

Prof. dr hab. inż. Jerzy Walendziewski  
Politechnika Wrocławska  
Wydział Chemiczny  
Katedra Chemii i Technologii Paliw  
ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław

Wrocław 30. 08. 2021.

#### Recenzja

pracy doktorskiej mgr Darii Frączak pt.: „Katalityczne uwodornienie produktów procesu termicznego krakingu odpadów tworzyw sztucznych” wykonanej w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska wykonana została w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Politechniki Śląskiej pod opieką naukową promotora, prof. Beaty Orlińskiej. Doktorantka, mgr inż. Daria Frączak przedstawiła rozprawę w formie opracowania liczącego 168 stron, podzielonego na rozdziały zatytułowane odpowiednio do ich treści. Zgodnie z punktem 5 Umowy zawartą na wykonanie recenzji podzielona została ona na odpowiednie części.

#### Ad. 1. Podstawowe dane o kandydacie

a) Doktorantka, Daria Frączak jest absolwentką studiów magisterskich w Politechnice Śląskiej, Wydział Chemiczny, Kierunek Technologia chemiczna, 2008 rok. W latach 2012-2013 ukończyła studia podyplomowe, kierunek Broker Technologii (Politechnika Śląska) a w latach 2013-2014 na kierunku Zarządzanie Projektami (Akademia Leona Koźmińskiego w Warszawie).

b) Kandydatka nie ubiegała się dotychczas o nadanie stopnia doktora.

c) Przebieg pracy naukowo-zawodowej (miejsce pracy, zajmowane stanowiska),

Po ukończeniu studiów w 2008 roku podjęła pracę w firmie Clariter, Spółka z o.o. Warszawa, początkowo na stanowisku Specjalista R&D a od 2015 na stanowisku R&D Project manager, Pilot plant manager. Od 2018 roku zajmuje w tej samej firmie stanowisko R&D Manager.

#### Ad. 2. Przedstawienie informacji o ocenianej rozprawie doktorskiej, w tym:

a) Tytuł rozprawy doktorskiej stanowiącej podstawę ubiegania się w aktualnym postępowaniu o nadanie stopnia doktora

Rozprawa doktorska mgr Darii Frączak: „Katalityczne uwodornienie produktów procesu termicznego krakingu odpadów tworzyw sztucznych” dotyczy badań wydzielania i głównie hydrrafinacji ciekłych frakcji węglowodorowych z krakingu termicznego odpadów poliolefin, polietylenu, polipropylenu i polistyrenu oraz oceny wpływu typu użytego katalizatora i stosowanych parametrów procesu na właściwości uzyskiwanych produktów hydrrafinacji.

b) Ocena układu rozprawy doktorskiej, w tym informacje o jej poszczególnych częściach składowych

Układ pracy jest typowy dla publikacji naukowych, zawiera wszystkie niezbędne części począwszy od określenia celu pracy poprzez analizę literaturową, część doświadczalną i dyskusję wyników aż do wniosków. Pracę kończy spis literatury cytowanej i dokumentacja uzyskanych szczegółowych wyników badań.

*Wprowadzenie*, 3 strony tekstu to ogólne naświetlenie problematyki utylizacji odpadów tworzyw sztucznych ze szczególnym naciskiem na zalecany przez UE ich recykling materiałowy oraz mające dużo mniejsze znaczenie recykling mechaniczny i przetwarzanie odpadów w kierunku

paliw. Wskazano także na trudny i daleki do rozwiązania ze względu na różnorodność problem utylizacji tworzyw opakowaniowych.

*Cel i zakres badań, 3 strony tekstu*, to rozdział w którym Doktorantka sprecyzowała naukowy cel i obszar swoich badań, jako opracowanie korelacji pomiędzy składem odpadowego surowca poliolefinowego stosowanego w procesie krakingu a właściwościami uzyskanych ciekłych produktów krakingu i uzyskanych z nich hydrorafinatów produktów procesu hydrorafinacji z zastosowaniem wybranych katalizatorów komercyjnych.

*Przegląd literaturowy*, obejmujący w sumie 52 str., rozdział charakteryzujący najważniejsze rodzaje tworzyw sztucznych w gospodarce krajowej i światowej, przetwarzanie odpadów metodami krakingu termicznego, otrzymywane produkty oraz ich rzeczywiste i potencjalne zastosowania. Sporo uwagi doktorantka poświęciła procesowi hydrorafinacji i jej zastosowaniu do uszlachetniania produktów krakingu odpadowych poliolefin, właściwościom otrzymywanych hydrorafinatów i ich wykorzystaniu jako produktów recyklingu materiałowego (surowcowego).

