Prof. dr hab. inż. Eugeniusz Molga
Zakład Kinetyki i Termodynamiki Procesowej
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Politechnika Warszawska,
e-mail: eugeniusz.molga@pw.edu.pl

Warszawa, 1 września 2023 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamili Zabielskiej
pt. „Badania doświadczalne i modelowanie cyklicznego procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej do separacji gazów na złożu wielowarstwowym

Podstawa opracowania

Podstawą opracowania tej recenzji jest pismo Pani prof. dr hab. inż. Zofii Lendzion-Bieluń – Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z 3 lipca 2023 r. oraz uchwała Rady przegłosowana na posiedzeniu 27 czerwca 2023 r. w sprawie powołania recenzentów rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamili Zabielskiej.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska pt. „Badania doświadczalne i modelowanie cyklicznego procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej do separacji gazów na złożu wielowarstwowym", której autorką jest mgr inż. Kamila Zabielska została wykonana w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, pod kierunkiem promotor dr hab. inż. Elżbiety Gabruś, prof. ZUT oraz dr inż. Tomasza Aleksandrzaka jako promotora pomocniczego.

Informacje o Doktorantce

Z informacji przedstawionych w pracy wynika, że mgr inż. Kamila Zabielska była uczestnikiem stacjonarnych studiów doktoranckich na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Dorobek publikacyjny Doktorantki obejmuje dwa współautorskie artykuły w czasopiśmie *Chemical and Proces Engineering* (czasopismo z tzw. listy filadelfijskiej), w których to publikacjach jest ona pierwszym Autorem. Doktorantka przedstawia również swoje współautorstwo w siedmiu rozdziałach w monografiach naukowych. W mojej ocenie trzy pozycje z tego wykazu (nr 4-6), nie spełniają wymogu monografii z uwagi na zbyt małą liczbę stron (minimalna objętość 0,5 arkusza wydawniczego). Prace ta powinny być zaliczone do

grupy streszczenia. Doktorantka wykazała współautorstwo w 8 streszczeniach zamieszczonych w materiałach konferencyjnych. Aktywność konferencyjną mgr inż. Kamili Zabielskiej oceniam pozytywnie – odnotowany jest udział w 7 konferencjach (w tym dwu zagranicznych), chociaż w załączonym spisie brakuje mi informacji jakiego rodzaju był to wystąpienia (referat, prezentacja online, plakat ?).

Tematyka pracy i zawartość

Tematyka pracy doktorskiej związana jest z problemem separacji gazów, w aspekcie usuwania dwutlenku węgla ze strumieni gazów odlotowych. W pracy przeprowadzono badania teoretyczno-doświadczalne dotyczące adsorpcyjnej separacji dwutlenku węgla z mieszaniny z azotem oraz parą wodną w cyklicznych procesach PSA (adsorpcji zmiennociśnieniowej – *Pressure Swing Adsorption*) oraz TPSA (adsorpcji zmiennotemperaturowej i zmiennociśnieniowej – *Temperature and Pressure Swing Adsorption*). Na szczególne podkreślenie zasługuje tu uwzględnienie w przeprowadzonych badaniach wpływu obecności pary wodnej na efektywność procesów adsorpcji i desorpcji oraz zastosowanie w badanym procesie separacji złoża jedno- i dwuwarstwowego (składającego się z jednego i dwu rodzajów sorbentów).

Przeprowadzone badania i wnioski z nich płynące umożliwiły Doktorantce weryfikację hipotezy badawczej stanowiącej, że proces jednokolumnowej adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) z odpowiednio dobranymi warstwami adsorbentów oraz parametrami operacyjnymi może być efektywną metodą separacji dwu- lub trójskładnikowych mieszanin gazów i par.

W świetle prowadzonych na świecie badań dotyczących ograniczania emisji dwutlenku węgla do atmosfery oraz jego racjonalnego zagospodarowania (przetwarzania), wybór tematyki badawczej jest w pełni uzasadniony i aktualny.

