

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny RYCHLEWSKIEJ

pt. „Obniżanie zawartości siarki w benzynie krakingowej metodą perwaporacji próżniowej”
wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej
z dnia 06.06.2017r.

1. Ogólna charakterystyka rozprawy.

Przedstawiona rozprawa doktorska została napisana w języku polskim i obejmuje 137 stron. Praca składa się ze spisu treści, dziewięciu rozdziałów (każdy z kilkunastoma podrozdziałami), spisu literatury (127 pozycji), spisu oznaczeń oraz spisu rysunków i tabel. W pracy zawarto łącznie 64 rysunki, w tym schematy i fotografie oraz 14 tabel.

2. Tematyka, cele i zakres pracy.

Praca poświęcona jest opracowaniu procesu perwaporacyjnego odsiarczania benzyny krakingowej. Medium badawcze jest złożone, charakteryzuje się zmiennością frakcji benzynowych pochodzących z różnych procesów rafinacji oraz związków zawierających siarkę, głównie tiofenu i jego pochodnych. Kompozycja paliwa zależy zatem od źródła ropy naftowej oraz sposobu jej przetwarzania.

Z jednej strony związki siarki w benzynie powodują niszczenie katalizatorów samochodowych, z drugiej zaś strony siarka jest źródłem lotnych zanieczyszczeń atmosfery powodując zwiększoną emisję SO_x czy NO_x . I te dwa aspekty zostały w rozprawie uwzględnione.

W pracy Doktorantka postawiła następujący główny cel: **kompleksowe zbadanie możliwości zastosowania komercyjnych i formowanych laboratoryjnie polimerowych membran z warstwą separacyjną wykonaną z poli(eter-b-amidu) PEBA poli(dimetylosiloksanu) PDMS oraz poli(oktylometylosiloksanu) POMS do separacji związków siarkoorganicznych z benzyny metodą perwaporacji próżniowej.**

Teza pracy, którą należało udowodnić dotyczyła założenia, że składnikami preferencyjnie transportowanymi przez ww. membrany będą związki siarkoorganiczne, co spowoduje wzrost ich koncentracji w permeacie, a membrana zaopatrzona w warstwą selektywną z POMS, w przeciwieństwie do PEBA, pozwoli na uzyskanie wyższej wydajności procesu perwaporacji próżniowej.

Realizacja pracy była wieloetapowa i obejmowała obszerny zakres dotyczący realizacji 6 zagadnień, m.in. jest to:

- ocena wpływu polimeru warstwy separacyjnej na efektywność i wydajność usuwania związków siarki,
- ocena wpływu komponentów benzyny (w układach binarnych i wielokompozytowych) na właściwości separacyjne i transportowe wybranych membran oraz ocena usuwania związków siarki dla wybranych membran,
- opis matematyczny procesu na podstawie parametrów procesowych: temperatury i składu nadawy,
- ocena stabilności właściwości transportowych i separacyjnych wybranych membran komercyjnych,
- porównanie rezultatów uzyskanych dla membran komercyjnych z wynikami uzyskanymi dla formowanych laboratoryjnie membran z taką samą warstwą separacyjną.

Reasumując, tematyka pracy jest aktualna, zagadnienie ma charakter pracy naukowej i zawiera elementy nowości. Dobór tematu i zakres pracy ocenić należy wysoko.

3. Charakterystyka poszczególnych rozdziałów pracy.

We wstępie, dość ogólnie, została scharakteryzowana benzyna pod względem zmienności składu, w tym form i ilości występowania związków siarki. Przedstawiono potrzeby opracowania nowych technologii pozwalających na skuteczne odsiarczanie, co w efekcie przenosi się na szeroko pojętą ochronę środowiska.

Kolejne rozdziały dotyczą przeglądu literaturowego związanego z tematyką pracy. W rozdziale 2 przedstawiono techniki odsiarczania benzyny: kataliczne hydroodsiarczanie, hydroodsiarczanie, selektywne utlenianie, ekstrakcję za pomocą cieczy jonowych, bioodsiarczanie, reaktywną adsorpcję, adsorpcję i wreszcie perwaporację z wykazaniem licznych zalet tej ostatniej.