*W rozdziale Część doświadczalna (13 str.)*, Doktorantka omówiła metodykę prowadzenia badań, poczynając od charakterystyki stosowanych surowców, materiałów pomocniczych, poprzez opis badań krakingu termicznego i hydrorafinacji aż do stosowanych licznych metod analitycznych stosowanych do charakterystyki właściwości produktów wytworzonych w procesach krakingu i hydrorafinacji, z których jako najważniejsze warto wymienić chromatografię gazową (GC MS), analizę NMR i metody spektroskopowe (IR i UV).

*Omówienie wyników* to najobszerniejszy rozdział (54 strony), w którym Doktorantka scharakteryzowała surowce stosowane w badaniach, omówiła wyniki badań właściwości fizykochemicznych produktów krakingu termicznego i hydrorafinacji uzyskanych w tym procesie różnych węglowodorowych frakcji ciekłych. Omówiła wpływ rodzaju surowca, typu stosowanego katalizatora i parametrów procesu hydrorafinacji i czystego wodoru oraz gazu syntezowego jako czynników rafinujących na właściwości uzyskiwanych hydrorafinatów.

*Podsumowanie wyników i wnioski* to 4 stronicowy rozdział w którym Doktorantka ocenia uzyskane wyniki badań wskazując na ich poznawcze i utylitarne aspekty.

Pozostałe części rozprawy, o nieco mniejszych objętościach i znaczeniu noszą tytuły: *Wykaz skrótów*, (2 str.), *Bibliografia* (13 str.) z danymi głównie anglojęzycznych 178 pozycji literaturowych, cytowanych w pracy przez Autorkę, *Załącznik*, w sumie 23 strony w których podano wyniki badań składu węglowodorowego różnych frakcji, w tym krakingu i hydrorafinacji metodą GC-MS.

#### c) Ocena zastosowanego piśmiennictwa w ramach rozprawy doktorskiej

Literatura na temat przetwarzania odpadów poliolefinowych jest bardzo obszerna zatem doktorantka wybrała publikacje jej zdaniem najbardziej odpowiednie, w większości w uznanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Nie mam większych zastrzeżeń co do ich wyboru. Mniej licznie dostępne są literaturze wyniki badań hydrorafinacji frakcji z krakingu poliolefin ale i w tym przypadku analiza literaturowa prezentuje sporą ich część. Znakomita część cytowanej literatury to pozycje bardzo aktualne z ostatnich kilku- i kilkunastu lat. Warte podkreślenia jest także powołanie się Autorki na liczne normy charakteryzujące stosowane metody analityczne w badaniach produktów.

#### d) Wskazanie oraz ocena celu pracy kandydata

Celem recenzowanej rozprawy doktorskiej pracy było dokonanie wyboru i przygotowanie ciekłych frakcji z krakingu poliolefin do procesu hydrorafinacji, wykonanie ich rafinacji w celu uzyskania korelacji pomiędzy składem odpadowego surowca stosowanego w procesie przetwarzania

a właściwościami uzyskanych ciekłych produktów krakingu i uzyskanych z nich hydrorafinatów, z zastosowaniem katalizatorów komercyjnych zawierających różne fazy aktywne.

Utylitarny cel badań to uzyskanie danych technologicznych do opracowania procesu hydrorafinacji ciekłych produktów krakingu termicznego odpadowych tworzyw sztucznych i informacji o ich właściwościach z punktu widzenia przydatności do stosowania jako surowiec w procesie pirolizy olefinowej, jako rozpuszczalniki lub ich komponenty. Zadaniem o pierwszorzędym znaczeniu był dobór typu katalizatora i parametrów procesu hydrorafinacji w celu uzyskania produktów o wymaganej czystości oraz charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych i składu chemicznego. Cel pracy został sformułowany poprawnie, praca ma charakter technologiczny z silnym naciskiem na praktyczne zastosowania.

