxide, methane, nitrogen, and oxygen on a polysulfone membrane sample were determined by a gravimetric analyzer (Figure 3). Based on the results of the equilibrium concentrations and the corresponding pressures, gas solubilities in pressure function were determined. Adsorption isotherms of gases were determined at a temperature of 293 K and the pressure in the range from 0 to 10 bar. The measurement of a given isotherm point was ended when the measured change in the sample mass reached 99.8% of the predicted asymptotic value or the measurement time for a given point exceeded 120 minutes. For each isotherm, one cycle of pressure increasing and one cycle of pressure decreasing were performed. The obtained results are presented in Figures 6-7. It has been found that in the case of carbon dioxide, sorption/desorption hysteresis occurs, which may lead to changes in the transport properties of the membrane. The obtained adsorption isotherms of individual gases were described by the dual-mode sorption

---

(DMS). The individual coefficients of this model ( $k_D$ ,  $C'_H$ ,  $b$ ), existing in equation (2), were determined using the least squares method. The values of these coefficients are presented in Table 1. Very good agreement of the DMS model with the experimental results is shown in Figure 8. In addition, the work also determines the share of solubility of individual gases both in the polymer matrix and in the free volume of the glassy polymer (Figures 9 and 10). It was found that Langmuir sorption has to be included for both carbon dioxide and methane, in contrast to oxygen and nitrogen.

*Keywords:* membrane biogas upgrading, solubility, polysulfone

*Received:* 30.10.2024

*Accepted:* 22.11.2024

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI\*

## MODEL MATEMATYCZNY ŁAŃCUCHA DOSTAW SUROWCÓW DO PRODUKCJI BIOGAZU

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Rosnąca emisja gazów cieplarnianych oraz malejąca ilość paliw kopalnych powodują wzrost zainteresowania alternatywnymi źródłami energii. Biogaz jest niekonwencjonalnym paliwem wytwarzanym z materii organicznej w warunkach beztlenowych w procesie fermentacji metanowej. W pracy przedstawiono porównanie i analizę wykorzystywanych obecnie substratów w gospodarce biogazowej. W celu optymalizacji łańcucha dostaw surowców do produkcji biogazu opracowano model matematyczny w oparciu o schemat ideowy przepływu surowców i produktów w łańcuchu wartości produkcji biogazu. W obliczeniach wykorzystano procedury Mixed-Integer Linear Programming (MILP) programu MATLAB.

*Słowa kluczowe:* biogaz, biometan, odpady organiczne

### 1. WPROWADZENIE

W zintegrowanym systemie energetycznym wykorzystanie biogazu i biometanu ma pozwolić na dekarbonizację przemysłu, transportu i wytwarzania energii odnawialnej.

Ze względu na coraz częstsze wykorzystanie odnawialnych źródeł energii, a także podejmowane wysiłki na rzecz ograniczenia emisji gazów cieplarnianych w celu zmniejszenia zużycia kopalnych surowców energetycznych, rośnie rola wykorzystywania biogazu. Produkcja

i wytwarzanie biogazu stają się coraz bardziej uzasadnione i opłacalne z punktu widzenia polityki energetycznej. Zmiany w regulacjach administracyjnych oraz wzrastające zapotrzebowanie na odnawialną i czystą energię sprzyjają wzrostowi produkcji energii pochodzącej z biogazu.

Biogaz to paliwo otrzymywane z materii organicznej, produkowane w warunkach beztlenowych w procesie fermentacji metanowej, którego głównym składnikiem jest metan [1–3]. W pierwszym etapie fermentacji metanowej, którym jest hydroliza, następuje rozkład złożonych związków organicznych na proste związki organiczne. Uczestniczące w tym procesie bakterie uwalniają enzymy, które rozkładają na drodze reakcji biochemicznych węglowodany, białka i tłuszcze na cukier, aminokwasy i kwasy tłuszczowe. Powstające produkty pośrednie na etapie zakwaszania rozkładają się na kwasy tłuszczowe, które zamieniają się w kwas octowy, wodór i dwutlenek węgla na etapie acetogenezy. W ostatnim etapie metanogenezy z produktów acetogenezy powstaje metan [4].

Częściej stosowaną metodą fermentacji jest tak zwana metoda mokra w odróżnieniu od suchej metody fermentacji. Z biologicznego punktu widzenia podział metod na fermentację mokrą i suchą nie jest jednoznaczny, ponieważ bakterie biorące udział w procesie fermentacji zawsze potrzebują płynnego środowiska do przeżycia. W praktyce o fermentacji mokrej mówimy wtedy, gdy zawartość masy suchej w fermentorze wynosi od 12 do 15%. Jeśli zawartość masy suchej wzrośnie powyżej 16% to wsad fermentacyjny przeważnie traci zdolność do transportu za pomocą pomp i wtedy mamy do czynienia z fermentacją suchą.

