

RECENZJA**Rozprawy doktorskiej mgr. inż. Darii Frączak****pt.: „Katalityczne uwodornienie produktów****procesu termicznego krakingu odpadów tworzyw sztucznych”**

Rozprawa doktorska mgr. inż. Darii Frączak zawiera informacje techniczne i technologiczne o charakterze poufnym.

Podstawowe informacje o kandydatce

Pani Daria Frączak uzyskała tytuł zawodowy magistra w roku 2008 na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach (Kierunek: Technologia Chemiczna; Specjalność I: Technologia polimerów i tworzyw sztucznych, Specjalność II: Analityka w kontroli jakości i ochronie środowiska). Ukończyła również studia podyplomowe na Politechnice Śląskiej w roku 2013 oraz w Akademii Leona Koźmińskiego w Warszawie w roku 2014. O ile mi wiadomo, kandydatka nie ubiegała się uprzednio o nadanie stopnia naukowego doktora. Pracę zawodową rozpoczęła w roku 2008 w firmie CLARITER POLAND SP., początkowo jako operator instalacji pilotażowej następnie jako Specjalista R&D a od roku 2018 jako R&D Manager i na tym stanowisku jest zatrudniona obecnie.

Kandydatka jest współtwórcą trzech patentów (2 z nich poza Polską są też opatentowane w EU, US i Izraelu, a 1 w US, Izraelu i zgłoszony w EU) a Jej dorobek obejmuje dwie publikacje naukowe (*Przemysł Chemiczny* 97 (2018) 299; *Materials* 14 (2021) 3094), rozdział w monografii (Chemical Recycling of Polyolefins (PE, PP): Modern Technologies and Products; 2021; Intechopen.com) oraz dwie publikacje popularnonaukowe w czasopiśmie *Energia i recykling* 12 (2018) 4 oraz *Polska Chemia* 1 (2019) 8.

Badania stanowiące przedmiot rozprawy zostały wykonane w Zespole Instalacji Pilotowej firmy Clariter w Gliwicach. Opiekunem naukowym a jednocześnie promotorem rozprawy jest Pani dr hab. inż. Beata Orlińska, prof. w Pol. Śl., z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Należy w tym miejscu podkreślić, że technologiczny charakter rozprawy w dużej mierze związany jest z doświadczeniem Pani promotora w zakresie różnych technologii chemicznych.

Ocena rozprawy doktorskiej

Recenzowana rozprawa obejmuje: Wstęp, Cel i zakres badań, Część literaturową, Część eksperymentalną, Omówienie wyników badań, Podsumowanie i wnioski, Bibliografię zawierającą 178 pozycji literaturowych oraz Załączniki zawierające szczegółowe informacje technologiczne. Ponadto, do pracy zostało dołączone CV autorki. Zostały zachowane właściwe proporcje pomiędzy przeglądem literaturowym a pozostałymi elementami rozprawy.

Wprowadzenie w trafny sposób odzwierciedla aktualną sytuację w zakresie tworzyw sztucznych, w tym również zasady Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ). Zatem tematyka rozprawy dotycząca odpadów z tworzyw sztucznych wpisuje się bardzo dobrze w aktualne zapotrzebowania społeczne.

Cel i zakres badań (które to części nieco wyprzedzają przegląd literatury dotyczącej tematu rozprawy) został sprecyzowany poprawnie. Celem rozprawy było zbadanie możliwości otrzymania takich produktów jak hydrorafinowany surowiec do procesu pirolizy olefinowej oraz węglowodorowe rozpuszczalniki alifatyczne i naftenowe, na drodze uwodornienia produktów krakingu wybranych tworzyw sztucznych. Przedmiotem badań były tworzywa pochodzące z recyklingu odpadów poprodukcyjnych (regranulaty LDPE, HDPE, PP i PS) oraz poliolefinowe zmieszane odpady komunalne odpowiednio wysortowane, przemielone, umyte i wysuszone. Zakres badań obejmował:

- przeprowadzenie krakingu termicznego w instalacji badawczej, będącej własnością firmy Clariter
- analizę wpływu rodzaju polimeru na skład, a także oszacowanie udziału tych polimerów w mieszance rzeczywistych odpadów komunalnych
- określenie udziału związków nienasyconych w różnych frakcjach pochodzących z mieszanki odpadów i wyspecyfikowanie frakcji do hydrorafinacji
- przeprowadzenie testów procesu hydrorafinacji
- sprawdzenie możliwości otrzymania w pełni uwodornionych produktów węglowodorowych z krakingu tworzyw sztucznych w procesie hydrorafinacji wodorem, z użyciem komercyjnych katalizatorów
- porównanie aktywności różnych katalizatorów hydrorafinacji.

