

Prof. dr hab. inż. Jerzy Walendziewski
Politechnika Wrocławska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii i Technologii Paliw
ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław

Wrocław 2020. 02. 10.

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Justyny Dobosz pt.: „Synteza i charakterystyka materiałów o strukturze apatytu jako katalizatorów parowego reformingu alkoholi ” wykonanej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk im. W. Trzebiatowskiego we Wrocławiu.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska wykonana została w INTiBS PAN we Wrocławiu pod opieką naukową promotora, prof. dr hab. Mirosława Zawadzkiego. Doktorantka, mgr Justyna Dobosz przedstawiła rozprawę w formie opracowania liczącego 221 stron, podzielonego na rozdziały zatytułowane odpowiednio do ich treści, zaś najważniejsze to:

Wprowadzenie, 2 strony tekstu to uzasadnienie kierunku badań realizowanych przez Doktorantkę. Jest to z jednej strony konieczność poszukiwania nowych surowców do produkcji wodoru i tu wybór pada na etanol i glicerol z których w wyniku parowej konwersji można uzyskać spore wydajności wodoru. Z drugiej strony procesy konwersji tych alkoholi wymagają stosowania odpowiednich katalizatorów i procesów. W oparciu o dokonane rozeznanie literaturowe Doktorantka doszła do wniosku że obiecującym kierunkiem badań są katalizatory na nośnikach hydroksyapatytowych z kobaltem i cerem jako składnikami fazy aktywnej i potasem jako promotorem.

Część teoretyczna, obejmująca w sumie 52 str., charakteryzująca wodór jako paliwo i stosowane w rozprawie reagenty etanol i glicerol z punktu widzenia ich właściwości i reaktywności w procesie parowego reformingu w obecności wybranych materiałów katalitycznych spreparowanych z zastosowaniem hydroksyapatytów zarówno jako katalizatorów jak i nośników podstawianych i impregnowanych głównie jonami kobaltu i ceru. Sporo uwagi w analizie literaturowej problemu reformingu alkoholi poświęciła Doktorantka efektywności różnych form reformingu wymienionych alkoholi, w tym parowego, suchego i autotermicznego.

Cel pracy, w którym Doktorantka sprecyzowała cel swoich badań, jako określenie korelacji pomiędzy metodą preparatyki hydroksyapatytów i spreparowanych przy ich użyciu katalizatorów kobaltowych i cerowych modyfikowanych potasem a ich właściwościami fizykochemicznymi oraz

aktywnością i selektywnością w reakcjach reformingu parowego glicerolu i etanolu z punktu widzenia produkcji wodoru.

W rozdziale Metodyka (10 str.), Doktorantka omówiła metodykę prowadzenia badań, poczynając od preparatyki hydroksyapatytów jako nośników i katalizatorów poprzez metody osadzania składników fazy aktywnej, kobaltu, ceru i potasu, na nośniku po stosowane, liczne metody badawcze właściwości fizykochemicznych nośników i katalizatorów oraz metody badań ich aktywności katalitycznej w reakcjach konwersji alkoholi do wodoru jako produktu głównego.

Wyniki badań i dyskusja to najobszerniejszy rozdział (106 stron), w którym Doktorantka przedstawiła uzyskane wyniki badań i dokonała szczegółowej analizy właściwości spreparowanych nośników hydroksyapatytowych oraz katalizatorów kobaltowych, kobaltowo-cerowych i cerowych ich wersji modyfikowanych potasem z punktu widzenia właściwości powierzchniowych, struktury krystalicznej i porowatej i aktywności katalitycznej w wymienionych wyżej reakcjach.

Podsumowanie wyników i wnioski to 4 stronicowy rozdział w którym Doktorantka ocenia uzyskane wyniki badań wskazując na ich poznawcze i użytkowe aspekty.

Pozostałe części rozprawy, o nieco mniejszych objętościach i znaczeniu noszą tytuły: *Streszczenie* (1 str.), *Wnioski* (3 str.) oraz *Literatura* (17 str.) z danymi 300 pozycji literaturowych, cytowanych w pracy przez Autorkę, *Spis Tabel* i *Spis Rysunków* w sumie 14 stron.

Ocenę recenzowanej rozprawy doktorskiej przedstawiłem w kilku częściach, zwracając uwagę zgodnie z wymogami Ustawy i przyjętymi zwyczajami na następujące zagadnienia:

1. Aktualność i oryginalność tematyki rozprawy,
2. Wiedza naukowa doktorantki, poziom naukowy realizacji programu badań, dyskusji wyników, nowoczesność stosowanych metod badawczych i analitycznych,
3. Poziom redakcyjny rozprawy,
4. Uwagi merytoryczne do recenzowanej rozprawy.

