

Prof. dr hab. inż. Andrzej Mianowski

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej
i Elektrochemii

44-100 Gliwice, ul. B. Krzywoustego 6

tel.(32) 237-18-18, fax. (32) 237-22-77

e-mail: andrzej.mianowski@polsl.pl

Gliwice, 23.05.2016

Recenzja pracy doktorskiej pt:

Sorbenty na bazie mieszanych tlenków, cynku, żelaza i tytanu do usuwania siarkowodoru z gorącego gazu ze zgazowania węgla

Autor: Maciej CHOMIAK,

Promotor: prof. dr hab. inż. Janusz TRAWCZYŃSKI

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny

Jednym z ważniejszych węzłów w CTW (co oznacza Czyste Technologie Węglowe bądź Clean Coal Technology) jest głębokie oczyszczanie otrzymanego gazu syntezowego. Jak podaje Autor (str.14) oczekiwany gaz syntezowy o składzie idealnym jest mieszaniną wodoru i tlenku węgla, o stosunku zależnym od dalszego przeznaczenia, powstałym w efekcie wcześniejszych działań technologicznych.

Powstały w procesie gaz zawiera głównie prócz mieszaniny H_2 , CO , CO_2 i metanu, w znakomitej większości substancje smoliste oraz związki azotu (NH_3 , HCN) i siarki, głównie H_2S , COS i wiele innych mikroelementów.

W światowych technologiach obserwuje się doskonalenie procesów zgazowania różnych nośników pierwiastka C w wersji POX i w trzech zasadniczych reżimach temperaturowo-ciśnieniowych (złoża warstwowe, fluidalne i dyspersyjne). W naszym kraju dopiero co w 2015 r zakończył się projekt „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej” w którym brał udział Promotor i Doktorant. W omawianej pracy szereg zagadnień związanych z CTW przedstawiono bardzo wyczerpująco jak i lapidarnie w części referatowej.

Z mojej strony mogę tylko dodać, że w warunkach przemysłowego koksowania, w najnowszych rozwiązaniach do oczyszczania gazu koksowniczego przed odbenzolowaniem, stosuje się technologię zwaną pod akronimem KRAiC, czyli katalitycznego rozkładu amoniaku i odzysku siarki w instalacji Clausa lub SCOT. W przypadku rozkładu amoniaku (i HCN i niektórych węglowodorów) wykorzystuje się katalizator niklowy osadzony na MgO , w temperaturze do $1100-1150^\circ C$, a następnie gaz zawierający H_2S poddaje się spalaniu

i dysproporcjonowaniu mieszaniny H_2S-SO_2 do siarki elementarnej. Wspomniane doświadczenia przemysłowe z pewien sposób ukierunkowały znane technologie oczyszczania gazu powstałego ze zgazowania węgla i innych nośników pierwiastka C. Konfiguracja technologiczna układów oczyszczania i kondycjonowania gazu syntezowego jest wynikiem wieloletnich badań procesów zarówno oczyszczania wstępnego jak i dalszych, niezbędnych procesów katalitycznych w zakresie wzbogacenia gazu w wodór w reakcji katalitycznej WGS oraz głębokiej eliminacji przede wszystkim związków siarki, w tym również poprzez hydrolizę COS i azotu. Wszystkie znane technologie jak Shell, GE/Texaco, ECUST, PRENFLO, UDHE czy MHI, U-GAS, KBR itd. wnoszą własne, oryginalne rozwiązania cząstkowe, czyniąc w ten sposób postęp poprzez wzrost oryginalności i atrakcyjności.

W tym aspekcie zupełnie nowatorska wydaje się być oceniająca praca doktorska. W najważniejszym ujęciu dotyczy ona systematycznych badań nad odsiarczaniem gazu modelowego, zawierającego 0,5-0,6 % v/v H_2S w warunkach wysokotemperaturowych przy użyciu sorbentów tlenkowych złożonych w wersji najprostszej z tlenków cynku, żelaza i tytanu o symbolach ZT, ZF oraz ZFT, mogących tworzyć spinele o znanych strukturach typu AB_2O_4 , A_2BO_4 czy perowskitu (ABO_3).

