



Poznań, 4 listopada 2024 roku

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Mirzokhid Ibrokhimjon ugli Abdirakhimov  
pt. „REMOVING OF H<sub>2</sub>S FROM NATURAL GAS USING ZEOLITES”.

Podstawą prawną sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Pani dr hab. inż. Agaty Jakóbk-Kolon, profesor Politechniki Śląskiej – Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej, z dnia 16 października 2024 roku informujące o powołaniu uchwałą Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna mojej osoby na recenzenta rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Mirzokhid Ibrokhimjon ugli Abdirakhimov.

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Mirzokhid Ibrokhimjon ugli Abdirakhimov od samego początku sprawia pozytywne wrażenie. Jest interesująca, starannie napisana i zredagowana, z klasyczną i przejrzystą strukturą. Obejmuje bogatą literaturę przedmiotu, w większości z ostatnich lat.

### 1. Treść i zakres rozprawy

Gazy kopalne, takie jak gaz ziemny, stanowią jedno z głównych źródeł energii na świecie, wykorzystywane zarówno do celów przemysłowych, jak i komunalnych. Jego powszechne zastosowanie wynika z relatywnie niskiej emisyjności dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>) w porównaniu do innych paliw kopalnych, a także wysokiej efektywności energetycznej. Jednakże surowy gaz ziemny wydobywany z naturalnych złóż zawiera różnorodne zanieczyszczenia, które muszą być usunięte, zanim gaz ten trafi do sieci przesyłowej lub zostanie wykorzystany jako paliwo. Usunięcie siarkowodoru (H<sub>2</sub>S) z gazu ziemnego to kluczowy proces, który nie tylko poprawia jakość gazu, ale również eliminuje ryzyko korozji w systemach przesyłowych oraz minimalizuje emisje szkodliwych substancji do środowiska. Obecność siarkowodoru w gazie może prowadzić do poważnych konsekwencji, takich jak uszkodzenia infrastruktury przesyłowej czy nawet awarie sprzętu. Ponadto, H<sub>2</sub>S jest silnie trującym gazem, co sprawia, że jego usunięcie jest niezbędne dla zapewnienia bezpieczeństwa pracy z gazem ziemnym. Metody separacji siarkowodoru z gazu ziemnego mogą przybierać różne formy, od procesów chemicznych, takich

jak absorpcja w roztworach amoniakalnych, po technologie fizyczne, takie jak zastosowanie adsorbentów.

Jednym z obiecujących rozwiązań w tej dziedzinie jest wykorzystanie zeolitów, będących krystalicznymi aluminosilikatami, czyli mikroporowatych materiałów krystalicznych o specyficznych właściwościach adsorpcyjnych. Zeolity, ze względu na swoją strukturę, charakteryzują się wysoką selektywnością oraz zdolnością do efektywnej adsorpcji cząsteczek  $H_2S$ . Dzięki temu stają się coraz bardziej popularnym medium w technologii oczyszczania gazu ziemnego, w szczególności w kontekście usuwania siarkowodoru. Zeolity są materiałami naturalnymi lub syntetycznymi, które posiadają strukturę porowatą, co umożliwia selektywną adsorpcję określonych cząsteczek na ich powierzchni. Ich unikalna struktura sprawia, że mogą być one modyfikowane w celu optymalizacji procesu adsorpcji.

Naturalne zeolity, takie jak klinoptylolit, są badane pod kątem zdolności do adsorpcji  $H_2S$ , jednak ich wydajność jest często ograniczona. Dlatego w praktyce preferuje się syntetyczne zeolity, takie jak typy 4A, 5A i 13X, które oferują lepsze właściwości adsorpcyjne. Modyfikacje tych materiałów, na przykład poprzez wprowadzenie jonów metali (np. srebra, miedzi), znacznie zwiększają ich zdolność do usuwania  $H_2S$ . Zwiększenie zawartości miedzi w strukturze zeolitu poprawia wydajność adsorpcji ze względu na silniejsze oddziaływanie między metalem a  $H_2S$ . Proces adsorpcji zachodzi najczęściej w niższych temperaturach, gdyż podwyższenie temperatury zmniejsza siłę wiązania adsorbat-adsorbent, co zmniejsza efektywność separacji.

