



Prof. dr hab. inż. Jolanta Warchoń
Wydział Chemiczny
Politechnika Wrocławska

Wrocław, 19 listopada 2024 r.

INFORMUJĘ ŻE,

zgodnie z uchwałą Rady Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej (pismo RDICH.512.4.2024) przygotowałam recenzję rozprawy doktorskiej mgr Mirzokhida Abdirakhimova Ibrokhimjona Ugliena pt. „Usuwanie H_2S z gazu ziemnego za pomocą zeolitów”.

Ogólnym celem rozprawy jest przygotowanie materiału sorpcyjnego nadającego się do usuwania siarkowodoru (H_2S) z gazu ziemnego ze względu na jego korozyjność i toksyczność dla środowiska naturalnego.

Cel badań jest zgodny z aktualnym dużym zapotrzebowaniem na efektywne, tanie materiały sorpcyjne umożliwiające usunięcie „kwaśnego” gazu z gazów naturalnych, przy uwzględnieniu prostoty technologii i ekonomiki procesu. Metodyka badań, w tym instalacja do adsorpcji H_2S oraz metody analizy materiałów sorpcyjnych, są właściwie dobrane do realizacji przyjętego zakresu badawczego.

Dysertacja obejmuje w całości 140 stron, w tym stronę tytułową, streszczenie, spis skrótów, spis treści, spis 39 rysunków i 31 tabel, 6 rozdziałów głównych, wykaz literatury i załączniki. Ogólny podział na rozdziały i podrozdziały jest logiczny i zawiera typowe dla rozpraw doktorskich części: od teoretycznego wstępu, przez metodykę badań, wyniki i ich dyskusję, po wnioski końcowe wraz z perspektywą dalszych badań. Cytowana literatura jest właściwie dobrana do tematu rozprawy.

Uwagi edytorskie

1. Tekst rozprawy zawiera wiele powtarzających się treści, nawet identyczne zdania, np.:
Punkt 1.1, strona 1: „zeolites can be produced using cost-effective raw kaolin instead of sodium aluminate and silicate reagents”
Punkt 1.2, strona 2: „cost-effective raw materials can be used as sources of aluminium and silica, reducing the overall cost of zeolite production”
oraz
Punkt 2.6, strona 26: „Abdul Hadi et al. [87] investigated the influence of ZnO impregnated on Na-A zeolite synthesized from Malaysian kaolin in biogas desulfurization”
Punkt 2.7, strona 28: „Abdul Hadi et al. [87] investigated the influence of ZnO impregnated on Na-A zeolite synthesized from Malaysian kaolin in biogas desulfurization”
2. Podział głównych punktów na zalewie jeden podpunkt, np.:
Punkt 2.3 z podpunktem 2.3.1,
Punkt 2.7 z podpunktem 2.7.1,
3. Niejednolitość zapisu jednostek, np.:
Strona 34: g i gramy,
Strona 35: ml i mL,
Strona 36: h i godziny.
4. Niejednolitość czcionki, np. strony 34 i 35.
5. Brak cytowania wszystkich tabel i rysunków w tekście:
Tabela 2-5, 4-7,
Rysunek 4-6, 4-9.



6. Podawanie wyników analiz z różną ilością cyfr znaczących.
7. Zamieszczenie tekstu napisanego w formie czynnej, liczby mnogiej „będziemy/mieliśmy/nosiliśmy/zrekonstruowaliśmy/wybraliśmy/zapewniliśmy/określiliśmy/przeprowadziliśmy/wykonaliśmy/zwiększyliśmy” (rozprawa powinna być napisana w stronie biernej, w formie bezosobowej).

Uwagi merytoryczne

Rozdział 1: Wstęp zawiera cel i zakres badań, a także przedstawia krótkie opisy kolejnych rozdziałów.

Uwagi:

Nie sformułowano celu użytecznego badań ani hipotez badawczych.

Rozdział 2: Przegląd literatury obejmuje opis: (1) składu gazu ziemnego, z podaniem źródeł siarkowodoru oraz jego toksycznych właściwości, (2) podziału metod stosowanych do oczyszczania gazów ziemnych oraz (3) krótkiego przeglądu właściwości materiału zeolitowego o potencjalnym znaczeniu przemysłowym w procesie separacji, w tym szczególnie do usuwania H_2S . Największa i najciekawsza część dotyczy opisu materiałów sorpcyjnych, które można podzielić na następujące grupy: niekonwencjonalne, tanie sorbenty; zeolity syntetyzowane z naturalnej glinki kaolinowej; oraz zeolity, których powierzchnia sorpcyjna została chemicznie aktywowana lub zmodyfikowana.

