



Wrocław, 30-06-2017

## **RECENZJA**

### **rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Rychlewskiej pt. „Obniżanie zawartości siarki w benzynie krakingowej metodą perwaporacji próżniowej”**

*Podstawa opracowania recenzji:*

*Pismo Dziekana Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki  
Politechniki Śląskiej  
z dnia 06-06-2017, nr RIE-BD/4/303/2016/2017*

Pani mgr inż. Katarzyna Rychlewska wykonała pracę doktorską pod opieką promotora prof. dr hab. inż. Krystyny Konieczny oraz promotora pomocniczego dr inż. Anny Kwiecińskiej.

#### Wybór tematyki pracy doktorskiej

Tematyka pracy doktorskiej pani mgr inż. Katarzyny Rychlewskiej pt. „Obniżanie zawartości siarki w benzynie krakingowej metodą perwaporacji próżniowej” jest aktualna i ma charakter poznawczo-aplikacyjny, rozszerzający badania nad poszukiwaniem nowych, bezodpadowych, bardziej wydajnych i selektywnych metod odsiarczania benzyny.

#### Cel i zakres rozprawy

Rozprawa poświęcona jest ocenie możliwości zastosowania hydrofobowych polimerowych membran komercyjnych oraz membran przygotowanych samodzielnie do usuwania związków siarkoorganicznych z benzyny w procesie perwaporacji próżniowej.

### Strona edytorska rozprawy

Wyniki przedstawiono w rozprawie liczącej 137 stron. Praca ma klasyczny układ, składa się z części teoretycznej i eksperymentalnej. Ponadto, Doktorantka zamieściła listę oznaczeń (skrótów), zestawienie literatury (127 pozycji), spis 64 rysunków i 14 tabel. Omówienie literatury stanowi 37% objętości pracy. To fragment dysertacji, wprowadzający czytelnika w aktualny stan wiedzy z obszaru tematyki podjętej przez Doktorantkę, uzasadnia cel i zakres podjętych badań. Podział pracy na poszczególne części jest klarowny.

W pracy brakuje zestawienia dorobku naukowego Doktorantki, zarówno listy publikacji, jak i prezentacji konferencyjnych.

Autorka nie ustrzegła się drobnych błędów w pracy: w opisie, nieścisłości sformułowań, czy błędów edycyjnych (stylistycznych, gramatycznych, typograficznych i interpunkcyjnych). Te drobne mankamenty nie mają istotnego wpływu na moją wysoką ocenę merytoryczną rozprawy.

Jedynie zastrzeżenia mam do niektórych sformułowań związanych z procesami membranowymi, jak. np. "suport" czy "zjawisko *trade-off*". Brakuje w Polsce ujednoliconego nazewnictwa dotyczącego tej tematyki.

### Ocena merytoryczna rozprawy

W części literaturowej Pani mgr inż. Katarzyna Rychlewska podała ogólne informacje dotyczące najpopularniejszych metod odsiarczania benzyny, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowania w tej tematyce perwaporacji.

Przegląd literatury jest pełny i odpowiada aktualnemu stanowi wiedzy we wspomnianej tematyce. Wskazuje na luki w zakresie stosowanych dotychczas metod usuwania związków siarkoorganicznych z benzyny. Stanowi to uzasadnienie podjętej tematyki badawczej. Autorka scharakteryzowała podstawy procesu perwaporacji, jej aplikację w inżynierii i ochronie środowiska oraz omówiła zagadnienia dotyczące separacji i transportu masy przez membranę. Być może wartościowe byłyby informacje o transporcie masy w ujęciu modelu kolejnych oporów oraz uwzględnienie tego modelu w części eksperymentalnej celem wyznaczenia współczynników wnikania i przenikania masy. Ponadto opisała membrany stosowane w perwaporacji, ich parametry i kryteria doboru. Na końcu części literaturowej Doktorantka przedstawiła najważniejsze przemysłowe technologie perwaporacyjnego odsiarczania benzyny.

Prawidłowo, cel otwiera część doświadczalną pracy, ponieważ dopiero przegląd literatury umożliwi identyfikację braków w wiedzy ogólnej i w rezultacie właściwe sformułowanie celu.

W rozdziale 6 opisano szczegółowo wykorzystane materiały i metody. Autorka omówiła aparaturę badawczą, zaprojektowaną do badań w skali laboratoryjnej, opisała procedurę przygotowywania membran homogenicznych z PEBA i PDMS, stosowanych w pracy. Autorka nie podała szczegółów budowy powstałych membran (grubość warstwy naskórkowej, czy był stosowany jakiś materiał podtrzymujący wytworzone membrany, jak umieszczono tak cienkie struktury w module membranowym). Ponadto w badaniach wykorzystano komercyjne membrany zawierające warstwy naskórkowe z poli(eter-b-amidu) PEBA, poli(dimetylosiloksanu) PDMA oraz poli(oktylometylosiloksanu) POMS. Czy Autorka wyznaczyła grubość warstwy selektywnej membran komercyjnych? Doktorantka opisała procedurę pomiarów spęcznienia membran, metody analityczne (analizę próbek metodą chromatografii gazowej) oraz procedurę opracowywania wyników eksperymentów.