Proces adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) jest klasyczną i szeroko stosowaną metodą separacji gazów, natomiast główne problemy związane z praktyczną realizacją tego procesu związane są z wpływem niektórych specyficznych, występujących najczęściej w niewielkich stężeniach, składników rozdzielanej mieszaniny gazowej na przebieg i efektywność głównego procesu. W przypadku rozdzielania dwutlenku węgla i azotu, które są głównymi składnikami wielu gazów odlotowych z instalacji przemysłowych, substancją taką jest para wodna. W świetle przeprowadzonego przez Doktorantkę przeglądu literatury, obecność i wpływ pary wodnej na prowadzony w takim układzie proces separacji adsorpcyjnej jest niejednoznaczny, dlatego przewidywanie działania instalacji kolumnowych na podstawie jedynie badań równowagowych może być obarczone dużą niepewnością i prowadzić do

przyjęcia błędnych rozwiązań. Dlatego podjęcie teoretyczno-doświadczalnych badań procesu sorpcji/desorpcji w kolumnowej instalacji laboratoryjnej należy uznać za w pełni uzasadnione, ponieważ wyniki tych badań jednoznacznie wskazały efektywne sposoby postępowania – tu zastosowanie złóż wielowarstwowych złożonych z wybranych adsorbentów. Sprawia to, że oceniana praca doktorska oprócz walorów naukowych posiada również ważne znaczenie ekonomiczne i utylitarne.

Praca doktorska mgr inż. Kamili Zabielskiej liczy 161 stron i ma klasyczny układ - podzielono ją na trzy główne części: Część Literaturową, Część Doświadczalną oraz Część Obliczeniową. Na każdą z wymienionych części składa się kilka numerowanych sekwencyjnie rozdziałów. W sumie na zasadniczą część pracy składa się 17 Rozdziałów oraz nienumerowane rozdziały zawierające Streszczenie w języku polskim i angielskim, Spis oznaczeń, Wykaz tabel, Wykaz rysunków, Spis literatury oraz Dorobek naukowy Doktorantki.

W Części literaturowej zamieszczono obszerny przegląd literatury dotyczący wszystkich zagadnień związanych z adsorpcyjnym rozdzielaniem substancji. Część ta zawiera 8 rozdziałów, w których podsumowano aktualny stan wiedzy z następujących obszarów: - proces adsorpcji i stosowane adsorbenty, - równowaga adsorpcyjna z uwzględnieniem wielotemperaturowych oraz wieloskładnikowych izoterm adsorpcji, - efekty cieplne procesu adsorpcji, - kinetyka oraz dynamika procesu adsorpcji, - metody regeneracji złoża sorbentu, - charakterystyka cyklicznych procesów adsorpcyjnych, - metody modelowania matematycznego.

Z przeprowadzonych studiów literaturowych wyprowadzony został cel pracy, który określono jako poszerzenie wiedzy dotyczącej cyklicznego procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA), stosowanego do separacji trudno adsorbujących się wilgotnych gazów. W celu realizacji tak postanowionego celu pracy Doktorantka zrealizowała bardzo szeroki zakres badań obejmujących: - badania doświadczalne równowag adsorpcji dwutlenku węgla, azotu i pary wodnej na dwu rodzajach zeolitów: 13X i 3A, - wyznaczenie parametrów modeli izoterm, dla adsorpcji jedno- i wieloskładnikowej, - badania doświadczalne kinetyki adsorpcji dla wybranych układów i wyznaczenie parametrów tego procesu, - doświadczalne badania kolumnowe cyklicznego procesu adsorpcji PSA dla złoża jedno- i dwuwarstwowego, - sformułowanie modelu matematycznego dla badanego cyklicznego procesu adsorpcji PSA, - przeprowadzenie symulacji tego procesu, - weryfikacja opracowanego modelu procesu poprzez porównanie wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi.

Wymienione powyżej badania przedstawiono szczegółowo w Części Doświadczalnej (3 Rozdziały) oraz w Części Obliczeniowej (2 Rozdziały). Rozprawę zamyka Rozdział zawierający Podsumowanie i wnioski.

Ocena formalna rozprawy doktorskiej

Pracę oceniam wysoko ze względu na wybór nośnej naukowo i mającej perspektywy zastosowania praktycznego tematyki, bardzo ambitny i obszerny zakres przeprowadzonych badań doświadczalnych i modelowych oraz prawidłowy sposób interpretacji uzyskanych wyników.

W pracy wykorzystano najnowsze metody doświadczalne oraz nowoczesną aparaturę badawczą - wymienić tu należy: - badania spektroskopowe stosowanych adsorbentów, w których wykorzystano techniki spektroskopii w podczerwieni (IR), spektroskopii dyfuzyjnego rozpraszania (UV-Vis-NIR/DRS) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), - badania równowagi i kinetyki adsorpcji z wykorzystaniem Grawimetrycznego Analizatora IGA-002 (Hiden Isochema, UK). Podstawową serię pomiarów wykonano z użyciem nowoczesnej laboratoryjnej instalacji do badań kolumnowego cyklicznego procesu PSA. Instalacja ta była w pełni zautomatyzowana (zawory elektromagnetyczne, masowe regulatory przepływu, układ kontroli temperatury, układ pomiaru temperatury i ciśnienia), a do analizy składu gazów opuszczających kolumnę adsorpcyjną stosowano spektrometr masowy HPR-20 QIC (MS) firmy Hiden Analytical.