Uwagi:

1. Podrozdział 2.6 Usuwanie H_2S za pomocą zeolitów, omawia wykorzystanie diatomitu i bentonitu, które nie są sklasyfikowane jako minerały zeolitowe.
2. Brak szczegółowego opisu metod syntezy zeolitu typu A z naturalnego minerału będącego źródłem Al i Si.
3. W podsumowaniu przeglądu literatury (punkt 2.10):
 - nie omówiono wad i zalet metod syntezy zeolitów,
 - nie wskazano braków w wiedzy na temat chemicznej aktywacji i modyfikacji zeolitów,
 - nie poruszono problemu związanego z porównaniem efektywności adsorpcji badanych materiałów w różnych warunkach badawczych (np. natężenie przepływu, stężenie gazów wlotowych, skład gazu).

Rozdział 3: Instalacja i metodyka badań, doktorant wymienia tu użyte materiały, opisuje przeprowadzone eksperymenty, zastosowane metody instrumentalne oraz opisuje modelowanie równowagi procesu adsorpcji. Szczególnie istotnym do przeprowadzenia badań adsorpcji było przygotowanie dedykowanej instalacji usuwania H_2S z mieszaniny zawierającej N_2 lub CH_4 . Testy adsorpcji przeprowadzono dla syntetyzowanych zeolitów i ich aktywowanych/modyfikowanych form, jak również dla komercyjnych zeolitów i ich aktywowanych form. Warto nadmienić, że przeprowadzenie testów adsorpcji H_2S wymagało przestrzegania zasad bezpieczeństwa, wynikających z ryzyka nieuszczelnienia instalacji i uwalniania H_2S . Opis zagrożeń i przyjętych zasad BHP jest bardzo dobrze przedstawiony w Załączniku A.

Uwagi:

1. Brak informacji o geologii złoża kaolinu, która jest bezpośrednio związana ze (1) składem mineralogicznym, (2) wielkością stosunku molowego SiO_2/Al_2O_3 i (3) zawartością kwarcu w surowcu kaolinowym użytym do syntezy zeolitów. Wszystkie trzy parametry znacząco wpływają na właściwości adsorpcyjne nowego, zsyntetyzowanego materiału zeolitowego.
2. Brak listy użytego sprzętu i aparatury wraz z jej specyfikacją.



3. Do opisu metody syntezy zeolitu (hydrotermalna poprzedzona fuzją oraz hydrotermalna) powinien być dołączony graficzny schemat ilustrujący różnice w procedurze eksperymentalnej i przyjętych warunkach badawczych.
4. Nie podano informacji odnośnie zastosowanej metody estymacji parametrów równań równowagowych.
5. W metodyce brakuje podsumowania badań eksperymentalnych w formie infografiki/schematu, która przedstawiałaby powiązanie między użytymi materiałami, zastosowanymi metodami syntezy, warunkami aktywacji i modyfikacją zeolitów, oraz testami adsorpcji.

Rozdział 4: Wyniki eksperymentalne, w których przedstawiono wyniki analiz w formie wykresów i zestawień tabelarycznych opatrzonych krótkim komentarzem. Wyniki analiz SEM, XRD potwierdzają obecność kryształów zeolitowych otrzymanych na drodze syntezy z wykorzystaniem obu metod. Pozostałe analizy potwierdzają również:

- obecność Na^+ w syntetyzowanych zeolitach 4A,
- wzrost ładunku Ag w próbkach zeolitu 13X aktywowanych przez wymianę jonową Na^+/Ag^+ wraz ze wzrostem stężenia AgNO_3 ,
- obecność Ca^{2+} w zeolicie aktywowanym przez wymianę jonową $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ z CaCl_2 ,
- kilkukrotnie większą powierzchnię syntetyzowanego zeolitu 4A w porównaniu do komercyjnego materiału.

Ponadto, analiza uzyskanych krzywych przebiegu pozwala na określenie optymalnych parametrów adsorpcji w warunkach kolumnowych poprzez porównanie „efektywnej” pojemności adsorpcyjnej.