Ogrom wykorzystanych modyfikacji, w tym dobór nośników, form monolitycznych i domieszkowanych innych pierwiastków (Ni, Co) jak i warunków procesowych, głównie dotyczących regeneracji złóż jak i wykorzystanych technik analityczno-instrumentalnych w pierwszym czytaniu sprawia wrażenie pracy przeogromnej i zbyt wielowątkowej. Dopiero dalsza analiza tekstu wskazuje na żelazną wręcz konsekwencję, zdyscyplinowanie i systematykę prowadzenia badań, wraz z uwzględnieniem metodyki analitycznej. Na osobną wzmiankę zasługuje podkreślenie na jakie zasługują końcowe testy technologiczne w skali instalacji doświadczalnej jakie przeprowadzono w IChPW dla sorbentów monolitycznych. Jak ogólnie wiadomo, źródłem technologii wytwarzania sorbentów i katalizatorów monolitycznych jest właśnie Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej.

W ujęciu systematycznym i w odniesieniu do tytułu pracy, do testów w warunkach laboratoryjnych w temperaturze $410-650^{\circ}C$ i później w instalacji doświadczalnej w średniej temperaturze $540^{\circ}C$ i czasie 56 godzin, przyjęto gaz modelowy złożony z H_2 , CO, CO_2 , CH_4 z dodatkiem jak już wspomniano z H_2S o składach podanych w tabeli 9.

Na próżno jednak oczekiwać jakiegoś zestawienia, które przedstawiałoby usystematyzowanie rankingu złóż, ciężar gatunkowy pracy koncentruje się na badaniu zachodzących przemian w układach tlenkowych w tym spinelowych, nasiarczanych modelową mieszkanką gazową. Oczywiście podane są na str. 51

kryteria jakościowej oceny testów odsiarczania, są to masa siarki zaadsorbowanej na 1 g lub 100 g złoża (czasem nie jest to zrozumiałe), stopień konwersji tlenków do siarczków i stopień usunięcia siarki do punktu przebiecia równego 100 ppmv. Z wymienionych trzech wielkości nie mamy większej korzyści z ostatniego, bowiem dla ustalonych wielkości wejściowych i wyjściowych otrzymany rezultat jest wręcz identyczny na poziomie > 99,5%. Wydaje się korzystniejsze by było uzupełnienie doświadczeń o czasy procesowe może nawet w wersji bezwymiarowych wielkości względnych. Szkoda, że nie postarano się o przedstawienie chociażby przykładowej relacji w kategorii: $\ln(\text{TOF})$ vs. $1/T$, jako dowodu na cykliczność procesów nasiarczania i regeneracji.

Ponadto w tej części pracy wzory (51) i (52) wymagają uzupełnienia, bo są niekompletne. Jeżeli w nich jest całkowanie, to brakuje informacji jak ten problem rozwiązano, przypuszczam że numerycznie.

Intrygujące są w tej pracy zarówno badania podstawowe jak również wspomagające analizy instrumentalne sorbentów przed/po procesowych, regenerowanych, redukowanych wodorem czy osadzanych na nośnikach ceramicznych i innych.