Przedstawiony model procesu adsorpcji i desorpcji jest kompletny i uwzględnia wszystkie istotne elementy składowe: - modele równowagi adsorpcyjnej, - bilanse masy dla składników mieszaniny gazowej z uwzględnieniem dyspersji osiowej i oporów przenoszenia masy, - bilans energii dla fazy stałej i gazowej z uwzględnieniem efektów cieplnych procesu adsorpcji/desorpcji, wymiany ciepła pomiędzy fazą gazową i stałą oraz pomiędzy złożem a ścianką aparatu. Opracowany model rozwiązywano z wykorzystaniem oprogramowania Matlab, przedstawiono również metodykę rozwiązywania układu równań modelowych, co nie jest problemem trywialnym ze względu na stopień złożoności modelu (układ różniczkowych równań cząstkowych).

Do ocenianej pracy nie wnoszę zasadniczych zastrzeżeń merytorycznych, chociaż poniżej zgłaszam szereg uwag, pytań, komentarzy czy po prostu informacji o dostrzeżonych usterkach lub niejasnościach.

Równie pozytywnie jak część merytoryczną oceniam stronę edytorską pracy. Praca jest napisana dość dobrym zwięzłym i logicznym językiem naukowym, zawiera jednak sporo

uchybień edytorskich, które w niektórych miejscach utrudniają lekturę, a czasem jednoznaczne zrozumienie tekstu. Spis najbardziej dokuczliwych uchybień podaję w następnym rozdziale.

Praca cechuje się staranną edycją i szatą graficzną – układ tekstu, rysunki, wykresy oraz tabele są czytelne i przejrzyste. Nieliczne uwagi przedstawiłem poniżej.

Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Na wstępie chciałbym zaznaczyć, że wszystkie moje uwagi krytyczne - zgłoszone z obowiązku recenzenta z nadzieją, że będą pomocne dla Doktorantki i zostaną wykorzystane w jej dalszej pracy naukowej – nie umniejszają mojej pozytywnej oceny przedłożonej rozprawy doktorskiej.

Moje uwagi, pytania czy komentarze, o których wspominałem powyżej, przedstawiłem tu szczegółowo w podziale na trzy grupy: jako uwagi dyskusyjne, krytyczne oraz edytorskie.

Uwagi dyskusyjne

Zamieszczone tu uwagi to tzw. „dobre rady" oraz pytania, które zadaję z nadzieją, że Doktorantka udzieli na nie odpowiedzi podczas obrony.

s. 75, Tabela 13.6 – dobrze byłoby podać numery równań do których odnoszą się wartości przedstawionych parametrów

s. 79, akapit pod rysunkiem – w zdaniu z „W pracy..", nie wiadomo jaką pracę ma myśli Autorka - swoją czy właśnie cytowaną

s. 85, Tabela 13.7 – uwaga jak dla Tabeli 13.6

s. 86, ostatni akapit – „Izotermy adsorpcji… przyjmują postać typu II..": coś jest nie tak, kształt tych izoterm wskazuje na typ I (patrz Rys. 3.8)

s. 90, Tabela 13.9: coś jest nie tak – wartości r_2 obliczane zgodnie z równaniem definicyjnym (5.39) i z wykorzystaniem wartości q_{e2} oraz k_2 podanych w tej Tabeli są inne niż te zamieszczone w Tabeli. Podobnie w Tabeli 13.10 na s. 96.

s. 109, Rys. 14.57 oraz 14.58 – wykresy b) dotyczące doświadczalnych krzywych przebicia azotu. Na wykresach tych pokazano bezwymiarowe stężenie azotu w postaci krzywych C/C_o. Niezrozumiałe jest dlaczego wartości tego stężenia osiągają zero ? Znaczyłoby to, że po całkowitym wysyceniu adsorbentu przez CO_2 stężenie azotu na wylocie z kolumny jest równe zero ? A jest to niemożliwe ponieważ skład gazu wylotowego jest wtedy równy składowi gazu wlotowego do kolumny. Patrz np. Rys. 14.65 i 14.77, gdzie pokazano prawidłowy przebieg