Mechanizm działania polega na wychwytywaniu  $H_2S$  na powierzchni zeolitu, gdzie gromadzi się w porach materiału. Podczas tego procesu może występować konkurencyjna adsorpcja innych gazów obecnych w mieszaninie, takich jak  $CO_2$ , co wpływa na ogólną wydajność adsorpcji. Dlatego ważne jest zoptymalizowanie warunków procesu, takich jak stosunek Si/Al w strukturze zeolitu, czy odpowiednie ciśnienie robocze, aby zminimalizować negatywny wpływ innych gazów. W wielu badaniach wskazuje się, że zmodyfikowane zeolity, zwłaszcza typy LTA (ang. Linde Type A, np. 4A i 5A) oraz Faujasite (13X), są jednymi z najskuteczniejszych adsorbentów  $H_2S$ , zdolnymi do obniżenia jego stężenia w gazie do bardzo niskich wartości, co czyni je idealnymi do zastosowań przemysłowych, zwłaszcza w procesach ciśnieniowej adsorpcji zmiennociśnieniowej. Praca doktorska Pana mgr inż. Mirzokhid Ibrokhimjon ugli Abdirakhimov doskonale wpisuje się w tego typu ukierunkowane badania.

Praca została wykonana w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesów na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej pod opieką Pana Promotora dr hab. inż. Janusz Wójcik, profesora Politechniki Śląskiej. Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy ważnej, ze względów poznawczych, problematyki wytwarzania i badania nowych struktur porowatych. Zeolity, dzięki swojej porowatej strukturze i zdolnościom adsorpcyjnym, są idealnymi kandydatami do tego procesu. W pracy skupiono się na modyfikacji komercyjnych zeolitów (4A, 5A, 13X) oraz syntezie nowych struktur z kaolinu, które wykazały wysoką zdolność do adsorpcji  $H_2S$ .

Rozprawa została przedstawiona w postaci 122 stronicowej monografii. Przedstawioną do recenzji pracę, składającą się z 6 rozdziałów, podzielić można na dwie zasadnicze części: część teoretyczną oraz część doświadczalną. Całość poprzedza rozdział zawierający streszczenie



pracy w językach angielskim i polskim oraz krótkie wprowadzenie. Kończą natomiast wnioski końcowe oraz wykaz cytowanej literatury. Praca zawiera również spisy symboli, skrótów, rysunków, tabel oraz dodatkowe załączniki. Autor nie zamieścił w pracy swojego dorobku naukowego. Tytuł rozprawy oddaje w pełni jej zawartość. Niespełna pięciostronicowe wprowadzenie (rozdział 1) oraz sformułowany w nim cel pracy (podrozdział 1.3) wprowadzają czytelnika w analizowane zagadnienia i w sposób bardzo jasny przedstawiają konieczność podjęcia proponowanych przez Autora badań. Część teoretyczna przedstawia studia literaturowe (rozdział 2) dotyczące analizowanego zagadnienia. Przedstawiono w nim charakterystyki gazu ziemnego,  $H_2S$ , zeolitów, dobór i zastosowanie zeolitów, metody usuwania  $H_2S$ , modyfikacje i syntezę zeolitów oraz związane z doktoratem metody pomiarowe. Część doświadczalna omawia szeroko i szczegółowo plan pracy i metody badawcze (rozdział 3) oraz wyniki badań doświadczalnych (rozdział 4). Rozdział ten jest najobszerniejszy. Wszystkie prezentowane przez Doktoranta wyniki badań są dobrze udokumentowane z wykorzystaniem tabel, zdjęć oraz rysunków. Wszystkie rysunki w pracy zostały przygotowane starannie, a ich jakość nie budzi zastrzeżeń. Rozdział 5 to analiza i dyskusja wyników, a rozdział 6 – krótko i zwięźle wymienia najważniejsze wnioski oraz wytyczne dla dalszych prac badawczych. Na końcu pracy Doktorant zawarł spis literatury. Przedstawiony przegląd literatury obejmuje aż 132 pozycje literaturowe, w ogromnej większości z ostatniej dekady. Zrobiony jest on bardzo szczegółowo i w pełni odzwierciedla złożoność problemu jakim zajął się Doktorant. Pokazuje również rozwój koncepcji naukowych związanych z badanym zagadnieniem. Tak liczny zbiór cytowanych prac dowodzi ogromnego nakładu pracy Doktoranta, który umiejętnie wybrał oraz przejrzysto przedstawia najważniejsze zagadnienia w części teoretycznej rozprawy. Podsumowując tę część pracy stwierdzić należy, że Autor zarówno dobrze przygotował się teoretycznie do zaplanowanych badań, jak też dobrze uzasadnia konieczność podjęcia tego rodzaju badań. Doktorant wnosi znaczący element nowości naukowej w obecny stan wiedzy, a przeprowadzone badania odznaczają się oryginalnością i mają duży potencjał w aspekcie ich zastosowania w praktyce. Należy tutaj zaznaczyć, że część badań została już opublikowana w czasopiśmie z listy filadelfijskiej.