Opracowanie literaturowe rozprawy zawiera: omówienie charakterystyki wybranych poliolefin i polistyrenu, krakingu termicznego tworzyw sztucznych wraz z zastosowaniem produktów tego procesu, omówienie procesu hydrowyafinacji węglowodorów, charakterystykę produktów wytwarzanych w oparciu o węglowodory nasycone, oraz przegląd różnych metod analitycznych stosowanych w badaniach produktów krakingu tworzyw sztucznych, w tym zwłaszcza techniki chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Ta część pracy napisana jest poprawnie i nie zawiera znaczących nieścisłości.

Część doświadczalna rozprawy obejmuje opis surowców, katalizatorów oraz metod i aparatury zastosowanej do wykonania badań przedstawionych w Omówieniu wyników. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano dostępne handlowo katalizatory stosowane do procesów uwodornienia, w tym katalizator Pt, NiMo, CoMo oraz Ni na różnych nośnikach. Kraking termiczny był prowadzony z wykorzystaniem ogrzewanego elektrycznie reaktora zbiornikowego o pojemności 50 l z mieszadłem, natomiast testy hydrowyafinacji przeprowadzono w mikroreaktorze ciśnieniowym o objętości 5 cm³. Analiza otrzymanych produktów została przeprowadzona z zastosowaniem szerokiego spektrum technik analitycznych, a w szczególności: GC-MS, GC - celem określenia zakresu temperatur wrzenia metodą symulowanej destylacji (SIMDIS), NMR, FT-IR oraz UV-VIS. Ponadto wykonano oznaczenia liczby bromowej oraz zawartości popiołu w badanych tworzywach. Na podkreślenie zasługuje wykorzystanie techniki GC-MS do oznaczania stężeń pojedynczych składników produktów krakingu termicznego, udziału poszczególnych grup węglowodorów oraz konwersji związków modelowych. Zastosowane metody badawcze były adekwatne do zrealizowania zakresu pracy.

Omówienie wyników badań przedstawia rezultaty uzyskane w trakcie krakingu termicznego, przeprowadzonej optymalizacji frakcji produktu krakingu MIX do hydrowyafinacji, hydrowyafinacji produktu krakingu mieszanki tworzyw sztucznych oraz hydrowyafinacji produktów krakingu termicznego polistyrenu. Badania krakingu termicznego obejmowały natomiast charakterystykę surowców, omówienie procesu krakingu termicznego, wyniki analizy składu produktów krakingu badanych tworzyw sztucznych oraz analizę mieszanin wzorcowych. Proces krakingu prowadzono według metodologii opracowanej i opatentowanej przez firmę Clariter. Najwyższą wydajność uzyskano w procesie krakingu polipropylenu natomiast najniższą wydajność produktu uzyskano w procesie krakingu polistyrenu. Analiza GC-MS produktów krakingu regranulatów LDPE, HDPE, PP i PS oraz odpadów MIX wykazała dla LDPE i HDPE brak węglowodorów aromatycznych oraz podobną zawartość alkanów (78% - 80% mas.), dla PP 94% cykloalkanów i alkenów oraz 6% izo-alkanów i dla PS 34% styrenu oraz 18% 1,3-

difenylopropanu. Natomiast analiza GC-MS produktów krakingu odpadów MIX wykazała 49% alkanów, 51% cykloalkanów i/lub alkenów i nie zidentyfikowano arenów. Z uwagi na ograniczenia metody GC-MS podjęta została próba opracowania szybkiej analizy grup węglowodorów w oparciu o schematy fragmentacji widma masowego. Otrzymane wyniki porównano do wyników analizy indywidualnej stwierdzając pewne rozbieżności. Podjęto również próbę korelacji uzyskanych wyników z wynikami oznaczenia zakresu wrzenia metodą SIMDIS. Celem sprawdzenia rzetelności przeprowadzonych analiz oraz wyjaśnienia zaobserwowanych rozbieżności, wykonane zostało oznaczenie składu dla dwóch mieszanin wzorcowych – nafty syntetycznej, oraz produktu fluidalnego krakingu katalitycznego. Ostatecznie w testach hydrrafinacji produktów krakingu mieszaniny poliolefin zastosowano metodę oznaczania składu grupowego natomiast w testach uwodornienia produktu krakingu polistyrenu wykonano analizy składu indywidualnego. Następnie w oparciu o charakterystykę frakcji produktów krakingu dokonany został wybór frakcji do hydrrafinacji.

