

Kraków, 30.01.2017

Prof. dr hab. inż. Wojciech Nowak  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
Wydział Energetyki i Paliw  
Al. A. Mickiewicza 30  
30-059 Kraków

## **Recenzja**

**pracy doktorskiej mgr inż. Elizy A. Roszak**

**„Badania procesu adsorpcji metanu w skojarzeniu z gazyfikacją LNG”**

### **Wstęp**

Recenzje pracy doktorskiej opracowano na podstawie uchwały Rady Wydziału Mechaniczno- Energetycznego Politechniki Wrocławskiej z 30 listopada 2016 r. (pismo W9/PW/1986/2016 z 19.12.2016).

### **Zasadność tematyki**

W świetle podejmowanych przez ustawodawstwo krajowe i unijne działań zdążających poprawy szeroko zdefiniowanej efektywności energetycznej należy promować i wdrażać technologie przemysłowe umożliwiające osiąganie wymiernych efektów energetycznych i ekologicznych. Kluczowe znaczenie w odniesieniu do poprawy wykorzystania energii pierwotnej ma przetwarzanie LNG w pełnym cyklu tzn. jego skraplania, magazynowania i regazyfikacji. Optymalizacja procesów przetwarzania gazu ziemnego umożliwi bezwzględną realizację jego oszczędności, zwiększenie sprawności przetwarzania, a co za tym idzie oszczędność zużycia surowców energetycznych, co ma bezpośrednie przełożenie na ograniczenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery.

Minimalizacja kosztów przetwarzania gazu ziemnego możliwa jest poprzez wykorzystanie potencjału regazyfikacji. Proces taki odbywa się z pochłonięciem dużej ilości ciepła. Zmniejszenie kosztów ekonomicznych takiej operacji możliwe jest dzięki wykorzystaniu ciepła niskotemperaturowego. Zagospodarowanie strumienia ciepła

Wydział Mechaniczno-Energetyczny

6.02.2017

Wpłynęło: unie

W9/142

niskoparametrowego do produkcji chłodu możliwe jest przy wykorzystaniu procesów sorpcyjnych w urządzeniach termochemicznych.

Adsorpcja to jedno z fundamentalnych zjawisk powierzchniowych. Polega ona na wysyceniu powierzchni adsorbentu cząsteczkami adsorbentu, które znajdują się w pobliżu granicy faz adsorbent – adsorbat. Procesy adsorpcji zachodzą na granicy następujących faz: ciecz-ciecz, ciecz-gaz, ciało stałe-gaz, ciało stałe-ciecz. Najczęściej w praktyce wykorzystuje się procesy adsorpcyjne oparte na granicy ciało stałe-gaz, ciało stałe-ciecz. Zazwyczaj jej prowadzenie jest jednym z etapów ciągu oczyszczania lub rozdzielania mieszanin składających się z wielu składników. Adsorpcja ma swoje tradycyjne zastosowanie przy produkcji tlenu z powietrza, osuszaniu gazów i oczyszczaniu wodoru oraz przy odzyskiwaniu etylenu i propylenu z gazu pokrakingowego (zawierającego także wodór, metan, etan, propan i butan). Pojawiają się także zastosowania nowatorskie np. adsorpcyjne magazynowanie paliw gazowych takich, jak metan czy wodór oraz wykorzystywanie adsorbentów w układach magazynujących ciepło.

Alternatywną metodą do przechowywania gazu ziemnego w postaci sprężonej CNG czy skroplonej LNG są procesy adsorpcyjne ANG będące przedmiotem rozprawy doktorskiej.

*Stąd tematyka rozprawy doktorskiej wiąże się bezpośrednio z nowymi trendami magazynowaniu gazu ziemnego. Problem naukowy został postawiony poprawnie oraz rozwinięty za pośrednictwem sformułowanych tez rozprawy. Cel jak i zakres pracy adekwatnie wynikają z przeprowadzonej analizy literatury przedmiotu oraz postawionego problemu przez Autorkę.*

## **Układ pracy**

Praca została podzielona na trzynaście rozdziałów. Rozdziały 1 i 2 zestawiają wstęp oraz główne zagadnienia i cele badawcze pracy. W Rozdziałach od 3 do 7 Autorka omawia pojęcie egzergii i sprawności egzergetycznej, metody utylizacji egzergii fizycznej skroplonego gazu ziemnego. Rozdział 5 stanowi wprowadzenie do metody magazynowania gazu ziemnego w technologii adsorpcyjnej, a następnie w Rozdziale 6 przedstawia termodynamiczne podstawy procesu adsorpcji. Część teoretyczną Autorka kończy w

Rozdział 7, który stanowi wprowadzenie do tematu węgla aktywnych stosowanych jako adsorbenty.