## **2. Ocena merytoryczna rozprawy – uwagi ogólne**

Recenzowana rozprawa doktorska poświęcona jest modyfikacji dostępnych na rynku zeolitów takich jak 4A, 5A i 13X oraz ich synteza z kaolinu w celu usunięcia  $H_2S$  z gazu ziemnego i azotu. Autor postawił sobie za cel opracowanie i zbadanie wydajności adsorpcji tych materiałów, co jest szczególnie istotne w kontekście aplikacyjnym. W ramach swojej pracy Autor przeprowadził również badania dotyczące wpływu czasu starzenia i krystalizacji oraz dodatku krzemianu sodu na strukturę uzyskanego materiału. Wymagało to zaplanowania i zrealizowania obszernego programu badawczego obejmującego zastosowanie wielu nowoczesnych metod badawczych. Zadeklarowany cel pracy jest w znacznym stopniu wynikiem zainteresowań badawczych i dokonań Autora rozprawy, jak też twórczą kontynuacją badań prowadzonych przez Zespół kierowany przez Pana dr hab. inż. Janusza Wójcika, profesora Politechniki Śląskiej. Należy podkreślić, że przedstawiona tematyka rozprawy doktorskiej wnosi

istotny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej nowoczesnych materiałów, dlatego podjęte działanie badawcze uważam za w pełni uzasadnione.

Stwierdzam, że Pan mgr inż. Mirzokhid Ibrokhimjon ugli Abdirakhimov zrealizował wszystkie zadeklarowane cele pracy a uzyskane z wykorzystaniem nowoczesnych metod badawczych (m.in. skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, dyfrakcja rentgenowska, analiza BET), a uzyskane wyniki – uznaję za wkład w rozwój prac badawczych związanych z metodami wytwarzania nowoczesnych materiałów. Na uwagę zasługuje fakt, że uzyskane wyniki mają duże znaczenie praktyczne, a przedstawiona do recenzji praca ma charakter interdyscyplinarny. Do głównych osiągnięć Doktoranta należy zaliczyć:

- przeprowadzone modyfikacje zeolitów 4A, 5A and 13X,
- wyprodukowanie zeolitów o zwiększonej pojemności adsorpcyjnej,
- określenie różnic we właściwościach badanych zeolitów,
- określenie wpływu badanych zeolitów na pojemność adsorpcyjną w procesach adsorpcji H<sub>2</sub>S z azotu i metanu.

### **3. Ocena strony formalnej rozprawy – uwagi szczegółowe**

Recenzowaną rozprawę czyta się z zainteresowaniem, jest poprawna językowo i wolna od błędów natury edytorskiej (poza tytułem, powinno być: „The removal of H<sub>2</sub>S...” lub „Removing H<sub>2</sub>S from...” (bez "of")). Praca jest dobrze napisana i zredagowana. Moim zdaniem praca byłaby bardziej przejrzysta i logicznie poukładana gdyby Doktorant umieścił List of Figures, List of Tables, List of Abbreviations na końcu pracy tj. przed Appendices. Autor niekiedy podpisał rysunki kursywą np. Figures 4-15 i 4-18 lub pismem prostym np. Figures 4.16 i 4-17 – trudno tutaj dopatrzeć się jakiejś logiki. Z drobnych uwag, np. Figures 4-9, 4-14 i 4-18 nie powinny być podzielone i rozbite na dwóch stronach, ponieważ utrudnia to ich czytelność i spójność.