Moją uwagę skupiły trzy widma rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRD), w analizach tego rodzaju pikowi $2\theta = 26^\circ$ przypisuje się udział pierwiastka C. Pik ten jest charakterystyczny dla refleksu płaszczyzn grafitowych C(002) a z jego szerokości wylicza się ze wzoru Scherrera wymiar krystalitu L_c i zazwyczaj towarzyszy temu mniejszy C(100) dla $2\theta = 43^\circ$, i odpowiada mu wymiar L_a . Jeżeli w mieszaninie jest w nadmiarze żelazo metaliczne Fe(110) to silnym dowodem na obecność węgla jest cementyt Fe_3C , który zaznacza swoją obecność kilkakrotnie w zakresie powyżej pasma Fe(110), tj powyżej $2\theta = 44,6^\circ$. Dodatkowo można dodać, że nadmierna szerokość spłaszczonego piku grafitowego C(002) sugeruje też obecność węgla amorficznego, określanego symbolem C_y . Idąc dalej to typowy refleks płaszczyzn grafitowych zależy od temperatury, znane są przypadki że nie pojawia się w np. temperaturze 700°C a jest już wyraźny w temperaturach wyższych. Trzeci ważny element w tym zakresie, to doniesienia, że niektóre pierwiastki katalizują proces grafityzacji, najbardziej znany jest kobalt. Źródłem pierwiastka C może być zarówno metan i tak interpretuje Autor dysertacji w oparciu o lit. [136] ale może też być reakcja Billa, dysproporcjonowania tlenku węgla do CO_2 i amorficznej sadzy, aczkolwiek z pewnymi śladami odmian alotropowych pierwiastka C. Można zauważyć, że to źródło pierwiastka C i tworzenia się cementytu przedstawiono równaniami chemicznymi (44) i (45) w części referatowej. Wykorzystując przedstawione informacje powracamy do rys.20, 52 i 93. W tym aspekcie na widmie rys.20 nie jest łatwo wytłumaczyć obecności

C(002) tylko w przypadku sorbentu żelazowo-glinowego, a w pozostałych żelazowo-tytanowy FT i krzemowy FS, dla przypadków po redukcji wodorem. W przypadku rys.20 refleks C(002) nie jest zbyt dobrze ukształtowany by można dokonać dekonwolucji.

W przypadku widma (rys.52) po procesie nasiarczania dla wersji „D” czyli spieczonego w 600°C, obecność C(002) potwierdza licznie objawiający się cementyt. W podobny sposób interpretować możemy widma przedstawione na rys.93 dla wersji „V” w stosunku do pozostałych.

Moje refleksje nie świadczą o poważnych uchybieniach, wręcz przeciwnie - mimochodem, aczkolwiek bez znaczącego akcentu, zwrócono uwagę na ważny aspekt w tym zakresie a mianowicie dotyczący powstawania ewentualnie depozytów węglowych. W przyszłości warto się nad tym zagadnieniem zastanowić.

Lektura pracy wskazuje na drobne usterki, ale również określenia zmuszające do głębszego zastanowienia się, podaję je w kolejności pojawiania się:

1. W tytule pracy winno znaleźć się określenie „modelowego gazu”. W ten sposób unika się wszelkich dywagacji na temat usuwania pozostałych, znanych komponentów gazu ze zgazowania węgla, zwłaszcza najczęściej usuwanego (hydrolizowanego) COS.
2. Str.10, reakcja (2) to zwana reakcją Boudouarda, a formalnie to reakcję odwracalną winno przypisywać się Bellowi (doniesienie 1869 r) a dopiero w 1901 r. przedstawił ją Boudouard, dlatego ostatnio sugeruje się w opisie reakcji (2), jako odwracalnej - określenie Boudouarda-Bella.
3. Str.25, wzór (37) nie jest poprawny, winno być $K_p = \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2^0}}\right)^{-2}$,
4. Str.47, punkt 8.3.3, opis oznaczenia i stosowny wzór nie zaopatrzone w odnośniki czy bliższy opis źródła,
5. Str.48 i dalsze, poprawny wymiar ogrzewania [K/min] a nie [°C/min],
6. Str.49, punkt 8.3.8, przypuszczam że wyniki tych rozważań omówiono na str. 131, rys.91, 92 – proszę o potwierdzenie,
7. Str.68 i dalsze, obrazy EDS i EDX przypuszczam, że jest to tylko przemienność akronimów, nie znalazłem opisu wykonania w punkcie 8,
8. Str.69, rys.24, wg mnie jest to cementyt a nie karbid żelaza (winno być 3 a nie 2),
9. Str.112, odnośnie interpretacji obecności wielu metali w trakcie redukcji H₂/CO w fazie gazowej, cytowana jest praca B. Lvov'a [143]. Jest to bardzo interesujące tłumaczenie, ogromna ilość prac tego Autora jest wprawdzie publikowana, chętnie czytana ale ocena Jego teorii dysocjacji termicznej parowania i częściowej, głównie połowicznej kondensacji faz stałych, łącznie z tlenkami jest oceniana z dużą ostrożnością. Nie mniej jednak nie znalazłem prac, które z całą ostrością zanegowałyby teorię CDV (Congruent