Ad 1. Aktualność i oryginalność i tematyki rozprawy. W ostatnich latach wodór jako paliwo bez emisyjne rozpała wyobraźnię nie tylko specjalistów i naukowców ale także zwykłych obywateli zaniepokojonych emisją ditlenku węgla i efektem cieplarnianym. Tematyka recenzowanej rozprawy doktorskiej wpisuje się jednak tylko częściowo w tę tematykę. Problem bowiem w tym że dostępne ilości zarówno etanolu jak i gliceryny jako surowców do produkcji wodoru to kropla w morzu zapotrzebowania na wodór jako paliwo.

Zatem nie te surowce i nie te ilości. Surowce te występujące w łatwej do operowania fazie ciekłej mogą być jednak bardzo dobrymi zamiennikami gazu ziemnego lub innych paliw gazowych do zasilania ogniw paliwowych. Operowanie surowcami takimi jak glicerol czy etanol nie nastrocza większych problemów a wytworzony z nich wodór może zasilać ogniwa paliwowe.

Z punktu widzenia praktycznych zastosowań rezultatów podjęta przez Doktorantkę tematyka badań jest aktualna. Ale czy jest oryginalna? Obszerny przegląd literaturowy na ten temat wskazuje że hydroksyapatyty były badane w tych procesach chociaż niezbyt intensywnie. Nikiel jest dobrze znanym katalizatorem parowego reformingu znacznie mniej obszerna jest wiedza na temat zastosowań kobaltu w szczególności na nośnikach hydroksyapatytowych z kobaltem lub cerem dotowanych potasem jako składnikami fazy aktywnej.

Na podstawie przytoczonych informacji oraz uzyskanych rezultatów badań można postawić tezę, że w przedstawionej do recenzji rozprawie doktorskiej Doktorantka podjęła ważne i aktualne zadania badawcze, a uzyskane wyniki poszerzają stan wiedzy na temat metodyki wytwarzania hydroksyapatytów i spreparowanych na nich katalizatorów kobaltowych i kobaltowo-cerowych a także potencjalnego praktycznego ich wykorzystania.

Ad. 2. Wiedza naukowa doktorantki, poziom naukowy realizacji programu badań, dyskusji wyników, nowoczesność stosowanych metod badawczych i analitycznych

Wiedzę naukową Doktorantki związaną z realizowanym tematem badawczym oceniam na podstawie poziomu opracowania przeglądu literaturowego, sformułowania celu badań i jego realizacji w części badawczej. Analiza danych literaturowych jest dość obszernym rozdziałem w którym Doktorantka w oparciu o 300 pozycji literaturowych omawia najważniejsze zagadnienia związane z rozprawą doktorską tj. stosowanych technologii wytwarzania wodoru, reformingu parowego glicerolu i etanolu oraz stosowanych w tych procesach katalizatorów, zwracając także uwagę na katalizatory kobaltowe na różnych nośnikach i hydroksyapatytów jako nośników i katalizatorów. Z przedstawionego opisu wynika, że informacje na temat zastosowania katalizatorów cerowych ale także apatytów w tym procesie są raczej ograniczone. Z tego względu ukierunkowanie badań reformingu parowego alkoholi przy użyciu katalizatorów kobaltowych i kobaltowo-cerowych na nośnikach hydroksyapatytowych, obszaru badawczego dotychczas niezbyt rozpoznanego należy uznać za posunięcie przemysłane i oryginalne ale nieco ryzykowne. Z dokonanego przeglądu literaturowego wynika, że informacje na temat zastosowania ceru w reformingu parowym są raczej skąpe. W rozdziale III Wstęp teoretyczny w punktach 3.2.5.2 Katalizatory reformingu etanolu i 4.2.6.2. Katalizatory reformingu glicerolu jest tylko jeden podpunkt, „Katalizatory kobaltowe”.

Brak jest w spisie treści rozdziału o katalizatorach cerowych. Czy na ten temat nic nie wiadomo?? Poza tym jeżeli jest jeden podpunkt rozdziału to powinno ich być więcej, przynajmniej dwa.

Poziom naukowy badań objętych rozprawą oceniam pozytywnie. Po pierwsze sformułowany cel badań jest wciąż aktualny jak że wodór jako paliwo jest atrakcyjny a proces konwersji parowej zwłaszcza alkoholi do wodoru wymagający doskonalenia. Doktorantka wykazała się sporą wiedzą i umiejętnościami w preparowaniu nośników i katalizatorów oraz w badaniu ich właściwości. Do badań właściwości fizykochemicznych katalizatorów i ich aktywności. Doktorantka stosowała szereg nowoczesnych, efektywnych i powszechnie uznanych wyżej wymienionych metod instrumentalnych. Umiejętnie prezentuje, dokonuje, czasami zbyt dokładnie opisu i interpretacji wyników badań właściwości fizykochemicznych wytworzonych katalizatorów i aktywności. W dyskusji wyników, pomimo obszernego rozeznania literaturowego dość rzadko jednak komentuje wyniki własne w porównaniu z wynikami badań opublikowanych w literaturze. W podsumowaniu tej części recenzji stwierdzam, że wartość naukowa zrealizowanych badań jest na dobrym poziomie, wsparta przez zastosowanie nowoczesnych metod badawczych. Zarówno obszerny przegląd literaturowy jak i interpretacja uzyskanych wyników badań wskazują na sporą wiedzę doktorantki w dziedzinie rozprawy oraz przygotowanie do samodzielnego formułowania zadań badawczych i ich realizacji.