Drugą grupę stanowią uwagi o charakterze merytorycznym. W tym przypadku oczekuję wyjaśnień Doktoranta podczas publicznej obrony pracy doktorskiej.

- Czy Pana zdaniem można było określić/przewidzieć efekty i właściwości wytwarzanych zeolitów na podstawie dokonanego bogatego przeglądu literatury?
- Czy zdaniem Doktoranta zamiast nanodrutu srebra można by użyć nanodrutów miedzianych, które są tańsze? Dodam tylko, że cząstki miedzi są powszechnie stosowane zamiast cząstek srebra np. jako dodatki antybakteryjne.
- Czy prowadzono prace dla innych kształtów (w języku angielskim pod nazwą fusilli, gimlets, spirali) niż spaghetti, które dodatkowo mogłyby „zwiększyć” powierzchnię adsorpcyjną lub umożliwić łatwiejsze dotarcie H<sub>2</sub>S do ich powierzchni, gdy są one w postaci usypanego złoża?
- I na koniec – czy może Pan przedstawić swoją opinię nt. oceny możliwości zastosowania opracowanych zeolitów jako skutecznych adsorbentów w skali przemysłowej i dalszych prac w celu opracowania „najlepszego” adsorbenta dla badanych procesów.

Powyższe uwagi, poczynione z obowiązku recenzenta, w najmniejszym stopniu nie podważają wartości poznawczej i aplikacyjnej rozprawy, a stanowią jedynie podstawę do



merytorycznej dyskusji podczas publicznej obrony pracy doktorskiej. W mojej opinii przedstawiony w rozprawie materiał spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim.

#### **4. Podsumowanie i wniosek końcowy**

Uwzględniając aktualność podjętej tematyki rozprawy, trafność zdefiniowanego celu oraz poprawność wnioskowania, pozytywnie oceniam rozprawę doktorską pt. „Removing of H<sub>2</sub>S from natural gas using zeolites”. Złożoność problemów z jakimi spotkał się Doktorant realizując recenzowaną rozprawę, a także ich interdyscyplinarność, niewątpliwie wymagała wiedzy teoretycznej i praktycznej niezbędnej do prowadzenia badań eksperymentalnych oraz ogromnego nakładu pracy. Sposób zaplanowania i prowadzenia badań, jak również forma przedstawienia uzyskanych wyników oraz ich analiza świadczą o dużej wiedzy oraz kompetencjach. Uważam, że Doktorant zrealizował założony cel swojej pracy.

**Reasumując stwierdzam, że recenzowana przeze mnie praca doktorska Pana mgr inż. Mirzokhid Ibrokhimjon ugli Abdirakhimov spełnia podstawowe wymogi stawiane doktoratom w dziedzinie nauk technicznych i tym samym wnoszę do Wysokiej Rady Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Mirzokhid Ibrokhimjon ugli Abdirakhimov do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

POLITECHNIKA POZNAŃSKA  
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ  
INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ



PROF. DR HAB. INŻ. MAREK OCHOWIAK  
KIEROWNIK ZAKŁADU INŻYNIERII I APARATURY CHEMICZNEJ



prof. dr hab. inż. Marek Ochowiak  
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
ul. Berdychowo 4, 61-131 Poznań, tel. +48 61 665 2789  
e-mail: marek.ochowiak@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

### Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Mirzokhid Ibrokchimjon ugli Abdirakhimov  
pt. „REMOVING OF H<sub>2</sub>S FROM NATURAL GAS USING ZEOLITES”.

Uważam, że ze względu na istotne elementy nowości naukowej, pomyślnie zrealizowany bardzo obszerny program badawczy, przejrzysty sposób opracowania dużej liczby uzyskanych wyników oraz duże ich znaczenie praktyczne praca zasługuje na wyróżnienie. Na podkreślenie zasługuje też opracowany przez Autora artykuł przeglądowy opublikowany w czasopiśmie Energies (aktualnie cytowany w 19 pracach) oraz artykuł opisujący wyniki badań własnych autora opublikowany w Materials.

POLITECHNIKA POZNAŃSKA  
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ  
INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ

PROF. DR HAB. INŻ. MAREK OCHOWIAK  
KIEROWNIK ZAKŁADU INŻYNIERII I APARATURY CHEMICZNEJ