Metan wykorzystywany jest jako gaz opałowy w przemyśle energetycznym, silnikach samochodowych oraz gospodarstwach domowych. Biogaz zawiera 50 – 76% metanu, podczas gdy powszechnie stosowany gaz ziemny zawiera 90 – 91% metanu. Wartość opałowa metanu wynosi 39,7 MJ/m<sup>3</sup>, natomiast wartość opałowa biogazu otrzymanego z rozkładu biomasy zależy od jego składu i wynosi od 20 do 30 MJ/m<sup>3</sup>.

Powstający w procesie fermentacji metanowej biogaz zawiera głównie metan (50-76% obj.), ditlenek węgla (25-45% obj.) i parę wodną (2-7% obj.)

oraz niewielkie ilości siarkowodoru (20-20000 ppm), azotu (poniżej 2% obj.), tlenu (poniżej 2% obj.) i wodoru (poniżej 1% obj.) [2].

W celu technicznego wykorzystania biogazu należy go oczyścić z pary wodnej i siarkowodoru, które działają korozyjnie. Biometan – czyli uzdatniony biogaz zawiera 98 – 99% metanu i może być wykorzystywany bezpośrednio w sieci gazowej lub, po odpowiednim sprężeniu, może być wykorzystywany jako paliwo do samochodów. Biogaz można także wykorzystać do produkcji energii elektrycznej, energii cieplnej oraz w różnych procesach technologicznych.

Wydajność procesu otrzymywania metanu w procesie fermentacji metanowej zależy od zawartości wody w podłożu fermentacyjnym, temperatury prowadzenia procesu fermentacji, sposobu przygotowania i składu podłoża [2], a w szczególności od zawartości tłuszczów, białek i węglowodanów [5].

## 2. SUBSTRATY DO PRODUKCJI BIOGAZU

Substratem do produkcji biogazu nazywany jest dowolny materiał organiczny, który może być strawiony przez bakterie.

Mieszanina fermentacyjna, którą stanowią odpowiednio dobrane substraty pod względem składu i wzajemnego oddziaływania, powinna mieć określone podstawowe parametry takie jak:

- zawartość suchej masy odpowiednio 12-15% przy fermentacji mokrej lub 16-40% przy fermentacji suchej,
- temperaturę 35 - 40°C,
- odczyn pH 6,8 - 7,5,
- proporcje składników pokarmowych C:N:P:S 600:15:5:1,
- skład, który nie powoduje powstawania i kumulacji inhibitorów fermentacji,
- składniki mieszaniny fermentacyjnej nie mogą być zbyt zdrewniałe, przesuszone ani porośnięte pleśnią,



- mieszanina fermentacyjna nie może zawierać antybiotyków, pestycydów, detergentów i zanieczyszczeń mechanicznych (piasek, kamienie, szkło itp).

Zalecane obciążenie komory fermentacyjnej wynosi 3-5 kg s.m.o./m<sup>3</sup> na dobę.

Dla właściwego wzrostu mikroorganizmów ważne jest zapewnienie odpowiedniego stężenia makro i mikroelementów, substancji niezbędnych do ich wzrostu (np. witaminy oraz modyfikatory w postaci kaolinitu, tlenków i hydroksytlenków). Mikroorganizmy wykazują dużą wrażliwość na obecność substancji toksycznych, co należy uwzględnić przy doborze substratów. Istotne znaczenie ma też szybkość biodegradacji, która zależy od składu chemicznego substratów.

Do produkcji biogazu wykorzystuje się często odpady z hodowli zwierząt, masę roślinną z celowych upraw polowych, odpady czy produkty uboczne z przetwórstwa rolno-spożywczego. Biomasa roślinna może zawierać od 10% do ponad 80% wody [7].

Skład biomasy jest zmienny a jej głównymi składnikami są węglowodany, białka i tłuszcze oraz lignina. W warunkach beztlenowych, najszybciej degradowane są węglowodany i białka, wolniej tłuszcze [8]. Najmniejszą podatność na rozkład biologiczny wykazują materiały włókniste takie jak: celuloza, hemiceluloza oraz lignina, co jest konsekwencją ich złożonej struktury chemicznej [9]. Lignina ulega rozkładowi w małym stopniu [10]. Materiały włókniste wymagają długiego czasu zatrzymania substratu, który wynosi powyżej 20 dni [11].

Substraty do otrzymywania biogazu można podzielić według cech funkcjonalnych lub technologicznych, jednak najczęściej dzieli się substraty według ich pochodzenia. W tym przypadku dzieli się substraty na rolnicze, odpady przemysłu spożywczego, osady ściekowe i odpady komunalne.