W rozdziale 3 Doktorantka dokładnie charakteryzuje proces perwaporacji, jej zastosowanie w inżynierii i ochronie środowiska z jednoczesnym ujęciem historycznym, ekonomicznym i naukowo-technologicznym. Omawia mechanizm transportu, sposób obliczania strumieni poszczególnych składników. W dalszej części przechodzi do charakterystyki membran perwaporacyjnych (w tym ogólnych metod wytwarzania oraz membran dedykowanych do odsiarczania), doboru warstwy selektywnej w oparciu o parametr rozpuszczalności Hansena (do tej teorii będą odniesienia w dalszej części pracy), omawia pęcznienie membran, ich polarność, ocenia wartości współczynników sorpcji, dyfuzji i przepuszczalności.

Podrozdział 3.7 dotyczy przeglądu metod odsiarczania za pomocą perwaporacji: technologii S-Brane, TransSep-G i hybrydowych bazujących na zintegrowaniu dwóch lub więcej separacyjnych procesów jednostkowych.

W rozdziale 4 przedstawiono tezę pracy (vide manuskrypt).

W rozdziale 5 przedstawiono cele i zakres pracy (vide manuskrypt).

W rozdziale 6 scharakteryzowano materiały i metody, w tym odczynniki, aparaturę i stosowane membrany.

W celu wytworzenia benzyny o modelowym składzie wykorzystano: n-heksan, n-heptan, n-oktan, izooktan, 1-okten i toluen. Związki siarki były reprezentowane przez: tiofen, 2-metylotiofen i 2,5-dimetylotiofen. Stosowano 3 membrany komercyjne z warstwą selektywną z: poli(dimetylosiloksanu) PDMS, poli(eter-b-amidu) PEBA oraz poli(oktylometlosiloksanu) POMS.

Do membran formowanych laboratoryjnie (podrozdział 6.3) wykorzystano: polimery PEBAX 2533, PEBAX 5533 oraz PDMS i ich rozpuszczalniki n-butanol i n-heptan

Kolejne rozdziały 6.4÷6.7 poświęcono szerokiemu opisowi techniki i analityki przeprowadzonych eksperymentów. Omówiono sposób określania współczynnika spęcznienia membrany. Przedstawiono aparaturę i metodę analityczną opartą na technice chromatografii gazowej. W rozdziale 6.7 przedstawiono matematyczne podstawy prowadzonych obliczeń: masowego całkowitego J_m i cząstkowego strumienia permeatu J_i ; współczynnika separacji β ; perwaporacyjnego indeksu separacji PSI; współczynników aktywności komponentów w mieszaninach dwuskładnikowych (metodą UNIQUAC); selektywność α_{ij} ; pozorną energię aktywacji E_{app} ; parametr odległości D_{S-P} ; stopień spęcznienia S_D .

Interesująco przedstawiono kluczowy Rozdział 7 dotyczący omówienia uzyskanych wyników. Z tego powodu jest on najbardziej obszerny.

Omówienie wyników rozpoczyna rozdział o zastosowaniu membran komercyjnych w aspekcie wpływu parametrów procesowych (temperatury, składu nadawy) na efektywność separacji. Zaobserwowano wzrost strumienia permeatu ze wzrostem temperatury przy jednoczesnym spadku współczynnika separacji β dla 3 stosowanych membran. W tym miejscu Doktorantka podejmuje dyskusję wyników z danymi zawartymi w literaturze tematu. Dalej zostaje obliczona pozorną energią aktywacji E_{app} dla komponentów układu dwuskładnikowego n-oktan/tiofen symulującego benzynę w odniesieniu do membran PEBA, PDMS i POMS. Najniższe wartości E_{app} uzyskano dla membrany POMS co przełożyło się na najwyższą wydajność permeacji dla tej membrany. Najniższą wydajność dla membrany PEBA Doktorantka tłumaczy sztywną strukturą bloków PA utrudniających sorpcję tiofenu.

