

prof. dr hab. inż. Janusz Trawczyński
Politechnika Wrocławska
Katedra Chemii i Technologii Paliw
ul. Gdańska 7/9
50-344 Wrocław

Wrocław 12.02.2020

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Justyny Dobosz zatytułowanej: „Synteza i charakterystyka materiałów o strukturze apatytu jako katalizatorów parowego reformingu alkoholi” wykonanej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk im. Włodzimierza Trzebiatowskiego we Wrocławiu, pod opieką prof. dr hab. Mirosława Zawadzkiego.

W ostatnich latach obserwuje się wzmożone zainteresowanie biowodorem, jako czystym i odnawialnym nośnikiem energii. Atrakcyjnym surowcem do jego wytwarzania są alkohole uzyskiwane z biomasy. Kilkunastoprocentowy roztwór etanolu otrzymany w wyniku fermentacji biomasy, może być bezpośrednio wykorzystany do produkcji wodoru z ominięciem kosztownego procesu destylacji. Niemniej atrakcyjnym surowcem do wytwarzania biowodoru, wydaje się być gliceryna powstająca ubocznie w znacznych ilościach w trakcie produkcji FAME. Żadna z dotychczas zaproponowanych metod konwersji obu alkoholi do biowodoru nie doczekała się aplikacji przemysłowej z powodu małej efektywności oraz niezadawalającej jakości otrzymywanego produktu, implikującej konieczność dodatkowych operacji oczyszczania. Wśród rozpatrywanych metod wytwarzania biowodoru, jedną z najbardziej obiecujących wydaje się być reforming parowy alkoholi opisywany akronimem PRE w przypadku etanolu i PRG w przypadku glicerolu. Proces ten realizowany jest z użyciem katalizatorów. Dla zapewnienia jak największej efektywności tych przemian, tzn. maksymalizacji wydajności czystego wodoru i minimalizacji tworzenia depozytu węglowego a katalizatorze, niezbędna jest optymalizacja i dokładna kontrola takich czynników, jak rodzaj katalizatora oraz parametry procesu.

Powyższe względy sprawiają, że temat rozprawy doktorskiej pani mgr Justyny Dobosz, wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Mirosława Zawadzkiego jest ważny i aktualny. Przedmiotem badań opisanych w rozprawie są właściwości fizykochemiczne i katalityczne zawierających tlenki kobaltu i/lub ceru materiałów na bazie hydroksyapatytu. Praca jest bardzo obszerna - liczy 220 ponumerowanych stron i ma układ typowy dla rozpraw doktorskich. Jej najważniejszymi elementami są:

- Wprowadzenie literaturowe do wykonanych badań (54 strony),
- Cel pracy (1 str.),
- Metodyka badań (10 str.),

- Wyniki badań wraz z dyskusją (104 str.),
- Podsumowanie wyników i wnioski (4 str.),
- Bibliografia (300 pozycji)

Pracę uzupełniają m.in., spis tabel i rysunków oraz spis dorobku konferencyjnego i publikacyjnego Doktorantki.

W części literaturowej Doktorantka przedstawiła ogólne wiadomości dotyczące wodoru, etanolu i glicerolu, parowego reformingu tych alkoholi a także katalizatorów stosowanych w tej przemianie. Ponadto, sporo miejsca Autorka poświęciła omówieniu budowy i właściwości apatytów, w tym zastosowań hydroksyapatytu w katalizie. Ogólnie biorąc, część literaturowa jest w miarę poprawnym wprowadzeniem do części eksperymentalnej pracy. Jednakże jest tam również sporo informacji pozostających w tylko bardzo luźnym związku z tematyką pracy, np. obszernie fragmenty dotyczące charakterystyki wodoru i metod jego wytwarzania. Takich nic nie wnoszących informacji w części literaturowej jest sporo i lektura tej części tekstu w niewielkim tylko stopniu pomaga zrozumieć, dlaczego Autorka podjęła się realizacji zadań wymienionych jako cel pracy.

