

Warszawa 21 VII 2021

Dr hab. inż. Wojciech Fabianowski

Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii, profesor

d. Wydział Chemiczny Politechnika Warszawska

email wofab@ch.pw.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej autorstwa mgr inż. Darii Frączak
„Katalityczne uwodornienie produktów procesu termicznego
krakingu odpadów tworzyw sztucznych” przedłożona Radzie
Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej**

Rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Darii Frączak „Katalityczne uwodornienie produktów procesu termicznego krakingu odpadów tworzyw sztucznych” przedłożona Radzie Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej została napisana pod opieką promotora dr hab. inż. Beaty Orlińskiej, profesor w Politechnice Śląskiej. Rozprawa liczy 168 stron, powołuje się na 178 pozycji literaturowych, podzielona jest na 6 rozdziałów, bibliografię i 1 załącznik (15 tabel z wynikami). Wyniki przedstawione są w logiczny, uporządkowany sposób, wnioskowanie jest poprawne i można by powiedzieć, że praca nie odbiega od podobnych rozpraw doktorskich. Ale jest jedna cecha, która moim zdaniem wyróżnia tę rozprawę spośród ponad 20 innych podobnych opracowań., dla których miałem przyjemność i zaszczyt pisania recenzji. W znakomitej większości rozpraw doktorskich, z którymi miałem do czynienia, podnoszona była na pierwsze miejsce sprawa nowości, niezwykłości, podwyższonej czułości, trwałości czy zwiększonej wydajności. Skupiano się na efektach żmudnie przeprowadzonych, wypracowanych, w inteligentny sposób zaplanowanych doświadczeń, ale wszystkie one były na skalę laboratoryjną, pojedynczych prób, wyrafinowanych i zaawansowanych technicznie świetnie pomyślanych eksperymentów ale wszystko to było przedstawione w skali jednostkowej, tonażowo znikomej, w zasadzie trudno powtarzalnych pojedynczych opracowań laboratoryjnych. Rozprawa doktorska mgr inż. Darii Frączak wyróżnia się tym, że jest to rozprawa technologiczna, dotyczy produktu masowego, przerabianego w dużych ilościach i z zastosowaniem komercyjnych katalizatorów, na co też został położony nacisk, na aspekt

produkcyjny, przemysłowy procesu. Niestety nie jest to często spotykana w cecha w rozprawach doktorskich pochodzących z naszych laboratoriów i dlatego moim zdaniem, za jej ważny i konsekwentnie realizowany aspekt praktyczny i technologiczny zasługuje na wnikliwie rozpatrzenie.

W tak dużej rozprawie znajdują się jakieś drobne niedopatrzenia i z obowiązku recenzenta pozwolę je sobie teraz wymienić. Na stronie 10 powinna być Spektroskopia, na stronie 19 w podpisie Rys. 3 winno być zaznaczone, że jest PP(s) bo wyjaśniane jest znaczenie innych form PP(i) i PP(a). Ale jak widać są to drobne błędy, praca wyróżnia się dbałością o formę i porządną czytelną edycją.

Dobrze został wybrany temat rozprawy. Z wielu wyzwań stojących przed technologią chemiczną sprawa pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych oraz gospodarka materiałowa w obiegu zamkniętym mają kluczowe znaczenie. Narosło w tej dziedzinie wiele mitów, dziwnych faktów i też zwyczajnych nieporozumień. Na przykład przerabiając ropę naftową tylko 4 do 6% zostaje przetworzone na tworzywa sztuczne, w tym około 1.7% na opakowania (jest to tak zwany ślad węglowy pochodzący z ropy naftowej przerobionej na opakowania). Dużo ponad 50% ropy naftowej zostaje zużyte na transport, ogrzewanie, wytwarzanie energii elektrycznej. Ale tworzywa sztuczne są na pierwszej linii „winnych globalnego ocieplenia”, po prostu są widoczne jako zanieczyszczenia i w ten sposób stają się łatwym przedmiotem krytyki i czasem prowadzi to do tak zaskakujących decyzji jak na przykład zakaz stosowania słomek do picia napojów czy korzystania z sztućców jednorazowego użytku.

Mgr inż. Daria Frączak w swoim opracowaniu zajmuje się tematyką pozyskiwania surowców chemicznych z opadów produkcyjnych poliolefinowych i odpadów komunalnych typu MIX poddanych krakingowi termicznemu i następnie procesowi katalitycznego uwodornienia z wykorzystaniem komercyjnych katalizatorów. W tak postawionym problemie istotne jest rozdzielenie surowców do recyklingu na odpady poprodukcyjne (poliolefinowe) i odpady komunalne. W tych ostatnich zawartość wyrobów z PVC nie jest tak pomijalnie mała, jak wspomina PT Autorka, (str 13; str 14; str 17) i stanowi istotny problem. PVC należy przecież do tak zwanej „wielkiej piątki” czyli obok PELD; PEHD; PS i PP stanowi jeden z najpopularniejszych materiał do produkcji opakowań.

