

Dr hab. inż. Aleksandra Masalska
Politechnika Wrocławska
Wydziałowy Zakład Chemii i Technologii Paliw
ul. Gdańska 7/9
50-344 Wrocław

Wrocław 18.11.2016.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Marcina Cichego pt. „*Badania katalizatorów reformingu parowego glicerolu*” wykonanej w Zakładzie Technologii Chemicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie Skłodowskiej pod opieką prof. dr hab. Tadeusza Borowieckiego.

Tematyka pracy wpisuje się w aktualne potrzeby badań nad zagospodarowaniem dużej ilości frakcji glicerynowej, która jest technologicznym produktem odpadowym przy produkcji estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych (FAME). Są one stosowane jako biokomponenty lub jako samodzielne paliwo (tzw. biodiesel). W Polsce badania nad zagospodarowaniem frakcji glicerynowej wymuszone są *m.in.* przez wymogi Unii Europejskiej w zakresie wymaganego poziomu zawartości biokomponentów w oleju napędowym. Oczywiście więc jest, że temat recenzowanej pracy doktorskiej odpowiada tym zapotrzebowaniom.

Rozprawa doktorska pana mgr Marcina Cichego należy do bardzo obszernych prac doktorskich - liczy 207 stron. Składa się z części literaturowej (ok. 1/3 pracy) zawierającej wprowadzenie i przegląd literatury tematu prowadzący do sformułowania celu pracy oraz części doświadczalnej zawierającej metodykę badań, wyniki badań wraz z ich dyskusją i wnioskami. Obydwie części zakończone są spisem literatury.

Część literaturowa

Składająca się z 67 stron część literaturowa oparta jest na analizie 258 publikacji i zawiera najważniejsze informacje dotyczące właściwości i otrzymywania glicerolu oraz nowych kierunków jego wykorzystania. Szeroko zostały omówione procesy reformingu, w tym reforming parowy glicerolu (a więc zagadnienie ściśle związane z tematem pracy). W świetle aktualnej literatury Doktorant omówił reakcje zachodzące w reformingu parowym glicerolu i uwarunkowania termodynamiczne procesu. Szczególnie dużo miejsca Autor poświęcił na przedstawienie aktualnego stanu wiedzy na temat stosowanych w tym procesie katalizatorów. Opisał wyniki badań, które miały na celu określenie wpływu nośnika i dodatku promotorów na właściwości najczęściej badanych (z powodu ceny i aktywności) katalizatorów niklowych. Część literaturową zakończył podsumowaniem w którym stwierdził, że celowe są dalsze badania nad opracowaniem katalizatorów przeznaczonych do reformingu parowego glicerolu, które charakteryzowałyby się wysoką aktywnością i stabilnością. Uważam, że ta część rozprawy, oparta na dyskusji aktualnej literatury źródłowej, stanowi dobre wprowadzenie do badań Autora.

W tym miejscu pragnę podkreślić, że Doktorant wykazał dojrzałość w pisaniu opracowań naukowych przejawiającą się między innymi umiejętnością porównywania wyników badań zaczerpniętych z różnych źródeł literaturowych. Przykładem ilustrującym tę umiejętność mogą być liczne tabele zbiorcze zawierające dane pochodzące z wielu publikacji i prezentujące wyniki badań wielu autorów (tabele 5-8). Należy tu zaznaczyć, że literatura dotycząca reformingu parowego glicerolu jest ogromna i trzeba sporych umiejętności, żeby wybrać z niej

najważniejsze pozycje. Olbrzymia liczba cytatów literaturowych świadczy o sumienności i pracowitości Doktoranta.

W moim jednak odczuciu, w rozdziale „Mechanizm reakcji”, zbyt mało uwagi Autor poświęcił opisowi reakcji zachodzących podczas reformingu parowego glicerolu.

Przy tak obszernym przeglądzie literatury Autor nie uniknął błędów i niedociągnięć, które z obowiązku recenzenta muszę wymienić. W rozdziale 4.7 dezaktywacja miejsc kwasowych jest błędnie przypisana wymianie miejsc kwasowych w katalizatorze z Na^+ na H^+ . Na rys. 19 niezrozumiała jest legenda. Krzemionka będąca nośnikiem katalizatora Pt nie ma charakteru kwasowego (s. 43, poz. [123]). W układzie Ni/SBA-15 nikiel nie może być stabilizowany w sieci krystalicznej krzemionki, bowiem ściany materiału mezoporowatego SBA-15 są amorficzne (s. 47). Mało zrozumiały jest fragment przeglądu literatury wyjaśniający ograniczenie zawęglania katalizatora Ni/ Al_2O_3 po wprowadzeniu MgO (s. 48).