krzywych. Proszę o komentarz. Problem ten pojawia się również na następnych rysunkach: 14.63 i 14.64, 14.71 i 14.72 oraz również na Rys. 16.79 i 16.80, 16.85 i 16.86, 16.92 i 16.93

s. 110, Rys. 14.60 – niemożliwe jest aby stężenia bezwymiarowe C/C_o zawierały się w granicach 0 - 40 ? Podobnie na Rys. 14.67

s. 116, równ. (14.54) inna niż poprzednio definicja stężenia q. Należało to odnotować, że wymiar q jest tu wyrażone w [kg/kg]

s. 126, założenie dotyczące równania izotermy adsorpcji – dlaczego stosowano model Langmuira, skoro z badań wyniknęło, że izoterma Langmuira-Freundlicha daje dla badanego układu lepsze wyniki?

s. 127, równ. (15.57) brak w spisie oznaczeń parametrów h_k i H_w oraz sposobu ich obliczania. Należy się tylko domyślać, że zależność podana w równ. (15.67) służąca do obliczana współczynnika α_k to właśnie sposób wyznaczania współczynnika h_k. A co ze współczynnikiem H_w ?

s.128, równ. (15.63) umożliwia obliczenie współczynnika przenikania masy $k_{i,k,}$ który uwzględnia opory przenoszenia masy w filmie oraz opory dyfuzyjnego przenoszenia masy w porach. Jednak niejednoznaczne jest używanie tak policzonego współczynnika w równaniu opisującym kinetykę adsorpcji – równ. (15.56). Równanie to (15.56) opisuje szybkość samego procesu adsorpcji tuż przy powierzchni adsorbentu, wskazuje na to siła napędowa $(q_{i,k}^* - q_{i,k})$, gdzie stężenie $q_{i,k}^*$ jest stężeniem równowagowym dla stężenia w płynie tuż przy powierzchni, a $q_{i,k}$ stężeniem w zaadsorbowanej substancji. Natomiast współczynnik przenikania masy jest sumarycznym współczynnikiem określającym sumaryczne opory przenoszenia masy i odpowiada mu siła napędowa, która jest różnicą stężeń w płynie na zewnątrz ziarna i w płynie wypełniającym pory ziarna. Zagadnienie to jest bardzo dobrze opisane w klasycznej publikacji – Schneider and Smith, Adsorption rate constants from chromatography, 1968, *AIChE J.*, 14, 762-771.

Jeżeli stężenie $q_{i,k}^*$ obliczane jest jako stężenie równowagowe dla stężenia w płynie na zewnątrz ziarna, a stężenie $q_{i,k}$ jako stężenie równowagowe dla stężenia w płynie w porach w miejscu adsorpcji, to tak policzony strumień masy może poprawnie opisywać działanie układu. Jednak nie wyjaśnione tego, bo wtedy nie można mówić, że równ. (15.56) opisuje szybkość adsorpcji. Opisuje ono wtedy szybkość procesu, czyli wypadkową szybkość trzech procesów składowych: - wnikania masy na zewnątrz ziarna, - dyfuzyjnego przenoszenia w porach oraz - szybkości procesu adsorpcji.

Uwagi krytyczne

Przedstawione tu uwagi zgłaszam z przekonaniem, że po korekcie uwzględniającej te uwagi praca byłaby bardziej klarowna i zrozumiała.

s. 40, 1. akapit – w tekście są niekonsekwencje dotyczące wartości granicznej efektu cieplnego dla sorpcji fizycznej i chemisorpcji.

s.41, 2. akapit – jest zdanie: „Zależność ciepła adsorpcji Q_{st} od stężenia substancji zaadsorbowanej w fazie stałej można wyznaczyć za pomocą równania (4.27)..” , jednak równ. (4.27) nie wskazuje takiej zależności

s. 42, ostatnie zdanie – dlaczego właściwości kinetyczne mają zależeć od masy adsorbentu ??

s. 45, 1. zdanie – wyrażenie „aktywność dyfuzji porów adsorbatu..” jest niezrozumiałe

s. 45, ostatnie zdanie jest niejednoznaczne – po czasie przebicia nie rozpoczyna się desorpcja ??

s. 46, zdanie przed równ. (6.43) – powinno być raczej pole nad krzywą? A w równ. (6.43) zamiast C_1 powinno być C

s. 46, przedostatnie zdanie – coś tu nie tak, niezrozumiałe jest określenie „..złoża wyczerpanego.”?

s. 50, zdanie pomiędzy równ. (6.48) i (6.49) jest chyba nieprawdziwe. Jak z rozwiązania równ. (6.48) można wyprowadzić równ. (6.49) ?