Opisując pracę doświadczalną (próba z odpadami komunalnymi „MIX” strona 61) był w nich prawdopodobnie PVC, bo badano surowiec typu MIX po wstępnym sortowaniu, mieleniu, myciu i suszeniu (wykonanemu w firmie Ekopartner Silesia), szkoda, że nie podano.

w jakim procencie badano surowiec pochodzący z początkowego strumienia odpadów komunalnych MIX. Prawdopodobnie tak i przed procesem mechanicznego rozdzielania, krakingiem termicznym został oddzielony PVC w kąpieli wodnej (strona 61). W opisanych badaniach pilotażowych krakingu termicznego na instalacji doświadczalnej firmy Clariter (strona 73) badano odpady produkcyjne poliolefin PE, PP, PS oraz mieszaninę posortowanych odpadów komunalnych typu MIX. Nie zawierały one odpadów z PVC a właśnie ten składnik powszechnie stosowany w produkcji opakowań stanowi też najbardziej kłopotliwy składnik. A zatem przedstawione wyniki są ważne ale niestety do zastosowania w praktyce będzie potrzebne albo oddzielenie (segregacja) wyrobów z PVC albo opracowanie sposobu postępowania z produktami jego rozpadu termicznego (trudne zagadnienie, bo chodzi i o gazowy agresywny chemicznie chlorowódor oraz o smoliste produkty polimerowe powstałe po eliminacji HCl).

Za to rzeczywiście wyroby z PVC z racji różnicy w gęstości można stosunkowo w prosty sposób oddzielić po kąpieli wodnej. Gęstość PVC to 1.388 gcm^{-3} ; gęstość PE to 0.854 gcm^{-3} ; gęstość PP to 0.861 gcm^{-3} a gęstość PS to 1.052 gcm^{-3} . Tylko PET ma zbliżoną wysoką wartość gęstości 1.333 gcm^{-3} i co jest dodatkowym tutaj problemem, udział tego polimeru w produkcji opakowań systematycznie rośnie. Wynika to z faktu, że jest to jedyne jak dotychczas tworzywo sztuczne, które może być zawrócone do produkcji opakowań z odpadów produkcyjnych lub pokonsumpcyjnych i otrzymuje się z nich (z odpadów) po procesie termicznej polikondensacji i usuwania w próżni glikolu etylenowego granulatu do produkcji opakowań, nie drugiej czy trzeciej kategorii, jak to jest w przypadku PE czy PP ale na opakowanie pierwszej jakości, czyli takie, które może być i jest stosowane do pakowania żywności. Ale są to w przypadku odpadów z PET szczególne, łatwe do oddzielenia opakowania na wodę i napoje i można je w stosunkowo w łatwy sposób oddzielić albo wysegregować. Prawdopodobnie wprowadzenie procedury kaucjonowania rozwiąże ten problem, zwłaszcza, że jest to problem nie tylko techniczny, co zrobić z opakowaniami ale też problem społeczny, jak zapewnić pracę zwłaszcza w dużych miastach niewykwalifikowanej bezrobotnej grupie społecznej.

W rozprawie doktorskiej PT Autorka rozpatrzyła drogi wykorzystania produktów pirolizy odpadów z tworzyw sztucznych. Najbardziej obiecująca droga wykorzystania ich jako surowców energetycznych jest technicznie możliwa ale nie mieści się w definicja prawno-formalnej recyklingu i nie może być zaliczona do recyklingu tworzyw sztucznych. To wielokrotnie dyskutowane rozwiązanie niejako wymusza poszukiwanie innych dróg

wykorzystania produktów pirolizy i jedną z nich jest odzysk monomeru (depolimeryzacja). Takie instalacje na świecie już pracują (firma Agilyx opisana na str 33) i pozwala na komercyjne odzyskanie styrenu z wyrobów PS. Autorka pani mgr inż. Daria Frączak dokonała żmudnej pracy polegającej na analizie produktów pirolizy poliolefin. Pozornie to proste zagadnienie – jakie produkty powstają w wyniku ogrzewania i w konsekwencji reakcji krakingu termicznego głównie PE, PP, PS w rzeczywistości okazuje się być całkiem złożone. Produkty rozkładu zależą nie tylko od składu surowców, temperatury procesu pirolizy, szybkości narastania temperatury, ciśnienia w reaktorze, konstrukcji reaktora (praca stacjonarna, praca ciągła, konstrukcja pólek), dodatku innych substancji stałych jak piasek, katalizatory metaliczne, dodatek pary wodnej oraz co jest głównym tematem rozprawy doktorskiej – dodatek wodoru (lub gazu syntezowego) i katalizatorów (kraking katalityczny). Mgr inż. Daria Frączak dokonała podsumowania podstawowych reguł rządzących procesem pirolizy i przedstawiła je w Rozdziale 3 na stronach 32 – 35 oraz zebrała w Tabeli 1 na stronach 30 – 31.

