

Prof. dr hab. Lucjan Chmielarz
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie



KNO Krajowy Naukowy
Ośrodek Wiedzy

RECENZJA

rozprawy doktorskiej pana mgr Marcina Cichego
pt. **Badania katalizatorów reformingu parowego glicerolu**

Wydział Chemii

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pana mgr Marcina Cichego pt. **Badania katalizatorów reformingu parowego glicerolu** przygotowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem prof. dr hab. Tadeusza Borowieckiego.

Wzrastające zapotrzebowanie na energię oraz surowce dla szeroko pojętego przemysłu chemicznego są naturalnym trendem towarzyszącym rozwojowi zaawansowanych technologicznie społeczeństw. Powszechnie stosowane paliwa kopalne (gaz ziemny, ropa naftowa, węgiel) są już od wielu lat bardzo intensywnie wykorzystywane, co w dłuższej perspektywie może doprowadzić do ich deficytu, a przez to do kryzysu energetycznego. W szczególności dotyczy to eksploatacji kurczących się złóż ropy naftowej, która stanowi podstawowy surowiec dla przemysłu paliwowego. Należy również nadmienić, że wymienione powyżej paliwa kopalne zalicza się do tzw. nieodnawialnych źródeł energii, co oznacza że czas potrzebny na ich powstanie w naturze jest wielokrotnie dłuższy od czasu ich zużywania przez człowieka. Z perspektywy długości życia człowieka można stwierdzić, że paliwa takie są bezpowrotnie tracone. Dlatego już od kilku dekad prowadzone są intensywne prace badawcze związane z opracowaniem metod pozyskiwania energii oraz surowców przemysłowych z tzw. odnawialnych źródeł energii (OZE) – czyli takich źródeł energii, których wykorzystywanie nie wiąże się z długotrwałym ich deficytem, ponieważ ich zasób odnawia się w stosunkowo krótkim czasie. Wykorzystanie biomasy i biopaliw, należy obecnie, obok energii spadku wód

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

i energii wiatru, do najbardziej istotnych źródeł energii odnawialnej. Wynika to m.in. z dużej dostępności taniej biomasy w bardzo wielu rejonach świata. Jedną z najważniejszych technologii wykorzystania biomasy pochodzenia roślinnego, w szczególności tzw. roślin oleistych (np. rzepak, słonecznik, soja) polega na produkcji na jej bazie ciekłych produktów paliwowych. Należy do nich biodiesel, czyli zarówno czyste estry metylowe kwasów tłuszczowych, tzw. FAME (*Fatty Acid Methyl Esters*), jak i ich mieszanki paliwowe z olejem napędowym. Paliwa takie powstają w wyniku procesów hydrolizy tłuszczów i estryfikacji kwasów tłuszczowych metanolem. Produktem reakcji są estry metylowe kwasów tłuszczowych stanowiące wysokowartościowe paliwo dieslowe oraz odpad technologiczny, którym jest gliceryna. Powstaje ona w stosunkowo dużych ilościach odpowiadających około 1/10 masy wyprodukowanego paliwa. Biorąc pod uwagę ogromne i ciągle wzrastające zainteresowanie tą technologią ilości odpadowej gliceryny są gigantyczne (w roku 2014 oszacowano ilość odpadowej gliceryny na 2.5 mln m³) i dlatego poszukuje się efektywnych technologii ich konwersji do wysokowartościowych surowców dla przemysłu chemicznego.

Recenzowana rozprawa doktorska wpisuje się w ten niezwykle ważny nurt badawczy. Pan mgr Marcin Cichy przeprowadził badania nad możliwością użycia gliceryny jako surowca do produkcji gazu syntezowego (H₂ + CO) metodą reformingu parowego. W szczególności badania obejmowały opracowanie efektywnego katalizatora dla tego procesu. Uważam, wybór tematyki badawczej za w pełni uzasadniony i rokujący duże nadzieje na przynajmniej częściowe opracowanie technologii konwersji gliceryny do gazu syntezowego. Szczególnie istotny i ważny jest fakt, że badania te były realizowane pod opieką naukową pana prof. dr hab. Tadeusza Borowieckiego, który jest uznanym zarówno w skali krajowej, jak i międzynarodowej autorytetem w zakresie katalitycznego procesu reformingu gazu ziemnego.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska na układ klasyczny i składa się z *Części literaturowej* oraz *Części doświadczalnej*, po których Autor umieścił *Podsumowanie* i *Wnioski końcowe*.

