

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

dr hab. inż. Paweł Sobieszuk
profesor uczelni
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Warszawa, 06 lipca 2020 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej magistra inżyniera Andrzeja Wilka

**pt. „Nowe wieloskładnikowe absorbenty aminowe wychwyty CO₂ – dobór
i charakterystyka”**

Promotor: dr hab. inż. Hanna Kierzkowska-Pawlak, prof. PŁ

Podstawą oceny jest uchwała Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej z dnia 15 kwietnia 2020 roku, która powołała mnie na recenzenta wyżej wymienionej rozprawy doktorskiej.

Emisja składników kwaśnych jest jednym z podstawowych przyczyn degradacji środowiska naturalnego. Niestety wzrost produkcji przemysłowej na świecie i zapotrzebowanie na energię powoduje, że ilość wytwarzanego CO₂, SO₂ i innych gazów stale rośnie. Z tego powodu oczyszczanie gazów ze składników kwaśnych, a zwłaszcza dwutlenku węgla, który jest podstawowym składnikiem spalin, stało się jednym z głównych tematów badawczych na świecie w ciągu ostatnich lat. Jako najbardziej perspektywiczne uznawane są procesy absorpcji chemicznej. Głównym wyzwaniem udoskonalenia tych procesów jest poszukiwanie nowych, lepszych absorbentów. Obecnie najpopularniejsze z nich to wodne roztwory amin, aminokwasów i ich soli, a także roztwory węglanów potasowych lub sodowych. Pewną nowością są badania wykorzystywania cieczy jonowych. Wiele prac dotyczy badań łączenia w absorbencie składników organicznych i nieorganicznych. Efektywny absorbent powinien cechować się wysoką pojemnością i szybkością absorpcji, a także niską prężnością par. Istotną ekonomiczną cechą jest obniżona energochłonność w procesie regeneracji absorbentu. Z tych powodów podjęcie tematu dotyczącego poszukiwania nowych, wieloskładnikowych absorbentów dwutlenku węgla jest uzasadnione i ma duży potencjał aplikacyjny. Zwłaszcza, że



Doktorant przeprowadził szerokie badania nie tylko w skali laboratoryjnej, ale również w instalacji pilotowej.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Andrzeja Wilka pt. „Nowe wieloskładnikowe absorbenty aminowe wychwyty CO₂ – dobór i charakterystyka” napisana jest w języku polskim. Od strony formalnej praca doktorska została opracowana z typowym podziałem na część teoretyczną i doświadczalną. Opracowanie obejmuje 188 stron, z czego 52 strony to przegląd literatury, natomiast materiały i metody, przedstawienie wyników i podsumowanie liczą 100 stron. Całość otwiera streszczenie w języku polskim i streszczenie w języku angielskim. Ostatnim elementem pracy jest lista 267 pozycji literaturowych. Dołączono również na płycie CD 3 załączniki zawierające szczegółowe wyniki pomiarów dotyczące właściwości badanych absorbentów.

Przegląd literatury jest obszerny i bardzo przemyślany. Doktorant stopniowo przedstawia stan wiedzy dotyczący tematu rozprawy. Początkowo omówione zostały w sposób ogólny technologie wychwyty CO₂ ze szczególnym uwzględnieniem metod absorpcyjnych. W Tabeli 2.1. scharakteryzowano typowe absorbenty stosowane w absorpcji fizycznej i chemicznej. Ze względu na podjętą tematykę w rozdziale 3. Doktorant skupił się na wykorzystaniu amin jako substancji, z którą w fazie ciekłej dwutlenek węgla ulega reakcji chemicznej. Omawiając szczegółowo budowę amin ze względu na rzędowość oraz różny mechanizm reakcji chemicznej Autor rozprawy stopniowo wskazuje potrzebę stosowania mieszaniny amin jako absorbentu ze względu na różnice pojemności absorpcyjnej i szybkości absorpcji w zależności od rzędowości aminy. Istotne jest również uwzględnienie w przeglądzie literatury budowy i właściwości amin z zawadą steryczną. Należy podkreślić, że zamieszczając Tabelę 3.7., w której Doktorant zebrał informacje jakie do tej pory były badane mieszaniny amin oraz Tabelę 3.8., w której zestawiono wybrane istniejące instalacje pilotowe do badań wychwyty CO₂, usystematyzował aktualny stan wiedzy. Ostatecznie przegląd i dobór literatury oceniam bardzo dobrze.

W rozdziale 4. Doktorant zwięźle określił kryteria doboru absorbentów, które korespondują z wcześniejszym przeglądem literaturowym. Rozdział ten ponownie kończy się tabelą (Tabela 4.1.), w której krytycznie wskazano, wynikające z zaproponowanych kryteriów, wady i zalety amin różnego rodzaju.