e) Wskazanie oraz ocena zastosowanych metod badawczych

Z punktu widzenia stosowanych w rozprawie metod badawczych można podzielić je na dwie części, technologiczną i analityczną. Część technologiczna obejmuje przygotowanie próbek frakcji węglowodorowych przez kraking wybranych odpadów, wyodrębnienie frakcji węglowodorowych przeznaczonych do hydrorafinacji oraz właściwy proces hydrorafinacji i przygotowanie próbek otrzymanych hydrorafinatów do badań właściwości fizykochemicznych. W części technologicznej mam trzy uwagi. Jedna dotyczy niezbyt sprawnej kondensacji i chłodzenia oparów węglowodorów z krakingu co spowodowało że odbierana z krakingu frakcja lekka była pozbawiona węglowodorów lekkich a jej początek wrzenia w przedziale temperatur 73-90 °C. Druga uwaga, mniej istotna to fakt, że do badań hydrorafinacji wybrano tylko frakcje ciekłe w temperaturze otoczenia, w tym ciekły ekstrakt z półstałego produktu krakingu. Rozumiem że jest to metoda na uniknięcie problemów związanych z rafinacją półstałego surowca w tej fazie w temperaturze otoczenia. Niemniej sprawa rafinacji składników wyżej wrzących wymaga także rozwiązania. Trzecia uwaga dotyczy stosunkowo krótkiego czasu trwania testów aktywności katalizatorów. W początkowym okresie hydrorafinacji aktywność katalizatorów jest niestabilna, obserwuje się nadaktywność i w związku z tym trudno jest uzyskać poprawne korelację pomiędzy aktywnością a stosowanymi parametrami procesu.

W części analitycznej Doktorantka stosowała liczne metody analityczne niezbędne do wyznaczenia składu węglowodorowego ciekłych frakcji przed i po procesie hydrorafinacji. Stosowała w tym celu metody spektralne, NMR, FTIR, UV-VIS oraz chromatografię gazową GC -MS. Dodatkowe informacje dostarczyły analizy metodą SIMDIS oraz oznaczenie zawartości popiołu i olefin (liczba bromowa). Brakuje jedynie informacji o zawartości w badanych produktach dwu istotnych zanieczyszczeń tj. siarki i chloru pochodzących z zanieczyszczeń odpadowych poliolefin w szczególności odpadów zmieszanych.

f) Ocena części rozprawy doktorskiej dotyczącej omówienia wyników badań

W rozdziale *Omówienie wyników* Doktorantka w sposób poprawny i krytycznie przedstawiła i omówiła uzyskane wyniki badań, właściwości fizykochemiczne produktów krakingu termicznego a następnie hydrorafinacji wybranych frakcji ciekłych z tego procesu. Omówiła wpływ rodzaju surowca, typu stosowanego katalizatora, parametrów procesu hydrorafinacji i czystego wodoru oraz gazu syntezowego jako czynników rafinujących na właściwości uzyskiwanych hydrorafinatów. Zastosowanie zaawansowanych metod analitycznych umożliwiło Doktorantce scharakteryzowanie badanych frakcji od kątem składu indywidualnego i grupowego. Chociaż nie zawsze jest możliwa klarowna interpretacja wyników i identyfikacja składników to jest to spore osiągnięcie analityczne. Dotyczy to w szczególności analizy chromatograficznej i spektralnej oraz obliczeń składu grupowego produktów hydrorafinacji bardziej przydatnych dla celów technologicznych. W serii badań analitycznych pewne wątpliwości budzą wyniki badania destylacji metodą SIMDIS. Jak

bowiem wytłumaczyć koniec wrzenia frakcji węglowodorowej ponad 550 °C pochodzącej z procesu krakingu w temperaturze około 400 °C?