Uwagi:

1. Niektóre wyniki analizy pozostawiono bez komentarza, np: Rysunki 4-6, 4-9.
2. Te same dane powtórzone w różnych rysunkach i tabelach, np:
 - Rys. 4-2 (a) 4A i Rys. 4-7 (a) Zeolit 5A,
 - Skład chemiczny materiałów 4A-III (Tabela 4-3) i S2 (Tabela 4-4) syntetyzowanych dwiema różnymi metodami,
 - Pojemność adsorpcyjna dla 13X (Tabela 4-20 i 4-21), dla 5A (Tabela 4-23 i 4-24).
3. Nie jest jasne, dlaczego w Tabeli 4-7 zestawiono stężenie atomowe oraz dlaczego stężenie wagowe dla zeolitu 5A różni się od składu pierwiastkowego zeolitu 5A przedstawionego w Tabeli 4-2.
4. Skład chemiczny analizowanych materiałów powinien być przedstawiony w formie tlenków (% mas.) i podany wraz ze stosunkiem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, tak aby łatwo można było je porównać z danymi literaturowymi.
5. Dyfraktogramy XRD zeolitu 4A i 5A syntezowanego metodą hydrotermalną (rys. 4-11, 4-12 i 4-13) nie są wyraźnie widoczne i są podane bez oznaczenia pików charakterystycznych dla danego składnika materiału.

Rozdział 5: Dyskusja wyników, przedstawionych w poprzednim rozdziale, pozwoliła zidentyfikować kluczowe parametry wpływające na efektywność formowania kryształów zeolitowych:

- ilość NaOH w przypadku syntezy hydrotermalnej poprzedzona fuzją,
- czas krystalizacji w przypadku klasycznej syntezy hydrotermalnej.

Manipulacja stosunkiem Si/Al mieszanki użytej do syntezy hydrotermalnej poprzez dodanie krzemianu sodu nie wpłynęła znacząco na proces krystalizacji zeolitu. Wyklucza to syntezę zeolitu typu A z niskiej jakości kaolinu, czyli takiego o wyższej zawartości kwarcu lub stosunku $\text{Si}/\text{Al} > 1$.



Uwagi:

1. Brak oceny kosztów i analizy ekonomicznej produkcji materiału zeolitowego.
2. Ocena doboru modelu równowagowego nie może opierać się jedynie na wartości błędu odchylenia od punktów eksperymentalnych, zwłaszcza, jeśli do modelowania użyto zbioru zaledwie trzech punktów, których rozłożenie na wykresie równowagi nie obejmuje pełnego zakresu izoterm (liniowego, nieliniowego i plateau).
3. Brak informacji odnośnie wpływu czynników strukturalnych zeolitów (rozmiaru kryształów, średnicy porów i ich rozkładu) na pojemność adsorpcyjną.

Rozdział 6: Wnioski i zalecenia, przedstawia główne wnioski uzyskane na podstawie przeprowadzonych badań, z podkreśleniem możliwości skalowania procesu syntezy zeolitu typu A i X z wykorzystaniem naturalnych źródeł Si-Al. Brakuje we nim jednak oceny kosztów produkcji materiału zeolitowego.

Główne osiągnięcia

1. Przeprowadzenie syntezy zeolitu typu A z szeroko rozpowszechnionego i taniego materiału ilastego, która stanowi alternatywną metodę produkcji tanich i efektywnych materiałów adsorpcyjnych na skalę przemysłową.
2. Wykazanie przewagi metody fuzji/hydrotermalnej nad konwencjonalną metodą hydrotermalną, (która najprawdopodobniej wynika z przemian kwarcu w rozpuszczalne krzemiany sodu w trakcie alkalicznej fuzji). Sukces tej metody jest jednak częściowy, ponieważ może być związany z właściwościami surowca kaolinowego pozyskiwanego z tego konkretnego złoża.
3. Identyfikacja optymalnej dawki AgNO_3 do aktywacji zeolitów typów A i X, pozwalająca na osiągnięcie znacznie wyższej efektywności adsorpcji H_2S niż w przypadku zeolitów nieaktywowanych.

