



Zakład Katalizy na Metalach
Zespół Nowoczesnej Katalizy Heterogenicznej
dr hab. Anna Śrębowata

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
Tel.+(48 22) 343 3320
e-mail: asrebowata@ichf.edu.pl

27 września 2018

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Radosława Ciesielskiego** zatytułowanej:
**„Synteza metanolu na nośnikowych ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) katalizatorach
miedziowo - palladowych”**

wykonanej w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Politechniki Łódzkiej

promotor pracy: **dr hab. inż. Tomasz Maniecki, prof. PŁ**

promotor pomocniczy: **dr hab. inż. Paweł Mierczyński**

Alkohol metylowy jest powszechnie stosowany jako substrat w syntezie bardziej złożonych związków chemicznych, a także jako rozpuszczalnik w syntezie organicznej. W związku z tym, znalazł zastosowanie w farmaceutyce, przemyśle barwników, tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych, a także jako źródło energii w ogniwach paliwowych typu DMFC oraz czyste paliwo o wysokiej liczbie oktanowej, lub składnik paliwa w silnikach spalinowych.

Metanol otrzymuje się głównie z gazu syntezowego zawierającego wodór, tlenek węgla (II) i tlenek węgla (IV), na drodze katalitycznego uwodornienia. Pierwsze katalizatory tego procesu (chromowo-cynkowe) wymagały zarówno wysokich temperatur: 340–400 °C jak i dość wysokich ciśnień (30–32 MPa). Obecnie zostały one zastąpione katalizatorami miedziowymi, a reakcja prowadzona jest zwykle w temperaturze 250 °C, przy ciśnieniu 4–10 MPa. Jednakże, stosowane obecnie katalizatory, w obecności niewielkich ilości tlenku węgla (IV), ulegają dezaktywacji. W związku z tym, opracowanie tanich, aktywnych, stabilnych katalizatorów, wykazujących wysoką selektywność do metanolu, jest nadal problemem bardzo aktualnym.

Celem przedłożonej do recenzji pracy była optymalizacja właściwości katalitycznych układów miedziowych poprzez osadzenie fazy aktywnej (Cu) na nośnikach z tlenków binarnych jak, zawarte w tytule rozprawy, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz dodatkowo $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, a także modyfikacja właściwości monometalicznych katalizatorów miedziowych poprzez dodanie niewielkich ilości (2% wag.) palladu.

Tak więc tematyka rozprawy pt. „Synteza metanolu na nośnikowych ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) katalizatorach miedziowo - palladowych” została określona trafnie i mieści się w głównym nurcie badań nad poszukiwaniem skutecznych katalizatorów syntezy, jednego z najbardziej użytecznych związków chemicznych, jakim jest alkohol metylowy, z wykorzystaniem CO_2 jako substratu.

Przedłożona do recenzji rozprawa, o objętości 131 stron, podzielona na siedem głównych rozdziałów, o zróżnicowanej wielkości, obejmujących: część literaturową, cel i zakres pracy, część doświadczalną, wnioski, streszczenie, notkę biograficzną i spis literaturowy, zawiera wszystkie elementy właściwe dla rozprawy doktorskiej. Bibliografia jest bardzo obszerna, liczy 226 pozycji literaturowych, opublikowanych w latach 1948-2017.

