Prof. dr hab. inż. Stefan Jan Kowalski, prof. zw.
Członek korespondent Polskiej Akademii Nauk
Politechnika Poznańska
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

Poznań, 15.05.2017 r.

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Tomasza ALEKSANDRZAKA pt.
Modelowanie odzyskiwania lotnych związków organicznych w cyklicznym procesie adsorpcji zmiennociśnieniowej i zmienno-temperaturowej PTSA na wielowarstwowym złożu adsorbentów"
Promotor: prof. dr hab. inż. Józef Nastaj

Krótka charakterystyka rozprawy i jej cele

W pracy przedstawiono badania teoretyczno-doświadczalne i symulacyjne dynamiki cyklicznego procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej i zmienno-temperaturowej PTSA. Badania przeprowadzono w kolumnie adsorpcyjnej zawierającej dwuwarstwowe złoże adsorbentów, skąd usuwano a następnie odzyskiwano lotne związki organiczne (LZO) ze strumienia powietrza. Pełny cykl procesu PTSA składał się z czterech sekwencyjnie po sobie następujących etapów:

- adsorpcji składników LZO,
- przeponowego ogrzewanie złoża adsorbentów,
- regeneracji złoża (desorpcja LZO)
- oraz chłodzenia złoża.

W pracy skupiono się głównie na dwóch najważniejszych etapach badań, tj. adsorpcji LZO oraz regeneracji złoża adsorbentów. Bogaty przegląd literatury podzielono na trzy główne części:

- W części pierwszej przedstawiono najczęściej stosowane adsorbenty w cyklicznych procesach adsorpcyjnych oraz możliwości zastosowania złóż wielowarstwowych.
- W części drugiej opisano proces adsorpcji i jego równowagę dla układów jedno i wieloskładnikowych oraz przedstawiono mechanizmy przenoszenia masy.
- W części trzeciej przedstawiono opis cyklicznych procesów adsorpcyjnych oraz przedstawione w literaturze modele matematyczne cyklicznego procesu PTSA, a także walidację wyników symulacji komputerowej na podstawie wyników badań uzyskanych eksperymentalnie.

Główną część badań eksperymentalnych stanowiły pomiary dynamiki cyklicznego procesu PTSA w skali ćwierć technicznej. Przeprowadzono łącznie 12 cykli procesu PTSA na złożu składającym się z dwóch warstw: gdzie pierwszą warstwę stanowił węgiel aktywny *Sorbonorit 4*, a drugą *zeolit HiSiv 3000*. W pierwszych 4 cyklach adsorbowano *toluen*, w kolejnych 4 cyklach adsorbowany był *propan-2-ol*, a w ostatnich 4 cyklach usuwano z suchego powietrza mieszaninę *toluenu* i *propan-2-olu*. Adsorpcję w pierwszym etapie

parametrów procesowych, co daje większe możliwości przy optymalizacji procesu w porównaniu z konwencjonalnymi procesami PSA i TSA.

W rzeczywistych przemysłowych gazach odlotowych zazwyczaj znajduje się kilka składników zanieczyszczających. Substancje te różnią się znacząco pod względem właściwości fizykochemicznych, dlatego też trudno jest dobrać pojedynczy adsorbent, który byłby efektywny dla usuwania mieszaniny kilku składników zanieczyszczających. Dlatego częściej stosuje się w kolumnach złoża adsorpcyjne składające się z kilku różnych warstw adsorbentów. Taka konfiguracja złoża pozwala na zwiększenie efektywności procesu adsorpcji oraz regeneracji wielowarstwowego złoża adsorbentów.

Projektowanie instalacji adsorpcyjnych złożonych z kilku warstw adsorbentów stosowanych do usuwania i odzyskiwania LZO musi być zweryfikowane doświadczalnie wraz z zastosowanym modelem matematycznym procesu. Opracowanie takiego modelu matematycznego umożliwia uzyskanie dużych oszczędności finansowych, dzięki zastąpieniu kosztownych badań eksperymentalnych symulacją komputerową. Model matematyczny pozwala również na optymalizację procesu dla szerokiego zakresu parametrów procesowych, a także powiększania skali w umiarkowanym zakresie ich zmienności.

Krótki przegląd literatury

Przegląd literaturowy podzielono na trzy główne części. W pierwszej części (A) opisano najczęściej stosowane adsorbenty w cyklicznych procesach adsorpcji z zastosowaniem złóż wielowarstwowych. W drugiej części (B) opisano proces adsorpcji i jego równowagę dla układów jedno- i wieloskładnikowych oraz przedstawiono mechanizm przenoszenia masy. W trzeciej części (C) opisano cykliczne procesy adsorpcyjne oraz modele matematyczne procesu PTSA prezentowane w literaturze.