W dalszych badaniach nie zaobserwowano wpływu zmian stężenia tiofenu w układzie z n-oktanem na wydajność procesu i wartość współczynnika separacji β ,

nastąpił natomiast wzrost cząstkowego strumienia tiofenu ze wzrostem jego koncentracji.

Rozdział 7.2 dotyczy analizy doboru materiału warstwy separacyjnej membran dedykowanych do separacji związków siarki na podstawie obliczonego parametru odległości D_{S-P} związanego z teorią rozpuszczalności Hansena. W oparciu o przeprowadzone obliczenia wykazano, że membrana PEBA powinna wykazywać wyższą selektywność i skuteczność rozdzielania modelowej mieszaniny n-oktan/tiofen.

Dalej omawiany jest wpływ temperatury procesu i stężenia związku siarki na selektywność $\alpha_{T/O}$ (dla stosowanego również wcześniej stężenia tiofenu 0.07% mas. i ciśnienia po stronie permeatu 100Pa) oraz permeację P_i/l składników mieszaniny przez membrany komercyjne. W efekcie stwierdzono, że wpływ składu nadawy na permeację składników jest niewielki a selektywność jest stała w badanym zakresie stężeń tiofenu ((0.05÷0.13%).

Skuteczność działania membran oceniono za pomocą perwaporacyjnego indeksu separacji PSI, stwierdzając, że tiofen najlepiej był separowany przy użyciu membrany PDMS.

Rozdział 7.3 (po wcześniejszej analizie literaturowej) został poświęcony ocenie separacji różnych organicznych związków siarki w układach binarnych z n-oktanem, takich jak: tiofen, 2-metylotiofen oraz 2,5-dimetylotiofen. W tym przypadku również badano wpływ temperatury w zakresie 30°C÷50°C na całkowity i cząstkowy strumień permeatu, współczynnik separacji, jak również obliczano E_{app} aby w zależności od jej wartości przedyskutować np. zmianę współczynników separacji. Analizy zmian obliczanych wartości odniesiono do wszystkich stosowanych membran komercyjnych. Również i w tym przypadku oceniono skuteczność separacji za pomocą indeksu PSI, stwierdzając, że tiofen usuwany był z największą skutecznością.

Kolejne badania poświęcone zostały usuwaniu związków siarkoorganicznych z modelowej benzyny symulowanej przez trój- i czteroskładnikowe mieszaniny. Jest to bardzo sensowne podejście do analizy perwaporacyjnej permeacji składników przez 2 membrany komercyjne PEBA i PDMS, gdyż nadawa jest bardziej zbliżona do rzeczywistego medium jakim jest benzyna krakingowa.

Podobnie rzecz się miała przy kolejnej analizie wpływu różnych węglowodorów symulujących benzynę na efektywność separacji membranowej tiofenu. Eksperymenty prowadzono dla alkanów (n-heksanu, n-heptanu, n-oktanu), izoalkanu (izooktanu) oraz alkenu (1-oktenu). Oceniano wpływ temperatury procesu na wielkość strumieni permeacji, współczynników separacji oraz obliczano wartości PSI dla układów binarnych węglowodor/tiofen dla 2 membran komercyjnych. Dokonano dyskusji oceny selektywności membran w stosunku do tiofenu na podstawie obliczonych wartości E_{app} oraz stwierdzono, że długość łańcucha węglowodoru ma istotny wpływ na transport przez membranę.

Na tym etapie stwierdzenie Doktorantki „*że węglowodory wykazują różne interakcje z różnymi polimerami i ich wpływ powinien być każdorazowo badany osobno bez uogólniania i przyjmowania wyników przedstawionych w literaturze dotyczącej podobnych zagadnień*” świadczy o jej krytycznym podejściu do badań i dojrzałości naukowej.