W rozdziale 5 sformułowano tezę rozprawy. Należy uznać, że w świetle przedstawionej wcześniej analizy stanu wiedzy postawiona teza jest uzasadniona i trafna. Następnie jasno sprecyzowano cel i zakres pracy doktorskiej. Praca ma charakter doświadczalny i zawiera główne elementy doboru absorbentu tj. badania laboratoryjne podstawowych właściwości układów dwu lub wieloskładnikowych; badania laboratoryjne procesu wychwyty CO₂ w

ciągłym układzie absorpcja-desorpcja oraz badania pilotowe procesu wychwytu CO₂ w instalacji pracującej w rzeczywistym obiekcie energetycznym.

Rozdział 6., będący pierwszym rozdziałem części doświadczalnej, jest niezwykle rozległy. Wynika to z bardzo szerokiego planu przebadania wielu różnych mieszanin amin. Badano roztwory wodne oraz wodno-organiczne amin; stosowano mieszaniny amin I rzędowych, II rzędowych, III rzędowych, cyklicznych oraz z zawadą steryczną. Dobór składu kolejnych mieszanin był przemyślany i logiczny. Mierzonymi wartościami była prężność par roztworów amin, pojemność absorpcyjna i szybkość absorpcji. Zaproponowany układ badawczy oraz metodyka analizy wyników pomiarów jest poprawna. Godne pochwały jest to, że Doktorant zdając sobie sprawę, że w literaturze są dostępne wartości mierzonych przez Niego wielkości dla roztworów monoetanolaminy, na początku pomiarów pozytywnie zweryfikował swoje wyniki dla MEA z danymi doświadczalnym potwierdzając wiarygodność późniejszych wyników dla mieszanin amin. Ostatecznie wykonano imponującą ilość pomiarów i wytypowano (nie licząc 30% wodnego roztworu monoetanolaminy) 2 roztwory do dalszych badań, tj. roztwór wieloskładnikowy zawierający aminę I rzędową, II rzędową cykliczną i z zawadą steryczną, z dodatkiem rozpuszczalnika organicznego oraz roztwór dwuskładnikowy oparty o aminę z zawadą steryczną z aktywatorem cyklicznym. Uzasadnienie wyboru (rozdział 6.4.) jest poprawne i wyczerpujące. Na podstawie wniosków wpływających z pierwszego rozdziału części doświadczalnej Doktorant słusznie zawęził dalsze badania wychwytu CO₂ tylko do 3 roztworów. Lektura obszernego rozdziału 6 nasunęła kilka pytań i uwag:

- Należy doprecyzować dlaczego jako roztwór referencyjny przyjęto 30% wodny roztwór monoetanolaminy;
- Str. 68, wg Rys. 6.1 pozycja (8) jest butlą z gazem, a nie systemem kontroli i zapisu danych;
- Str. 73, pod równaniem (6.2) należy doprecyzować, że V_0 jest objętością początkową CO₂;
- W równaniu (6.5) w mianowniku powinno być tylko V_r ;
- Z Tabeli 6.4 nie wynika jakie wielkości wpływają na niepewność pomiarową pojemności absorpcyjnej, czyli czym były x_1, x_2, \dots, x_n w równaniu (6.7);
- Str. 78, wers 7 od dołu, napisano „mieszanin amin” co sugeruje przynajmniej 2 aminy, a nie mieszaninę z wodą jak było w rzeczywistości. Lepszym sformułowaniem byłoby „roztworów wodnych aminy”;

- Stosowanie równania (6.11) należy skomentować, tzn wskazać, że równanie to jest poprawne w przypadku stosowania modelu warstewkowego oraz przedyskutować kryterium stosowania reakcji pseudopierwszorzędowej;
- W Tabeli 6.9 należy uściślić, czy C_M jest stężeniem molowym jednej czy sumy amin;

W drugim rozdziale części doświadczalnej (Rozdział 7. rozprawy) wyznaczono sprawność wychwytu CO_2 oraz zużycie energii w ciągłym procesie absorpcji-desorpcji. Zwłaszcza dodanie bilansu cieplnego uważam za niezwykle cenne. Badania prowadzono przy zmiennych warunkach procesowych takich jak stosunek L/G oraz moc grzałki regeneratora. Jak wspomniałem wcześniej stosowano absorbenty wytypowane w rozdziale 6. Istotne jest również to, że stosowany gaz był sztucznie komponowany do składu zbliżonego do składu spalin. Tym bardziej uważam uzyskane wyniki za wartościowe. Wnioski wypływające z tego rozdziału potwierdziły wcześniejsze badania, że proponowane jako absorbenty roztwór wieloskładnikowy i dwuskładnikowy są w pewnym zakresie wielkości operacyjnych efektywniejszymi absorbentami niż 30% wodny roztwór MEA. Doktorant krytycznie zauważa również, że w odniesieniu do masy usuniętego CO_2 obserwuje się większą ilość energii wymaganej do regeneracji roztworu w procesie absorpcji-desorpcji od wartości przedstawianych w literaturze. Fakt ten tłumaczy tym, iż badania prowadzone były w małej skali, w której straty ciepła do otoczenia odgrywają znaczącą rolę. Przeprowadzone szacunkowe wyznaczenie strat ciepła to potwierdza. Należy w tym miejscu zdecydowanie podkreślić rzetelną i krytyczną analizę otrzymanych wyników doświadczalnych. Doktorant na każdym kroku stara się analizować własne wyniki i doniesienia literaturowe. Lektura rozdziału 7 nasunęła kilka uwag natury edycyjnej:

- Analiza rysunku 7.2 byłaby zdecydowanie łatwiejsza, gdyby umieścić na nim numery aparatów (tak jak na rysunku 7.1);
- Na rysunkach 7.5 i 7.6 jest tylko jeden punkt obrazujący mieszaninę dwuskładnikową;

Trzeci rozdział części doświadczalnej (rozdział 8. rozprawy) dotyczy badań w skali pilotowej o nominalnej wydajności $200 \text{ m}^3_N/\text{h}$ gazu. Istotne jest, że stosowano rzeczywiste spaliny pochodzące z kotła fluidalnego w Elektrowni Jaworzno. Przeprowadzone badania sprawności wychwytu dwutlenku węgla potwierdziły wcześniejsze wyniki. Jednoznacznie stwierdzono, że proponowany roztwór dwuskładnikowy w porównaniu do roztworu monoetanolaminy daje lepszą efektywność tego procesu oraz mniejsze zużycie energii na regenerację absorbentu. W przypadku roztworu wieloskładnikowego dla niższych wartości stosunków L/G również

uzyskano korzystniejsze parametry niż dla 30% wodnego roztworu MEA. Na zakończenie rozdziału 8. przedstawiono bardzo interesujące i cenne porównanie otrzymanych wyników z różnymi absorbentami przemysłowymi lub nowo testowanymi. Uważam, że rozdział 8. ze względu na opis prowadzenia badań w skali pilotowej jest niezwykle cenny i istotny z punktu widzenia inżynierii chemicznej, a więc dyscypliny, w której prowadzony jest przewód doktorski.

Oceniana rozprawa doktorska imponuje wielością wykonanych eksperymentów. Jednocześnie dostrzega się brak przypadkowości, kolejne etapy wynikają jeden z drugiego, aż do udowodnienia sformułowanej tezy rozprawy i sformułowania obszernych, przemyślanych i wartościowych wniosków. Dzięki przeprowadzeniu wielu badań podstawowych, takich jak pomiary równowagowe i kinetyczne, rozprawa staje się również cenną i oryginalną bazą danych laboratoryjnych co utwierdza w przekonaniu, że recenzowana praca i przedstawione w niej wyniki mają duże znaczenie praktyczne. Należy również podkreślić, że praca napisana jest bardzo przejrzysto, właściwie nie dostrzeżono błędów natury korektorskiej czy stylistycznej co świadczy o dbałości włożonej w przygotowanie rozprawy. Przedstawione w recenzji uwagi mają charakter dyskusyjny bądź porządkowy i w żaden sposób nie obniżają wartości poznawczej recenzowanej rozprawy.

Wniosek końcowy

Mgr inż. Andrzej Wilk w pełni zrealizował zamierzony cel badawczy i udowodnił tezę postawioną w rozprawie doktorskiej opracowując skład nowych absorbentów na bazie amin. Zaproponowane nowe absorbenty charakteryzują się lepszą efektywnością procesu wychwytu CO₂ w porównaniu do szeroko stosowanego 30% wodnego roztworu monoetanolaminy. Należy stwierdzić, że Doktorant wykazał się niezbędną wiedzą i umiejętnościami samodzielnego rozwiązywania postawionych przed Nim problemów badawczych oraz poprawnego formułowania wniosków i krytycznego spojrzenia na uzyskiwane rezultaty.

Recenzowana rozprawa posiada wiele elementów nowości naukowej i zdecydowanie poszerza wiedzę dotyczącą absorpcyjnych metod usuwania dwutlenku węgla ze spalin. Doktorant zamieścił w spisie literatury 10 cytowań, których jest współautorem. W 6 z nich jest pierwszym autorem. Łączny IF tych prac jest większy niż 2,5. Według bazy Scopus (02.07.2020) mgr inż. Andrzej Wilk jako Doktorant może pochwalić się imponującym dorobkiem 25 prac, liczbą cytowań 178 oraz indeksem Hirscha h=9.

Stwierdzam, że oceniana rozprawa mgr. inż. Andrzeja Wilka pt.: „Nowe wieloskładnikowe absorbenty aminowe wychwytu CO₂ – dobór i charakterystyka” całkowicie

spełnia wymagania ustawowe stawiane pracom doktorskim. Wobec powyższego przedkładam Radzie Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej wniosek o dopuszczenie mgr. inż. Andrzeja Wilka do dalszych etapów przewodu doktorskiego, tj. do publicznej obrony przedstawionej rozprawy.

Ze względu na podjęcie aktualnej tematyki i bardzo wysoką jakość rozprawy doktorskiej oraz liczne publikacje, które spełniają punkt 3 wymogów wyróżnienia pracy doktorskiej (Uchwała nr 91/2016/2017 Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej) zgłaszam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Andrzeja Wilka.