Część doświadczalna

Część doświadczalna rozprawy doktorskiej zaczyna się od sformułowania celu pracy, do którego doprowadziły go wnioski wynikające z przeglądu literatury.

Celem pracy było poszukiwanie aktywnego i taniego katalizatora reformingu parowego glicerolu. Drogą do tego celu było spreparowanie serii katalizatorów niklowych wśród których znalazły się nowe dotąd niebadane katalizatory jak i katalizatory o znanej formule. Dodatkowym celem były również „próby odnalezienia korelacji pomiędzy aktywnością i selektywnością katalizatorów a zmianami ich właściwości fizykochemicznych powodowanych wprowadzoną modyfikacją składu czy sposobu otrzymywania”. Takie założenia pracy były logicznie uzasadnione. Układy katalityczne znane z literatury były badane w różnych warunkach i trudno porównać ich aktywność. Znajomość zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi katalizatorów (na które wpływa skład chemiczny i sposób ich preparatyki) a ich właściwościami katalitycznymi, jak słusznie zauważył Doktorant, jest warunkiem koniecznym przy wykorzystaniu ich w praktycznych zastosowaniach.

W dalszej części pracy Doktorant opisuje syntezę katalizatorów niklowych, po czym następuje opis technik badawczych stosowanych w pracy. Niestety miejscami opis ten jest mało precyzyjny i niejasny. Wyjaśnienia we wzorach opisujących wielkość krystalitów (równanie 21, s.76) są mało precyzyjne. Brak informacji o redukcji próbek przed oznaczeniami składu fazowego. Takiej informacji nie ma też w dyskusji wyników. W opisie XPS niejasny jest dla mnie sposób przygotowania próbki. Próbkę zredukowano (w jakiej temperaturze? 800°C?) a następnie pasywowano. Jaki był cel takiej obróbki? Otrzymane widma XPS Doktorant opisuje jako „przed doredukowaniem”. Następnie próbka była zredukowana w 400°C i widmo opisywane jako „po doredukowaniu”.

Przy opisie aktywności Doktorant charakteryzuje obciążenie katalizatora (s. 81) podając godzinową objętość dozowanych substratów odniesioną do jednostki masy katalizatora (co jest zrozumiałe ze względu na małe naważki katalizatora). Do tak zdefiniowanego obciążenia stosuje akronim GHSV, który wcześniej definiuje jako godzinową objętość dozowanych substratów odniesioną do jednostki objętości katalizatora.

Z tabeli 11 (s. 82) podającej parametry prowadzenia reakcji wynika, że ze stosunek molowy pary wodnej do par glicerolu jest inny niż założony. W rozdziale 9.10.3 Autor przedstawia wzór (równanie 31, s. 83) do wyliczania selektywności do wodoru powołując się na błędne pozycje literaturowe.

Ocena wyników badań, ich dyskusji i wniosków

Materiał doświadczalny zebrany w recenzowanej pracy jest bardzo bogaty. Najpierw Doktorant zbadał serię katalizatorów niklowych na różnych nośnikach: CeZrO_2 , $\square\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , CeO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (seria I), następnie przebadał serię katalizatorów bazujących na nośniku CeZrO_2 i

zawierających metale: Ni, Pt, Ru i Rh (seria II). Na podstawie otrzymanych wyników badań oraz danych literaturowych, dalszą pracę Doktorant skoncentrował na katalizatorach niklowych i rodowych zawierających jako nośnik γ - Al_2O_3 modyfikowany CeO_2 i/lub ZrO_2 (seria III i IV). Ponieważ wyniki badań pokazały, że modyfikacja nośnika γ - Al_2O_3 nie przyniosła spodziewanych efektów oraz biorąc pod uwagę wysoką cenę rodów Autor w dalszej części pracy modyfikował katalizator $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ również za pomocą CeO_2 (seria V) i ZrO_2 (seria VI) uwzględniając różne ich ilości. Pomimo, że w tej części pracy Doktorant nie uzyskał spodziewanego wzrostu aktywności katalizatora, to uzyskane przez niego wyniki pozwoliły na ukierunkowanie dalszych badań. W następnej serii (seria VII) badany był katalizator Ni/ZrO_2 , którego aktywność modyfikowana była różnymi ilościami CeO_2 . Następnie poszukując bardziej aktywnych układów Doktorant przebadął katalizatory nikłowe bazujące na współstrąconym nośniku $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ o różnym składzie (seria VIII), katalizatory nikłowe bazujące na hydroksyapatycie (seria IX) oraz przemysłowy katalizator nikłowy zawierający jako nośnik α - Al_2O_3 (G-0117; INS Puławy), który modyfikował różną ilością renu (seria XI). Doktorant przebadął również katalizatory $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o różnej zawartości niklu (seria X). Katalizatory bazujące na hydroksyapatycie zostały spreparowane w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Materiały katalityczne będące przedmiotem badań Doktorant poddał charakterystyce stosując szerokie spektrum bardzo dobrze dobranych technik badawczych. Określił skład chemiczny (XRF) i teksturę próbek (sorpcja N_2), scharakteryzował metaliczną fazę aktywną określając powierzchnię metalu i dyspersję (chemisorpcja H_2), wielkość krystalitów (XRD, chemisorpcja H_2 , TEM), skład fazowy (XRD) a także podatność na redukcję (TPR). Właściwości powierzchniowe wybranych katalizatorów badał techniką XPS a morfologię ich powierzchni techniką TEM. Określił aktywność katalizatorów w reformingu parowym glicerolu i ich selektywność do poszczególnych produktów gazowych. Dla wytypowanych układów katalitycznych wykonał badania stabilności i odporności na zawęglanie.