W kolejnych badaniach układ symulujący benzynę był jeszcze bardziej skomplikowany i reprezentowany przez mieszaniny trójskładnikowe n-oktan/n-hekstan/tiofen, czteroskładnikowe n-oktan/n-hekstan/n-heptan/tiofen oraz pięcioskładnikowe n-oktan/n-hekstan/n-heptan/okten/tiofen. Dyskusja dotyczyła dla membran (PBEA i PDMS) zmiany strumienia permeatu w zależności od liczby węglowodorów w nadawie, współczynników separacji oraz indeksu PSI. Co doprowadziło do wniosku, że dla membrany PEBA uzyskano niższą wydajność niezależnie od składu nadawy oraz najwyższą skuteczność odsiarczania dla układu binarnego. Dla tej membrany przeprowadzono również 72 godzinne testy stabilności dla układu n-oktan/tiofen przy stałych parametrach procesowych ($T=30^{\circ}\text{C}$, $P=100\text{Pa}$, $C=0.07\%$ tiofenu).

Zwieńczeniem badań było odsiarczanie benzyny rzeczywistej na membranach komercyjnych. Podobnie jak poprzednio warstwa selektywna membrany miała istotny wpływ na separację związków siarki. Oceniano strumień permeatu i współczynnik separacji, przy czym zauważono, że wartości β dla membrany PEBA znacznie odbiegały od wartości uzyskanych w badaniach separacji mieszanin modelowych. Co świadczy o tym, że stosowanie mieszanin modelowych zwykle odbiega od składu obiektu rzeczywistego.

W kolejnym **rozdziale 8** przedstawiono preparatykę symetrycznych homogenicznych membran wytworzonych samodzielnie. Opisano odczynniki, sposób wytwarzania oraz problemy związane z ich formowaniem. Opracowane membrany PEBA 2533, PBEA 2533/5533 i PDMS, porównywalne z komercyjnymi z PEBA i PDMS oceniono pod względem uzyskanej grubości, struktury (zdjęcia SEM) oraz takich samych wskaźników jakości separacyjnej jak dla membran komercyjnych. Określano stopień spęcznienia, wpływ temperatury i stężenia tiofenu w nadawie na efektywność separacji związków siarki w układzie binarnym (wyrażony strumieniem całkowitym i cząstkowymi, współczynnikiem separacji), pozorną energię aktywacji oraz permeację i selektywność analizowanych membran. Efektywność separacji tiofenu oceniono za pomocą indeksu PSI. W podsumowaniu badań stwierdzono, że otrzymane wyniki są porównywalne z wynikami uzyskanymi dla membran komercyjnych – główna różnica leży w niższych wartościach strumieni permeatu wynikająca z grubości membran wykonanych samodzielnie.

Pracę kończy **rozdział 9** - Podsumowanie. Rozdział ten jest bardzo dobrze napisany. Wnioski sformułowane prawidłowo – po analizie literaturowej i wcześniejszej dyskusji wyników badań zawartej w rozdziałach 7 i 8.

4. Język, stylistyka i szata graficzna.

Praca napisana jest poprawnym, a nawet barwnym językiem. Autorka ma tendencje do pisania zdań podwójnie, a nawet więcej złożonych.

Rozprawę czyta się dobrze. Szatę graficzną pracy oceniam na wysokim poziomie. Tabele są czytelne, fotografie kontrastowe i wszystkie rysunki w wersji kolorowej co ułatwia śledzenie meritum zmian na wykresach. Część teoretyczna jest zwięzła i konkretna a eksperymentalna prowadzona prawidłową narracją.

Doktorantka stosuje, przyjętą również w renomowanych czasopismach notację cytowania literatury w tekście manuskryptu w []. Moim zdaniem utrudnia to śledzenie poprawności cytowania literatury. Nie umniejsza to jednak mojej oceny i konstatacji, że na 127 pozycji bibliograficznych, aż 62 są z lat powyżej 2010 roku.

W spisie literatury pojawia się tylko jedna praca współautorstwa Doktorantki z 2015 roku. Czy na tym etapie pracy naukowej nie ma innych artykułów?

W pracy występują bardzo nieliczne błędy edytorskie (wynikające zapewne z pośpiechu przy redagowaniu ostatecznej wersji pracy), które przytaczam poniżej. Drobne usterki na tle poprawnej językowo pracy absolutnie nie stwarzają dyskomfortu przy jej czytaniu.

nr	Strona	Wiersz	Błąd/poprawa
1	20	13g	zastosowanie/zastosowaniem
2	30	5d	stężenie/ stężeniem
3	32	15d	cząstkowego
4	34	2d	iloczynu/ilorazu – wzór do korekty
5	37	6g	prezentowanych/prezentowanymi
6	39	10d	Wytwarzani/wytwarzania
7	45	9d	Technologia
8	45	5d	permeatu/permeat
9	47	1g	Podpis rys.8 na poprzedniej stronie
10	68	2g	energia/energii
11	69	Rys.20	Zamienione podpisy na osiach?
12	75	10d	Rys.23/Rys.24
13	75	7d	znacznie wyższa/niższa
14	81	Rys.30	W legendzie brak PDMS
15	88	1d	strumienie/strumieniem
16	93	9d	skuteczności/skuteczność
17	110	9g	ewaluacje/ewaluacji
18	112	15g	przypad,u/przypadku
19	113	Rys.57	Total permeate flux
20	121	9d	samo/same
21	122	9g	efektywność/efektywności
22	124	3g	samo/same

5. Ocena merytoryczna wybranych części rozprawy.

Uwagi ogólne:

1. W pracy nie zawarto w postaci tabel żadnych wyników eksperymentów, choćby przykładowych. Ilustracją ich przebiegu i dalszych obliczeń są zwykle podane wykresy zmian. Trudno więc zweryfikować poprawność obliczeń.

Stosując zasadę zaufania przyjęłam, że Doktorantka zamieszcza właściwe wyniki obliczeń – nad poprawnością, których czuwała zapewne Pani Promotor.

2. W tytule pracy pojawia się pojęcie „benzyny krakingowej” zabrakło mi, krótkiego opisu tego procesu oraz przykładowego składu tak uzyskanej benzyny – podany w pracy skład dotyczy ogólnie grup związków chemicznych. Analiza składu pozwoliłaby potwierdzić słuszność wyboru kompozycji reprezentującej benzynę modelową, zarówno w mieszaninach binarnych jak i wieloskładnikowych.

3. Chciałabym również dowiedzieć się więcej o samym eksperymencie. Jak była objętość nadawy? Jeśli w nadawie przykładowo, w układzie binarnym z n-oktanem było 0.07% mas. tiofenu, to jaki był jego udział po separacji w permeacie dla wybranej membrany i określonych parametrów procesowych?

4. Opracowane zagadnienie może być rozwiązywane za pomocą optymalizacji wielokryterialnej ze względu na liczbę czynników procesowych, materiałowych oraz kompozycję badanych benzyn, zarówno modelowych jak i rzeczywistej. Poszczególne zależności znalazłam we wnioskach. Chciałabym jednak, z praktycznego punktu widzenia, usłyszeć jednoznaczną odpowiedź, którą membranę, jakie parametry procesowe ze względu na wydajność lub/i efektywność procesu z uwzględnieniem efektu *trade-off* wybrałaby Doktorantka do zastosowania w skali przemysłowej.

Uwagi szczegółowe:

Rys. 1 – stechiometria: poprawić ilość cząsteczek wodoru.

Str. 26 – ile wynosi spadek liczby oktanowej w przytaczanych technikach odsiarczania np. w hydroodsiarczaniu, porównując z perwaporacją.

Str. 31 (równanie 3) – brak wymiaru stężenia składnika i na granicy faz nadawa/membrana $c_{i,f}$.