A. W procesach adsorpcyjnych istotne jest dobranie odpowiedniego typu adsorbentu. Adsorbent powinien wykazywać wysoką selektywność i pojemność adsorpcyjną w stosunku do usuwanego składnika, niski koszt produkcji, jak również charakteryzować się dobrymi właściwościami mechanicznymi, takimi jak: wytrzymałość, odporność na ścieranie. Różna selektywność adsorbentu, w stosunku do usuwanego składnika z fazy gazowej, zależy od równowagi i kinetyki procesu adsorpcji. Równowaga adsorpcji danego składnika na danym adsorbencie ma największe znacznie w projektowaniu procesów adsorpcyjnych.

   Silikażel jest częściowo odwodnioną postacią polimerowego koloidalnego kwasu krzemowego.

   Węgle aktywne są obecnie szeroko stosowane do: adsorpcji substancji organicznych podczas odbarwiania cukru, oczyszczania wody oraz odzyskiwania LZO. Jest to obecnie najszerzej stosowany adsorbent w procesach przemysłowych.

   Zeolity są to porowate krystaliczne glinokrzemiany. Struktura zeolitów składa się z elementarnych tetraedrów SiO_4 i AlO_4, połączonych razem w różne regularne układy poprzez wspólne atomy tlenu. Zeolity różnią się od pozostałych adsorbentów, ponieważ mają jednorodne pory, co powoduje, że do wnętrza zeolitu mogą dostać się tylko cząstki o rozmiarze mniejszym niż średnica porów. Porowatość ziarna jest wysoka i dlatego proces adsorpcji zachodzi głównie wewnątrz zeolitów. Powoduje to, że przy użyciu zeolitów można efektywnie rozdzielać mieszaniny na podstawie rozmiaru cząstek i dlatego też nazywane są one sitami molekularnymi.

   Złoża wielowarstwowe: W rzeczywistych procesach przemysłowych sporadycznie można spotkać procesy, w których zanieczyszczenie strumienia gazu stanowiłby pojedynczy składnik. Przeważnie do usunięcia jest kilka niebezpiecznych składników z

E. *Wnioski wynikające z przeglądu literatury*: W wyniku przeprowadzonej analizy literatury przedmiotu dotyczycącego adsorbentów stosowanych w procesach adsorpcyjnych oraz złóż wielowarstwowych, mechanizmów adsorpcji, równowagi adsorpcji jedno- i wieloskładnikowej w układzie gaz – ciało stałe, zmienno-temperaturowych i zmiennociśnieniowych cyklicznych procesów adsorpcyjnych oraz modeli matematycznych cyklicznego procesu PTSA, sformułowano następujące wnioski:

- dotychczas najpopularniejszym adsorbentem stosowanym w przemyśle jest węgiel aktywny, ze względu na niską cenę i wysokie pojemności adsorpcyjne. Jednakże duże opory dyfuzji adsorbowanej substancji niekorzystnie wpływają na efektywne wykorzystanie całej objętości złoża adsorbentu w kolumnie,
- w ostatnich latach coraz częściej jako adsorbenty stosowane są zeolity. Ich głównymi zaletami są właściwości separacyjne oraz niezbyt złożona struktura porów, w której występują małe opory przenoszenia masy,
- obok tradycyjnych cyklicznych procesów adsorpcji zmienno-temperaturowej TSA i zmiennociśnieniowej PSA w ostatnim latach zaczęto stosować proces, który jest nazywany cyklicznym procesem adsorpcji zmiennociśnieniowej i zmienno-temperaturowej PTSA. Proces ten charakteryzuję się kilkoma zaletami, na przykład, niższą temperaturą regeneracji w porwaniu do TSA i dłuższymi czasami trwania cykli w porównaniu do PSA. Stwierdza się że proces PTSA może być dobrą alternatywą dla procesów TSA i PSA,
- w badaniach przedstawiono trzy próby modelowania matematycznego cyklicznego procesu PTSA. W pierwszej z próbie usuwano i odzyskiwano trzy składniki LZO na złożu jednowarstwowym (węgiel aktywny). W drugiej próbie proces PTSA realizowano w kolumnie ze złożem dwuwarstwowym (aluminożel i zeolit 13X) i stosowano do usuwania metanotiolu z wilgotnego gazu ziemnego. W trzeciej próbie usuwano ditlenek węgla na złożu jednowarstwowym (zeolit),

Literaturę internetową w spisie literatury sugerowałbym zestawić oddzielnie, podając przy każdej datę jej ukazania się. Strony internetowe często znikają po pewnym czasie, co może utrudniać czytelnikowi sprawdzenie cytowanej informacji.

