



AGH wimic
AKADEMIA GÓRNICZO–HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych

Prof. dr hab. inż. Włodzimierz Mozgawa

Recenzja pracy doktorskiej Mgr Mirzokhid Abdirakhimov pt.
“Removing of H₂S from Natural Gas Using Zeolites”
wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Janusza Wójcika,
prof. PŚ na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w
Gliwicach

Przedstawiona do recenzji rozprawa Pana Mirzokhid Abdirakhimov poświęcona jest badaniom, w których wykorzystano zeolity dostępne komercyjnie jak i syntezowane przez Doktoranta z kaolinu w celu wykorzystania ich jako adsorbenty do usuwania H₂S z gazu ziemnego i azotu.

Główny nurt badań skierowany był na opracowanie metod otrzymywania i modyfikacji materiałów zeolitowych i następnym zbadaniu ich właściwości i efektywności w procesach oczyszczania gazu ziemnego i azotu z siarkowodoru.

W pracy badaniom poddano zeolity komercyjne pochodzące z dwóch różnych grup strukturalnych różniących się strukturą. Do badań wytypowano to zeolit 13X (z grupy FAU) oraz zeolity 4A i 5A (z grupy

LTA). Zeolity były modyfikowane srebrem w celu zwiększenia ich zdolności do adsorpcji H₂S.

Ponadto do procesu oczyszczania gazu wykorzystano zeolity otrzymane z kaolinu wykorzystanego jako surowiec do jego syntezy. Proces syntezy obejmował fuzję alkaliczną i tradycyjne procedury hydrotermalne. W pracy wykorzystano kaolin Angren z Uzbekistanu.

Tematykę rozprawy należy ocenić jako aktualną. Gaz ziemny nadal jest bardzo ważnym paliwem i surowcem chemicznym wykorzystywanym w wielu działach przemysłu związanego z technologiami chemicznymi. Jednak praktyczne wykorzystanie gazu jest związane z jego jakością, a to z kolei wiąże się z koniecznością jego oczyszczania. Materiały sorpcyjne to bardzo ważny element tych procesów.

Warto podkreślić, iż omawiane w pracy zagadnienia mogą być niezwykle istotne dla wykorzystania zeolitów do oczyszczania gazu naturalnego ze szkodliwych składników jak siarkowodór, który jest uznawany za składnik „kwaśnego” gazu ziemnego.

Układ pracy

Rozprawa zredagowana jest w układzie tradycyjnym tzn. można wydzielić dwie zasadnicze części.

Pierwsza składa się z *Wprowadzenia* (rozdz. 1) i *Przeglądu Literatury* (rozdz. 2).

Druga część związana jest z badaniami własnym Autora. W kolejnych rozdziałach przedstawiono *Projekt Badań i Metodologię* (rozdz. 3), *Wyniki Badań* (rozdz. 4), *Dyskusję* (rozdz. 5) oraz *Wnioski i Propozycje dalszych badań* (rozdz. 6).

Całość zamyka *Wykaz Literatury* (w której przedstawiono 132 pozycje) i *Załączniki*.

Opis rozprawy

Wstęp

Wprowadzenie do pracy to zwięzły opis zawarty w sześciu krótkich częściach uzasadniających kontekst badań przedstawionych w dysertacji i cele jakie postanowiono zrealizować.

Przegląd literatury

W rozdziale 2 przedstawiono w skrótowy sposób zagadnienia związane z gazem ziemnym i metodami jego oczyszczania w tym adsorpcję, adsorpcję i separację membranową. Podkreślono rolę sit molekularnych w tych procesach, a przede wszystkim modyfikowanych zeolitów

Mimo, iż ta część pracy nie jest zbyt rozbudowana (26 stron), to Autorowi udało się w zwięzły i elegancki sposób przedstawić dostępne w literaturze, ważniejsze zagadnienia związane z tematyką pracy. Bazując na 115 pozycjach literaturowych pokazał spore rozeznanie w piśmiennictwie, a opisane zagadnienia zostały przedstawione w sposób jasny i kompetentny, co świadczy o dobrym zrozumieniu opisywanych problemów. Lektura tej części w dużym stopniu uzasadnia wybór opisywanych później badań i zachęca do zapoznania się z wynikami prac własnych. Szczególnie pomocne w zrozumieniu tekstu są cytowane z literatury czytelne tabele i schematy obrazujące poszczególne zagadnienia.

Ważne jest również to, że Doktorant sięgnął także do najnowszej literatury w tym do pozycji z 2024 roku.

Projekt badań i metodologia

W tym rozdziale opisano użyte materiały i odczynniki oraz zastosowane metody syntezy i modyfikacji zeolitów. Opisano także procedurę usuwania H₂S z azotu i metanu. Przedstawiono w jaki sposób obliczono zdolność adsorpcyjną oraz jak wykorzystać izotermy adsorpcji do badania wydajności adsorbentu. Opisano także zestaw zastosowanych metod badawczych użytych do charakterystyki otrzymanych materiałów. Wśród nich dominowały: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) z systemem EDS, dyfraktometria rentgenowska (XRD), metoda wyznaczania powierzchni właściwej przez sorpcję azotu (BET), fluorescencja rentgenowska (XRF).