Uwagi wymagające komentarza i wyjaśnienia

1. Naturalna glina kaolinowa, składająca się głównie z kaolinu, zawiera duże ilości krzemu i aluminium, które są w stanie nieaktywnym, aby można je było wykorzystać do syntezy zeolitu 4A. Konwencjonalną syntezę hydrotermalną zazwyczaj poprzedza proces kalcynacji (dehydroksylacji) kaolinitu. Czy przeprowadzono proces kalcynacji i w jaki sposób określono optymalną temperaturę transformacji surowca kaolinowego do metakaolinu?
2. W metodyce podano, że zastosowana metoda hydrotermalna poprzedzona fuzją została zapożyczona z literatury. Dlaczego więc zastosowana temperatura fuzji (550°C) była o 100°C niższa niż ta zastosowana przez autorów publikacji?
3. Przyjmuje się, że stosunek Si/Al bliski 1 sprzyja formowaniu zeolitu typu A, podczas gdy wyższa wartość sprzyja zeolitom X. W dysertacji nie zawarto dyskusji wpływu stosunku Si/Al, zeolitów zarówno zsyntezowanych jak i materiału wyjściowego, na ich właściwości, w tym efektywność sorpcji H_2S .
4. Porównanie intensywności pików na dyfraktogramie XRD wskazuje na niższą zawartość kwarcu w zeolitach syntezowanych metodą hydrotermalną poprzedzona fuzją niż klasyczną metodą hydrotermalną. Ponadto z badań XRD wynika, że krystaliczność zeolitu syntezowanego metodą hydrotermalną poprzedzona fuzją wzrasta wraz ze wzrostem stężenia wodorotlenku sodu. Dlaczego zatem nie zmierzono stopnia/procentu krystalizacji lub go nie oszacowano np. metodą obliczeń procentowej krystaliczności? (Ayele i in., <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.022>).



5. Pomimo bardzo obiecujących właściwości zsyntezowanego zeolitu 4A, nie ma informacji o szacunkowych kosztach jego syntezy. Nie dokonano żadnego bilansu kosztów materiałów, aparatury i zużycia energii i nie porównano ich z kosztami produkcji materiałów komercyjnych użytych w badaniach (4A, 5A, 13X).

Doktorant nie zawarł swoich Osiągnięć Naukowych, takich jak:

- publikacje naukowe związane z tematem pracy doktorskiej,
- inne publikacje,
- udział w konferencjach naukowych,
- inne osiągnięcia/nagrody.

Na podstawie bazy danych ORCID (<https://orcid.org/0000-0001-8085-1582>), doktorant Mirzokhid Abdirakhimov Ibromkhimjon Uglien jest współautorem dwóch prac badawczych związanych z tematem jego doktoratu, opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych:

1. M. Abdirakhimov; M.H. Al-Rashed; J. Wójcik. Recent attempts on the removal of H₂S from various gas mixtures using zeolites and waste-based adsorbents. *MDPI Energies* **2022**, 15(15), 5391; doi.org/10.3390/en15155391
2. M. Abdirakhimov; M.H. Al-Rashed; J. Wójcik. Hydrogen sulfide adsorption from natural gas using silver-modified 13X molecular sieve. *MDPI Materials* **2024**, 17, 165. doi.org/10.3390/ma17010165.

Jest także współautorem trzech artykułów konferencyjnych związanych z tematem jego doktoratu:

- 2021, Uzbekistan, Conference: КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ФАНЛАРИНИНГ ДОЛЗАРБ МУАММОЛАРИ. *New perspective approach in removal hydrogen sulfide- membrane separation mini review.*
- 2021, Uzbekistan, Conference: КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ФАНЛАРИНИНГ ДОЛЗАРБ МУАММОЛАРИ. *Hydrogen sulfide removal from gas streams using zeolites mini review.*
- 2022, Uzbekistan, International Conference: Innovations in the oil and gas industry, modern power engineering and actual problems. *Improving natural gas and secondary gases purification process.*

Doktorant odbył dwa staże badawcze:

1. 2018-10 do 2019-06 na China University of Petroleum, Chiny
2. 2020-01 do 2020-05 na University of Kansas, USA

Na podstawie powyższego oświadczam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Mirzokhida Abdirakhimova Ibromkhimjona Uglego zatytułowana „Usuwanie H₂S z gazu ziemnego z wykorzystaniem zeolitów” spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 ze zm.). W związku z tym zwracam się z wnioskiem do Rady Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Mirzokhida Abdirakhimova Ibromkhimjona Uglego do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez autora