

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

Rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej, promotor pracy: dr hab. inż. Tomasz Maniecki, prof. PŁ, promotor pomocniczy: dr hab. inż. Paweł Mierczyński. Na wstępie należy zwrócić uwagę, iż tytuł rozprawy doktorskiej nie w pełni odzwierciedla tematykę pracy, która obejmuje również syntezę i charakterystykę katalizatorów miedziowych i miedziowo-palladowych otrzymanych z zastosowaniem $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$. Celowym jest także wskazanie w tytule rozprawy iż celem badań jest zastosowanie otrzymanych katalizatorów w konwersji CO_2 .

Ditlenek węgla jest stosowany jako surowiec głównie do syntezy mocznika, kwasu salicylowego oraz poliwęglanów. CO_2 znajduje także zastosowanie do intensyfikacji wydobycia ropy naftowej (EOR). Zagospodarowanie CO_2 w kierunku syntezy metanolu ma nie tylko aspekt ekologiczny lecz również zwiększa bazę surowcową do produkcji energii elektrycznej z zastosowaniem ogni w metanolowych (reforming metanolu do wodoru + ogniwo wodorowe, ogniwo zasilane metanolem w postaci gazowej, ogniwo zasilane metanolem w postaci ciekłej (L)DMFC). Innym paliwowym kierunkiem zastosowania metanolu jest produkcja eterów: DME znajdującego zastosowanie jako ekologiczne paliwo silnikowe, MTBE, DMT (tereftalan dimetylu) - jako wysokooktanowe dodatki do benzyn.

Ten kierunek chemicznej sekwestracji CO_2 jest powodem intensywnych badań nad opracowania katalizatorów syntezy metanolu w reakcji uwodornienia CO_2 co zostało udokumentowane w części literaturowej recenzowanej rozprawy doktorskiej. Typowy skład katalizatora jest zbliżony do składu katalizatorów stosowanych w syntezie metanolu z gazu syntezowego. Produktami ubocznymi są CO , węglowodory, wyższe alkohole oraz woda. Celem prowadzonych badań jest zwiększenie selektywności oraz odporności na dezaktywację układu katalitycznego lub dobór warunków kontaktowania katalizatora z surowcem. Innowacyjnym rozwiązaniem jest proces syntezy metanolu w fazie ciekłej (Proces LPMEOHTM). Proces prowadzony jest w reaktorze rurowym wypełnionym zawiesiną katalizatora w formie proszkowej w obojętnym oleju mineralnym. Reaktor wyposażony jest w wewnętrzny wymiennik ciepła co umożliwia prowadzenie syntezy w warunkach

izotermicznych. Do procesu kierowany jest gaz syntezowy bezpośrednio z instalacji zgazowania; nie musi być spehiony, wymagany dla syntezy metanolu w fazie gazowej, stosunek $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$. Zaletą tego rozwiązania jest również znacznie większa konwersja oraz mniejsza zawartość wody w produkcie (ok. 1%), w porównaniu do syntezy w fazie gazowej (do 20%).

Przedmiotem badań mgr inż. R. Ciesielskiego są nośnikowe katalizatory miedziowe oraz katalizatory bimetaliczne PdCu otrzymane z zastosowaniem binarnych układów tlenkowych $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Część teoretyczna została opracowana na podstawie przeglądu 226 pozycji literaturowych. Jej zakres tematyczny odpowiada w pełni problematyce rozprawy doktorskiej. Autor wyodrębnił rozdziały dotyczące następujących zagadnień: kinetyka i mechanizmy reakcji syntezy metanolu z uwzględnieniem roli CO_2 w syntezie metanolu, katalizatory reakcji syntezy metanolu z uwzględnieniem układów zawierających Ce, Zr, Pd (57 poz. lit.), rozdział dotyczący właściwości katalitycznych stopów metali z uwzględnieniem roli nośnika w reakcjach uwodornienia nienasyconych węglowodorów alifatycznych, węglowodorów aromatycznych związków zawierających azot oraz uwodornienie tlenku węgla. Mgr inż. Roman Ciesielski opisał także właściwości tlenku cyrkonu i ceru oraz właściwości katalityczne binarnych układów tlenkowych $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

W części doświadczalnej w preparatyce nośników ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) oraz katalizatorów zawierających 10, 20 i 40% Cu oraz 2%Pd20%Cu stosowano wodne roztwory azotanów metali. Składniki aktywne wprowadzano metodą mokrej impregnacji; w przypadku układu bimetalicznego metodą dwuetapowej impregnacji.