Najważniejszą część pracy, związaną z przedstawieniem oraz analizą wyników eksperymentalnych, Doktorantka umieściła w rozdziale „Omówienie wyników”. Rozdział składa się z dwóch części, dotyczących wyników badań z użyciem membran komercyjnych (Rozdział 7) oraz wytworzonych samodzielnie (Rozdział 8). Doktorantka szczegółowo komentuje uzyskane wyniki, w szczególności analizuje wpływ warunków prowadzenia procesu (temperatury, stężenia i rodzaju separowanych związków, rodzaj warstwy separującej), analizuje stabilność membran oraz porównuje wyniki uzyskane z doświadczeń na roztworach modelowych z wynikami dotyczącymi separacji benzyny rzeczywistej. Dla membran wytworzonych samodzielnie dodatkowo określa stopień pęcznienia w obecności modelowych roztworów zawierających związki siarkoorganiczne. Liczne, solidnie przygotowane rysunki oraz zestawienia tabelaryczne umożliwiają analizę wyników eksperymentów.

Podjęte przez Doktorantkę badania mają charakter aplikacyjny. Autorka uzyskała szereg wartościowych wyników, które mogą mieć istotne znaczenie dla opracowania założeń metody usuwania organicznych związków siarki z benzyny metodą perwaporacji próżniowej.

Zasadnicze uwagi i komentarze dotyczące rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Rychlewskiej przedstawiono poniżej.

#### Uwagi szczegółowe

1. Spis oznaczeń, skrótów i symboli powinien być bardziej uporządkowany. Proponowałabym oddzielić litery greckie oraz indeksy górne i dolne – dla przejrzystości wyszukiwania.
2. Str. 33 „*Wydajność separacji w odniesieniu do strumienia masowego permeatu, związana z grubością membrany, jest kluczowa z ekonomicznego punktu widzenia*” Proszę o komentarz, zdanie wydaje się być niejasne.
3. W pracy sporo jest powtórzeń wyrazów, np.:  
Str. 34. „*założenie teorii HSP zakłada...*”  
Str. 36. „*Sorpcja składnika...może ułatwić sorpcję...sorbuje się słabo...*”
4. Str. 39. „*Membrany stosowane w procesie perwaporacji powinny charakteryzować się wysoką selektywnością w stosunku do wybranych składników...wysoką odpornością chemiczną... mechaniczną... niskimi kosztami produkcji*” A co z wydajnością?
5. W pracy brakuje informacji na temat charakterystyki otrzymanych membran, ich struktury, sposobu umieszczenia w module membranowym pracującym w warunkach podciśnienia. Autorka podała jedynie informację o grubości membran wynoszących ok. 33-59  $\mu\text{m}$  – czy wyznaczona grubość dotyczy warstwy aktywnej? Jaka była grubość całej membrany, co stanowiło warstwę podtrzymującą (tzw. suport). Jaka była grubość warstwy aktywnej membran komercyjnych?
6. Jaka była powtarzalność wytwarzanych samodzielnie membran? Jak wyglądała dokładna procedura ich przygotowania (proporcje odczynników, warunki, itp.)?
7. Jakość zdjęć SEM (Rys. 56) nie pozwala ocenić struktury membran. Czy wykonano jakieś dodatkowe analizy samodzielnie wytworzonych membran polimerowych?
8. Str. 57. Rozdział 6.4. „*Po 24 godzinach, membrana została wyciągnięta, a po ustaleniu się równowagi membrana-roztwór...*” Opis nie jest jednoznaczny. Czy równowaga ustalała się po wyjęciu membrany z roztworu? Skąd wiadomo, że po 24h osiągnięta została równowaga? Czy przeprowadzono jakieś eksperymenty kinetyczne?

9. Proces perwaporacji Doktorantka prowadziła w zakresie temperatur 30-50°C i w tych temperaturach powinno się przeprowadzić procesy sorpcji. W jakiej temperaturze prowadzone były eksperymenty sorpcyjne?
10. Wartości parametrów rozpuszczalności dla większości związków organicznych można odnaleźć w literaturze. W przypadku parametru rozpuszczalności dla polimeru (np. PDMS), zwłaszcza wytwarzanego samodzielnie, powinno się go wyznaczyć eksperymentalnie, gdyż na jego wartość mają wpływ właściwości danego polimeru takie jak: skład, warunki polimeryzacji oraz zastosowany czynnik sieciujący. Dostępne dane literaturowe dość znacznie się od siebie różnią. Proszę o komentarz.
11. Czy przeanalizowano bilans masy w układzie?
12. Badania dotyczące długoterminowej pracy membran prowadzono przez 72h. Na jakiej podstawie uznano, że jest to wystarczający czas do potwierdzenia stabilności separacji?

#### Ocena końcowa

Podsumowując, recenzowana rozprawa stanowi przykład bardzo dobrze i szeroko zaplanowanych badań, obejmujących poprawne przygotowanie eksperymentów, ich przeprowadzenie, jak i bardzo szeroką i pogłębioną interpretację wyników. Przedstawione powyżej uwagi i zapytania mają charakter szczegółowy lub dyskusyjny i nie podważają ogólnej bardzo pozytywnej oceny pracy. Mgr inż. Katarzyna Rychlewska podjęła w swej rozprawie ważne i złożone zagadnienia w zakresie określenia możliwości odsiarczania benzyny metodą perwaporacji próżniowej. Przedstawione w pracy wyniki doświadczalne stanowią wartościowy materiał. Doktorantka dowiodła, że jest dobrze przygotowana do realizacji prac badawczych.

**Stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca doktorska spełnia wymagania określone w ustawie z dnia z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami Dz. U. z 2005 r. nr 164 poz. 1365, Dz. U. z 2011 r. nr 84 poz. 455), i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Rychlewskiej do publicznej obrony.**

*Anna Witek-Krowiec*