Dla osób zajmujących się recyklingiem chemicznym poliolefin wykonana praca doświadczalna (od strony 59) jest bez przesady można napisać „prawdziwą uczcią”. Po pierwsze badano odpady produkcyjne poliolefin oraz odpady komunalne typu MIX. Po drugie sprawdzono i oceniono skuteczność działania 5 handlowych katalizatorów metalicznych (Pt, Ni-Mo; Co-Mo; Ni) osadzonych na nośnikach zeolitowych, na tlenku glinu, tlenku krzemu. Po trzecie badano proces uwodornienia czystym wodorem oraz gazem syntezowym ($H_2 : CO = 2 : 1$). Otrzymane produkty były analizowane metodą GC – MS, oznaczano zakres temperatur wrzenia, liczby bromowej (stopień nienasycenia); dla wosków ekstrahowalnych acetonem wykonano widma NMR, widma FTIR, UV-VIS oraz w tworzywach oznaczono zawartość popiołu.

Na podkreślenie zasługuje imponująca praca wykonana przez mgr inż. Darię Frączak zgromadzenia i zanalizowania widm GC MS. Powstaje zwykle złożona mieszanina produktów – jonów fragmentarycznych i trudno jest je w jednoznaczny sposób przypisać konkretnemu wyjściowemu związkowi chemicznemu. Doktorantka wykazała się w dyskusji dużą pracowitością, dokładnością (strona 83, 84) i mimo, że jak sama pisze ...”interpretacja widm mas okazała się stosunkowo trudna”... to jednak poradziła z tym sobie i przedstawione wyniki są logiczne i rozsądne. Dla zweryfikowania sposobu postępowania wykonano analizę mieszanin wzorcowych (Rozdział 5.1.4 strona 87) oraz rynkowego rozpuszczalnika alifatycznego typu D 100 (strona 90) i warto podkreślić, że taki sposób postępowania dobrze świadczy o podejściu doktorantki do znaczenia i wartości otrzymanych wyników. To są

zupełnie inne wyzwania i zupełnie inne pytania są stawiane niż to ma miejsce w przypadku też świetnych ale pisanych w wysublimowanych warunkach laboratoryjnych rozprawach doktorskich. Bo co wciąż należy w tej właśnie rozprawie doktorskiej podkreślić – jej celem nie jest tylko zdobycie tytułu naukowego, nie jest napisanie tylko dobrych artykułów i wzbogacenie dorobku naukowego własnego i promotora – cech też ważnych i godnych jak najbardziej poparcia, ale tutaj mamy do czynienia z opracowaniem i zebraniem wyników do konkretnego wdrożenia na skale produkcyjną, w zbudowaniu kilku zakładów przemysłowych. Każdy, kto się zajmował takimi zagadnieniami wie, jak trudne i inne niż w dyskusji laboratoryjnej rozmowy towarzyszą takim zagadnieniom. I każdemu, kto uczestniczył w takiej działalności należy się moim zdaniem szczególny szacunek.

Ważne wnioski praktyczne dotyczące analizy i znaczenia otrzymanych widm GC-MS (strona 92, 93), dla praktyki osób pracujących w biogazowni czy przy krakingu termicznym odpadów (patrz Tabela 13 strona 94 oraz Tabela 14 strona 95) mają kapitalne znaczenie. Te wyniki powinny być opublikowane, podobnie jak pozornie proste i oczywiste stwierdzenia w rodzaju ...zawartość alkenów zmniejsza się wraz z wzrostem długości łańcucha składników.... (strona 99) – wszystkie tego rodzaju opinie mają trudne do przecenienia znaczenie dla praktyków zajmujących się chemicznym recyklingiem poliolefin.

Podobne stwierdzenia dotyczą opisanych doświadczeń z hydrowyafinacji przeprowadzonej w obecności testowanych handlowych katalizatorów Ni-Mo, Pt, Co-Mo (Rozdział 5.3 strona 99; Rysunek 33 strona 100; wnioski ze strony 111). Ważne, że otrzymano wyniki (uwodornienia toluenu) sprzeczne z doniesieniami literaturowymi, które niestety nie zostały dokładnie omówione (strona 112).