Część literaturowa stanowi kompendium wiedzy o glicerynie i możliwych kierunkach jej konwersji do wartościowych produktów chemicznych. Autor omawia takie procesy jak utlenianie, dehydratacja, chlorowanie, estryfikacja, eteryfikacja, hydrogenoliza, acetalizacja czy też karboksylacja



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

KNO

Krajowy Naukowy
Ośrodek Wiodący

Wydział Chemii

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

gliceryny. W przypadku każdej z opisanych ścieżek konwersji gliceryny Autor oprócz podstawowych informacji dotyczących natury przemian chemicznych odnosi się do publikacji naukowych prezentujących najbardziej aktualne doniesienia z tego zakresu. Jak to zwykle bywa w przypadku nowych obszarów badawczych wyniki badań opisanych w publikacjach często nie są jednoznaczne, a ich interpretacja czasami prowadzi do różnych wniosków. Autor stara się w takich przypadkach pokazać określone zagadnienie z różnych punktów widzenia, a także w wielu przypadkach proponuje wyjaśnienie rozbieżności pomiędzy wynikami uzyskanymi w różnych ośrodkach badawczych. To utwierdza mnie w przekonaniu o dużej dojrzałości naukowej pana mgr Marcina Cichego.

W *Części literaturowej* Autor szczegółowo omówił proces reformingu parowego gliceryny, czyli reakcji stanowiącej zasadniczą tematykę jego rozprawy doktorskiej. Zostały tu szczegółowo zaprezentowane zagadnienia dotyczące proponowanych mechanizmów tego procesu, aspekty termodynamiczne, stosowane układy katalityczne oraz zaproponowane rozwiązania technologiczne procesu reformingu gliceryny. Autor omawiając poszczególne zagadnienia odnosi się do aktualnej literatury naukowej, porównując wyniki uzyskane przez różnych autorów. Na szczególne wyróżnienie zasługuje porównanie w formie tabel układów katalitycznych dla procesu reformingu parowego gliceryny (Tabela 5, porównano 39 katalizatorów), procesie reformingu autotermicznego gliceryny (Tabela 6, porównano 8 katalizatorów) oraz procesie reformingu gliceryny w wodzie w stanie nadkrytycznym (Tabela 7, porównano 23 katalizatory).

Podsumowując, *Cześć literaturowa* stanowi bardzo dobre wprowadzenie do tematyki rozprawy doktorskiej. Przedstawia problem zagospodarowania gliceryny w szerokim kontekście, pokazując jednocześnie aktualne trendy w obszarze badań procesu reformingu parowego gliceryny. Wybór prezentowanych w tej części rozprawy doktorskiej treści uważam za w pełni uzasadniony, podobnie zresztą jak i cytowanej przez Autora literatury naukowej. Podczas lektury tego rozdziału natrafiłem na nieliczne błędy interpunkcyjne oraz edytorskie, które jednak nie obniżają mojej wysokiej oceny tej części rozprawy doktorskiej.

Kolejny rozdział rozprawy doktorskiej stanowi *Cześć doświadczalna*, w której Autor określił cel przeprowadzonych badań naukowych. Jest nim „...



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

KNO

Krajowy Naukowy
Ośrodek Wiedzy

Wydział Chemii

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

poszukiwanie aktywnego i możliwie taniego (o prostej formule i sposobie otrzymywania) katalizatora reakcji reformingu parowego glicerolu.” Pan mgr Marcin Cichy zaproponował nikiel jako podstawowy aktywny składnik badanych układów katalitycznych uzasadniając swój wybór podobieństwem badanego procesu do reformingu parowego metanu, w którym właśnie nikiel stanowi fazę aktywną katalitycznie. Dodatkowym argumentem uzasadniającym wybór niklu jest jego stosunkowo niska cena w porównaniu do metali szlachetnych aktywnych w tym procesie. W pełni zgadam się z tą argumentacją Autora rozprawy doktorskiej. Oprócz wymienionego powyżej głównego celu badawczego pan mgr Marcin Cichy definiuje cel dodatkowy, którym jest próba określenia „...*korelacji pomiędzy aktywnością i selektywnością katalizatorów, a zmianami ich właściwości fizykochemicznych powodowanych wprowadzoną modyfikacją składu czy sposobu otrzymywania.*”