Wykorzystanie przez Doktoranta tak wielu technik wymagało poznania ich zasad i umiejętności interpretacji wyników. Pan Marcin Cichy wykazał dobrą znajomość metod z których korzystał, co przełożyło się na interesującą dyskusję wyników badań.

Doktorant przebadął kilkadziesiąt układów katalitycznych. Badania niektórych serii katalizatorów miały charakter „przesiewowy”. Część uzyskanych wyników pozwoliło na weryfikację doniesień literaturowych. Układy katalityczne znane z literatury były badane w różnych warunkach, dlatego wyniki oznaczeń aktywności wszystkich katalizatorów w porównywalnych parametrach wniosły duży wkład w aktualną wiedzę tematu. Za istotną uważam również część pracy, w której Doktorant badał katalizatory nikłowe bazujące na hydroksyapatycie (seria IX). Wg dostępnych danych literaturowych takie katalizatory były badane tylko w jednym ośrodku na świecie. Wyniki badań przeprowadzonych przez Doktoranta wykazały, że układy te mogą być rozpatrywane jako katalizatory do otrzymywania gazu syntezowego o wysokim stosunku $\text{CO}_x:\text{H}_2$. Na uwagę zasługuje również wysoka stabilność najbardziej aktywnego katalizatora tej serii (7,5% mas. Ni).

Za kluczowe w tej pracy uważam wyniki badań właściwości fizykochemicznych i katalitycznych układów $\text{NiRe}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (seria XI), które wg dostępnych danych literaturowych nie były dotąd badane. Z tego też powodu Doktorant poświęcił tym badaniom najwięcej uwagi. Określił wpływ ilości Re na skład fazowy katalizatorów zarówno przed jak i po redukcji, scharakteryzował właściwości powierzchniowe tych katalizatorów techniką XPS, badał nie tylko aktywność ale również stabilność katalizatorów. Badania aktywności i selektywności katalizatorów pozwoliły na optymalizację zawartości Re; najkorzystniejsze wyniki, tj. najwyższą aktywność i selektywność do wodoru Doktorant uzyskał dla układów z niewielką zawartością Re do 1% mas. Stwierdził też, że wprowadzenie 1% mas. Re do $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

znacznie poprawiło stabilność tego układu. Istotne były również wyniki badań mające na celu określenie wpływu ilości Re na odporność próbek na zawęglanie. Wykorzystując mikrowagę oscylacyjną TEOM pozwalającą na równoczesne pomiary aktywności i zawęglania (w tej samej mieszaninie reakcyjnej) stwierdził, że wprowadzenie Re i zwiększenie jego ilości (w badanym zakresie do 4% mas.) zmniejsza szybkość zawęglania katalizatorów ale nie wpływa na zmianę ich aktywności. Cała praca ma charakter „technologiczny” ale Doktorant dogłębnie analizuje przyczynę zmian aktywności i selektywności katalizatorów.

