



Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*



Łódź, dnia 24 sierpnia 2021 r.

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Salamon pt.: „Projektowanie katalitycznego reaktora strukturalnego do dopalania metanu: katalizator, kinetyka, wypełnienie”
promotor: prof. dr hab. Joanna Paczkowska**

Jednym z najpoważniejszych problemów związanych z szybkim rozwojem cywilizacyjnym jest wzrastająca ilość zanieczyszczeń powietrza, w tym gazów cieplarnianych przyczyniających się do postępujących zmian klimatycznych na kuli ziemskiej. Biorąc pod uwagę krajową gospodarkę należy zauważyć, że pomimo dominującej roli dwutlenku węgla, kolejnym z gazów, który może powodować efekt cieplarniany jest metan. Okazuje się, że głównym źródłem emisji metanu są procesy wydobywania i obróbki paliw kopalnych. Jednym z najefektywniejszych sposobów ograniczenia ilości metanu odprowadzanego do atmosfery jest jego spalanie, co w znacznym stopniu zmniejsza potencjał globalnego ocieplenia oraz umożliwia odzyskanie powstałej w wyniku reakcji energii. Usuwanie metanu stanowi poważne wyzwanie technologiczne zarówno ze względu na warunki prowadzenia procesu (których kontrola jest niezbędna do ograniczenia powstawania produktów ubocznych) jak i niskie stężenie metanu w mieszaninie reakcyjnej. Biorąc to pod uwagę Pani mgr Ewelina Salamon podjęła się wykonania badań mających na celu zaprojektowanie katalitycznego reaktora strukturalnego do dopalania metanu. Poszczególne etapy pracy obejmowały:

- optymalizację składu katalizatora kobaltowo-palladowego oraz charakterystykę jego właściwości fizykochemicznych,
- wyznaczenie parametrów kinetycznych niezbędnych do opracowania modelu reaktora procesu dopalania metanu,
- przeprowadzenie symulacji obliczeniowych pozwalających na sprawdzenie skuteczności oraz optymalizację warunków pracy zaproponowanego trójdrożnego katalizatora strukturalnego, który może stanowić alternatywę dla obecnie wykorzystywanych reaktorów do dopalania metanu o niskim stężeniu, pracujących przy dużym przepływie gazów oraz niskiej temperaturze.

Rozprawa doktorska Pani mgr Eweliny Salamon jest napisana w języku polskim i zawiera cel pracy, część literaturową i doświadczalną, dyskusję wyników, wnioski, bibliografię oraz spis dorobku naukowego Doktorantki.

W części literaturowej Autorka krótko wprowadza czytelnika w zakres tematyki badawczej omawiając wybrane zagadnienia związane z utylizacją metanu, mechanizmem reakcji oraz katalizatorami wykorzystywanymi we wspomnianym procesie. Ponadto opisuje działanie reaktorów dopalania metanu zwracając przede wszystkim uwagę na reaktory z usypanym złożem katalizatora oraz reaktory strukturalne. Na koniec Doktorantka przedstawia informacje dotyczące symulacji pracy reaktorów wykonywanych metodami obliczeniowymi. Zakres części literaturowej jest ściśle związany z tematyką podjętą przez Panią mgr Ewelinę Salamon w swojej pracy doktorskiej i stanowi przydatne wprowadzenie do omówienia wyników przeprowadzonych badań. Jednakże podczas przygotowywania tej części pracy Doktorantka nie ustrzegła się drobnych błędów lub nieścisłości, których przykłady, z obowiązku recenzenta, przytaczam poniżej.

Na str. 14 Pani mgr Ewelina Salamon nadmieniła, że „Tlenek miedzi CuO obok tlenków kobaltu i manganu jest jednym z najbardziej skutecznych tlenków w katalitycznym utlenianiu CH₄.”. Jednak w części literaturowej swojej pracy doktorskiej podjęła próbę omówienia wykorzystania tylko tlenków miedzi i kobaltu w w/w procesie, gdy zastosowanie tlenku manganu zostało pominięte. Zastanawiam się, czy nie należałoby jednak wspomnieć również o tym ostatnim.

Na str. 15 Doktorantka zauważyła, że „Kobalt w tlenkach może występować na pięciu różnych stopniach utlenienia (CoO₂, Co₂O₃, CoO(OH), Co₃O₄ i CoO).”. Czy Autorka może wskazać jakie konkretnie stopnie utlenienia mogą przyjmować atomy kobaltu we wspomnianych związkach?

Na str. 16 Autorka używa określenia „silne wiązania hydroksylowe”. Proszę o uściślenie o jaki rodzaj wiązań chemicznych chodzi.

W części doświadczalnej Pani mgr Ewelina Salamon opisała metodę syntezy katalizatorów kobaltowo-palladowych naniesionych na tlenek glinu oraz proces optymalizacji ich składu chemicznego. Zaprezentowała również stosowane metody badań właściwości fizykochemicznych i katalitycznych wytworzonych układów. Następnie Doktorantka omówiła wyniki uzyskane podczas realizacji pracy doktorskiej skupiając się na powiązaniu aktywności katalitycznej z różnicami we właściwościach fizykochemicznych zsyntezowanych katalizatorów, kinetyce reakcji oraz koncepcji reaktora dopalania metanu.

Wykonane badania wykazały, że spośród badanych układów największą aktywność w dopalaniu metanu (przy stężeniu 0,4% obj.) w strumieniu powietrza w zakresie temperatur do 500°C wykazywał monometaliczny katalizator palladowy. Dodatek kobaltu pozwalał na obniżenie temperatury inicjacji reakcji o około 50°C w stosunku do układu zawierającego wyłącznie metal szlachetny. Wyniki testów obciążeniowych wytworzonych katalizatorów potwierdziły stabilność ich pracy przez 36 godzin. Analiza właściwości fizykochemicznych badanych układów wykazała, że ich aktywność katalityczna zależy zarówno od składu fazowego katalizatorów jak i stopnia dyspersji poszczególnych składników.