Badania hydrrafinacji produktu krakingu mieszanki tworzyw sztucznych oparto o testy z użyciem wodoru oraz z użyciem gazu syntezowego. W pierwszym przypadku testom poddano trzy katalizatory (Pt, NiMo, CoMo). Najwyższą aktywność w reakcji uwodornienia alkenów, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i alkilobenzenu z długim podstawnikiem, wykazał katalizator NiMo. Testy z użyciem gazu syntezowego zostały wykonane z zastosowaniem katalizatora platynowego. Natomiast badania z wykorzystaniem frakcji lekkiej z dodatkiem związków modelowych przeprowadzono stosując oprócz katalizatora platynowego, również katalizator niklowo-molibdenowy i kobaltowo-molibdenowy.

Hydrrafinacja produktu krakingu termicznego polistyrenu była badana zarówno z zastosowaniem katalizatorów Ni1, Pt i NiMo jak i porównawczo katalizatory niklowe Ni1 oraz Ni2 (oznaczenia doktorantki).

Przeprowadzone badania wykazały, że uzyskane z podobną wydajnością półprodukty krakingu polietylenu małej i dużej gęstości posiadają bardzo zbliżony skład, w którym dominowały liniowe alkany i alkeny. Natomiast w produkcie krakingu polipropylenu 96% stanowiły węglowodory cykliczne bądź nienasycone i jedynie niewielkie ilości liniowych węglowodorów. Zarówno w przypadku produktów krakingu PE jak i PP, w składzie nie zidentyfikowano węglowodorów aromatycznych. W produkcie krakingu polistyrenu 90% stanowiły areny, w tym związki wielopierścieniowe z największym udziałem styrenu, oraz kilka procent liniowych alkanów. Nie zidentyfikowano natomiast cykloalkanów i alkenów. W przypadku mieszanki tworzyw otrzymanych z odpadów komunalnych (MIX), zidentyfikowano

zarówno liniowe jak i rozgałęzione węglowodory, nie zidentyfikowano natomiast węglowodorów aromatycznych. W procesie hydrowyafinacji produktów krakingu poliolefin najwyższą aktywność zaobserwowano dla katalizatora NiMo zarówno w procesie uwodornienia alkenów jak i arenów.

Pewne znaczenie technologiczne posiada zastosowania gazu syntezowego w procesach uwodornienia z użyciem katalizatorów komercyjnych. Natomiast znaczenie analityczne związane jest z zastosowaniem analizy składu grupowego w oparciu o schematy fragmentacji widma masowego z zastosowaniem związków modelowych. Elementy nowości naukowej zawierają badania nad uwodornieniem produktu otrzymanego w wyniku krakingu termicznego polistyrenu.

Podsumowując uważam, że rozprawa doktorska napisana jest dobrze, a ilość błędów redakcyjnych i nieścisłości jest niewielka i nie odbiega od średniej w tego typu pracach. I tak na przykład w Przeglądzie literaturowym nie wskazano możliwości wykorzystania odpadów poliolefinowych jako źródła węgla do syntezy biodegradowalnych poliestrów na drodze biotechnologicznej. Z uwagi na technologiczny charakter przeprowadzonych badań wyniki stanowiące przedmiot rozprawy zostały przedstawione dotychczas w dwóch publikacjach naukowych oraz były przedmiotem kilku prezentacji konferencyjnych, co jest zrozumiałe w tego rodzaju przypadkach.

Rozprawa doktorska Pani mgr. inż. Darii Frączak stanowi interesujące rozwiązanie technologiczne procesu recyklingu tworzyw sztucznych. Autorka wykazała się umiejętnością prowadzenia interdyscyplinarnej pracy badawczej na wysokim poziomie. Oceniając pozytywnie recenzowaną rozprawę stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane pracom doktorskim określone w artykule 13-tym Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2013 r., z późniejszymi zmianami i wnoszę do Wysokiej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr. inż. Darii Frączak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


Marek Kowalczyk

Zabrze, 31 sierpnia 2021 roku.