Doktorantka oraz zatrudniająca ją firma Clariter uzyskała w ten sposób unikalny zasób wyników prac doświadczalnych o trudnym do przecenienia znaczeniu do praktycznego wykorzystania w procesach pirolitycznych i uwodornienia katalitycznego. Zwrócono uwagę nie tylko na analizę powstałych produktów ale też na przykład na stopień zakoksovania katalizatora, czas jego pracy a na pewno też na jego cenę i dostępność i w sumie opłacalność prowadzenia całego procesu. Niestety ze względów formalnych nie wszystkie te dane mogą być ujawnione, nawet w rozprawie doktorskiej. Mam nadzieję, że jest to tylko czasowe ograniczenie i już w niedalekiej przyszłości PT Autorka rozprawy będzie mogła opublikować te wyniki wraz z wynikami doświadczeń eksploatacyjnych na skalę przemysłową.

Szkoda, że podając skład produktów krakingu termicznego (na przykład Tabela 10 strona 82) podano zawartość alkanów, cykloalkanów, alkenów i arenów ale nie podano zawartości popiołu. Co prawda można czasem samemu to obliczyć jako uzupełnienie do 100%.

Szkoda, że na licznych wykresach słupkowych nie zaznaczono odchyłeń standardowych ani w ogóle dokładniej nie przedyskutowano dokładności wykonanych pomiarów i istotności obserwowanych zmian. Zapisując temperatury nie stosujemy spacji przy znaku °C (błędnie na stronie 124). Ale to są drobne uwagi, całkowicie zrekompensowane na przykład przez ważne wnioski na stronie 129 dotyczące wyboru katalizatora uwodornienia czy na stronie 131 dotyczące błędnej interpretacji widm masowych PP przez NIST i Wiley. Nie podano w wnioskach, jakie publikacje były owocem przeprowadzonych prac. A są w pracy wspomniane (strona 135 pozycja 30; strona 142 pozycja 133) i w wnioskach warto jest się nimi pochwalić.

Należy podkreślić technologiczny charakter pracy doktorantki mgr inż. Darii Frączak. Na przykład ważne doświadczenia z wykorzystaniem do hydrowodowania gazu syntezowego zamiast wodoru (strona 113, Rozdział 5.3.2). Sądzę, że warto pozostać jednak przy wodorze nie tylko z powodu jego zalet jako reagenta chemicznego ale w ogóle znaczenie tego gazu jako nośnika energii, przekaznika energii nadmiarowej będzie w najbliższych latach w Polsce i na świecie rosło. Dobrze, że firma Clariter i jej doświadczona załoga w osobie chociażby doktorantki mgr inż. Darii Frączak dobrze wpisują się ten właśnie już na skalę światową trend.

Biorąc to wszystko pod uwagę, doceniając wykonaną pracę, pracę, która nie była owocem kilku lat pracowicie spędzonych w laboratorium, jak to ma miejsce dla uczestników szkół doktorskich, gdzie powstają również świetne, wypracowane i ważne opracowania, to warto podkreślić powstało solidne, wypracowane i realnie potrzebne dzieło autorstwa mgr inż. Darii Frączak. Patrząc na taką rozprawę doktorską z mojej perspektywy, wieloletniego nauczyciela akademickiego, byłego szefa studiów doktoranckich, studiów podyplomowych z pełnym przekonaniem mogę stwierdzić, że Autorka tego opracowania, pani mgr inż. Daria Frączak w pełni zasługuje na tytuł doktora nauk chemicznych i wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o nadanie jej tego tytułu.

Rozprawa mgr inż. Darii Frączak wyróżnia się tutaj w szczególny sposób. Może to nie jest typowa cecha dla rozprawy naukowej ale dla mnie jest to ważny element – jest rzeczowa, merytoryczna i uczciwie przedstawia sprawy i problemy tak zwanego pozyskiwania „zielonej energii” oraz surowców chemicznych. Dawniej mówiliby się, że mgr inż. Daria Frączak wykonała dobrą inżynierską robotę. Dlatego uważam, że mgr inż. Daria Frączak zasługuje na

nadanie stopnia naukowego doktora i wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o przyznanie stopnia doktora nauk chemicznych. Wnoszę jednocześnie o nadanie tego tytułu z wyróżnieniem ze względu na temat pracy, charakter technologiczny i inżynierski a jednocześnie też z rozmachem i zaangażowaniem na skalę przemysłową rozwiązywanie stawianych problemów.



Wojciech Fabianowski