Szkoda, że w przeglądzie zabrakło miejsca na krytyczną analizę prezentowanych informacji oraz ich syntezę czy choćby podsumowanie. Tekst jest „przegadany”, obarczony sporą dozą nieporadności językowej, potocznych zwrotów. Krytyczne omówienie dotychczas opublikowanych prac dotyczących PRE czy PRG oraz katalizatorów do tego celu używanych, umożliwiłoby szerszą i bardziej wnikliwą dyskusję wyników uzyskanych w dalszej części pracy. Byłoby to tym bardziej możliwe, że dobór źródeł cytowanych w rozprawie jest właściwy a bardzo obszerny spis literatury (300 pozycji), obejmuje niemal wszystkie najnowsze doniesienia związane z tematyką rozprawy. Pomimo analizy tak obszernej bazy bibliograficznej, Doktorantka nie uzasadniła dlaczego wybrała hydroksyapatyt jako materiał, na bazie którego wytwarzała i badała katalizatory parowego reformingu obu alkoholi.

Zastrzeżenia budzi sformułowanie celu rozprawy – Doktorantka nie określiła głównego celu swojej pracy. Zamiast tego, Autorka przedstawiła siedem celów szczegółowych, które moim zdaniem opisują, przynajmniej po części, raczej zakres pracy a nie jej cel; nie określiła natomiast wyraźnie zakresu rozprawy.

W pracach naukowych istotnym jest zachowanie spójności pomiędzy tytułem pracy, jej celem i przedmiotem wykonywanych badań. Uważam, że tytuł pracy został sformułowany niezbyt fortunnie, gdyż jak wykazały rezultaty badań Autorki, materiały o strukturze apatytu trudno jest określić mianem katalizatorów parowego reformingu alkoholi. Aktywność tych materiałów w reakcji PRE niewiele odbiega od „aktywności” wykazywanej przez tak inertny materiał, jak korund. Dlatego bardziej poprawnym byłoby, gdyby w tytule rozprawy apatyty były określone mianem nośników katalizatorów.

Przedmiotem badań Doktorantki były cztery grupy materiałów: wytworzony dwoma różnymi metodami hydroksyapatyt wapniowy oraz hydroksyapatyty wapniowe modyfikowane w różny sposób tlenkami kobaltu oraz kobaltu i ceru. Do syntezy hydroksyapatytów Doktorantka stosowała metodę hydrotermalną i strąceniową a na otrzymanych w ten sposób hydroksyapatytach, metodą impregnacji osadziła tlenki kobaltu, kobaltu i ceru oraz potasu. Ponadto, stosując metodę hydrotermalną część wapnia w hydroksyapatycie zastąpiła jonami kobaltu. Wszystkie spreparowane materiały scharakteryzowała przy pomocy zróżnicowanych metod fizykochemicznych: XRD, SEM, EDS, TEM, BET, TPRH₂, FT-IR, LRS a ich właściwości katalityczne określiła na podstawie wyników testów aktywności katalitycznej w reakcjach PRE i PRG; po testach ponownie scharakteryzowała ich strukturę, teksturę i morfologię.

Praca zawiera obszerny materiał doświadczalny. Do najważniejszych rezultatów przeprowadzonych przez Doktorantkę eksperymentów należą:

- określenie wpływu metody syntezy na wybrane właściwości fizykochemiczne hydroksypatytów zawierających tlenki kobaltu i/lub ceru,
- wykazanie, że hydroksypatyt jako nośnik katalizatorów jest niestabilny w warunkach obu badanych reakcji; stabilność wzrasta po wprowadzeniu soli kobaltu (ceru) do jego struktury,
- stwierdzenie, że osadzone na hydroksypatycie katalizatory kobaltowo-cerowe zapewniają znaczącą wydajność wodoru w reakcjach PRE i PRG,
- opisanie przemian, jakim ulegają osadzone na hydroksypatycie i zawierające tlenki kobaltu i/lub ceru katalizatory w warunkach reakcji PRE i PRG,
- potwierdzenie korzystnego wpływu ditlenku ceru na właściwości katalityczne i stabilność katalizatorów parowego reformingu etanolu i glicerolu,
- określenie głównych ścieżek przemiany etanolu i glicerolu w warunkach parowego reformingu obu tych alkoholi na badanych materiałach.