## 2.1. SUBSTRATY POCHODZENIA ROLNICZEGO

Do produkcji biogazu w rolnictwie wykorzystuje się głównie gnojowicę i obornik [12], które charakteryzują się zmienną zawartością substancji organicznych w zależności od sposobu prowadzenia hodowli zwierząt (sposób karmienia, zużycie ściółki i wody).

Pozostałości po fermentacji metanowej stanowią tak zwany poferment [13,14]. Jest to cenny składnik wykorzystywany jako nawóz o własnościach zbliżonych do nawozów naturalnych.

Coraz częściej jako substraty do procesu fermentacji wykorzystuje się celowe uprawy roślinne [15]. Najczęściej stosowaną rośliną energetyczną jest kukurydza ze względu na wysoką wydajność produkcji biogazu, niskie koszty produkcji rolnej, zbioru oraz długookresowego magazynowania.

## 2.2. ODPADY PRZEMYSŁU SPOŻYWCZEGO

Przemysł spożywczy jest źródłem wielu odpadów i produktów ubocznych, które można wykorzystać do produkcji biogazu np.: odpady owocowe, warzywne, wytloki, śruty poekstrakcyjne, pozostałości z przetwórstwa mleczarskiego, gorzelnii, browarów, rzeźni, tłuszcze odpadowe czy pozostałości z zakładów zbiorowego żywienia [16].

Jednym z bardzo ważnych odpadów powstających w zakładach mleczarskich jest serwatka. Jest to wartościowy substrat fermentacyjny będący mieszaniną wielu wartościowych składników zwłaszcza laktozy. Według szacunków w Polsce rocznie powstaje blisko 2 mln m<sup>3</sup> serwatki. Wykorzystanie jej jako substratu w procesie fermentacji metanowej może pozwolić na uzyskanie około 198-560 GWh/rok.

Ogólnie produktywność wytwarzania biogazu z odpadów w sektorze rolno-spożywczym w Polsce jest szacowana na ok. 60 mln m<sup>3</sup>/rok.

### 2.3. OSADY ŚCIEKOWE I ODPADY KOMUNALNE

Jednym z produktów oczyszczanie ścieków są osady ściekowe, których skład zależy od wielkości społeczności, jej struktury, położenia, obszaru miejscowości, a także technologii oczyszczania ścieków.

We wstępnej fazie osad poddaje się fermentacji z udziałem tlenu [17] w celu unieszkodliwienia niebezpiecznych mikroorganizmów i związków organicznych. Następnie proces fermentacji osadów prowadzi się w warunkach beztlenowych, w których powstaje biogaz. Wielkość oczyszczalni ścieków ma wpływ na ilość wytwarzanego biogazu oraz sposób jego wykorzystania.

Do produkcji biogazu mogą być użyte odpady komunalne w postaci segregowanych odpadów żywności czy też odpadów zielonych [18]. Odpowiednio prowadzona gospodarka odpadami komunalnymi może pozwolić na ich wykorzystanie do produkcji biogazu, który może być użyty do produkcji energii lub do produkcji paliwa dla transportu miejskiego.

## 3. ZASOBY

W celu optymalizacji łańcucha dostaw surowców do produkcji biogazu konieczna jest znajomość jakie surowce są potrzebne do produkcji, zidentyfikowanie obszarów na jakich występują te surowce, a także ich zasoby (czyli wielkości, które można zużytkować w ciągu roku). Równie ważna jest dostępność danego surowca - czy jest ona stała - jak w przypadku odpadów komunalnych, czy cechuje się zmiennością związaną z cyklem wegetacyjnym jak w przypadku produkcji roślinnej.

Innym ważnym czynnikiem jest koszt pozyskania danego surowca, przy czym trzeba założyć, że koszty pozyskania tego samego surowca mogą być różne w miejscach, w których zidentyfikowano jego występowanie.

Następnym elementem, który trzeba wziąć pod uwagę jest odległość zidentyfikowanych surowców od lokalizacji biogazowni, których

w założeniu może być więcej niż jedna. Należy też założyć, że koszt transportu jednostki różnych surowców może być różny.

Należy również wprowadzić ograniczenie w możliwości przeróbki surowców przez daną biogazownię, co wynika wprost z jej możliwości przerobowych.

Nie można też zaniedbać oszacowania kosztów inwestycyjnych i ruchowych biogazowni, które często można uzależnić od wielkości produkcji biogazu.

Ostatnim elementem, który należy uwzględnić są dopłaty do produkcji biogazu, które w zależności od ich wysokości mogą decydować o opłacalności inwestycji.