Z poznawczego punktu widzenia za ważną uważam tę część pracy, która pozwala na sformułowanie wniosku, że wprowadzenie Re do $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prowadzi do pojawiania się nowych form niklu; Doktorant wykazał, że zwiększenie ilości Re powoduje zwiększenie stałej sieciowej krystalitów niklu co jest prawdopodobnie skutkiem zmiany siły oddziaływań Ni-Re lub Ni-ReO_x . Istotne są też wyniki badań które pozwoliły na określenie wpływu ilości Re na szybkość zawęglania katalizatorów $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Z praktycznego punktu widzenia jako wartościowe uważam wskazanie grup materiałów, które mogą być przydatne do wytwarzania surowego gazu syntezowego na drodze reformingu glicerolu parowego. Do otrzymywania gazu syntezowego o wysokim stosunku $\text{H}_2:\text{CO}_x$ Doktorant zaproponował zastosowanie katalizatorów: $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zawierającego 20% mas. Ni oraz katalizatorów $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, których nośniki modyfikowane były CeO_2 i ZrO_2 . Do otrzymywania gazu syntezowego o niskim stosunku $\text{H}_2:\text{CO}_x$ Doktorant wytypował katalizator zawierający 7,5% mas. Ni bazujący na hydroksypatycie, a do produkcji gazu o stosunku $\text{H}_2:\text{CO}_x$ wynoszącym ok. 1 - przemysłowy katalizator $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (G-0117; INS Puławy) modyfikowany Re w ilości 1% mas. Warto podkreślić, że długotrwała praca katalizatora G-0117 instalacjach wytwarzania gazu syntezowego w przemyśle azotowym potwierdziła jego wytrzymałość mechaniczną i stabilność.

Na podkreślenie zasługuje konfrontacja rezultatów eksperymentów oraz wniosków z nich wynikających z rezultatami prezentowanymi przez innych badaczy przy omawianiu każdej serii badań. Śledzenie wyników badań Doktoranta ułatwiają fragmentaryczne podsumowania badań własnych umieszczane na końcu każdego rozdziału.

Chcę nadmienić, że część doświadczalna zakończona była spisem literatury liczącym 183 pozycji. Jest oczywiste, że przy takiej edycji pracy, spora część pozycji literaturowych cytowanych w części literaturowej i doświadczalnej pokrywała się.

Na koniec czuję się zobowiązana do wymienienia pewnych uwag o charakterze polemicznym bądź krytycznym.

- Wykaz stosowanych skrótów i symboli jest niekompletny, tym bardziej że wyjaśnienia niektórych skrótów nie ma też w miejscu ich używania, np. S_{H_2} (we wszystkich tablicach przedstawiających wyniki chemisorpcji H_2). Z tekstu wynika, że chodzi o wielkość powierzchni fazy aktywnej - ale w przeliczeniu na gram katalizatora czy gram metalu? Brak precyzyjnego określenia bardzo utrudnia czytanie pracy. Ten sam symbol S_{H_2} jednocześnie oznacza selektywność katalizatora do wodoru (np. s. 83, s. 200).
- Doktorant opisuje nośniki cerowo-cyrkonowe jako $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ lub CeZrO_2 . Zapis $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (bez informacji, że to są roztwory stałe) sugeruje, że może to być mieszanina odrębnych faz. Zapis CeZrO_2 niesie za sobą informację, że są to roztwory stałe. Dlatego moim zdaniem w tytule rozdziału 10.6 nośniki powinny być opisane $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ a nie CeZrO_2 , gdyż Doktorant stwierdził, w dogłębnej analizie składu fazowego, że nośnik jest mieszaniną tlenków.
- Interpretacja profili TPR katalizatorów niklowych jest dyskusyjna (s.109). Zakres temperaturowy redukcji $>350^\circ\text{C}$ Doktorant przypisuje różnym formom glinianu niklu (stechiometryczny, niestechiometryczny). W literaturze nie ma jednoznacznej interpretacji profili TPR katalizatorów niklowych i podobnym zakresom konsumpcji

wodoru autorzy przypisują różne formy NiO. W cytowanej przez Doktoranta poz. [73] zawarta jest jednak informacja, że redukcja struktur spinelowych zachodzi powyżej 700°C, poniżej tej temperatury redukcji ulega NiO oddziaływający z różną siłą z nośnikiem ale nie związany z nim chemicznie. Jest to również uwidocznione przez Doktoranta na rys. 49, będącym fragmentem pozycji literaturowej [55]. Ponieważ główny obszar konsumpcji H₂ w badanych przez Doktoranta katalizatorach przypada w zakresie temperatury do 700°C, myślę, że oznaczenia składu fazowego metodą XRD lub metodą XPS próbek nieredukowanych mogły wiele wyjaśnić.