Ad. 3. Poziom redakcyjny rozprawy

Z redakcyjnego punktu widzenia recenzowana praca doktorska jako całość została opracowana poprawnie. Układ pracy jest typowy a główne jej rozdziały wchodzą zwyczajowo w skład rozpraw naukowych, w tym rozpraw doktorskich. Część literaturowa, opis badań własnych i dyskusja wyników przedstawione zostały logicznie i czytelnie. Załączone rysunki i wykresy, w większości kolorowe oraz tabele z wynikami są czytelne i zrozumiałe. Obszernie cytowana literatura podana jest w rozdziale VIII. Literatura poprawnie, z tytułami publikacji i skróconymi zgodnie z zaleceniami nazwami czasopism.

Widoczne są w pracy także liczne usterki redakcyjne wynikające z przeważnie z niedokładnej korekty. W pracy jest sporo niezbyt poprawnych sformułowań takich jak „spadek masy” zamiast ubytek masy (str. 97) „spadek temperatury” zamiast obniżenie temperatury czy wzrost CO₂. (str.118). Równanie chemiczne nr 60 jest niepoprawne, niezbilansowane a całkowita objętość porów w Tabelach 16 i 18 podana jest w nm. Niezbyt zrozumiałe jest stosowanie wzoru 52 do obliczania masy, naważki katalizatora do wykonania badań aktywności katalizatorów. Brak jest wymiaru parametru f przepływu całkowitego gazów (jakich??) i dlatego do obliczeń stosowany jest GHSV skoro oblicza się masę katalizatora a w GHSV objętość przepływającego gazu jest

odniesiona do objętości katalizatora. Pewne zastrzeżenia budzi opis preparatyki katalizatorów w której podano objętości wody i amoniaku ale nie podano naważek reagentów stałych. Schematy syntezy katalizatorów Rys. 28 i 29 są wykonane nie do końca logiczne bo prostokąty z opisami prezentują raz opis czynności, np. Wygrzewanie a raz produkt lub półprodukt np. Mieszanina reakcyjna. Innym razem czynności są podawane jako strumień boczny.

Ad. 4. Uwagi merytoryczne do recenzowanej rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska została poświęcona badaniu korelacji pomiędzy metodą preparatyki, składem katalizatorów a ich właściwościami fizykochemicznymi oraz aktywnością i selektywnością w reakcjach reformingu parowego wybranych alkoholi. W sporym stopniu Doktorantka zrealizowała to zadanie chociaż w całej dyskusji wyników i podsumowaniu jest sporo niejasności.

Katalizatory reformingu parowego alkoholi stosowane są w wysokich temperaturach, rzędu 500 do 800 °C. zatem ich obróbka termiczna na etapie preparatyki powinna być prowadzona przynajmniej w tej temperaturze, tj. procesu aby ewentualny rozkład termiczny ich składników nie następował w trakcie badań aktywności. Z tego punktu widzenia ważne są nie tylko badania DTG próbek pobranych po procesie ale także całkowity ubytek masy katalizatora w trakcie procesu. Dałoby to informację o stabilności składników katalizatora w wysokich temperaturach w dłuższym okresie. Z podanych informacji wynika że to głównie hydroksyapatyt jest podatny na rozkład termiczny. Niejasne jest w tym aspekcie stwierdzenie że w trakcie analizy DTG następuje częściowa desorpcja węglanów. Brak wysokotemperaturowej obróbki katalizatorów w trakcie preparatyki jest przyczyną obserwowanego spiekania składników katalizatora i zwiększenia rozmiarów krystalitów w trakcie badań aktywności.

Większość badanych katalizatorów jest aktywna w reakcji konwersji alkoholi, nawet ponad 90 % a selektywność do wodoru w obecności niektórych z nich sięga ponad 50%. W sporej części badań konwersji alkoholi w obecności badanych katalizatorów obserwuje się jednak brak stabilności konwersji lub selektywności w tym selektywności do wodoru, Wynikać to może z faktu, że czas trwania testu trwał 5-6 godzin jeszcze nie nastąpiła stabilizacja aktywności. Z przedstawionych wyników badań wynika, że najlepsze wyniki Doktorantka uzyskiwała stosując katalizatory kobaltowo-cerowe, zwłaszcza w przypadku konwersji etanolu. W badaniach konwersji w funkcji temperatury wysokiej konwersji etanolu, ponad 98 % w temperaturze 700-750 °C towarzyszy zawartość wodoru w mieszaninie reakcyjnej sięga do wodoru ponad 60 % (Rys. 161). Jednakże w badaniach konwersji w funkcji czasu w przypadku glicerolu przy porównywalnej konwersji w obecności katalizatorów 10 Co i 10% Co+ Ce obserwuje się zmniejszenie

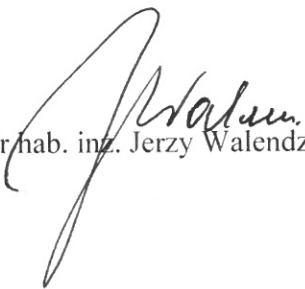
selektywności do wodoru z 70 % do 55 % w przypadku katalizatora Co+Ce i z 75 do 50 % w przypadku katalizatora Co, w czasie 6 godz. (Rys. 151). Wskazuje to oczywiście na brak ich stabilności. Stabilność konwersji glicerolu przy zmniejszającej się selektywności wymagałaby wyjaśnienia ewentualnie w dalszych badaniach. Podobnie należałoby wyjaśnić przyczyny osadzenia dużej zawartości depozytów węglowych na katalizatorach na nośniku hydroapatycie S po kilku godzinach badań konwersji etanolu (nawet powyżej 25 %!). Zaskakująca jest przy tym stabilność konwersji etanolu na poziomie prawie 100 % i rosnąca z około 25 do około 50 % wydajność wodoru w czasie testu do 6 godzin. Brak jest w pracy informacji na temat masy depozytów na katalizatorach po reformingu glicerolu na tym samym katalizatorze.

Doktorantka przedstawiła w pracy dużą ilość wyników, dobrze zaprezentowanych w formie wykresów lub tabel czy zdjęć i szczegółowo omówionych. Sformułowała liczne wnioski które są raczej obserwacjami niż wnioskami w których można by znaleźć informację które katalizatory mają określoną aktywność i selektywność i z czego to wynika. Istotnym podsumowaniem wyników rozprawy jest ostatni akapit „Podsumowania” w którym Doktorantka stwierdza, że jedynie w przypadku katalizatorów serii Co-Ce/HAp-S główną reakcją na ich powierzchni jest parowy reforming etanolu prowadzący od wytworzenia gazu syntezowego, w którym obok wodoru i tlenu węgla znajduje się ditlenek węgla. Byłoby dobrze uzasadnić dlaczego tak jest, zwłaszcza że w przypadku także tych katalizatorów obserwuje się duże ilości depozytów koksowych osadzanych na ich powierzchni. Jest to z reguły trudne zadanie, czasami tych korelacji nie ma wprost a może być tak że konieczne jest zbadanie innych właściwości katalizatorów niż zaprezentowane. Nasuwa się też pytanie co się będzie działo po dobie lub tygodniu pracy katalizatora Co-Ce/HAp-S skoro tak duże ilości depozytów węglowych osadzają się już po 6 godzinach pracy??

Przedstawione powyżej zastrzeżenia oraz uwagi krytyczne i polemiczne psują nieco pozytywny obraz rozprawy, jednakże nie umniejszają znacząco jej wartości naukowej i poznawczej, którą oceniam wysoko. Cel pracy w znacznym stopniu został osiągnięty, a zastosowanie nowoczesnych technik badawczych oraz szczegółowa dyskusja wyników wywierają korzystne wrażenie i świadczą o dobrym przygotowaniu Doktorantki do prowadzenia pracy naukowej. Podjęty temat był bardzo ambitny, praca zawiera elementy nowości naukowej, a Autorka wykazała się dużym talentem eksperymentatorskim. Otrzymane wyniki mają sporą wartość poznawczą, zaś ewentualny potencjał aplikacyjny niektórych propozycji katalizatorów powinien być wyjaśniony po badaniach uzupełniających. Doktorantka jest już autorką siedmiu publikacji, w tym kilku w renomowanych czasopismach i 14 wystąpień konferencyjnych. Na podkreślenie zasługuje także fakt, że część wyników przedstawionych w pracy została już opublikowana lub była prezentowana na konferencjach naukowych.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana praca, jako samodzielny dorobek mgr Justyny Dobosz spełnia zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim i odpowiada kryteriom ustalonym w Ustawie o Tytule Naukowym i Stopniach Naukowych oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki z dnia 14. 03. 2003 r. (Dz. U. 2003 nr 65 poz. 595, z późniejszymi zmianami). Wniosuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław, 10. 02 2020 r.


Prof. dr hab. inż. Jerzy Walendziewski