Rozprawę rozpoczyna krótkie wprowadzenie w problematykę pracy, w którym jasno sprecyzowano cel pracy oraz sposób jego realizacji. W dalszej części rozprawa zawiera istotne dane dotyczące stechiometrii, termodynamiki, kinetyki i mechanizmu syntezy metanolu z gazu syntezy, a także istne kompendium wiedzy dotyczącej roli CO_2 w syntezie alkoholu metylowego. Kolejny rozdział zawiera niezwykle istotne dane dotyczące zarówno sposobów otrzymywania metanolu, jak i obecny stan wiedzy dotyczący rodzajów katalizatorów stosowanych wcześniej i obecnie w syntezie CH_3OH , ich aktywności i selektywności do pożądanego produktu, wpływu nośnika i dodawanych promotorów na przebieg tej reakcji. Rozważania te kontynuowane są także w następnym rozdziale rozprawy, poświęconym analizie wpływu obecności takich pierwiastków jak cer, cyrkon i pallad na katalityczne zachowanie układów miedziowych. Ciekawych informacji dostarcza również rozdział pt. „Właściwości katalityczne stopów”, stanowiący studium wiedzy dotyczącej wpływu zależności pomiędzy aktywnością katalityczną, a elektronową strukturą metali w układach stopowych zawierających głównie metale szlachetne (Pd i Pt) domieszkowane innymi metalami, w ważnych z technologicznego punktu widzenia, reakcjach: (I) selektywnego uwodornienia wysoko nienasyconych węglowodorów alifatycznych; (II) uwodornienia związków aromatycznych lub hydroaromatyzacji; (III) uwodornienia związków zawierających azot oraz (IV) syntezy metanolu z CO. Pewien niedosyt może budzić niewielka ilość przytoczonych przykładów katalizatorów, która w podpunkcie (II) zawężona została tylko do jednego układu stopowego: Pd-Pt. Z uwagi jednak na obszerną ilość odnośników literaturowych cytowanych w recenzowanej rozprawie, rozumiem, że zasadniczym celem Autora było stworzenie krótkiego przeglądu i zasygnalizowanie najciekawszych informacji związanych z zastosowaniem układów stopowych w wybranych reakcjach katalitycznych. Część tego rozdziału zatytułowana „Reakcje z udziałem CO”, zdaniem recenzenta, zawiera pewien zbyt daleko idący skrót myślowy związany ze zdolnością, a właściwie niezdolnością Pd do chemisorpcji CO. Zgodnie z moją najlepszą wiedzą, możliwa jest chemisorpcja CO na powierzchni Pd, z tym, że różna może być stechiometria tego procesu. Zapis w rozdziale

można zatem potraktować jako lapsus językowy, który nie ma znaczącego wpływu na ogólnie wysoką ocenę części literaturowej rozprawy, którą zamyka niemal 8-stronicowy rozdział zawierający niezwykle istotne informacje dotyczące metod syntezy i właściwości katalitycznych tlenków binarnych zawierających cer i cyrkon, a także opis struktury, charakterystykę fizykochemiczną i sposoby zastosowania, również w katalizie, ZrO_2 i CeO_2 . Część doświadczalną pracy poprzedza bardzo klarowny opis zamierzeń i zakresu zaplanowanych i wykonanych prac.

Rozdział 3 rozprawy pt: „Część doświadczalna” podzielony jest na trzy główne podrozdziały obejmujące skrupulatny opis syntezy zarówno nośników binarnych jak i monometalicznych katalizatorów miedziowych oraz bimetalicznych układów Pd-Cu osadzonych na tlenkach binarnych, aparaturę i metodykę badań zastosowanych w celu fizykochemicznego scharakteryzowania otrzymanych układów katalitycznych, opis aparatury i sposób prowadzenia eksperymentów katalitycznych oraz omówienie i dyskusję otrzymanych wyników.

W sumie, w ramach pracy doktorskiej wykonano syntezę 3 dwutlenkowych materiałów nośnikowych : $ZnO-Al_2O_3$, $ZrO_2-Al_2O_3$ i $CeO_2-Al_2O_3$, 9 monometalicznych katalizatorów miedziowych zawierających 10, 20 i 40% wagowych Cu oraz 3 katalizatorów bimetalicznych zawierających 20% wagowych Cu i 2% wagowe Pd. W kolejnej części pracy Autor pokrótce przedstawia i opisuje metodykę badań i aparaturę wykorzystywaną do badań niskotemperaturowej sorpcji azotu, TPR- H_2 , XRD, IR, TPD amoniaku, SEM-EDS oraz przedstawia aparaturę i procedurę pomiarów aktywności katalitycznej wyżej wymienionych układów.