#### 4. MODEL MATEMATYCZNY

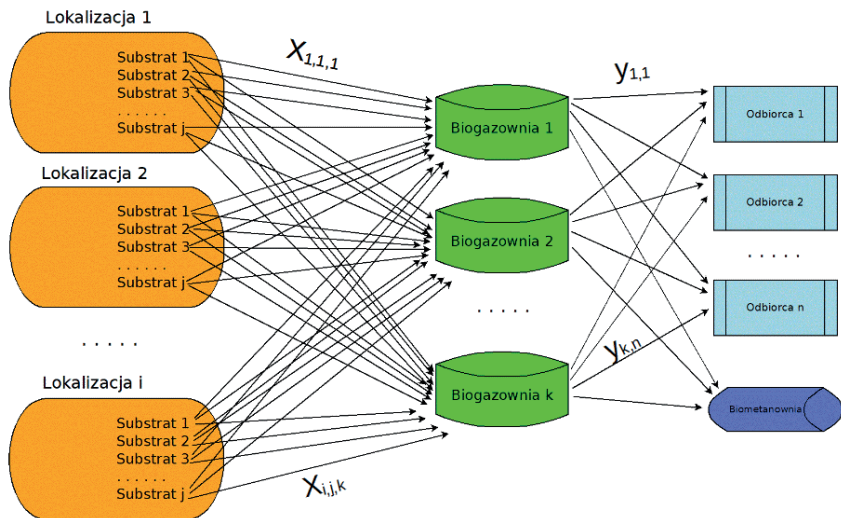
Badania literaturowe prowadzone odnośnie identyfikacji sposobów modelowania matematycznego łańcucha wartości produkcji biogazu wykazały, że istnieje wiele sposobów podejścia do tego zagadnienia.

Funkcja logistyczna modelu może znacznie się różnić w zależności od zainteresowań użytkowników. Na przykład modele można konstruować z perspektywy zakupów, magazynowania, transportu, zarządzania zapasami i ogólnego zarządzania łańcuchem dostaw [19–25]. Co więcej, głębokość i kompletność modelu to także kolejny czynnik wpływający na jego konstrukcję. Lim i Lam [26] rozważali mieszanie zawartości biomasy według charakterystyki jej pierwiastków oraz tak aby zminimalizować niedostatecznie wykorzystywane uprawy biomasy. Lin i in. [27] zebrali szczegółowe dane przestrzenne z systemu informacji geograficznej (GIS) aby zoptymalizować łańcuch dostaw biomasy do produkcji etanolu.

Dla sformułowania modelu matematycznego optymalizującego łańcuch wartości produkcji biogazu konieczna jest znajomość parametrów procesu podanych powyżej jak również kosztów substratów i kosztów ich transportu, odległości między miejscem pozyskiwania substratów i biogazownią, kosztów inwestycyjnych i ruchowych biogazowni oraz

zysków ze sprzedaży biogazu/biometanu. Dodatkowo, w przyszłości, przy opłacalności produkcji biometanu należy uwzględnić koszty oczyszczania biogazu do biometanu. Należy także uwzględnić subwencje i dotacje wspierające produkcję paliw zeroemisyjnych.

Schemat przepływu surowców  $x_{i,j,k}$  i produktów  $y_{k,n}$  w proponowanym modelu przedstawiono na rysunku 1. Uwzględniając przepływy surowców przedstawione na schemacie (rys. 1) sformułowano model matematyczny, uwzględniający korzyści ekonomiczne, który uwzględnia koszty wytwarzania biogazu, koszty transportu surowców oraz możliwą lokalizację biogazowni. W przypadku wytwarzania energii elektrycznej z biogazu proponowany model może także uwzględnić możliwą instalację elektrowni. Po zakończeniu procesu produkcji biogazu, pozostałe odpady mogą być sprzedawane jako nawóz, co stanowi uzupełnienie korzyści ekonomicznych wynikających z zastosowania tej technologii.



Rys. 1. Schemat ideowy przepływu surowców i produktów w modelu matematycznym łańcucha wartości dla produkcji biogazu.

Fig. 1. Schematic flow diagram of substrates and products used in biogas production value chain model.

Na powyższym schemacie symbol  $x_{i,j,k}$  oznacza strumień substratu  $i$  do produkcji biogazu z lokalizacji  $j$ , trafiający do biogazowni  $k$ . Natomiast symbol  $y_{k,n}$  oznacza strumień produktu (biogazu) z biogazowni  $k$  trafiający do odbiorcy  $n$ .

Na obecnym etapie tworzenia modelu skupiono się na kosztach produkcji biogazu, tak więc główne zadanie modelu to wyznaczenie optymalnych parametrów produkcji gazu w sieci powiązanych biogazowni w celu osiągnięcia maksymalnego zysku przy minimalnych kosztach produkcji biogazu. Wartość tą można przedstawić równaniem:

$$K_A = W_{Pr} + W_{Dot} - K_{Su} - K_{Tr} - K_{OPX} - K_{CAPX} \quad (1)$$

Gdzie  $K_A$  przedstawia zysk (w przypadku straty jest on ujemny)  $W_{Pr}$  to wartość wyprodukowanego biogazu,  $W_{Dot}$  – wartość udzielonych dotacji,  $K_{Su}$  – koszty surowców,  $K_{Tr}$  – koszty transportu,  $K_{OPX}$  – koszty ruchowe i  $K_{CAPX}$  – zwrot kosztów inwestycyjnych.