Doktorantka uzyskała także sporą ilość interesujących rezultatów umożliwiających podjęcie decyzji o wyborze odpowiedniego katalizatora i warunków procesu hydrorafinacji. Kluczowe z punktu widzenia badawczego i użytecznego rozprawy są efekty badań hydrorafinacji ciekłych produktów krakingu przy użyciu katalizatorów komercyjnych. Doktorantka wybrała kilka katalizatorów, pracujących w formie siarczkowej i metalicznej. Prezentowane wyniki wskazują że najlepsze wyniki w tym procesie dało zastosowanie katalizatora NiMo pracującego w formie siarczkowej. Zdecydowanie gorsze wyniki hydrorafinacji uzyskała stosując zredukowany katalizator platynowy, chociaż potencjalnie powinien on zapewnić uzyskanie największego stopnia uwodornienia olefin. Przyczyną tego może być, jak słusznie zauważa Doktorantka dezaktywacja katalizatora przez śladowe ilości siarki w surowcu bądź przez polimeryzację olefin na kwaśnym, zeolitowym nośniku katalizatora platynowego. Z drugiej strony katalizatory siarczkowe, co potwierdziły zrealizowane badania w szczególności NiMo wysoko są aktywne m.in. w reakcji uwodornienia olefin. Stosowanie ich w procesie ciągłym rafinacji, w dłuższym okresie praktycznie bezsiarczkowych produktów krakingu odpadów poliolefinowych może jednak nastęrczyć problemy w efekcie odsiarczenia katalizatora i przemiany go w mniej aktywną formę zredukowaną. Ten typ katalizatora dla zachowania aktywnej formy siarczkowej wymaga ciągłej obecności siarkowodoru, odpowiedniego ciśnienia parcjalego w gazie wodorowym co zapewnia z reguły siarka zawarta w rafinowanym surowcu. A w tych surowcach nie ma go lub jeżeli jest to w śladowych ilościach. Szybkość reakcji uwodornienia jest także funkcją ciśnienia wodoru zatem ciśnienie 0,5 MPa jakkolwiek może być stosowane w pracach badawczych to dla zastosowań praktycznych jest ono zbyt niskie. Problem niskiego ciśnienia parcjalego wodoru dotyczy zwłaszcza gazu syntezowego jako czynnika rafinującego. Doktorantka nie podaje składu gazu syntezowego ale wodór jest jednym z kilku składników. Zatem w przypadku jego stosowania do rafinacji ciśnienie parcjale wodoru jest znacznie niższe niż stosowane ciśnienie procesu i niższe niż w innych eksperymentach gdzie stosowano czysty wodór i to samo ciśnienie całkowite. Jest to obok zanieczyszczeń gazu syntezowego dodatkowa przyczyna gorszych wyników hydrorafinacji gazem syntezowym.

g) Informacje dotyczące praktycznego zastosowania uzyskanych wyników badań

Uzyskane przez Kandydatkę wyniki badań hydrorafinacji mogą być wykorzystane do wyboru katalizatora lub katalizatorów i ustalenia parametrów procesu różnych frakcji węglowodorowych z krakingu poliolefin oraz oceny składu i właściwości produktów hydrorafinacji. Informacje dotyczące składu mogą być z kolei wykorzystane do wyznaczenia praktycznych zastosowań proponowanych w rozprawie, rozpuszczalniki, surowiec do pirolizy olefinowej lub innych. Może to być interesująca propozycja w przypadku frakcji ciekłych z krakingu odpadów zmieszanych. W odróżnieniu od nich frakcja ciekła z krakingu polistyrenu zawiera głównie związki aromatyczne w tym ponad 30 % styrenu. Badania Doktorantki wykazały że bardzo dobre efekty uwodornienia i hydrodecyklizacji węglowodorów aromatycznych można uzyskać przy użyciu katalizatorów niklowych. Możliwa jest w tym przypadku, chociaż kosztowna ze względu na duże zużycie wodoru, głęboka hydrorafinacja tej frakcji połączona z uwodornieniem arenów w celu otrzymania rozpuszczalników niskoaromatycznych. Koszt wytworzonych produktów ze względu na spore zużycie wodoru może być jednak znacznie wyższy niż koszt analogicznych produktów pochodzenia naftowego.

h) Informacja o ewentualnych nieprawidłowościach, które pojawiły się w ocenianej rozprawie doktorskiej. Brak

i) Ocena, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego

Na podkreślenie zasługuje podjęcie przez Doktorantkę szeroko zakrojonych badań hydrrafinacji frakcji węglowodorowych z krakingu poliolefin. Pozwoliły one na dokonanie możliwości zastosowania w tym procesie katalizatorów zawierających różne fazy aktywne dla wybranych frakcji węglowodorowych. W badaniach ich właściwości fizykochemicznych Doktorantka zastosowała znane metody analityczne, głównie GC-MS otrzymując unikalne informacje o ich składzie jakościowym i ilościowym, istotne z zarówno z naukowego jak i aplikacyjnego punktu widzenia.