Niewątpliwie najważniejszą część pracy stanowi „Omówienie i dyskusja wyników”. Autor niezwykle skrupulatnie, w kolejnych podrozdziałach przedstawia i interpretuje wyniki badań fizykochemicznych dla nośnikowych układów Pd-Cu opartych kolejno na $ZrO_2-Al_2O_3$ (podrozdział 3.1), $ZnO-Al_2O_3$ (podrozdział 3.2) i $CeO_2-Al_2O_3$ (podrozdział 3.3). W osobnym podrozdziale znalazły się wyniki pomiarów IR uzyskane dla CeO_2 , $CeO_2-Al_2O_3$, 20%Cu/ $CeO_2-Al_2O_3$ i 2%Pd-20%Cu/ $CeO_2-Al_2O_3$, które potwierdziły, że synteza metanolu na ujętych w rozprawie doktorskiej materiałach przebiega według mechanizmu zaproponowanego, przy współautorstwie mgr inż. Radosława Ciesielskiego, dla układów Pd-Cu/ $ZnAl_2O_4-ZrO_2$, (Catal. Lett. 144 (2014) 723-735). Podrozdział 3.5 obejmuje porównanie aktywności katalitycznej wszystkich otrzymanych układów, w tym określenie wpływu nośnika, zawartości miedzi i wpływu domieszkowania palladem na aktywność i selektywność katalityczną badanych katalizatorów w reakcji syntezy metanolu. Prowadzone studium porównawcze pozwoliło na wyselekcjonowanie układów katalitycznych o optymalnym składzie.

Na podkreślenie zasługują następujące cechy, charakteryzujące omawianą część pracy:

- przeprowadzone syntezy oraz dobór metod charakterystyki fizykochemicznej powstałych materiałów są dobrze zaplanowane i przemyślane pod kątem osiągnięcia zamierzonych celów badawczych,
- dyskusja wyników jest dojrzała, a przedstawione wnioski wyważone, dobrze udokumentowane i adekwatne do uzyskanych wyników,
- o wysokim poziomie zarówno przedstawionych wyników, jak również dyskusji, świadczy bezspornie ich opublikowanie, w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym.

W końcowej części rozprawy znajdują się wnioski z przeprowadzonych prac, a także streszczenie pracy, notka biograficzna o Autorze oraz spis literaturowy. Godny najwyższej pochwały jest osobisty dorobek naukowy Pana mgr inż. Radosława Ciesielskiego. Rozumiem, że przez wrodzoną skromność Autor zrezygnował ze szczegółowego wykazu wszystkich 14 artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, 46 komunikatów i streszczeń oraz zgłoszenia patentowego, których był współautorem.

Praca zawiera dużo wyników, które pozwoliły na wyciągnięcie wniosków, wnoszących istotne, nowe elementy do wiedzy na temat oddziaływań typu metal – nośnik i metal – metal na właściwości katalityczne układów metalicznych w reakcji syntezy metanolu.

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam:

- opracowanie efektywnej metody syntezy binarnych tlenków typu $ZrO_2-Al_2O_3$, $ZnO-Al_2O_3$ i $CeO_2-Al_2O_3$ oraz ich wnikliwą charakterystykę fizykochemiczną;
- opracowanie korelacji struktura – reaktywność badanych układów w syntezie metanolu;
- potwierdzenie mechanizmu reakcji syntezy metanolu z CO_2 i H_2 poprzez 5 etapów pośrednich;
- stworzenie szeregów aktywności dla mono- i bimetalicznych układów katalitycznych osadzonych na różnych tlenkach binarnych.