Rozdział 8 obejmuje opis stanowiska badawczego, metodykę badań oraz wyniki pomiarów eksperymentalnych. W Rozdziale 9 przedstawiono metodykę wyznaczania izoterm adsorpcji i zaprezentowano wyniki obliczeń ciepła adsorpcji. W Rozdziale 10 pokazano wyniki obliczeń wymaganego ciśnienia napełniania zbiornika ANG, omówiono wyniki analizy egzegetycznej oraz porównano metody LNG-ANG z metodami utylizacji egzergii fizycznej ciekłego gazu ziemnego skojarzonego w układami wytwarzania energii elektrycznej. Rozdział 11 obejmuje rozważania dotyczące możliwości wykorzystania cieczy kriogenicznej jako niskotemperaturowego źródła ciepła w skojarzeniu z technologią ANG. W Rozdziale 12 zawarto podsumowanie i wnioski, natomiast wnioski szczegółowe omówiono w Rozdziale 13.

Praca doktorska ma charakter zwięzły (131 stron) i przemyślany, oparty na naukowych materiałach źródłowych. Cytowana literatura obejmuje pozycje bibliograficzne (w sumie 85), w większości anglojęzyczne, które przedstawiają aktualny nurt badań w tematyce pracy.

Lektura pracy doktorskiej mgr inż. Elizy Roszak, wg mojej opinii nie budzi zastrzeżeń merytorycznych i stanowi oryginalne i nowatorskie rozwiązanie problemu naukowego, wnosząc istotne wartości poznawcze. Należy podkreślić duży nakład pracy i czasu związany z przeprowadzeniem analiz oraz interpretacją wyników, a także ich aplikacyjny charakter.

### **Elementy oryginalności pracy**

Za najważniejsze walory pracy w *aspekcie naukowym* uważam:

- analizę adsorpcji metanu w zakresie niskich temperatur ze szczególnym uwzględnieniem zakresu temperatur okołokrytycznych w stosunku do temperatury krytycznej metanu,
- zaproponowanie nowatorskiego pomysłu wykorzystania egzergii fizycznej LNG uwalnianej podczas procesu odparowania LNG,
- wskazanie na możliwości zastosowania skojarzenia procesu napełniania zbiorników ANG z procesem zgazowania innych cieczy kriogenicznych,

- wykazanie, iż stopień wykorzystania egzergii fizycznej metanu znacząco zależy od ciśnienia zgazowania i ulega nieznacznemu zmniejszeniu wraz ze wzrostem stopnia upakowania adsorbentu,
- ukazanie, w ujęciu egzergii fizycznej, potencjału tkwiącego w skroplonych gazach permanentnych - cieczach kriogenicznych, które mogą być postrzegane jako magazyny energii.

W rozważaną tematykę autorka wniosła również *istotny własny wkład twórczy*, a w szczególności do Jej *osiągnięć praktycznych* zaliczyć można:

- zaprojektowanie autorskiego stanowiska do wyznaczania izoterm adsorpcji gazu w temperaturach niskich oraz otoczenia,
- uruchomienie stanowiska badawczego,
- udowodnienie, że możliwe jest wytworzenie stanowiska o znacząco niższym koszcie niż komercyjnie dostępne analizatory,
- dopracowanie i opanowanie metodyki pomiarowej z uwzględnieniem słabych technicznie stron stanowiska (elementy grzewcze o ograniczonej żywotności; praca przy dużym zakresie różnic temperatur).

Ponadto, za istotne osiągnięcia praktyczne pracy uważam zaproponowanie skojarzenia LNG ANG jako rozwiązanie znacznie poprawiające bilans ekonomiczny stacji zgazowania oraz wskazanie ma możliwość wykorzystania technologii ANG na cele mobilne.

### **Poziom warsztatowy**

Przedstawiona rozprawa jest wynikiem bardzo trudnych u uciążliwych analiz eksperymentalnych w bardzo trudnych warunkach prowadzenia badań. Autorka wykazała bardzo dobre przygotowanie w formułowaniu modeli matematycznych, opanowanie technik matematycznych i pomiarowych oraz wystarczający dla właściwego postawienia problemu znajomość potrzeb budowy i eksploatacji maszyn. W szczególności podkreślić należy na swobodę z jaką posługuje się stosowanymi pojęciami oraz zależnościami. Zarówno dobór tematyki jak i analizowanych źródeł uznać należy za prawidłowy. Praca posiada przejrzysty układ treści, konsekwentnie stosowane nazewnictwo oraz symbolikę.