W dalszej części tego rozdziału Autor zamieścił opis procedury preparatyki 11 serii katalizatorów oraz metodyki przeprowadzonych dla nich badań charakterystycznych i testów katalitycznych. Strategia badań katalitycznych obejmowała weryfikację własności katalitycznych próbek już opisanych w literaturze naukowej (dotyczyło to serii następujących katalizatorów: nikiel osadzony na różnych nośnikach, nikiel na nośnikach $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, nikiel osadzony na modyfikowanym nośniku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, rod osadzony na modyfikowanym nośniku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, katalizatory niklowe na nośniku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dotowane cerem, katalizatory niklowe na nośniku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dotowane cyrkonem, katalizatory niklowe na nośniku ZrO_2 dotowane cerem, oraz katalizatory niklowe na nośniku $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$), jak również pionierskie badania nad układami katalitycznymi, które nie były dotychczas opisane w literaturze naukowej – katalizatory niklowo-renowe osadzone na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz katalizatory niklowe osadzone na powierzchni hydroksyapatytu (preparatyka przeprowadzona w zespole pana prof. M. Zawadzkiego z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu). Już ta wstępna prezentacja próbek przebadanych przez pana mgr Marcina Cichego pokazuje ogromną skalę przeprowadzonych przez niego prac badawczych, a przez to również jego bardzo duży wkład pracy w realizację badań objętych rozprawą doktorską. Weryfikacja układów katalitycznych, dla których wyniki badań zostały już opisane w literaturze jest niezwykle istotnym etapem badań naukowych. Należy zwrócić uwagę, że badania prezentowane w literaturze naukowej zostały przeprowadzone przez



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

KNO

Krajowy Naukowy
Ośrodek Wiedzy

Wydział Chemii

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

różne grupy badawcze zwykle w różnych warunkach (parametry procesowe, typ reaktora i układów detekcyjnych) i dlatego ich bezpośrednie porównywanie jest bardzo często problematyczne lub nawet niemożliwe. Rozwiązaniem tego problemu może być przeprowadzenie badań dla tych katalizatorów w tym samym układzie pomiarowym z zastosowaniem identycznych parametrów procesowych. Dopiero wyniki takich badań można ze sobą porównywać i na tej podstawie wytypować najbardziej obiecujące układy katalityczne. To zadanie, wymagające ogromnego nakładu pracy, zostało doskonale zrealizowane przez pana mgr Marcina Cichego. Rezultaty tych badań prowadzą do następujących wniosków:

- 1) Wśród przebadanych metali najlepsze własności katalityczne wykazywał nikiel i rod;
- 2) Wśród przebadanych nośników katalitycznych najbardziej obiecujące wyniki uzyskano dla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- 3) Optymalne własności katalityczne pod względem wysokiej aktywności oraz selektywności do H_2 i CO uzyskano dla katalizatora $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ z zawartością niklu około 20 % wag.
- 4) Stwierdzono aktywujący wpływ dodatku do katalizatora $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cyrkonu i ceru, wprowadzonych osobno lub razem;
- 5) Nie zaobserwowano aktywującego wpływ dodatku do katalizatora $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cyrkonu i ceru;
- 6) W serii katalizatorów $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ stwierdzono wzrost aktywności katalitycznej przy zwiększającym się stosunku $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$.

Oprócz badań weryfikacyjnych pan mgr Marcin Cichy uwzględnił w swoich studiach dwa układy katalityczne dla procesu reformingu parowego gliceryny, które nie zostały do tej pory opisane w literaturze naukowej. Pierwszym z nich jest seria czterech katalizatorów niklowych (zawartość Ni: 2.6-9.9% wag.) osadzonych na powierzchni hydroksyapatytu. Katalizatory te wykazywały bardzo obiecujące własności zarówno pod względem aktywności i stabilności. Niestety selektywności do wodoru dla tej serii katalizatorów nie były w pełni zadowalające. Wśród katalizatorów tej serii optymalne własności uzyskano dla próbki zawierającej 7.5 % wag. niklu.

Druga seria została uzyskana w wyniku modyfikacji katalizatora przemysłowego ($\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Instytut Nowych Syntez w Puławach) re-



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

KNO

Krajowy Naukowy
Ośrodek Wiedzy

Wydział Chemii

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

(zawartość Re: 0.5-3.5% wag.). Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek niewielkich ilości renu (0.5-1.0% wag.) powoduje wyraźne poprawienie własności katalitycznych układu Ni/ α -Al₂O₃ poprzez zwiększenie aktywności oraz selektywności do wodoru. Aktywujący wpływ renu, przy niskich jego załadowaniach, przepisano segregacji renu do powierzchni katalizatora prowadzącej do uzyskania optymalnego powierzchniowego stosunku Ni/Re. Ponadto, przebadane katalizatory charakteryzowały się wysoką stabilnością potwierdzoną kilkugodzinnym testem katalitycznym w warunkach izotermicznych.

