



Politechnika Łódzka

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

Łódź, 24.04.2025 r.

Prof. dr hab. inż. Hanna Kierzkowska-Pawlak

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

Politechnika Łódzka

ul. Wólczńska 213, 93-005 Łódź

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Mariusza Tyrańskiego

pt. „Numerical analyses of fertiliser industrial-scale unit operations: ammonia synthesis, ammonia oxidation and droplet removal using computational fluid dynamics modelling with detailed reaction kinetics”

Promotor: prof. dr hab. inż. Łukasz Makowski

Promotor pomocniczy: dr inż. Wojciech Orciuch

Wprowadzenie

Dążenie do zwiększenia efektywności procesów technologicznych przy jednoczesnym zmniejszeniu zużycia surowców i ograniczeniu oddziaływania na środowisko jest zgodne ze strategią zrównoważonego rozwoju. Do wielkoskalowych technologii odgrywających istotną rolę w przemyśle nawozów sztucznych należą synteza amoniaku metodą Habera-Boscha oraz produkcja kwasu azotowego oparta na katalitycznym utlenianiu amoniaku do tlenku azotu w procesie Ostwalda. Oba te procesy, wykorzystujące reakcje chemiczne z udziałem różnych rodzajów katalizatorów stałych, mają ogromny potencjał do optymalizacji, co może prowadzić do znacznych oszczędności surowców, zmniejszenia kosztów operacyjnych oraz redukcji emisji zanieczyszczeń. Obliczeniowa mechanika płynów (CFD) jest niezastąpionym narzędziem w inżynierii chemicznej, które pozwala na modelowanie i analizę zjawisk transportu pędu, ciepła i masy oraz reakcji chemicznych, uwzględniając złożoną geometrię aparatów przemysłowych, co znacząco wspiera prace eksperymentalne i umożliwia poprawę wydajności procesów technologicznych. W tym kontekście wybór tematu pracy i wykorzystanie techniki CFD w modelowaniu procesów syntezy amoniaku i utleniania amoniaku może prowadzić do opracowania bardziej efektywnych i ekologicznych technologii w przemyśle chemicznym. Mimo obszernej literatury dotyczącej modelowania procesów inżynierii chemicznej, w której technika CFD stanowi rutynowe narzędzie do symulacji przepływu płynu, wymiany ciepła i masy, próby modelowania procesów heterofazowych z udziałem reakcji chemicznych oraz walidacji modeli w oparciu o rzeczywiste dane z pilotażowych instalacji przemysłowych pozostają nadal nieliczne, głównie ze względu na złożoność takich układów. Dlatego uważam, że podjęcie badań

nad modelowaniem procesów katalitycznych z wykorzystaniem techniki CFD, z uwzględnieniem złożonej geometrii reaktora oraz kinetyki reakcji chemicznych, stanowi ambitne i aktualne wyzwanie badawcze. Szczegółowa analiza przebiegu procesów syntezy amoniaku metodą Habera-Boscha i utleniania amoniaku w procesie Ostwalda może przyczynić się do poprawy wydajności tych technologii i ma istotne znaczenie aplikacyjne.

Treść i zakres rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Mariusza Tyrańskiego pt. „Numerical analyses of fertiliser industrial-scale unit operations: ammonia synthesis, ammonia oxidation and droplet removal using computational fluid dynamics modelling with detailed reaction kinetics” napisana jest w języku angielskim. Od strony formalnej praca została podzielona na dziesięć głównych rozdziałów, obejmujących wprowadzenie (rozd. 1), cel i zakres badań (rozd. 2), część teoretyczną (rozd. 3), opis zastosowanej metodologii (rozd. 4) oraz część analityczno-obliczeniową (rozdziały 5–9), zakończoną podsumowaniem i wnioskami (rozd. 10). Całość uzupełnia wykaz tabel, rysunków, oznaczeń oraz wykaz literatury zawierający 85 pozycji. W rozdziale 3 Autor szczegółowo opisał procesy technologiczne analizowane w dalszej części rozprawy: przemysłową syntezę amoniaku (proces Habera–Boscha), utlenianie amoniaku (proces Ostwalda) oraz separację kropli cieczy w eliminatorach mgły. Przedstawiono zarówno rys historyczny, jak i współczesne implementacje technologiczne (m.in. procesy Kellog, Topsoe, ICI AMV), a także charakterystyki stosowanych układów katalitycznych: złoża usypowego katalizatora żelazowego w syntezie amoniaku oraz siatek platynowo-rutenowych w procesie Ostwalda. Omówiono mechanizmy degradacji siatek katalitycznych, co umożliwiło dalszą analizę zjawisk związanych z porywaniem cząstek katalizatora oraz dezaaktywacją katalizatora. Należy podkreślić, że synteza Habera-Boscha była przedmiotem modelowania z wykorzystaniem techniki CFD w opublikowanych już pracach, jednak dotychczasowe badania nie uwzględniały szczegółowych parametrów złoża katalitycznego (takich jak rozmiar ziarna, porowatość złoża) ani nie obejmowały walidacji modelu w oparciu o dane doświadczalne z instalacji przemysłowej do syntezy amoniaku. Z kolei proces Ostwalda, mimo licznych symulacji CFD, nie doczekał się kompleksowej analizy uwzględniającej gradienty szybkości reakcji na powierzchni katalizatora oraz zjawisk porywania cząstek katalizatora, które wpływają na jego stopniową degradację.

Osobno omówiono budowę i zasadę działania eliminatorów mgły, uwzględniając mechanizmy odpowiedzialne za separację kropli cieczy oraz aspekty konstrukcyjne odkraplaczy płytowo-żaluzjowych. Wiedza zawarta w rozdziale 3 ma głównie charakter podręcznikowy i dotyczy szeroko opisanych w literaturze, dobrze znanych procesów przemysłowych. Mimo to uważam, że przegląd literatury stanowi ważne i kompleksowe omówienie zagadnień bezpośrednio związanych z częścią obliczeniową pracy. Moja krytyczna uwaga dotyczy jedynie fragmentu wstępu, w którym omówiono zagadnienia związane z produkcją nawozów jako jednym z kluczowych sektorów przemysłu chemicznego. Autor, omawiając wysokie zapotrzebowanie na nawozy, szczególnie na amoniak i jego pochodne, które mają znaczący udział w całkowitej produkcji przemysłowej i zużyciu energii, a tym samym przyczyniają się do zwiększania emisji CO₂, powołuje się na źródła z lat 2012–2013 (pozycje [9] i [11]). Uważam, że w tym przypadku należało uwzględnić nowsze dane, szczególnie w kontekście dynamicznych zmian w branży nawozów sztucznych i polityce zrównoważonego rozwoju.

Rozdział 4 przedstawia podstawy teoretyczne zjawisk transportu masy, pędu i ciepła. Autor omawia równania Naviera-Stokesa i metodykę modelowania CFD, obejmującą m.in. definiowanie domeny i siatki obliczeniowej, modelowanie fazy ciągłej, strefy porowatej i fazy dyskretniej. Całość stanowi solidną podstawę

teoretyczno-metodologiczną dla dalszych obliczeń zawartych w pracy. Podsumowując, przegląd aktualnego stanu technologii i badań w zakresie symulacji CFD jest wyczerpujący i świadczy o dobrej orientacji Doktoranta w zaawansowanych metodach modelowania złożonych, heterofazowych procesów inżynierii chemicznej.

Każdy rozdział części obliczeniowej dotyczącej procesów syntezy amoniaku, utleniania amoniaku oraz separacji kropli cieczy z wykorzystaniem odkraplaczy żaluzjowych, zawiera opis zastosowanej metodologii, analizowanego zakresu parametrów geometrycznych i procesowych, warunków brzegowych oraz modeli opisujących specyficzne zjawiska charakterystyczne dla danego procesu. Wyniki obliczeń CFD, jak i wyciągnięte wnioski zostały przedstawione w sposób właściwy, a układ pracy jest logiczny i przejrzysty. Autor opracował złożone modele matematyczne analizowanych procesów oraz rozszerzył możliwości komercyjnego pakietu CFD – programu Ansys Fluent – przez implementację modeli kinetycznych reakcji za pomocą funkcji użytkownika (UDF). Te rozwiązania stanowią oryginalny wkład Doktoranta w rozwój metodologii modelowania katalitycznych procesów heterofazowych. Zakres przeprowadzonych obliczeń CFD jest bardzo szeroki i obejmuje kompleksowe analizy wpływu parametrów operacyjnych oraz konstrukcyjnych na wydajność procesów. Warto podkreślić, że współpraca z firmą Yara stanowi dowód na praktyczne ukierunkowanie przeprowadzonych symulacji procesu Habera-Boscha, wskazując na ich potencjalne zastosowanie w warunkach przemysłowych.

Wartość merytoryczna pracy

W pierwszym etapie badań, doktorant opracował model i przeprowadził symulacje przemysłowego procesu syntezy amoniaku w reaktorze osiowo-promieniowym (konwerter Topsoe). Do opisu kinetyki reakcji powierzchniowej na magnetycie zastosowanym jako katalizator wykorzystał zmodyfikowane równanie Temkina-Pyzheva, zaimplementowane w modelu CFD jako funkcja użytkownika (UDF). Walidację modelu przeprowadzono poprzez porównanie składu i temperatury mieszaniny wylotowej z danymi zawartymi w pracy [29]. Należy jednak podkreślić, że zgodność wartości wlotowych i wylotowych świadczy głównie o poprawnym sformułowaniu bilansów masy i energii, ale nie przesądza o prawidłowym odwzorowaniu pola przepływu i pozostałych parametrów w całym złożu. Proszę o komentarz w tej kwestii.

W dalszej części Autor wykazał wpływ parametrów złoża katalitycznego, takich jak rozmiar cząstek (1–10 μm) oraz porowatość złoża (0,38–0,52), na wydajność procesu syntezy przy założonych pozostałych parametrach operacyjnych. Zgodnie z oczekiwaniami, mniejsze cząstki katalizatora (większa powierzchnia właściwa) pozwoliły na uzyskanie wyższej wydajności produkcji amoniaku przy zachowaniu tej samej objętości złoża. Na podstawie przeprowadzonych symulacji CFD, obliczono rozkłady prędkości, ciśnienia, stężeń oraz szybkości reakcji w złożu katalitycznym oraz zidentyfikowano obszary o znikomej aktywności reakcyjnej, tzw. strefy martwe. Analiza tych danych umożliwiła Doktorantowi zaproponowanie zmniejszenia objętości złoża katalitycznego, co pozwoli na zachowanie wymaganej wydajności procesu przy jednoczesnym ograniczeniu wymiarów reaktora.

W kolejnym etapie badań Doktorant opracował model CFD odwzorowujący warunki panujące w konwerterze pilotażowym firmy Yara Technology and Projects z Norwegii. Celem symulacji, określonej jako „wirtualny prototyp”, było wierne odtworzenie geometrii, warunków procesowych oraz obliczenie szybkości reakcji powierzchniowych w złożu katalitycznym. Reaktor zamodelowano w pełnej domenie trójwymiarowej. Złoże katalityczne potraktowano jako strefę porowatą, z ziarnem o średnicy 0,5 mm pomijając wpływ oporów dyfuzji wewnętrznej, a do opisu kinetyki reakcji zastosowano model Dysona i Simona [35], po wprowadzeniu odpowiedniej korekty powierzchni właściwej (BET) katalizatora. Do budowy i walidacji modelu wykorzystano

dane geometryczne oraz dane eksperymentalne z dwóch niezależnych pomiarów przeprowadzonych w reaktorach pilotażowych (Micro 1 i Micro 2), uzyskując zadowalającą zgodność. W wyniku przeprowadzonych obliczeń CFD uzyskano profile prędkości, temperatury, ciśnienia, stężeń oraz szybkości reakcji w złożu katalitycznym. Analiza tych danych pozwoliła Doktorantowi na sformułowanie ogólnych wniosków dotyczących przebiegu procesu oraz możliwości zwiększenia kontroli nad jego parametrami pracy. Nie jest jednak jasne w jakim zakresie opracowany model przyczynił się do sformułowania konkretnych wniosków praktycznych dotyczących zmiany konstrukcji lub eksploatacji reaktora w syntezie Habera-Boscha przez firmę Yara. Proszę o komentarz.

Do wartościowych osiągnięć recenzowanej rozprawy doktorskiej należy zaliczyć opracowanie modelu CFD procesu utleniania amoniaku na trójwarstwowej siatce platynowej (proces Ostwalda), w którym szczegółowy opis mikrokinetyki cząstkowych reakcji powierzchniowych zaimplementowano w postaci funkcji użytkownika (UDF). Umożliwiło to wierne odwzorowanie zjawisk, w tym szybkości cząstkowych reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni katalizatora. Przeprowadzono analizę przebiegu procesu, obejmującą ocenę wpływu czasu kontaktu i temperatury siatki na selektywność i wydajność konwersji NH_3 do NO. Obliczenia pozwoliły na identyfikację obszarów, w których szybkość konwersji jest mała (tzw. stref martwych), co – przy uwzględnieniu realistycznej geometrii i warunków pracy – może mieć znaczenie aplikacyjne. Warto dodać, że modelowanie CFD dostarczyło w tym przypadku unikalnych danych o lokalnym wykorzystaniu złoża katalizatora, niedostępnych metodami eksperymentalnymi.

Do ciekawych osiągnięć Doktoranta zaliczam również nowatorskie wykorzystanie modeli CFD do analizy degradacji katalizatora platynowego w procesie Ostwalda, z uwzględnieniem śledzenia trajektorii i osadzania porwanych cząstek katalizatora. Na podstawie obliczonych gradientów temperatury na powierzchni katalizatora, Doktorant określił miejsca wprowadzania cząstek, a następnie – posługując się modelem fazy dyskretniej – przeanalizował ich trajektorie i miejsca depozycji. Wykazał, że osadzanie zachodzi głównie w chłodniejszych i średniotemperaturowych strefach siatki katalitycznej, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi. Istotnym wynikiem przeprowadzonych obliczeń jest ocena efektywności wychwytu porwanych cząstek przez kolejne warstwy siatki platynowej oraz w efekcie zaproponowanie zmian w geometrii siatek i ich ułożenia.

Kolejnym ważnym rezultatem przeprowadzonych badań było wykazanie, że zaproponowany przez Autora model CFD, sformułowany dla warunków ustalonych, może być pomocny w identyfikacji miejsc inicjacji degradacji katalizatora. Otrzymane wyniki, przedstawione w ramach tej części badań zostały opublikowane w renomowanym czasopiśmie *Chemical Engineering Research and Design* ([75]) i stanowią solidną podstawę do dalszego modelowania procesu, uwzględniającego dynamiczny wzrost struktur kalafioropodobnych, co może mieć istotne znaczenie dla prognozowania trwałości siatek katalitycznych w warunkach przemysłowych.

Dziewiąty rozdział pracy doktorskiej zawiera kompleksową analizę procesu usuwania kropli cieczy przy użyciu odkraplaczy płytowo-żaluzjowych. Doktorant opracował liczne warianty modeli CFD tego typu separatora, co pozwoliło na ocenę wpływu prędkości fazy gazowej, rozmiaru kropli oraz geometrii kanałów odpływowych na spadek ciśnienia i sprawność separacji. Na podstawie przeprowadzonych symulacji zaproponowano opływową konstrukcję kanałów drenażowych, które pozwolą na zwiększenie skuteczności separacji przy zachowaniu porównywalnych strat ciśnienia.

Po analizie pracy, oprócz wymienionych wyżej komentarzy, nasuwają się następujące uwagi i pytania:

1. W modelu fazy dyskretniej (DPM) zastosowano jednostronne sprzężenie (*one-way coupling*) między fazą gazową a cząstkami katalizatora (rozdz. 4.3.7). Dlaczego pominięto wzajemne oddziaływania między cząstkami

(*particle–particle interaction*) oraz sprzężenia dwustronne (*two-way coupling*)? Proszę o komentarz, w jakim stopniu przyjęte uproszczenia wpłynęłyby na opis mechanizmu procesu w warunkach rzeczywistych.

2. W pracy zastosowano kilka typów siatek obliczeniowych (czworokątne, heksaedryczne, tetraedryczne) w różnych częściach domeny. Jak jest uzasadnienie dla wyboru różnych typów siatek?

3. W pracy brakuje informacji na temat parametrów siatki, w szczególności dotyczących prostopadłości siatki (*Orthogonal Quality*), skośności (*Skewness*) oraz współczynnika kształtu (*Aspect Ratio*). Parametry te mają istotne znaczenie dla oceny stabilności i dokładności obliczeń w modelach CFD.

4. W modelach CFD równanie ciągłości jest wykorzystywane jako podstawowe kryterium zbieżności. Jaki dokładnie został przyjęty warunek zbieżności w przeprowadzonych obliczeniach? Nie znalazłam tej informacji w rozprawie.

5. Proszę o wyjaśnienie, w jaki sposób oszacowano wielkość ziaren katalizatora 6,8 mm (str. 124).

6. Czy wprowadzenie współczynnika efektywności (*effectiveness factor*), określonego wyłącznie dla warunków wlotowych i wylotowych reaktora, do wyrażenia opisującego szybkość tworzenia amoniaku (R_{NH_3}) jest metodologicznie uzasadnione (rozdz. 5.5)? Czy współczynnik ten nie powinien być traktowany jako zmienna lokalna, zależna od rozkładów temperatury, stężeń i ciśnienia w całym złożu katalitycznym tak jak R_{NH_3} ?

7. W kilku miejscach rozprawy Autor przypisuje degradację platynowo-rutenowej siatki katalitycznej powstawaniu tlenków platyny w wysokich temperaturach stosowanych w procesie utleniania amoniaku. Jednocześnie zaznacza, że „this phenomenon is still debatable [57]”, powołując się na publikację z 1989 roku, co budzi wątpliwości, co do aktualności interpretacji. Niejasne pozostaje, na jakiej podstawie Autor przyjął, że powierzchnia katalityczna wzrasta dziesięciokrotnie w stosunku do powierzchni geometrycznej – brak jest uzasadnienia tej wartości w cytowanej literaturze, co wymaga doprecyzowania.

Powyższe uwagi mają charakter polemiczny i nie obniżają wysokiej merytorycznej oceny rozprawy. Pragnę podkreślić, że Doktorant wykazał się zaawansowaną znajomością oraz umiejętnością wykorzystania narzędzi CFD do modelowania złożonych procesów heterogenicznych, a także zrozumieniem wielu aspektów omawianych procesów katalitycznych oraz działania całej technologii. Opracował złożone modele matematyczne, zaimplementował je przy użyciu pakietu CFD, wzbogacając o autorskie procedury poprzez funkcje użytkownika, a następnie wykonał obliczenia symulacyjne. Przeprowadził szczegółowe analizy wpływu wybranych parametrów procesowych na efektywność syntezy amoniaku w procesie Habera-Boscha oraz utleniania amoniaku w procesie Ostwalda. Opracowane modele CFD były podstawą do zaproponowania innowacyjnych usprawnień badanych układów, takich jak alternatywne geometrie złoż katalizatora, siatek katalitycznych oraz kanałów drenażowych.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska stanowi wartościowe i oryginalne opracowanie w obszarze modelowania procesów technologicznych ważnych dla przemysłu nawozów sztucznych, z wykorzystaniem narzędzi CFD. Przedstawione w niej wyniki mogą mieć znaczenie praktyczne, zwłaszcza w kontekście poprawy efektywności tych procesów. Warto podkreślić współpracę z firmą Yara, która umożliwiła weryfikację modelu procesu syntezy amoniaku w warunkach przemysłowych, co dodatkowo potwierdza praktyczne ukierunkowanie przeprowadzonych badań.

Od strony redakcyjnej praca jest napisana poprawnie, zgodnie z obowiązującymi standardami stosowanymi w pracach naukowych. Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na kilka kwestii wymagających dopracowania:

- Zaleca się ujednolicenie sposobu podawania natężenia przepływu: w tabeli 6.1 zastosowano jednostki objętościowe (NmL/min), natomiast w tabeli 6.4 – masowe (kg/s).
- W tabeli 5.3 zapis *flow rate* powinien zostać zastąpiony przez *total flow rate* lub *overall flow rate*, aby precyzyjniej oddać charakter podawanej wielkości.
- W spisie oznaczeń występują powtórzenia, gdzie te same symbole oznaczają różne wielkości.
- Odwołania do nieopublikowanej pracy: w rozdziałach 5 i 6 Doktorant często odwołuje się do wyników zawartych w pozycji [68], która – zgodnie ze spisem literatury – nie została jeszcze opublikowana.
- W tekście użyto określenia „żaluzjowate”, podczas gdy poprawnym terminem technicznym jest „żaluzjowe”.

Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Mariusza Tyrańskiego pt. „Numerical analyses of fertiliser industrial-scale unit operations: ammonia synthesis, ammonia oxidation and droplet removal using computational fluid dynamics modelling with detailed reaction kinetics” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego z dyscypliny inżynieria chemiczna. Doktorant wykazał się ogólną wiedzą teoretyczną, umiejętnością prowadzenia zaawansowanych obliczeń CFD i krytycznej analizy wyników.

Zakres przeprowadzonych obliczeń CFD jest bardzo szeroki i obejmuje kompleksowe analizy wpływu parametrów operacyjnych oraz konstrukcyjnych na wydajność rozważanych procesów. Wyniki części badań zostały już opublikowane w czasopismach z listy JCR, co świadczy o ich wysokim poziomie merytorycznym. Współpraca z firmą Yara dodatkowo potwierdza praktyczne ukierunkowanie przeprowadzonych symulacji oraz ich potencjalne zastosowanie w warunkach przemysłowych.

Zamieszczone w recenzji nieliczne uwagi mają charakter polemiczny i nie wpływają na ogólną wysoką ocenę rozprawy. Stwierdzam, że spełnione zostały wymagania określone w art. 186 ust. 1 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.), i wnioskuję o dopuszczenie recenzowanej rozprawy doktorskiej mgr inż. Mariusza Tyrańskiego do publicznej obrony. Ze względu na szeroki zakres przeprowadzonych obliczeń, wysoką jakość merytoryczną rozprawy oraz jej ukierunkowanie na praktyczne aspekty kluczowych technologii przemysłu nawozów azotowych, zgłaszam wniosek o wyróżnienie rozprawy.