Uwagi edytorskie

Mam nadzieję, że przedstawione tu uwagi mogą okazać się pomocne podczas pisania publikacji lub innych opracowań.

s. 12, r_2 początkowa szybkość adsorpcji - niewłaściwe miano tej wielkości (patrz definicja w równ. 5.39)

s. 23, 1. akapit – zdanie ” Z jednej strony.. „ można pominąć ponieważ raczej nic nie wnosi

s. 27, ostatni akapit – zamiast „… jest wilgotna i zawiera około 3-10 % uł. molowego wody.” prawidłowo jest „ … jest wilgotna i zawiera wodę w stężeniu 3-10% uł. molowego.”

s.29, 1. akapit – „… na nieporowate ciała stałe jak koks…” – koks jest raczej porowaty ?

s. 44, w zdaniu przed równ. (5.36) jest błędny odnośnik do numeru równania

s. 44, w ostatnim zdaniu określenie „zintegrowana postać” jest użyte w znaczeniu „scałkowana”. Jest to raczej niefortunne

s. 47, zdanie przed równ. (6.45) – niewłaściwe określenie: „..oparte <u>o</u> doświadczalne krzywe..”

s. 47, równ. (6.45) – w mianowniku powinno być raczej $t_{0.95}$??

s. 48, 1.akapit – kilka niefortunnych i nieprawidłowych określeń:

„W teorii tej nie ma dyspersji..” lepiej „ „W teorii tej nie uwzględnia się dyspersji..”

„Kierunek stężenia substancji…” - niezrozumiałe

Dwa ostatnie zdania tego akapitu - niezrozumiałe

s. 49, przedostatni akapit – w zdaniu „Kształt (krzywych) stężenia i temperatury..” brak słowa krzywych

s. 49, przedostatnie zdanie – „ Adsorpcja izotermiczna dysponuje modelem..” – niefortunne

s. 56, 1. zdanie – zamiast „w górę” powinno być „w dół’

s. 61, na schemacie jest nieprawidłowe określenie „Dyfuzja porów” zamiast „Dyfuzja w porach”

s. 117, 2. akapit – niejasne określenie „…nasycona parą wodną o wilgotności względnej 50%.”

s. 125, Rys. 15.78 – na schemacie niefortunne określenia „ wielkość adsorpcji”

s. 127, równ. (15.58) – nie jest objaśnione znaczenie wartości n_c występującej w tym równaniu

s. 154, niepełny jest zapis pozycji literaturowej Nastaj J., Aleksandrzak T., (2013)….

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Kamili Zabielskiej pt. „Badania doświadczalne i modelowanie cyklicznego procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej do separacji gazów na złożu wielowarstwowym” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego badanego procesu adsorpcji. Praca zawiera również istotne elementy nowości naukowej. Wynikający z postawionego celu pracy szeroki zakres badań został zrealizowany i umożliwił pozytywne zweryfikowanie tezy pracy.

W swojej pracy mgr inż. Kamila Zabielska wykazała się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Doktorantka zaprezentowała, że posiada ogólną wiedzą teoretyczną w dyscyplinie inżynieria chemiczna, umiejętności badawcze związane z obsługą wykorzystywanej skomplikowanej aparatury naukowej, zaplanowaniem i realizacją programu badawczego oraz prawidłową interpretacją uzyskanych wyników i formułowaniem logicznych wniosków. Doktorantka wykorzystała swoją wiedzę również do modelowania matematycznego równowag adsorpcji i kinetyki adsorpcji, analizy wpływu licznych parametrów na przebieg badanych procesów adsorpcji i desorpcji oraz sformułowania modelu matematycznego tych procesów.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Kamili Zabielskiej spełnia wszystkie warunki określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r., poz. 882) i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr inż. Kamili Zabielskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z względu na wysoki poziom naukowy ocenianej pracy, szeroki zakres przeprowadzonych badań oraz sformułowanie i weryfikację modelu procesu, który umożliwia przewidywanie działania kolumnowego układu do adsorpcyjnej separacji dwutlenku węgla z mieszaniny z azotem oraz parą wodną w cyklicznych procesach PSA prowadzonych w złożu jedno- i dwuwarstwowym zgłaszam wniosek o jej wyróżnienie. Moje końcowe poparcie tego wniosku uzależniam od przebiegu obrony, w tym odpowiedzi na pytania postawione w tekście recenzji.

……

(prof. dr hab. inż. Eugeniusz Molga)