Str. 35 (równanie 5) – parametr rozpuszczalności Hildebranda (HSI). Jest to pierwiastek kwadratowy z gęstości energii kohezji, czyli energii potrzebnej do separacji cząsteczki od jej najbliższego otoczenia podzielonej przez jej objętość, co wyraża równanie:

$$\delta = (E_{\text{coh}})^{0.5} = [(\Delta H - RT/V_m)]^{0.5} \quad [\text{Pa}^{0.5}]$$

gdzie: ΔH – entalpia parowania [J/mol]; V_m – objętość molowa [m^3/mol]

Str. 36 – proszę o wyjaśnienie polarności membrany i składników benzyny w podanym wymiarze [kcal/mol]. Wartości i wymiar zaczerpnięto z pozycji [25 – Mortaheb i in., 2012].

Str. 38 (równanie 10) – powinno być tangens kąta θ , zamiast kąt nachylenia oraz należy uwzględnić czas t , gdyż nie uzyskamy wymiaru współczynnika D w [m^2/s].

Str. 39 – zgodnie z rów. 11 wymiarem współczynnika przepuszczalności P powinno być [$(\text{cm}^2 \text{ \%})/\text{s}$].

Str 39 (rów. 12) przed stałą K powinien być log.

Str 41 – proszę wyjaśnić zastosowanie membran hydrofobowych w kontekście permeacji związków organicznych, bez udziału wody.

Str 56 – przy wytwarzaniu membran homogenicznych sugerowałabym wykorzystanie komory próżniowej do usuwania pęcherzyków powietrza, zamiast pozostawiania roztworów membranowych na noc, co zdecydowanie przyspieszyłoby czas formowania membran.

Str 57 – oszacowanie pęcznienia membran. Metoda często stosowana, ale wg mnie dość subiektywna, gdyż masa nawilżonej membrany zależy od rodzaju bibuły i docisku do powierzchni osoby „delikatnie wycierającej membranę”. Badania pęcznienia prowadzono 24h, czy po tym czasie uzyskiwano stałą masę?

Jak była efektywna powierzchnia separacji? Podano średnicę 9cm, co odpowiada $63,6 \text{ cm}^2$ a nie przytoczonej powierzchni 55 cm^2 .

6. Podsumowanie

Postawiony cel przedstawionej rozprawy doktorskiej – „Obniżanie zawartości siarki w benzynie krakingowej metoda perwaporacji próżniowej”- został w moim przekonaniu w pełni zrealizowany. Autorka poprawnie sformułowała problem naukowy, przedstawiła plan jego rozwiązania (kolejność i zakres pracy), i plan ten systematycznie realizowała. Wykazała się umiejętnościami samodzielnego prowadzenia badań naukowych o dużym stopniu złożoności oraz stosowania nowoczesnych technik eksperymentalnych.

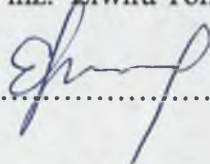
Przedstawione powyżej uwagi nie umniejszają mojej pozytywnej i wysokiej oceny rozprawy doktorskiej. Mają one raczej na celu doprecyzowanie pewnych kwestii, jak też wskazanie Doktorantce potrzeby dokonania ewentualnych zmian w przyszłych publikacjach.

Doktorantka włożyła wiele wysiłku w analizę literatury zagadnienia, przeprowadzenie trudnych i czasochłonnych eksperymentów, opracowanie wyników. W mojej opinii przedstawiona rozprawa doktorska wnosi oryginalny wkład do wiedzy o perwaporacyjnym sposobie odsiarczania benzyny.

Reasumując stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr inż. Katarzyny Rychlewskiej spełnia wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

W związku z powyższym stawiam wniosek o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony, a w przypadku jej pozytywnego przebiegu o nadanie Pani mgr inż. Katarzynie Rychlewskiej stopnia doktora nauk technicznych. Sugeruję, również że prezentowana praca doktorska kwalifikuje się do wyróżnienia.

Dr hab. inż. Elwira Tomczak



.....