Przeprowadzone symulacje pracy nowego układu do dopalania metanu potwierdziły możliwość zastosowania w warunkach przemysłowych trójkanałowego reaktora z wewnętrzną recyrkulacją umożliwiającą spalanie niskotemperaturowych strumieni gazu ubogich w metan. Okazało się, że jednym z najważniejszych czynników wpływających na funkcjonowanie wspomnianego reaktora jest przewodnictwo cieplne wypełnienia kanałów, które powinno zapewnić autotermiczny tryb jego pracy. Z tego względu, jako materiał cechujący się wysokim przewodnictwem cieplnym, wybrano piany miedziane o różnej porowatości. Analiza uzyskanych wyników wykazała, że wydajność reaktora jest w znacznym stopniu uzależniona od względnych rozmiarów sekcji rekuperacyjnej i reakcyjnej. Należy pamiętać, że warunki wydajnej pracy reaktora zależą również od rodzaju i aktywności katalizatora. Dlatego dalsze prace projektowe przed skonstruowaniem prototypu muszą także obejmować ten parametr. Zaletą proponowanego reaktora jest budowa modułowa ułatwiająca dopasowanie do potrzeb przemysłowych oraz możliwość zmiany rozmiarów kanałów oraz przewodnictwa cieplnego stosowanych wypełnień.

Przechodząc do oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr Eweliny Salamon należy zauważyć, że została ona przygotowana w staranny sposób. Tabele i wykresy są czytelne i estetyczne. Wyniki badań zostały zaprezentowane w uporządkowany sposób. Doktorantka

zamieściła w pracy 178 odnośników literaturowych. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż zakres ocenianej pracy jest bardzo szeroki i obejmuje zarówno zagadnienia związane z optymalizacją katalizatora dopalania metanu jaki i propozycją zastosowania nowego reaktora do tego procesu. Pomimo wykorzystania szeregu technik instrumentalnych do oceny właściwości fizykochemicznych katalizatorów jednym z problemów, z którym musiała się zmierzyć Autorka było wyznaczenie składu ilościowego wytworzonych układów. Było to widoczne na przykład podczas próby ustalenia kinetyki procesu katalitycznego utleniania metanu. Zastosowanie jako parametru standaryzującego masy tlenu palladu obliczonej na podstawie pomiarów wykonanych przy użyciu atomowej spektrometrii absorpcyjnej prowadziło do uzyskania odmiennego przebiegu krzywych szybkości reakcji niż miało to miejsce w przypadku innych parametrów (rys. 31), np. liczby centrów aktywnych. Wynika to ze specyfiki zastosowanej metody analitycznej. Problemy pojawiły się również przy wyznaczaniu składu katalizatorów zawierających najniższe stężenia palladu, dlatego Doktorantka skupiła się na analizie wyników uzyskanych dla układów zawierających wyższe zawartości tego metalu.

Kolejnym z wyzwań jakie napotkała Pani mgr Ewelina Salamon podczas realizacji badań było wyznaczenie dyspersji metali na powierzchni analizowanych katalizatorów. Co prawda zastosowanie skaningowej mikroskopii elektronowej oraz spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDS) pozwoliło na uzyskanie obrazów powierzchni zsyntezowanych próbek, jednak ze względu na niską intensywność sygnału oraz ograniczoną rozdzielczość map EDS zamieszczonych w pracy nieco ryzykowne wydaje się wyciąganie na tej podstawie wniosków na temat rozłożenia poszczególnych metali na powierzchni katalizatorów. Powstaje pytanie, czy w tym przypadku nie należałoby zastosować jeszcze innych technik, takich jak np. elektronowa mikroskopia transmisyjna lub metody chemisorpcyjne?

Na dyfraktogramach przedstawionych na rysunkach 19-20 (str. 54) widoczne są przesunięcia refleksów pochodzących od tlenu palladu (2θ ponad 30° oraz ok. 60°) w zależności od zawartości metalu szlachetnego w próbce. Czy wiadomo, czym może być spowodowane to zjawisko?

Kierowany ciekawością proszę również o komentarz dotyczący konkurencyjności zaproponowanego reaktora do dopalania metanu w stosunku do technologii stosowanych obecnie oraz ewentualnych problemów, które należałoby przezwyciężyć w kolejnych etapach badań prowadzących do wdrożenia opracowanego reaktora.

Rozprawa doktorska Pani mgr Eweliny Salamon jest napisana dobrym językiem. Praca doktorska dotyczy aktualnej tematyki badawczej, co zostało potwierdzone publikacją artykułów w zagranicznych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Praca w istotny sposób wzbogaca wiedzę w zakresie opracowania konkurencyjnych reaktorów strukturalnych przeznaczonych do dopalania metanu w wentylacji kopalnianej. Podczas jej realizacji Doktorantka zastosowała interdyscyplinarne podejście łączące elementy katalizy oraz inżynierii chemicznej co należy uznać, za niewątpliwą zaletę. Badania zostały zrealizowane w ramach projektów naukowych finansowanych m.in. przez Narodowe Centrum Nauki. Autorka brała czynny udział w licznych konferencjach naukowych zarówno krajowych jak i zagranicznych. W 2017 roku odbyła również kilkumiesięczny staż w kanadyjskiej placówce naukowej.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Eweliny Salamon spełnia całkowicie wymagania 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. W związku z tym, zwracam się do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o dopuszczenie mgr Eweliny Salamon do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