Koszty surowców i ich transportu do  $k$ -tej biogazowni można zapisać jako:

$$K_{Su,k} = \sum_{i=1}^{ni} \sum_{j=1}^{nj} x_{i,j,k} LS(i,j) \quad (2)$$

Czyli koszt surowców do produkcji w  $k$ -tej biogazowni jest równy sumie iloczynów strumieni substratów  $i$  dostarczanych z lokalizacji  $j$  do biogazowni  $k$  ( $x_{i,j,k}$ ) oraz kosztów jednostkowych pozyskania surowca  $i$  w lokalizacji  $j$  ( $LS(i,j)$ )

$$K_{Tr,k} = \sum_{i=1}^{ni} \sum_{j=1}^{nj} x_{i,j,k} TS(i) LB(j,k) \quad (3)$$

Gdzie koszty transportu surowców dla  $k$ -tej biogazowni ( $K_{Tr,k}$ ) są równe iloczynowi strumienia substratu  $i$  z lokalizacji  $j$ , kosztów jednostkowych transportu surowca  $i$  ( $TS(i)$ ) oraz odległości między lokalizacją  $j$ , a biogazownią  $k$  ( $LB(j,k)$ ).

W każdym przypadku musi być zachowana zasada, że strumień surowców jest nieujemny:

$$\bigwedge_{i,j,k} x_{i,j,k} \geq 0 \quad (4)$$

oraz, że suma strumieni danego surowca z danej lokacji nie przewyższa jego zasobów w tej lokacji:

$$\bigwedge_{i,j} \sum_{k=1}^{nk} x_{i,j,k} \geq ZLS(i,j) \quad (5)$$

Ilość wyprodukowanego biogazu w k-tej biogazowni można określić jako

$$K_{Pr,k} = \sum_{i=1}^{ni} \sum_{j=1}^{nj} x_{i,j,k} UM(i) \quad (6)$$

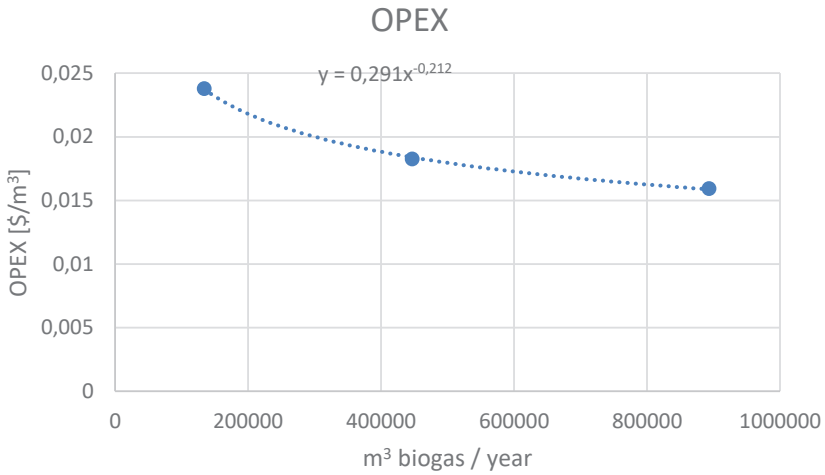
Gdzie  $UM(i)$  określa wydajność produkcji biogazu z jednostki masy surowca  $i$ . Jednocześnie występuje ograniczenie na maksymalną ilość produkowanego biogazu limitowaną maksymalną (projektową) wydajnością biogazowni:

$$\bigwedge_k K_{Pr,k} \leq ZB(k) \quad (7)$$

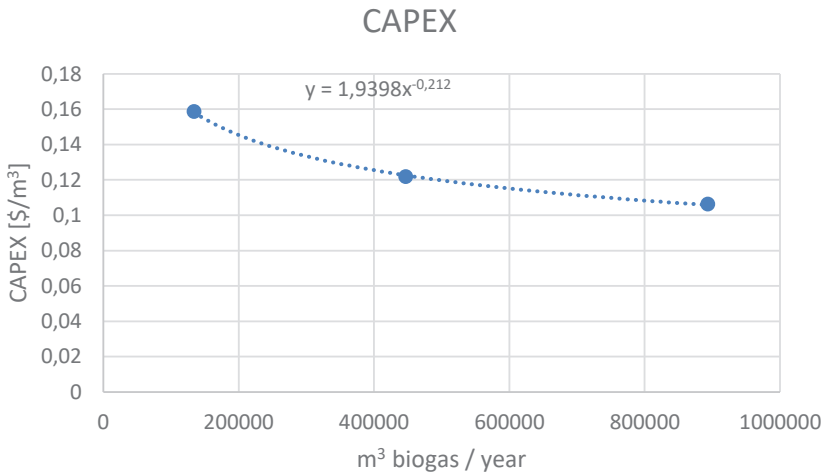
Natomiast całkowita wartość biogazu wynosi:

$$W_{Pr} = C \sum_{k=1}^{nk} K_{Pr,k} \quad (8)$$

Koszty ruchowe ( $K_{Opx}$ ) i zwrot kosztów inwestycyjnych ( $K_{Cap}$ ) wyestymowano na podstawie danych zamieszczonych w pracy [22].



Rys. 2. Koszty operacyjne biogazowni w przeliczeniu na 1 m<sup>3</sup> wyprodukowanego biogazu.  
 Fig. 2. Biogas plant operating costs per m<sup>3</sup> of biogas produced.



Rys. 3. Koszty inwestycyjne biogazowni w przeliczeniu na 1 m<sup>3</sup> wyprodukowanego biogazu.  
 Fig. 3. Investment costs of biogas plant per m<sup>3</sup> of biogas produced.



Analizując powyższe wykresy (rys. 2 i 3) można zauważyć, że zarówno koszty inwestycyjne jak i ruchowe w przeliczeniu na jednostkę produkcji biogazu mają tendencję malejącą wraz ze wzrostem produkcji biogazu (wielkością biogazowni). Koszty ruchowe obliczano dla rzeczywistej wydajności biogazowni, a koszty inwestycyjne dla nominalnej.

Na wykresach (rys. 2 i 3) wyestymowano metodą najmniejszych kwadratów zależności kosztów OPX i CAPX od wielkości produkcji biogazowni.

$$f_{OPX} = 0.291 x^{-0.212} \quad (9)$$

$$f_{CAPX} = 1.240 x^{-0.212} \quad (10)$$

Czyli koszty operacyjne k-tej biogazowni można przedstawić równaniem

$$K_{OPX} = \sum_{k=1}^{nk} f_{OPX}(K_{Pr,k}) \quad (11)$$

$$K_{CAPX} = \sum_{k=1}^{nk} f_{CAPX}(ZB_k) \quad (12)$$

Wynikiem obliczeń optymalizacyjnych jest zestaw strumieni  $x_{i,j,k}$  czyli wielkości strumieni poszczególnych surowców ( $i$ ) pozyskanych z danych lokalizacji ( $j$ ) dostarczanych do biogazowni ( $k$ ). Wynik ten zapewnia optymalną pracę wszystkich biogazowni, co pozwala uzyskać najniższe koszty produkcji biogazu przez zespół biogazowni.

W obliczeniach wykorzystano procedury Mixed-Integer Linear Programing (MILP) programu MATLAB, a równania modelu przekształcono do postaci wymaganej przez program [28].

MILP jest szybką procedurą do obliczeń wartości optymalnych, minimów i maksimów dla złożonych model matematycznych.

Przykładowy, testowy, zbiór danych składający się z czterech lokalizacji, 14 rodzajów surowców i 2 biogazowni był obliczany w czasie około 1 sekundy.

## WNIOSKI

Opracowano model optymalizacji łańcucha dostaw surowców do produkcji biogazu z uwzględnieniem takich parametrów jak:

- lokalizacja surowców,
- cena surowca w danej lokalizacji,
- koszty transportu surowca,
- odległości biogazowni od lokalizacji surowców.

Przedstawiono koszty inwestycyjne i operacyjne biogazowni oszacowane na podstawie danych literaturowych. Można zauważyć, że zarówno koszty inwestycyjne jak i ruchowe w przeliczeniu na jednostkę produkcji biogazu mają tendencję malejącą wraz ze wzrostem produkcji biogazu (wielkością biogazowni).

Wynikiem obliczeń optymalizacyjnych jest zestaw strumieni  $x_{i,j,k}$  czyli wielkości strumieni poszczególnych surowców ( $i$ ) pozyskanych z danych lokalizacji ( $j$ ) dostarczanych do biogazowni ( $k$ ). Wynik ten zapewnia optymalną pracę wszystkich biogazowni, co pozwala uzyskać najniższe koszty produkcji biogazu przez zespół biogazowni.

W obliczeniach opartych na opracowanym modelu matematycznym wykorzystano procedury programowania liniowego mieszanego całkowitego (MILP) programu MATLAB.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

[1] C. Bumharter, D. Bolonio, I. Amez, M.J. Garcia Martínez, M.F. Ortega, New opportunities for the European Biogas industry: A review on current installation development, production potentials and yield improvements for manure and agricultural waste mixtures, *Journal of Cleaner Production* 388 (2023) 135867. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.135867>.