- Stwierdzenie w podsumowaniu rozdziału 10.8, że zwiększenie zawartości Ni powyżej 20% mas. nie przynosi istotnych korzyści uważam za daleko idące. W tej serii Doktorant badał katalizatory zawierające ok 13, 21 i 54% mas. Ni. Zmiana aktywności i selektywności katalizatorów przy zmianie zawartości Ni pomiędzy 21 a 54% mas. nie musi mieć charakteru liniowego.
- Niezrozumiałą jest dla mnie fragment opisu wyników XPS (s. 177). Analiza XPS jest analizą „powierzchniową”. W tabeli 49 podany jest skład chemiczny powierzchni (% at.). Na tej podstawie obliczony jest stosunek Re/Ni na powierzchni katalizatorów Ni-Re po doredukowaniu (400°C, 2h). Tabela 50 przedstawia udziały różnych stanów atomów Ni i Re w katalizatorach po redukcji (czy katalizatory po redukcji oznacza, że są to katalizatory po doredukowaniu?). Czyli tabela 50 przedstawia względne udziały niklu i względne udziały renu (% at.) na powierzchni katalizatorów odpowiadające różnym ich stanom energetycznym (wynikającym z występowania tych pierwiastków w różnych związkach chemicznych). Nie rozumiem więc rys. 112 na którym Doktorant przedstawia stosunek Re/Ni w objętości katalizatora.
- Jak wynika z rys. 117 zwiększenie ilości renu z 0,5 do 3,5% mas. powoduje zmniejszenie stosunku Re_S/Re_V. Jak obliczano ten stosunek? Czy jest to stosunek zawartości Re oznaczonego techniką XPS do jego zawartości oznaczonej metodą analizy elementarnej?

Za uchybienia, których obecność w pewnym sensie usprawiedliwia tak obszerna rozprawa doktorska, uważam:

- umieszczenie w pracy (tak w części literaturowej jak i doświadczalnej) rysunków zaczerpniętych z literatury bez przetłumaczenia ich na język polski,
- brak konsekwencji w stosowaniu tej samej skali temperatury (np. rys. 24, 130).

Autor nie ustrzegł się pewnych usterek redakcyjnych i językowych; niektóre z nich wymieniam poniżej:

- błędnie cytowana jest poz. [161] (s. 48),
- zamiast 3,48% wag. Zr powinno być 3,48% wag. Ce (s. 137),
- różna dokładność podawania wyników analizy Rietvela w tab. 45 (s. 172) i energii wiązania (s. 175),
- stosunek Re/Ni (tab. 49) podany z dokładnością do 5-go miejsca po przecinku (s. 176),
- S_{BET} – zamiast powierzchnia ogólna lepiej nazywać powierzchnia właściwa,
- za niezręczne uważam też niektóre sformułowania, np:
 - ✓ „produkty węglowe” (np. s. 92) lub „produkty tlenowe” (s. 104) w odniesieniu do produktów zawierających związki węgla lub tlenu w swojej cząsteczce,
 - ✓ „selektywności węglowe” (rys. 115) w celu scharakteryzowania selektywności katalizatora do związków węgla,
 - ✓ „segregacja renu do powierzchni” jako stan opisujący nierównomierność rozkładu renu.

Niejasne są również pewne sformułowania lub pewne fragmenty pracy, np:

- nie wiadomo w jakich stopniach podano temperaturę (np. rys. 44, 129),
- co znaczy „średnia dyspersja niklu” (s. 99),

- podpis pod rys. 39 (s. 101),
- opis redukcji CeO_2 w oparciu o literaturę [69] (s. 107),
- „maksimum szybkości reakcji” przy opisie profilów TPR (s. 114),
- widma XPS prezentowane na rys. 109 są prawie nieczytelne (s. 174).

Wymienione uwagi i zawarte w recenzji pytania do dyskusji nie rzutują na wartość pracy, którą w całości oceniam wysoko. Rozprawa doktorska Pana mgr Marcina Cichego dotyczy ważnej i aktualnej tematyki badawczej o dużym znaczeniu praktycznym. Doktorant wychodząc z dobrze uzasadnionych przesłanek, zaprojektował i wykonał eksperymenty, opracował i przedyskutował materiał doświadczalny. Uważam, że praca wnosi nowe istotne informacje do istniejącej wiedzy. Należy pamiętać, że tematyka pracy dotyczy trudnych i złożonych problemów a interpretacja wyników wymaga obszernej wiedzy.

Podsumowanie

Podsumowując ocenę pracy doktorskiej mgr Marcina Cichego stwierdzam, że spełnia ona warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Szczegółowa analiza literatury tematu, bardzo bogaty materiał doświadczalny, jego dyskusja i wyciągnięte wnioski zawierające elementy nowości naukowej przyczyniają się do wzrostu wiedzy na temat katalizatorów reformingu parowego glicerolu. Wnoszę więc, do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie Skłodowskiej o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

Aleksandra Masalska