Charakterystyka właściwości fizykochemicznych obejmowała oznaczenia powierzchni właściwej, kwasowości metodą TPR_{NH_3} , podatności na redukcję nośników i katalizatorów kalcynowanych w temperaturze 400°C , składu fazowego katalizatorów kalcynowanych w temperaturze 400°C oraz składu fazowego katalizatorów 20Cu oraz 2Pd20Cu po redukcji w 300 i 900°C , analizę mikroobszarów powierzchni metodą SEM-EDS, spektroskopię IR in situ produktów otrzymanych na układach zawierających CeO_2 oraz oznaczenia aktywności.

Przyjęta sekwencja badawcza wpływu nośnika ($\text{ZrO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$, ZnOAl_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$) na aktywność katalizatorów w reakcji syntezy metanolu z zastosowaniem CO_2 miała na celu:

- porównanie aktywności katalizatorów zawierających 20%wag. Cu,
- określenie wpływu zawartości miedzi (10, 20, 40%wag. Cu),

- określenie wpływu palladu (2%mas.Pd) na aktywność katalizatorów zawierających 20%mas. Cu.

Jako kryterium oceny katalizatorów przyjęto wydajność metanolu, selektywność do metanolu, metanu oraz tlenku węgla.

Uwagi w odniesieniu do części teoretycznej

1. Entalpie reakcji powinny być podane z odnośnikiem literaturowym, bowiem np. dla reakcji $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ oprócz podanej w pracy wartości $\Delta H_{295\text{K}} = -49,5$ kJ/mol w literaturze można znaleźć wartości - 52,8 kJ/mol oraz - 49,8kJ/mol.
2. Zagadnienie zainteresowania, jak Autor pisze w „ostatnich latach”, otrzymywaniem metanolu na drodze konwersji CO_2 jest dokumentowane pozycjami literaturowymi z 1995, 1997, 2003 i 2015 roku. (str. 9).
3. W tytule rozdziału II (str. 35) użyto sformułowania uwodornienie węglowodorów aromatycznych lub hydrodearomatyzacja (HDA); należy zwrócić uwagę iż HDA jest równoznaczne z uwodornieniem węglowodorów aromatycznych, jest ono stosowane w zamiennie w technologii chemicznej.
4. Wśród zastosowań metanolu Autor wymienia ten związek jako doskonale czyste paliwo o wysokiej liczbie oktanowej. Metanol ze względu na niekorzystne właściwości eksploatacyjne oraz działanie korodujące nie może być stosowany jako paliwo. Jest on jedynie składnikiem mieszanki związków tlenowych stosowanych w komponowaniu benzyn.

Uwagi w odniesieniu do części doświadczalnej

1. Zwiększenie powierzchni właściwej $\text{ZrO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$, w porównaniu do ZrO_2 i Al_2O_3 nie można wiązać ze stabilizującym działaniem ZrO_2 na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (brak wyników badań potwierdzających wskazany skład fazowy). Wyniki rozkładu objętości porów (rys. 3.1.1.1) wskazują na zwiększenie udziału mikroporów co w rezultacie skutkuje zwiększeniem powierzchni właściwej. Tlenek glinu w przemysłowych katalizatorach syntezy metanolu z gazu syntezowego, na ogół ok. 10 %wag., jest stosowany w celu modyfikacji struktury porowatej nośnika, a tym samym dyspersji metali. Cytowana pozycja literaturowa [213] odnosi się do układu $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.
2. Czym można wytłumaczyć duże różnice w powierzchniowej zawartości miedzi w katalizatorach Cu i PdCu otrzymanych z zastosowaniem $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.
3. Dyskusyjnym jest uzasadnienie, iż różnice w całkowitej kwasowości katalizatorów są spowodowane różnicami w ich powierzchni właściwej. Należy zwrócić uwagę na fakt,

że dla katalizatorów zawierających 10 i 20 %Cu dużym zmianom kwasowości odpowiadają niewielkie zmiany ich powierzchni właściwej podczas gdy zwiększenie zawartości Cu z 20 do 40 % skutkuje zarówno zmniejszeniem kwasowości jak i powierzchni właściwej. W dyskusji należy uwzględnić zasadowy charakter tlenku miedzi.

4. Wyniki badań IR in situ (Rys. 3.4.1.1) udokumentowano w rozdziale *Spektroskopia w podczerwieni*, poprzedzającym rozdział *Aktywność katalizatorów w reakcji syntezy metanolu*. Przedmiotem badań były katalizatory Cu oraz PdCu otrzymane z zastosowaniem $\text{CeO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$. Dla celów porównawczych przedstawiono także widma IR dla CeO_2 oraz $\text{CeO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$. Brak jest uzasadnienia wyboru tego nośnika. Dyskusję ścieżek reakcji dla tych katalizatorów mgr. inż. R. Ciesielski odniósł do schematu (Rys. 3.4.1) zaproponowanego dla katalizatora Pd-Cu/ZnAl₂O₄-ZrO₂ stosowanego w reakcji syntezy metanolu z tlenku węgla [218] (mgr. inż. R. Ciesielski jest współautorem tej publikacji). Należy zwrócić uwagę na fakt, że pasma pochodzące od CO obecne na widmach IR otrzymanych dla PdCu/ $\text{CeO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ nie były rejestrowane dla katalizatora Pd-Cu/ZnAl₂O₄-ZrO₂ można więc wnioskować, że w obecności CeO_2 możliwa jest ścieżka reakcji RWGS z następczym uwodornieniem powstałego CO.
5. Powszechnie jako kryterium oceny aktywności katalizatorów przyjmuje się konwersję Jakie były przesłanki oceny aktywności katalizatorów na podstawie wydajności metanolu?
6. Różnice w wydajności metanolu dla katalizatorów 20Cu/ $\text{CeO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ i 2Pd20Cu/ $\text{CeO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ (Rys 3.5.1.5) wynoszą 3% (jest 30%) - str.108, ten błąd powtarza się we wniosku (str. 114).

Uwagi ogólne

Stosowane w pracy terminy często odbiegają od przyjętych w dziedzinie chemii i technologii, przykładowo:

- centra kwasowe w fazie Al_2O_3 (str. 19, 14 wiersz od góry)
- rozproszenie miedzi (str. 25, wiersz 10 od góry)
- struktura nośna katalizatora (str. 26, wiersz 2 od góry)
- proces kalcynacji stosowany w procesie preparatyki katalizatorów nie jest procesem aktywacji (str.52, wiersz 7 od góry)
- promocja katalizatorów palladem (str. 110, 4 wiersz od dołu)

- w ocenie aktywności katalizatora zamiennie użyto (i) wydajność katalityczna (ii) wydajny układ (iii) wydajny katalizator
- wydajność metanolu w reakcji syntezy nie jest tożsama z wydajnością procesu (str. 114)
- uwaga ogólna - praca nie została poddana wnikliwej korekcie edytorskiej; terminologia, liczne powtórzenia w części doświadczalnej (rozdział 3) odnoszące się do metodyki badań opisanej w rozdziale 2.

Podsumowanie

Badania nad chemiczną sekwestracją CO₂ ukierunkowane są na otrzymywanie chemikaliów w tym metanolu lub paliw węglowodorowych. Katalizatory w tych procesach często są zbliżone składem do katalizatorów stosowanych w syntezie metanolu lub węglowodorów z gazu syntezowego. Istotnym z poznawczego punktu widzenia zagadnieniem podjętym w rozprawie doktorskiej mgr inż. Radosława Ciesielskiego dotyczącym syntezy metanolu na miedziowych i palladowo miedziowych katalizatorach nośnikowych (CeO₂-Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃) jest (i) określenie oddziaływań składników katalizatora w warunkach ich aktywacji (redukcja w 300) oraz w temperaturze 900°C, (ii) określenie wpływu palladu na przebieg procesu redukcji katalizatorów miedziowych z uwzględnieniem charakteru chemicznego nośnika, (iii) określenie oddziaływań metal-nośnik na aktywność katalizatorów w reakcji uwodornienia CO₂, (iiii) dyskusja mechanizmu reakcji syntezy metanolu na katalizatorach otrzymanych z zastosowaniem nośników zawierających CeO₂. W dyskusji wyników przywołanych zostało 36 pozycji literaturowych, opublikowanych głównie w latach 2010-2018.

Mgr. inż. Radosław Ciesielski wykazał dobrą wiedzę w obszarze realizowanej tematyki badawczej oraz umiejętność prowadzenia badań co znajduje także uzasadnienie w dorobku naukowym. Obejmuje on współautorstwo 14 publikacji (sumaryczny IF=22,41) o liczbie cytowań 42, 1 patentu oraz 1 zgłoszenia patentowego. Jest on także współautorem 46 komunikatów prezentowanych na konferencjach międzynarodowych i krajowych.

Praca doktorska mgr inż. Radosława Ciesielskiego pt. „Synteza metanolu na nośnikowych (CeO₂-Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃) na katalizatorach miedziowo-palladowych” spełnia warunki określone w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 r. (Dz. U. nr 65 poz. 595) z późniejszymi zmianami. Wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej o

przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr inż. Radosława Ciesielskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.