[2] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer, eds., *Energie aus Biomasse*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-85095-3>.

- [3] S. Schattner, A. Gronauer, Methangärung verschiedener Substrate – Kenntnisstand und offene Fragen, in: *Energetische Nutzung von Biogas: Stand Der Technik Und Optimierungspotenzial*, Fachagentur Nachhaltende Rohstoffe e. V., Weimar, 2000: pp. 28–38. <https://mediathek.fnr.de/tagungsbeiträge/bioenergie/band-15-energetische-nutzung-von-biogas-stand-der-technik-und-optimierungspotenzial.html>.
- [4] E. Leca, B. Zennaro, J. Hamelin, H. Carrère, C. Sambusiti, Use of additives to improve collective biogas plant performances: A comprehensive review, *Biotechnology Advances* 65 (2023) 108129. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2023.108129>.
- [5] DWA, Merkblatt DWA-M 363 Herkunft und Verwertung von Biogas, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, 2022. <https://www.lehmanns.de/shop/naturwissenschaften/58762550-9783968621630-merkblatt-dwa-m-363-herkunft-und-verwertung-von-biogas> (accessed November 9, 2023).
- [6] R. Braun, *Biogas — Methangärung organischer Abfallstoffe*, Springer, Vienna, 1982. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-8675-6>.
- [7] A. Lehtomäki, S. Huttunen, T.M. Lehtinen, J.A. Rintala, Anaerobic digestion of grass silage in batch leach bed processes for methane production, *Bioresour Technol* 99 (2008) 3267–3278. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.072>.
- [8] R. Steffen, O. Szolar, R. Braun, Feedstocks for anaerobic digestion, Institute of Agrobiotechnology Tulin, University of Agricultural Sciences, Vienna (1998). <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=bd8871a108e5c24a870c54317f9397e520d2c721> (accessed November 13, 2023).
- [9] M. Myint, N. Nirmalakhandan, R.E. Speece, Anaerobic fermentation of cattle manure: Modeling of hydrolysis and acidogenesis, *Water Research* 41 (2007) 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.026>.
- [10] J.-J. Ko, Y. Shimizu, K. Ikeda, S.-K. Kim, C.-H. Park, S. Matsui, Biodegradation of high molecular weight lignin under sulfate reducing conditions: Lignin degradability and degradation by-products, *Bioresource Technology* 100 (2009) 1622–1627. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.029>.
- [11] D. Deublein, A. Steinhauser, *Biogas from Waste and Renewable Resources*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.Kg, Weinheim, 2011. <https://doi.org/10.1002/9783527632794>.
- [12] Substraty do produkcji biogazu - odpady hodowlane (część 3/5), OZE Odnawialne Źródła Energii (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/111,substraty-do-produkcji-biogazu-odpady-hodowlane-czesc-35> (accessed November 3, 2023).
- [13] M. Tyszka, Poferment - nawóz czy odpad? - Nawożenie, *www.farmer.pl* (2015). <https://www.farmer.pl/produkcja-roslinna/nawozy/poferment-nawoz-czy-odpad,57951.html> (accessed November 3, 2023).

- [14] P. Ochal, Poferment z biogazowni rolniczej jako nawóz, Nawozy.Eu (n.d.). <https://nawozy.eu> (accessed November 3, 2023).
- [15] Substraty do produkcji biogazu - rośliny energetyczne (część 5/5), OZE Odnawialne Źródła Energii (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/120,substraty-do-produkcji-biogazu-rosliny-energetyczne-czesc-55> (accessed November 3, 2023).
- [16] Substraty do produkcji biogazu - odpady przemysłu spożywczego (część 1/5), OZE Odnawialne Źródła Energii (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/106,substraty-do-produkcji-biogazu-odpady-przemyslu-spozywczego-czesc-15> (accessed November 3, 2023).
- [17] Substraty do produkcji biogazu - osady ściekowe (część 2/5), OZE Odnawialne Źródła Energii (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/110,substraty-do-produkcji-biogazu-osady-sciekowe-czesc-25> (accessed November 3, 2023).
- [18] Substraty do produkcji biogazu - odpady komunalne (część 4/5), OZE Odnawialne Źródła Energii (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/117,substraty-do-produkcji-biogazu-odpady-komunalne-czesc-45> (accessed November 3, 2023).
- [19] V. Lukinskiy, V. Lukinskiy, Formation of Failure Models for the Evaluation of the Reliability of Supply Chains, *Transport and Telecommunication Journal* 16 (2015) 40–47.
- [20] P.E. Murillo-Alvarado, J.M. Ponce-Ortega, An optimization approach to increase the human development index through a biogas supply chain in a developing region, *Renewable Energy* 190 (2022) 347–357. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.02.076>.
- [21] B.R. Sarker, B. Wu, K.P. Paudel, Modeling and optimization of a supply chain of renewable biomass and biogas: Processing plant location, *Applied Energy* 239 (2019) 343–355. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.216>.
- [22] Y. Gital Durmaz, B. Bilgen, Multi-objective optimization of sustainable biomass supply chain network design, *Applied Energy* 272 (2020) 115259. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115259>.
- [23] L.A. Díaz-Trujillo, F. Nápoles-Rivera, Optimization of biogas supply chain in Mexico considering economic and environmental aspects, *Renewable Energy* 139 (2019) 1227–1240. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.027>.
- [24] G. Leonzio, P.U. Foscolo, E. Zondervan, Optimization of CCUS Supply Chains for Some European Countries under the Uncertainty, *Processes* 8 (2020) 960. <https://doi.org/10.3390/pr8080960>.
- [25] I. Jensen, M. Münster, D. Pisinger, Optimizing the supply chain of biomass and biogas for a single plant considering mass and energy losses, *European Journal of Operational Research* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2017.03.071>.