Dissociative Vaporisation) zaproponowaną przez Lvov'a. Również Autor zajmuje stanowisko bardzo wyważone, i jest to godne podkreślenia,

10. Literatura wymaga nieznacznej korekty indeksów.

Inne drobne usterki (choć nie znalazłem ich zbyt wiele):

1. Str.16, wymiar kcal/mol nie jest już akceptowany,
2. Str.20^{17-18 góra}, tekst nie jest jasny,
3. Str.34^{6 góra}, literówka,
4. Str.40: 40^{7 dół}, literówka, 40^{16 dół}, w punkcie 7.1 niezbyt poprawne określenie ...jest kinetyka procesu,
5. Str.54, symbole na tego typu rysunkach barwnych nie zawsze są zrozumiałe (np.Zn L, OK, SK),
6. Str.148^{7 góra}, szyk.

Przechodząc do końcowej oceny pracy doktorskiej muszę przyznać, że nie za bardzo wiedziałem jaką przyjąć konwencję w jej opiniowaniu. Stosowane na ogół w recenzjach opisy wykonanych prac wraz komentarzem uznałem za niemożliwe ze względu na obszerność i ogrom włożonej pracy jak i jej jakość. Powtarzając uprzedni tekst, o ogromnej dyscyplinie i systematyczności, jak również bardzo analitycznym wnioskowaniu uzyskanych wyników ustosunkowałem się do wybranych elementów wiążących się z tą problematyką w zakresie wnoszonych nowości.

W przypadku pełnej akceptacji pracy doktorskiej w przyjętym trybie postępowania, wnoszę wniosek o jej wyróżnienie, ponieważ:

1. Przedstawiona dysertacja jest nowoczesną i nowatorską propozycją technologiczną wytwarzania złóż tlenkowych kompozycyjnych, w oparciu o tlenki cynku, żelaza i tytanu, w różnych wersjach preparatywnych, ziarnistych i monolitycznych i przeznaczonych do pracy dla średnio gorących gazów zawierających H₂S. Ponieważ wykorzystuje się tlenki żelaza(III), to w pewien sposób odczuwamy wyraźny dystans do archiwalnych (choć jeszcze stosowanych) technologii odsiarczania rudami darniowymi.
2. Wszystkie fazy i elementy badawcze są poparte nowoczesnymi technikami instrumentalnymi, a na uwagę zasługuje systematyczność w wykorzystaniu XRD i przedstawione komentarze odnośnie przypuszczalnych mechanizmów. Jest to komplementarne studium wiedzy w ściśle określonym zakresie merytorycznym.
3. Praca zawiera opis testów wysokotemperaturowych w instalacji doświadczalnej IChPW dla specjalnie wytworzonych sorbentów monolitycznych.

4. Praca została opublikowana w znaczących czasopismach (w tym 2 publikacje w Fuel Processing Technology) w moim przekonaniu wiele przedstawionego materiału oczekuje na dalsze publikowanie. Zgłoszono dwa wnioski o ochronę patentową tylko w składzie autorskim Promotor-Doktorant.

Stwierdzam, że recenzowana praca jest wartościowym i samodzielnym dorobkiem Pana Macieja CHOMIAKA i wypełnia kryteria stawiane dla tego rodzaju prac, zgodnie z art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r

W moim przekonaniu całkowicie zasługuje też na wyróżnienie. Stawiam zatem wniosek o dopuszczenie Pana Macieja CHOMIAKA do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