## Uwagi krytyczne

W trakcie czytania pracy nasunęły mi się pewne uwagi krytyczne, które nie mają jednak istotnego wpływu na wysoką wartość merytoryczną przedstawionej rozprawy, a dotyczą zagadnień omówionych poniżej.

1. Na rynku dostępne są adsorbenty o mocno rozwiniętej strukturze porowatej i zróżnicowanej powierzchni. W ich skład wchodzi zarówno adsorbenty o strukturze krystalicznej (zeolity naturalne i syntetyczne, żele krzemionkowe i glinowe) jak i amorficznej (węgle aktywne, węglowe sita molekularne, węgle aktywne impregnowane polimerami, adsorbenty polimerowe, włókna węglowe oraz membrany z węgla aktywnego). Obecnie produkowane są adsorbenty na potrzeby pełnienia różnych funkcji dzięki zaawansowanej technologii wytwarzania i modyfikowania. Nowy kierunek badań zmierza ku pozyskiwaniu nowych materiałów tzw. ZMOF (zeolitopodobne struktury metaloorganiczne) oraz COF (kowalencyjne struktury organiczne). Tymczasem Autorka skupia się jedynie na dwóch węglach aktywnych Sorbonorit K4 oraz MaxSorbIII. Czym podyktowany został wybór właśnie takich adsorbentów?
2. Czas pełnej regeneracji złoża jest bardzo długi (30 – 60 min) co będzie miało istotny wpływ na gabaryty urządzeń sorpcyjnych; czy ten parametr był brany pod uwagę w koncepcji kojarzenia LNG z ANG?
3. Na rys. 37, 42, 43, 49 dla 150 K widać wyraźne maksimum, czego nie można zauważyć dla innych temperatur; czym jest to spowodowane?
4. Na str. 112 stwierdzono, iż stopień wykorzystania energii fizycznej cieczy zależy rodzaju adsorbentu – ta uwaga odnosi się do pkt 1 bowiem w pracy zbadano jedynie dwa adsorbenty.
5. Na tej samej stronie zawarto stwierdzenie, iż na otrzymane wyniki rzutuje stopień upakowania adsorbentu. Jak wobec tego zmieniano porowatość złoża?
6. Rys. 67 przedstawia porównanie sprawności energetycznej różnych typów układów skojarzonych. Należało ten wykres i analizę odnieść do Tabeli 2 na str. 33 i pokazać, iż cztery ostatnie pozycje na rysunku (LNG ANG) to wkład Autorki, wyraźnie podkreślający zalety zaproponowanego rozwiązania, zwłaszcza dla węgla MaxSorb III.

## **Wnioski końcowe**

Reasumując można stwierdzić, iż tematyka rozprawy doktorskiej mgr inż. Elizy A. Roszak „Badania procesu adsorpcji metanu w skojarzeniu z gazyfikacją LNG” wiąże się bezpośrednio z dynamicznym rozwojem procesów magazynowania gazu ziemnego. Problem naukowy został postawiony poprawnie oraz rozwinięty za pośrednictwem sformułowanych tez rozprawy. Cel jak i zakres pracy adekwatnie wynikają z przeprowadzonej analizy literatury przedmiotu oraz postawionego problemu przez Autorkę.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska zawiera rozwiązanie ważnego zadania naukowego jakim jest skojarzenie procesu regazyfikacji z adsorpcją gazu ziemnego. W wyniku przeprowadzonych badań wyznaczono parametry procesowe pozwalające na optymalizację procesu adsorpcji metanu. Wykazano, iż realizacja technicznie prostej metody skojarzenia procesów LNG ANG jest możliwa i ekonomicznie uzasadniona.

Poziom merytoryczny pracy doktorskiej uważam za bardzo dobry. Poprawnie wybrano przedmiot analiz i metodykę, uzyskano ważne kompleksowe wyniki. Autorka wykazała się dużymi umiejętnościami i talentem w prowadzeniu trudnych analiz eksperymentalnych.

Oceniona rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane przez obowiązującą ustawę o stopniach i tytułach naukowych. Wobec powyższego wnioskuję, by Wysoka Rada Wydziału Rady Wydziału Mechaniczno- Energetycznego Politechniki Wrocławskiej dopuściła mgr inż. Elizę Roszak do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę poziom rozprawy doktorskiej, jej wysokie walory naukowe i praktyczne, wnioskuję również o wyróżnienie tej pracy.