[26] C.H. Lim, H.L. Lam, Biomass supply chain optimisation via novel Biomass Element Life Cycle Analysis (BELCA), *Applied Energy* 161 (2016) 733–745. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.030>.

[27] T. Lin, L.F. Rodríguez, Y.N. Shastri, A.C. Hansen, K. Ting, GIS-enabled biomass-ethanol supply chain optimization: model development and Miscanthus application, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 7 (2013) 314–333. <https://doi.org/10.1002/bbb.1394>.

[28] Mixed-Integer Linear Programming (MILP) Algorithms - MATLAB & Simulink, (n.d.). <https://www.mathworks.com/help/optim/ug/mixed-integer-linear-programming-algorithms.html> (accessed February 2, 2024).

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI

## MATHEMATICAL MODEL OF THE FEEDSTOCKS SUPPLY CHAIN IN BIOGAS PRODUCTION

The increasing energy demands together with flue gas emissions resulting from conventional energy sources accelerates the research for renewable energy and technologies such as anaerobic digestion (AD) to limit the environmental damage [1].

Anaerobic digestion process depends on a four biological steps (hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis, and methanogenesis). involving different microbial species such as bacteria and archaea [4].

The stability of the AD process as well as the biogas yields depends on the characteristics of the available feedstocks, C/N ratio, biodegradability, nutrient content or buffering capacity. Generally this process depends on several relevant parameters: feedstock type and its composition, organic loading rate, fermentation temperature, pH, hydraulic retention time and carbon to nitrogen ratio. Methane yields and process stability can be impacted by different shortcomings such as low biodegradation, lag-phase, foam formation, over-acidification and high apparent viscosity or inhibitory elements. In this work the main feedstocks were compared and analyzed.

The analysis shows that carbon-nitrogen ratio (C/N) is the most important factor to produce a biomethane. The (C/N) ratio is also important in the quantity of biogas production, even low deviances may cause pH changes to either volatile fatty acid or dangerous ammonia accumulation. It was found that systems containing less than 50%

manure show different pH correlations and reduced C/N ratio. Any changes in pH may cause inhibition in biogas production as microbial performance reduces. The low C/N ratio of 15–25 is vital for good performance, whilst especially manure-heavy digestions perform better under higher pH conditions.

In order to formulate a mathematical model optimizing the biogas production value chain, it is necessary to know the process parameters given above, as well as the costs of substrates and their transport, the distance between the place of obtaining substrates and the biogas plant, investment and operating costs of the biogas plant, and profits from the sale of biogas/biomethane. Additionally, in the future, the cost of purifying biogas into biomethane should be taken into account when determining the profitability of biomethane production. Subsidies and subsidies supporting the production of zero-emission fuels should also be taken into account.

The flow diagram of raw materials  $x_{i,j,k}$  and products  $y_{k,n}$  in the proposed model is shown in Figure 1. On its basis, a mathematical model was defined that takes into account the economic benefits of energy and biogas production, which takes into account the costs of biogas production, the costs of transporting raw materials, the possible location of plants where the biogas production is carried out. is the biogas production process. In the case of electricity generation from biogas, the proposed model can take into account the possible installation of a power plant.

Operation costs (KOp $x$ ) and return on investment costs (KCap) were estimated on the basis of data included in [22]. In calculations based on the mathematical model the Mixed-Integer Linear Programming (MILP) procedures of MATLAB were used. MILP is a fast procedure for calculating optimal values, minima and maxima for complex mathematical models. For this purpose, the model equations were transformed to the form required by MATLAB [28].

*Keywords:* biogas, biomethan, feedstock

*Received:* 18.10.2024

*Accepted:* 30.11.2024