W tym miejscu należy zwrócić uwagę na brak zastosowania metod spektroskopii oscylacyjnej (FTIR i Raman) do badań strukturalnych zeolitów. Metody te są niezwykle użyteczne w analizie struktur glinokrzemianów i często dostarczają o wiele więcej informacji od metod dyfrakcyjnych.

Dyskusja.

Ta część pracy, podzielono na osiem podrozdziałów. Pierwsze pięć to omówienie wyników uzyskanych zastosowanymi metodami badawczymi (jak wspomniano były to SEM, EDS, XRD, XRF i BET). Każdy rozdział zawiera krótki opis wyników przedstawionych w poprzedniej części pracy.

Trzeba przyznać, że dyskusja wyników w tych rozdziałach nie jest zbyt rozbudowana. Na pewno można byłoby się pokusić o bardziej pogłębioną analizę. Zdaniem recenzenta lektura tej części pracy pozostawia wrażenie niedosytu.

Trzy ostatnie podrozdziały dyskusja poświęcona izotermom adsorpcji i usuwaniu H₂S z azotu i metanu. Tu z kolei należy pochwalić Autora za bardziej poszerzoną analizę wyników.

Wnioski i Propozycje dalszych badań.

W tej części pracy przedstawiono podsumowanie uzyskanych wyników badań i efektów przeprowadzonych procesów interpretacyjnych.

Ciekawym pomysłem jest przedstawienie ograniczeń w prowadzeniu poszczególnych etapów badań oraz sugestie wskazujące na to, co powinno być wykonane w przyszłości. To świadczy o dojrzałości badawczej Doktoranta i jego Promotora.

Ten fragment pracy pokazuje dobre opanowanie warsztatu naukowego przez Doktoranta oraz właściwy sposób wyznaczania zadań badawczych.

Uwagi krytyczno-polemiczne:

- w pracy kilka razy (np. na str. 57) pojawia się określenie „krzemian sodowo aluminiowy” (sodium aluminium silicate) o wzorze Na₁₄Al₁₄Si₃₄O₉₆ co sugerowałoby, że w strukturze takiego związku glin występuje w koordynacji oktaedrycznej. Przecież zeolity to typowe glinokrzemiany o strukturze szkieletowej, w których glin występuje w koordynacji tetraedrycznej, a więc prawidłowa nazwa systematyczna to glinokrzemian sodu, a wzór powinien być zapisywany w postaci Na₁₄[Al₁₄Si₃₄O₉₆],

- w całej rozprawie nie ma wzmianki o publikacjach Doktoranta, a takie istnieją (co można sprawdzić). Nie ma ich również w spisie literatury. Czy to nie zbyt skromność?

- na str. 83 pojawia się stwierdzenie „However, 5A has a pore diameter of 5Å, enabling the entry of molecules with a kinetic diameter smaller than 5 mm” Czy to nie pomyłka?

- praca zawiera pewną ilość błędów edytorskich (stylistycznych, językowych itp.)

Osiągnięcia pracy

Niewątpliwie głównym osiągnięciem pracy jest potwierdzenie, że zeolity takie jak 4A i 5A (LTA) oraz 13X (FAU) odgrywają ważną rolę w oczyszczaniu gazu ziemnego z H₂S szczególnie po kontrolowanej modyfikacji srebrem. Najwyższe zdolności adsorpcyjne wykazuje zeolit 13X po takiej modyfikacji. Wykazano, że zeolity 4A i 5A syntetyzowane z kaolinu Angren wykazują wyższą pojemność adsorpcyjną w porównaniu z komercyjnymi zeolitami. Jest to ważne osiągnięcie zwłaszcza, że nie bez znaczenia są względy ekonomiczne i środowiskowe takich syntez. Na podstawie eksperymentów adsorpcyjnych stwierdzono, że na pojemność adsorpcyjną ma wpływ wiele czynników m.in. masa adsorbentu, natężenie przepływu, stężenie wlotowe adsorbentu, temperatura i ciśnienie.

Na podstawie badań zaproponowano pewien wybór materiałów adsorpcyjnych mogących być użytecznych w procesach oczyszczania metanu z siarkowodoru na skalę ponadlaboratoryjną.

Ocena końcowa

Praca doktorska Pana Mirzokhid Abdirakhimov stanowi znaczący wkład w dyscyplinę nauki chemiczne w zakresie opracowania metod otrzymywania i modyfikacji materiałów zeolitowych wykorzystywanych w procesach adsorpcyjnych.

Nie bez znaczenia w ocenie pracy jest również dorobek naukowy Doktoranta tj. autorstwo 3 publikacji (we wszystkich jest On pierwszym Autorem, a dwie to publikacje są z IF) chociaż, jak wspomniano ta informacja została przemilczana w pracy.

W odniesieniu do rozprawy trudno sformułować zasadnicze zastrzeżenia merytoryczne (wszystkie przedstawione uwagi dotyczą spraw mniejszej wagi).

Wniosek końcowy

Przesłaną do recenzji pracę oceniam pozytywnie. Zakres badań, ich realizacja, interpretacja wyników i wnioskowanie wskazują na dobre przygotowanie Mirzokhid Abdirakhimov do prowadzenia działalności naukowej.

Podsumowując, uważam, że praca w pełni spełnia wymogi odpowiednich przepisów prawnych i zwyczajowych stawianych pracom doktorskim i wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pana Mirzokhid Abdirakhimov do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Kraków, 27 grudnia 2024r.