Wśród dyskusyjnych elementów pracy można wymienić następujące:

- Na Rys. 21 Doktorantka przedstawiła równowagowe wartości stopnia konwersji glicerolu w funkcji temperatury. Można z niego odczytać, że pod ciśnieniem 1 bar już w temperaturze 550°C konwersja glicerolu wynosi 75% w 575°C przekracza 85% a więc bardzo szybko rośnie wraz z temperaturą. W pracy testy aktywności w reakcji PRG były prowadzone w temperaturach 650 – 800°C. Krzywe opisujące zależność konwersji glicerolu od temperatury na badanych przez Doktorantkę materiałach z dużą dokładnością oddają zależność termodynamiczną. Tak więc pojawia się pytanie o działanie katalityczne badanych w pracy materiałów, tzn.: czy zwiększają one szybkość dojścia układu do stanu równowagi czy też może zmieniają selektywność reakcji. Na te pytania recenzowana rozprawa doktorska daje tylko częściową odpowiedź. W pracy nie przedstawiono wyników referencyjnych, do których można by przyrównać rezultaty testów – np. „ślepej próby”, tzn. rezultatów testów z użyciem materiału inertnego. Brakuje również informacji o powtarzalności testów aktywności. Dodatkowo, porównywanie selektywności katalizatorów w warunkach niemal 100%-owej konwersji i braku stabilności aktywności jest nader dyskusyjne, szczególnie w sytuacji braku bilansu masy oraz możliwych w warunkach reakcji ograniczeń dyfuzyjnych. Dlatego trudno jest jednoznacznie ocenić katalityczne właściwości hydroksypatytów.
- Końcowa temperatura obróbki termicznej wszystkich katalizatorów wynosiła 600°C tymczasem test PRG prowadzony był w temperaturach 650 – 800°C. Dlatego porównanie właściwości katalizatorów świeżych oraz po pracy jest mało wartościowe.
- W produktach reakcji PRG zwykle występują produkty ciekłe. Z informacji na str. 75 wynika, że Doktorantka rejestrowała i analizowała takie produkty w swoich badaniach. W rozprawie nie znalazłem wyników tych analiz, tymczasem tworzenie produktów ciekłych jak i depozytu węglowego, powinno być uwzględnione w bilansie masy. Brak tych informacji w istotny sposób utrudnia analizę wyników testów aktywności badanych materiałów. Proszę o informację jaki był skład tych cieczy? Czy był wykonywany bilans węgla? Jaka część glicerolu konwertowała do produktów ciekłych?

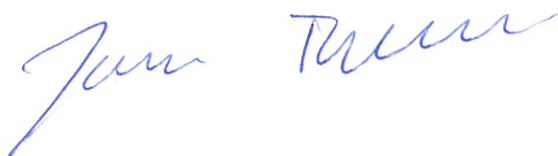
- Rozdział “Podsumowanie wyników i wnioski” zawiera m.in., 18 wniosków szczegółowo i rozwlekle podsumowujących rezultaty badań. Niektóre z nich są powtórzeniem treści zawartych w rozdziale „Wyniki badań i dyskusja” i wymagają dopracowania. Brakuje generalnych wniosków, uogólniających wyniki pracy. Autorka powinna krytycznie zweryfikować przedstawione wcześniej informacje i skupić się na najistotniejszych, odnoszących się bezpośrednio do celu pracy. Zabrakło również wniosku podsumowującego, dotyczącego efektywności hydroksyapatytów, jako katalizatorów reakcji PRE i PRG. Pomimo dużej liczby wniosków, wyniki badań dotyczących ostatniego z celów przedstawionych w rozdziale „Cel pracy” zostały skwitowane jednym, krótkim ogólnikiem.
- Proszę o wyjaśnienie dlaczego wartości teoretycznej konsumpcji wodoru niemal w każdej tabeli są inne, często różnic tych nie da się wyjaśnić różnicami zawartości tlenków metali – np. Tab. 32.
- Na podstawie zamieszczonych w rozprawie opisów (str. 67 – 69) nie można powtórzyć wykonanych przez Autorkę syntez, brakuje tam szczegółów dotyczących mas substratów, środowiska wygrzewania próbek.

Przedstawiona do oceny rozprawa świadczy o wielkiej pracowitości jej Autorki. Materiał doświadczalny dotyczący właściwości katalitycznych hydroksyapatytów - czystych i modyfikowanych tlenkami kobaltu oraz ceru - jest bardzo obszerny. Mnogość wytworzonych i przebadanych nośników i katalizatorów, solidnie udokumentowane rezultaty badań oraz wyciągnięte na ich podstawie wnioski (choć w części dyskusyjne), wnoszą nowe elementy do wiedzy o nie zawierających metali szlachetnych katalizatorach parowego reformingu etanolu i glicerolu. Powyższe uwagi traktuję jako sugestie do ewentualnych dalszych, pogłębionych badań nad naturą i właściwościami tego typu katalizatorów w ważnych i perspektywicznych reakcjach otrzymywania wodoru z bioalkoholi. Z dołączonego do rozprawy wykazu wynika, że Doktorantka jest współautorką licznych wystąpień konferencyjnych oraz siedmiu publikacji, w tym pięciu dotyczących zagadnień poruszanych w pracy doktorskiej. Pozytywnie świadczy to o trafności wyboru tematu pracy i wartości uzyskanych wyników.

Pod względem formalnym praca nie wzbudza istotnych zastrzeżeń. Napisana jest poprawnie, chociaż dosyć nieporadnym język, w całości jest „przegadana”, jest w niej wiele powtórzeń, niepotrzebnych informacji. Autorka prezentuje i z wielkim zapałem bardzo szczegółowo dyskutuje wszystkie wyniki pomiarów, chociaż wiele z nich nie wnosi istotnych informacji do poruszanych kwestii. Końcowa korekta nie była dostatecznie precyzyjna i nie udało się Doktorantce uniknąć błędów literowych, niejasności językowych oraz stylistycznych a także merytorycznych (np. nieodróżnianie „cząsteczki” od „cząstki” czy też „ziarna” od „kryształitów” bądź „ilości” od „stężenia”, „wydajności” czy „zawartości”, niezrozumiały wzór (56), sformułowania typu: „produkty reakcji pokazują, że ...”, liczne literówki, podwójnie wymieniona pozycja [17] i [20] w spisie literatury).

Przedstawione w recenzji uwagi dyskusyjne oraz dostrzeżone uchybienia nie mają istotnego wpływu na moją pozytywną ocenę pracy. Dostarcza ona wiele interesujących wyników i wniosków, które mogą być wykorzystane w pracach nad dalszym doskonaleniem tlenkowych katalizatorów reakcji PRE i PRG. Dyskusja rezultatów eksperymentów oraz wnioski z nich wynikające, pomimo wymienionych przeze mnie słabości, są poprawne i wnoszą nowe wartości do aktualnej wiedzy dotyczącej tematyki pracy.

W podsumowaniu stwierdzam, że pani mgr Justyna Dobosz przedstawiła rozprawę doktorską, zawierającą elementy nowości naukowej. Spełnia ona wymagania, zarówno zwyczajowe, jak i formalne, stawiane pracom doktorskim i określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 poz. 822 ze zm.) oraz Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich i habilitacyjnych oraz w postępowaniu o nadanie tytułu naukowego profesora (Dz. U. z 2018 r. poz. 261). Na podstawie powyższego, składam wniosek do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN o dopuszczenie pani mgr Justyny Dobosz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Jan T...'.