Redakcja pracy jest bardzo staranna i nie wzbudza istotnych zastrzeżeń. Układ pracy jest przejrzysty – czyta się ją z przyjemnością, a tekst napisany jest starannie. Tabele i wykresy są czytelne i estetycznie wykonane. Jednak, jak w każdym dużym opracowaniu, tak i tu znaleźć można drobne uchybienia natury edytorskiej np. oznaczenie tlenków binarnych w tytule rozprawy i tekście jest różne (w tytule Autor posłużył się myślnikiem, a w dalszej części rozprawy dwukropkiem), na str. 41 brakuje „ogonka” przy „a” w wyrazie „*temperaturą*”, na str.79 w czwartej linii zgubiono słowo „porów”, na str. 86 w pierwszym akapicie zgubiono fragment tekstu, na str. 95 „e” w wyrazie „*charakteryzowanie*” powinno być zastąpione „a”, w spisie literatury pozycje 10, 12, 15, 81, 88, 107 i 156 zawierają niekompletne dane dotyczące tych odnośników literaturowych, niepotrzebny, zdaniem recenzenta, jest też odstęp w środku zdania na str 9, 12 i 114. Pomimo bardzo licznej ilości odnośników literaturowych,

nie można oprzeć się wrażeniu, że w pewnych miejscach warto by było wprowadzić dodatkowe, jak np. na str 28 gdzie mowa jest o szczególnej uwadze jaką do tej pory poświęcono w literaturze stopom metali należących do grupy VIIIB i IB.

Nie jestem pewna czy, zawarta w Tabeli 3 procentowa zawartość metalu dotyczy procenta wagowego? Z opisu procedury badań TPR oraz przedstawionych wykresów wynika, że prowadzono je w zakresie temperaturowym 25 - 900°C. Czy były wykonywane również pomiary od temperatur niższych (minusowych lub 0°C), które pozwoliłyby na ewentualne uchwycenie profilu redukcji jonów palladu do Pd⁰?

Zastanawiam się także, co stanowiło motywację dla Autora do redukowania badanych układów katalitycznych w temperaturze 900°C?

W rozprawie przedstawiono wyniki katalityczne dla katalizatorów miedziowych oraz Pd-Cu. Czy tlenki binarne posiadają jakąkolwiek aktywność katalityczną w syntezie metanolu? Ciekawi również fakt, zachowania katalitycznego monometalicznych układów palladowych, w odniesieniu do układów Pd-Cu osadzonych na tlenkach binarnych.

Byłaby wdzięczna za wyjaśnienie, dlaczego to właśnie katalizatory zawierające 20% wag Cu zostały wybrane do dalszych badań nad wpływem domieszkowania Pd na ich zachowanie katalityczne.

Przedstawione powyżej komentarze oraz mało istotne uchybienia natury edytorskiej, których odnotowanie jest obowiązkiem recenzenta, nie mają żadnego wpływu na ogólnie wysoką ocenę pracy.

Tematyka rozprawy jest niezwykle aktualna, i to w wymiarze ogólnoswiatowym, a Pan mgr inż. Radosław Ciesielski wykazał się dużą umiejętnością prowadzenia złożonych badań, co w efekcie pozwoliło na uzyskanie ważnych, z naukowego punktu widzenia, korelacji, a także ważnych uogólnień. Przedłożona do recenzji praca bez wątpienia wnosi wiele nowych elementów do wiedzy o wydajnym sposobie syntezy materiałów katalitycznych na bazie tlenków binarnych i ich efektywnym zastosowaniu w syntezie metanolu. Autor rozprawy wykazał się dużą umiejętnością wykorzystania w badaniach różnych metod instrumentalnych. Interpretacja wyników i ich dyskusja jest na dobrym poziomie naukowym.

Reasumując, stwierdzam, że Pan mgr inż. Radosław Ciesielski przedstawił bardzo dobrą rozprawę doktorską, zawierającą wyraźne elementy nowości naukowej. Spełnia ona wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ust. 1 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 z późniejszymi zmianami), dlatego wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Anna Srebowata
Anna Srebowata