Merytoryczna ocena rozprawy

Bardzo wysoko oceniam przygotowywanie Doktoranta do badań zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych, w tym, jego umiejętność w formułowaniu założeń do badań różnorodnych procesów wpływających na wydajność procesu adsorpcji zmienno-ciśnieniowej i zmienno-temperaturowej PTSA. Aby osiągnąć zamierzony cel przeprowadzono następujące badania:

- wykonano badania eksperymentalne jednoskładnikowych izoterm adsorpcji dla wybranych układów adsorbent – substancja adsorbowana,
- dokonano dopasowania wybranych wielotemperaturowych modeli izoterm adsorpcji do danych eksperymentalnych i dokonano wyboru modelu korelacyjnego dla dwu-składnikowych izoterm adsorpcji,
- przeprowadzono badania dynamiki cyklicznego procesu PTSA w kolumnach ze złożem dwuwarstwowym dla różnych kombinacji parametrów procesowych oraz dokonano analizy efektywności odzyskiwania LZO,

w odniesieniu do kryterium wydajności jak i selektywności regeneracji adsorbentów. Zastosowano tu dwie różne warstwy adsorbentów, z których pierwszy wykazywał szeroką strefę wymiany masy, a drugi bardzo wąską strefę wymiany masy co umożliwiło dobre wykorzystanie pojemności adsorpcyjnej adsorbentów w badanym procesie PTSA.

Reasumując, można stwierdzić że opracowany model matematyczny jest użyteczny co celów projektowania oraz optymalizacji cyklicznego procesu PTSA mającego zastosowanie do usuwania i odzyskiwania składników LZO na złożu wielowarstwowym adsorbentów.

W wyniku swoich badań Doktorant dostarczył interesującego materiału doświadczalnego, który może być pomocny przy projektowaniu instalacji w większej skali. Wykazał się dobrym opanowaniem narzędzia badawczego i wiedzy niezbędnej do wykonania postawionego zadania, zarówno w zakresie badań eksperymentalnych jak i w opracowaniu mechanizmów reakcji oraz przy formułowaniu wniosków końcowych. Wysoko oceniam jego zdolności inżynierskie związane z projektowaniem i wykonaniem stanowiska badawczego. Nie stwierdzam istotnych uchybień merytorycznych w przeprowadzonych badaniach doświadczalnych i zastosowanej teorii. Sama praca sformułowana jest poprawnie pod względem logiki wywodu.

Uwagi krytyczne

Szczegółowe uwagi dotyczące precyzji pojęć, prezentacji rysunków i strony redakcyjnej:
Te uwagi odnoszą się, między innymi, do następujących sformułowań:

1. Dotyczy stwierdzenia: „*Model matematyczny procesu PTSA zastosowany przez (Galesa i in., 2003) uwzględniał nie-izotermiczność procesu i spadek ciśnienia wzdłuż złoża. Pominięte tu zostały promieniowe gradienty stężenia i temperatury. Założono również brak oporów cieplnych między fazą stałą a fazą gazową, co skutkowało jednakową temperaturą dla obu faz*". Pytanie: czy zastosowany w pracy model może opisywać rzeczywistość w sposób bardziej przybliżony, a mniej dokładny? (str. 45).
2. Co znaczy określenie że „*Wewnątrzcząsteczkowe współczynniki wnikania masy zostały obliczone za pomocą tak zwanej techniki: zerowej długości kolumny*"? (str. 45)
3. Badania doświadczalne równowagi adsorpcji zostały wykonane dla: toluenu, propan-2-olu i pary wodnej. Właściwości fizyczne tych adsorbowanych substancji, a szczególnie tych dwóch pierwszych należących do LZO, zostały przedstawione w Tabeli 4.2. Jak zostały określone właściwości fizyczne tych substancji? (str. 56).
4. Podobne pytanie dotyczy właściwości fizycznych danych trzech komercyjnych adsorbentów: silikażelu RD-03, węgla aktywnego Sorbonorit 4 oraz zeolitu HiSiv 3000.
5. Podtytułom: „Cykliczny proces adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA)" str. 40 przypisano numer 2.5.3 zamiast 2.6.3: podobnie „Cykliczny proces adsorpcji zmienno-temperaturowej i zmiennociśnieniowej (PTSA)" numer 2.5.3 zamiast 2.6.4. (str. 40 i 41)
6. Różni autorzy zajmujący się zagadnieniem dyfuzji stosują pojęcie „*efektywnego współczynnika dyfuzji*", przy czym często autorzy Ci rozumieją pod tym pojęciem co innego. A co Doktorant rozumie pod tym pojęciem? (str. 36, pkt. 3.5)).
7. W przedstawionym na końcu pracy DODATKU Doktorant przedstawił porównanie eksperymentalnej i symulacyjnej temperatury złóż dla poszczególnych etapów adsorpcji. Proszę o wyjaśnienie przyczyn rozbieżności tych wykresów wynikające z badań eksperymentalnych i symulacyjnych, które są przedstawione w DODATKU na rysunkach: 1.2; 1.6; 1.10; 1.14; 1.14; 1.16; 1.18; 1.22; 1.26; 1.130 i 1.34, a także wcześniej.