j) Ocena, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej

Wiedzę naukową Doktorantki związaną z realizowanym tematem badawczym można ocenić na podstawie poziomu opracowania przeglądu literaturowego, sformułowania celu badań i jego realizacji w części badawczej. Analiza danych literaturowych jest dość obszernym rozdziałem w którym Doktorantka w oparciu o ponad 170 pozycji literaturowych omawia najważniejsze zagadnienia związane z rozprawą doktorską tj. najczęściej stosowane w gospodarce tworzywa sztuczne, w szczególności poliolefiny, termiczne metody ich przetwarzania metodą krakingu oraz zależność właściwości i składu ciekłych produktów krakingu poliolefin od składu surowca, parametrów procesu i obecności katalizatora. Najwięcej uwagi poświęca Doktorantka hydrrafinacji produktów frakcji węglowodorowych z krakingu poliolefin głównie z punktu widzenia stopnia uwodornienia olefin jako wskaźniku stopnia rafinacji. Jest to słuszne podejście jako że jest to główny cel tego procesu. Doktorantka wykazała się sporą wiedzą i umiejętnościami analitycznymi, zaprezentowanymi w badaniach właściwości, składu jakościowego i ilościowego frakcji węglowodorowych z krakingu odpadów poliolefinowych, przed i w szczególności po rafinacji. W badaniach tych Doktorantka stosowała szereg nowoczesnych, efektywnych i powszechnie uznanych wymienionych wcześniej metod instrumentalnych, głównie chromatografii GC-MS. Umiejętnie zaplanowała eksperymenty, zaprezentowała otrzymane wyniki, ich dyskusję i interpretację. Z zadania tego wywiązała się z sukcesem.

Podobnie jest w badaniach hydrrafinacji wybranych frakcji ciekłych z krakingu odpadów. Doktorantka dobrała katalizatory i parametry ich pracy oraz zrealizowała zaplanowany cykl badań. Do tej części pracy części pracy mam kilka, przedstawionych wcześniej uwag dotyczących doboru katalizatorów i parametrów testów hydrrafinacji.

W podsumowaniu tej części recenzji stwierdzam, że wartość naukowa zrealizowanych badań jest na dobrym poziomie, wsparta przez zastosowanie nowoczesnych metod badawczych. Zarówno obszerny przegląd literaturowy, zaplanowanie i realizacja programu badań jak i interpretacja uzyskanych wyników wskazują na sporą wiedzę Doktorantki w dziedzinie rozprawy oraz przygotowanie do samodzielnego formułowania zadań badawczych i ich realizacji.

Mgr inż. Daria Frączak pracuje w zespole zajmującym się m. in. problemami związanymi z tematem rozprawy doktorskiej. Z tego względu współpracowała z członkami zespołu w zakresie krakingu odpadowych poliolefin i ewentualnie przygotowania frakcji węglowodorowych do badań hydrrafinacji. Wskazane jest by Doktorantka wyjaśniła charakter tej współpracy i swój wkład w badaniach hydrrafinacji i badań analitycznych.

#### Ocena dorobku publikacyjnego Kandydatki

Publikacyjny dorobek mgr inż. Darii Frączak nie jest zbyt imponujący. W czterech opublikowanych pracach jest wprawdzie ona jedynym autorem ale ich zasięg jest ograniczony, o niskim Impact Factor. Sytuację nieco poprawia ostatnio (sierpień 2021) opublikowany rozdział przeglądowy na temat recyklingu poliolefin. Jest to zrozumiałe zważywszy na fakt, że Doktorantka

jest pracownikiem firmy komercyjnej a uzyskiwane przez nią wyniki badań przeważnie nie mogły być publikowane. Niedostatek ten jest w dużej mierze rekompensowany przez liczne patenty i zgłoszenie patentowe w kraju i za granicą (UE, USA, Izrael) oraz prezentacje i wystąpienia konferencyjne w których pełniła rolę eksperta.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana praca, jako samodzielny dorobek mgr Darii Frączak spełnia wymagania zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim i odpowiada kryteriom ustalonym w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz 595) z późniejszymi zmianami z dnia 15. 09.2017 (Dz. U.2017 poz.1789) oraz ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1669). Wniosuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie Doktorantki, mgr inż. Darii Frączak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław, 30. 08 2021 r.

Prof. dr hab. inż. Jerzy Walendziewski