Część eksperymentalna rozprawy doktorskiej, podobnie jak *Część literaturowa*, została napisana w sposób bardzo staranny i przejrzysty. Autor odnosi wyniki swoich badań do rezultatów prezentowanych w literaturze naukowej, dokonując przy tym wnikliwej analizy porównawczej. W przypadku rozbieżności próbuje zaproponować ich wyjaśnienie. Takie podejście bardzo ułatwia czytelnikowi ocenę wyników uzyskanych przez Autora w kontekście aktualnych badań prowadzonych w obszarze tematyki pracy doktorskiej.

Moja ocena przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej jest bardzo wysoka. Na szczególne podkreślenie zasługuje rozmach z jakim zostały zaplanowane i przeprowadzone prace badawcze. Do najważniejszych osiągnięć naukowych pana mgr Marcina Cichego, które niewątpliwie stanowią elementy nowości naukowej zaliczam: (i) kompleksowe porównanie własności katalitycznych w procesie reformingu parowego gliceryny bardzo szerokiej grupy układów katalitycznych oraz (ii) rozpoznanie własności dwóch nowych układów katalitycznych - Ni/hydroksypatyt i Ni-Re/ α -Al₂O₃. Jak już wcześniej wspomniano, przeprowadzenie badań porównawczych pozwoliło na wytypowanie katalizatorów o największym potencjale aplikacyjnym. Z kolei dwa nowe układy katalityczne, objęte przez Autora badaniami, wykazały dobre własności katalityczne i w moim przekonaniu są kandydatami do bardziej szczegółowych badań zmierzających do ich dalszej aktywacji katalitycznej.

Autor rozprawy doktorskiej nie ustrzegł się pewnych drobnych uchybień polegających głównie na braku wyjaśnień efektów uwidaczniających się w badaniach. Ich przykłady z obowiązku recenzenta pozwolę sobie przytoczyć:

- 1) W tabelach 15, 18, 22, 27, 36 oraz 41 prezentowane są średnie rozmiary krystalitów wyznaczone dwiema metodami – metodą chemisorpcji



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

KNO

Krajowy Naukowy
Ośrodek Wiedzy

Wydział Chemii

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

wodoru (d_H) oraz metod dyfrakcji rentgenowskiej (d_X). W większości przypadków te dwie wielkości bardzo znacząco się różnią. Bardzo proszę o wyjaśnienie możliwych przyczyn tej różnicy;

- 2) Na rysunku 31 zaprezentowano rozkłady średnic porów serii katalizatorów nośnikowych uzyskanych na bazie $CeZrO_2$, brakuje natomiast wyników dla samego nośnika; Podobnie brak jest wyników dla nośników na rysunkach 47 i 68.
- 3) Tabela 31: Jak można wyjaśnić wzrost średniego rozmiaru porów w ZrO_2 z 8 nm do 14 nm po wprowadzeniu niklu?

Ponadto, praca zawiera nieliczne błędy interpunkcyjne i redakcyjne, z których przytaczam tylko przykłady:

- 4) Błąd redakcyjny na stronie 74 w tytule Serii X;
- 5) Str. 84: „... zostały zaimplementowane w postaci” - może lepiej zostały zastosowane/użyte etc.;
- 6) Str. 90: błędy litrowe w pierwszym akapicie;

Wymienione powyżej uchybienia i błędy nie obniżają mojej bardzo wysokiej oceny rozprawy doktorskiej przygotowanej przez pana mgr Marcina Cichego

Uważam, że rozprawa doktorska pana mgr Marcina Cichego spełnia z należytą starannością ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom (art. 16 i 17 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. Nr 65 poz. 595 ze zm. Dz. U. z 2005 r. Nr 165 poz. 1365)) i stawiam wniosek o dopuszczenie pana mgr Marcina Cichego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

prof. dr hab. Lucjan Chmielarz

Kraków, 9 listopada 2016 r.



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

KNO

Krajowy Naukowy
Ośrodek Władcy

Wydział Chemii

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl