



Lublin, dn. 12.06.2016

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Moniki RADLIK** wykonanej
pod kierunkiem **prof. dr hab. inż. Wincentego Turka** (Politechnika Śląska w Gliwicach)

Przedstawiona do recenzji rozprawa pod tytułem "**Badania katalizatorów miedziowych i niklowych na nośniku cerowo-cyrkonowym w selektywnej redukcji tlenków azotu i reformingu metanu dwutlenkiem węgla**" liczy 243 strony, zawiera 90 rysunków, 37 tabel i została przygotowana z uwzględnieniem 331 pozycji literaturowych (według wykazu literatury umieszczonego na końcu rozprawy, str. 234-243).

Tlenki azotu (NO_x) w sposób istotny wpływają na jakość powietrza atmosferycznego zarówno jako zanieczyszczenia pierwotne, jak i czynnik powodujący powstawanie zanieczyszczeń wtórnych, m.in. azotanu(V) nadtlenku acetylu (PAN - *PeroxyAcetyl Nitrate*), kwasu azotowego(V), które uważa się za bardziej szkodliwe dla zdrowia ludzi i środowiska niż zanieczyszczenia pierwotne. Do atmosfery emitowany jest głównie NO utleniający się do NO_2 , który podlega obowiązującym normom ze względu na toksyczność. Z przemianami chemicznymi tlenków azotu w troposferze związane są takie zjawiska, jak smog fotochemiczny i kwaśna depozycja.

W obecnym stuleciu można oczekiwać wzrostu znaczenia metanu, jako surowca do wytwarzania produktów chemicznych. W związku z tym w ostatnim okresie rozwijane są intensywnie katalityczne metody aktywacji CH_4 i badane procesy, stwarzające potencjalne możliwości wykorzystania tego gazu jako reagenta chemicznego. Metan i CO_2 są najtańszymi i najbardziej pospolitymi związkami C1. Ponadto oba te gazy są w największym stopniu odpowiedzialne za tzw. antropogeniczny „efekt cieplarniany”, który w ostatnim czasie jest ogólnie uznawany za podstawowe zagrożenie ekologiczne, czynnik powodujący bardzo niebezpieczne globalne ocieplenie klimatu na Ziemi.

Metan jest podstawowym surowcem do produkcji gazu syntezowego, który jest powszechnie otrzymywany w procesie konwersji CH_4 z parą wodną. W tej reakcji stosunek H_2/CO wynosi 3 lub więcej. Zastosowanie reformingu metanu CO_2 jest więc szczególnie korzystne w wypadku, gdy pożądany stosunek H_2/CO jest bliski jedności. Produkty konwersji można wówczas użyć bezpośrednio do odpowiednich syntez chemicznych. Inną istotną zaletą reformingu CH_4/CO_2 jest możliwość otrzymywania CO o bardzo wysokim stopniu czystości. Podczas gdy w procesie parowego reformingu końcowy produkt (gaz syntezowy) zawiera ok. 2% nieprzereagowanego CH_4 , zawartość metanu w produkcie reakcji „suchego” reformingu, nie przekracza 0,1%.



Najczęściej stosowane, podobnie jak w reformingu parowym, są różnego typu katalizatory niklowe. Podstawową zaletą układów niklowych jest ich względnie niska cena i związana z nią dostępność, a przede wszystkim bardzo duża aktywność w omawianej reakcji. Natomiast największą wadą katalizatorów niklowych jest ich niewielka odporność na zawęglanie, prowadzące w efekcie do dezaktywacji katalizatora. Metaliczna faza aktywna nanoszona jest na nośniki, zarówno klasyczne, praktycznie nieredukowalne, takie jak Al_2O_3 , La_2O_3 , MgO , SiO_2 jak również częściowo redukowalne (np. TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2). Nośniki te są stosowane zarówno w układach prostych, jak i złożonych. Innym rozwijanym bardzo intensywnie kierunkiem badań są próby poszukiwania układów katalitycznych, wykazujących znaczną odporność na zawęglanie. W tym zakresie obiecujące wydaje się zastosowanie m.in. katalizatorów niklowych osadzonych na La_2O_3 lub nośnikach binarnych, zawierających m.in. ZrO_2 lub/i CeO_2 .

Proces SPARG (*Sulfur PAssivated ReforminG*) jest pierwszą stosowaną technologią, wykorzystującą reforming CH_4/CO_2 . Ideą jej opracowania przez Sterling Chemical Inc. w Teksasie USA było zmniejszenie stosunku H_2/CO z ok. 2,7 do 1,8. Podczas gdy proces SPARG łączy w sobie oba typy reformingu: parowy i suchy, i podstawowym jego celem jest otrzymanie gazu syntezowego o odpowiednim stosunku H_2/CO , technologia CALCOR (wprowadzona przez firmę Caloric GmbH) jest realizowana głównie w aspekcie otrzymywania CO o bardzo wysokim stopniu czystości z gazu naturalnego lub gazu płynnego. Suchy reforming jest podstawową reakcją, na której oparty jest wspomniany proces CALCOR (*CALoric CO Removal?*).

Tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Moniki Radlik wpisuje się w problematykę zarówno zastosowań przemysłowych jak i tych związanych z szeroko pojętą ochroną środowiska naturalnego.

Po przedstawieniu celu i zakresu pracy, w części literaturowej rozprawy Doktorantka omówiła trzy podstawowe zagadnienia związane z: katalityczną redukcją tlenków azotu, reformingiem metanu dwutlenkiem węgla oraz tlenkiem ceru(IV) i układem cerowo-cyrkonowym. Przedstawione opisy są w ścisłej korelacji z bogato cytowaną literaturą, dotyczącą poruszanej problematyki. Wszystkie rozdziały zakończone są krótkim podsumowaniem. Umiejętne wykorzystanie przez Autorkę rozprawy 238 pozycji literaturowych sprawia, że zaprezentowane treści są cennym i aktualnym materiałem przeglądowym dotyczącym poruszanych treści. Po niewielkiej korekcie i uzupełnieniach może być przedmiotem artykułu(ów) przeglądowych.

Część eksperymentalną pracy (str. 72-215) rozpoczyna dokładny opis związany z preparatyką układów katalitycznych, ich charakterystyką fizyko-chemiczną i przeprowadzonymi testami katalitycznymi. W kilku przypadkach Doktorantka wyraźnie zaznaczyła miejsce wykonania pomiarów. Podane informacje wyraźnie podkreślają, że we współczesnych badaniach na sukces jednostkowy składa się praca zespołowa. Jedynym mankamentem tej części pracy jest brak wykazu odczynników, które były stosowane do syntezy katalizatorów (źródło ich pochodzenia oraz stopień czystości). We wszystkich pozostałych przypadkach takie informacje zostały zawarte.



Najobszerniejszą częścią pracy (str. 87-215) jest przedstawienie i omówienie wyników przeprowadzonych badań. Bogaty materiał doświadczalny został przedstawiony i omówiony w sposób systematyczny, z uwzględnieniem przesłanek i informacji literaturowych. Poszczególne sekcje prezentowanego materiału kończą się krótkim podsumowaniem. Szkoda tylko, że Doktorantka nie zawarła dodatkowo wniosków cząstkowych wynikających z poszczególnych etapów przeprowadzonych badań. Ułatwiło by to w znacznym stopniu przedstawienie wniosków końcowych. Ostatni rozdział rozprawy, zatytułowany wnioski, jest raczej formą podsumowania, w której zostały zawarte wnioski. O ile w części dotyczącej charakterystyki fizyko-chemicznej otrzymanych układów katalitycznych wnioski zostały wyraźnie wyróżnione, to w dwóch pozostałych częściach (katalityczna redukcja tlenków azotu amoniakiem i katalityczny reforming metanu dwutlenkiem węgla) znajdują się one w części opisowej, bez wyraźnego zaznaczenia co jest wnioskiem końcowym. Mając na uwadze ilość materiału doświadczalnego to wydaje się, że liczba zaproponowanych wniosków (tych wyszczególnionych i opisowych) jest znacznie zawyżona. Jest to związane z poprzednią uwagą zamieszczona powyżej, że brak wniosków cząstkowych spowodował dużą trudność w wyeksponowaniu wniosków najważniejszych, podsumowujących pracę. Tym niemniej niezależnie od zamieszczonych uwag należy podkreślić, że jest **pełna korelacja pomiędzy przedstawionymi celami pracy, a konkluzjami końcowymi**.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska nie jest wolna od pewnych uproszczeń, pomyłek oraz błędów, które czasami utrudniają ocenę przedstawionych treści i toku rozumowania autora (poniżej podano wybrane przykłady).

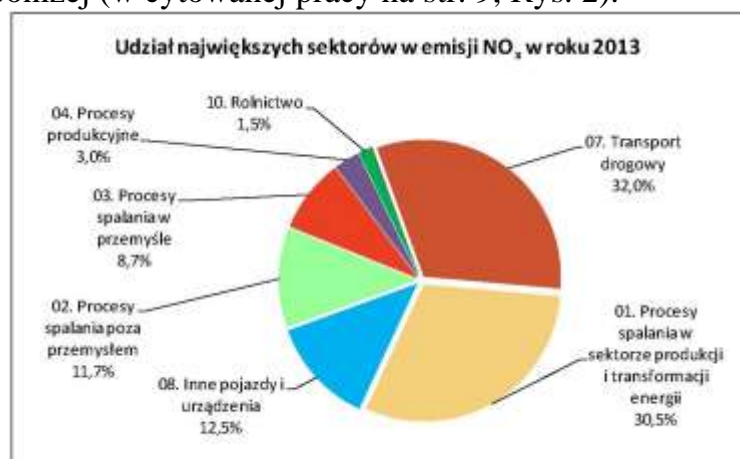
- Każdy akronim, który pojawia się w tekście po raz pierwszy powinien zostać wyjaśniony (dotyczy to również akronimów angielskich). Szkoda, że autorka nie podała wykazu wszystkich stosowanych skrótów (wraz z rozwinięciem) na początku pracy. Poniżej podano przykłady akronimów, dla których nie podano pełnego brzmienia w języku angielskim (Tabela 1).

Tabela 1. Wybrane przykłady akronimów angielskich, które nie zostały wyjaśnione w pracy.

Strona	Wiersz	Zastosowany akronim	Komentarz
8	17-ty wiersz od góry	(NH ₃ -SCR)	
8	1-szy wiersz od dołu	(DRM)	
10	12-ty wiersz od góry	DRIFT	angielskie rozwinięcie akronimu dopiero na str. 77
10	16-ty wiersz od góry	IED	
20	2-gi wiersz od dołu	(NSCR)	
27	3-ci wiersz od góry	HC-SCR	
37	4-ty wiersz od góry	(..., CVD)	
46	7-my wiersz od góry	(MTBE)	
48	15-ty wiersz od góry	SPARG	
48	16-ty wiersz od góry	CARCOL	błędny akronim; powinno być CALCOR
68	1-szy wiersz od dołu	WGS	
69	1-szy wiersz od góry	PROX	
69	7-my wiersz od góry	OSC	
69	18-ty wiersz od góry	WGSR	
74	8-my wiersz od dołu	DTG	
74	11-ty wiersz od dołu	BHJ	
kolejne: SEM, EDS, EDAX, SE/BSE, itd.			



- Strona 4 (spis treści) – błędna numeracja podrozdziału 2.5.6.1; ponadto jeżeli w treści występuje tylko jeden podrozdział to nie powinien być on wyróżniany (proponycja tytułu rozdziału 2.5.5: Depozyty węglowe i sposoby ograniczenia ich tworzenia).
- Na stronie 17 przedstawiono treści, które są w sprzeczności z danymi prezentowanymi na rys. 2.1 (str. 18). W cytowanej literaturze (poz. [14]), na którą się powołuje autorka pracy ww. rysunek nie występuje. Znajduje się tam natomiast rysunek, który zamieszczono poniżej (w cytowanej pracy na str. 9, Rys. 2).



Rys. 2. Udział największych sektorów w emisji NO_x w roku 2013

- Na stronie 19 (16-ty wiersz od góry) „...do produktów HYCN, CN, ...”. Jaki typ produktu miała autorka na myśli i co oznacza w wymienionym produkcie HYCN litera Y?
- Rozwinięcie akronimu TWC na str. 25 powinno być następujące: **three-way catalyst**, a nie jak podano (threee-way-catalysis).
- Nie zgadzają się współczynniki produktu reakcji (azotu) w reakcjach (2.16) i (2.17).
- Na stronie 30 (2-gi wiersz od dołu) istniejący zapis „... utworzenia azotanów amonu (III) i (V) ...”, sugeruje stopnie utlenienia grupy amonowej. Powinno być: azotanów(III) i (V) amonu.
- W równaniach: (2.20), (2.23), (2.24), (2.25) i (2.27) nie została zachowana stechiometria reakcji.
- Na stronie 37 (5-ty wiersz od dołu) autorka pisze: „...**stopień dyspersji fazy aktywnej ściśle związany z jej obładowaniem**”. Proszę o wyjaśnienie użytego określenia „obładowanie”. Przypuszczam, że chodzi tutaj o niezbyt fortunne tłumaczenie angielskiego słowa loading (termin zmiennego obładowania fazy aktywnej ... pojawił się już na str. 11 recenzowanej rozprawy – 7-my wiersz od góry).
- Zgodnie z obowiązującą nomenklaturą stopień utlenienia pierwiastka zapisuje się po jego nazwie bez stosowania spacji (np. nie azotanów (V), a **azotanów(V)**).
- Równanie reakcji chemicznej nie jest równaniem matematycznym i dlatego do jej opisanie powinno się stosować znaku równości (np. reakcje (2.44) i (2.45) na str. 43). Zastosowanie znaku równości nie informuje, czy reakcja jest odwracalna czy też nie.



- Na stronie 45 recenzowanej rozprawy autorka podała niezbyt dokładne rozwinięcia stosowanych akronimów EOR i ECBM:

jest	powinno być
Enhanced Oil Recover	Enhanced Oil Recovery
Enhanced Coal Bed Methan Recovery	Enhanced Coal Bed Methane Recovery

Na tej samej stronie autorka umieściła zdanie, które nie jest w pełni zrozumiałe: „*Ponadto, dwutlenek węgla może być wykorzystany w procesie intensyfikacji wydobycia gazu ziemnego (EGR Enhanced Gas Recovery). Jednakże, metoda ta ze względów ekonomicznych jest nieopłacalna poprzez wysokie ceny gazu*”.

- Na jednej z kolejnych stron (str. 47) autorka pisze: „Częściowe utlenianie węglowodorów jest reakcją egzotermiczną, przebiegającą według równania reakcji: $C_nH_mO_k + (n-k)/2O_2 \rightarrow nCO + m/2H_2$ (2.48)”. Jeżeli jednym z substratów reakcji jest węglowódor ($C_nH_mO_k$?) to co oznacza symbol tlenu w podanej strukturze?
- Niemal przez całą pracę autorka podaje temperaturę w kelwinach, natomiast w opisie na str. 50 oraz na rysunkach 2.5 i 2.6 zastosowała °C.
- Strona 64 „*Ponadto, tlenek ceru(II) ...*”. Cer występuje na III i IV stopniu utlenienia, zatem w opisie autorce z pewnością chodziło o cer(IV), tym bardziej że na str. 67 (7-my wiersz od dołu) podaje stopnie utlenienia ceru (na str. 68 - 11-ty i 18-ty wiersz od dołu, ponownie pojawia się cer(II)).
- Na stronie 84 autorka błędnie podała akronim spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fourier’a, chociaż należy zaznaczyć że taki skrót również powszechnie występuje w literaturze naukowej. Zgodnie z poniżej przedstawionym słownikiem pojęć stosowanych w spektroskopii oscylacyjnej powinno się używać akronimu FT-IR.

J.E. Bertie, *Glossary of terms used in vibrational spectroscopy*, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (J.M. Chalmers and P.R. Griffiths, Eds.), Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2002, pp 3743-3791.

Quantity	Abbreviation	Meaning
Frustrated total internal reflection	FTIR	A name sometimes used for attenuated total reflection
<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>	FT-IR	Infrared spectroscopy practiced by the use of a Fourier transform spectrometer. Often abbreviated to FTIR but FT-IR is preferred to avoid confusion with frustrated total internal reflection
Attenuated total reflection	ATR	<i>Internal reflection from the interface ATR spectroscopy has also been called internal reflection spectroscopy, IRS, and frustrated total internal reflection, FTIR, spectroscopy</i>

- W języku polskim liczby całkowite od dziesiętnych rozdziela się przecinkiem, a nie kropką (np. Tabela 4.1, str. 89).
- W polskim opisie rysunków, jeżeli podane są wartości bezwymiarowe to powinno się stosować skrót jednostek umownych (j.u.), a nie (a.u.).



- Nie wszystkie skróty czasopism w cytowanej literaturze są zgodne z obowiązującymi zaleceniami (Tabela 2).

Tabela 2. Wybrane przykłady skrótów czasopism według Web of Science.

Pozycja literaturowa	Jest	Powinno być
[1]	Env. Int.	Environ. Int.
[2]	Appl. Catal. B: Env.	Appl. Catal. B: Environ.
[7]	Particology	Particology
[8]	Appl. En.	Appl. Energ.
[13]	En. Prot. Eng.	Environ. Prot. Eng.
[60]	Micr. Mes. Mater.	Micropor. Mesopor. Mat.
[63]	Catal. Comm.	Catal. Commun.
[122]	J. Env. Sc.	J. Environ. Sci.
[131]	Ren. Sust. En. Rev.	Renew. Sust. Energ. Rev.
[161]	Int. J. Hydr. En.	Int. J. Hydrogen Energ.
[203]	Fuel Proc. Techn.	Fuel Process. Technol.
[209]	En. Fuels	Energ. Fuels
[237]	J. Chrom. A	J. Chromatogr. A
[295]	Sep. Pur. Techn.	Sep. Purif. Technol.
[314]	J. Sol-Gel Sc. Techn.	J. Sol-Gel Sci. Techn.

Stwierdzam, że zawarte w recenzji uwagi krytyczne mają charakter polemiczny i **nie podważają mojej pozytywnej oceny o rozprawie Pani mgr inż. Moniki Radlik.**

Szerokie spektrum stosowanych technik badawczych wymuszało na Doktorantce poruszanie się w różnych dziedzinach i dyscyplinach wiedzy oraz techniki. Uzupełnieniem przeprowadzonych analiz fizykochemicznych były testy aktywnościowe spreparowanych układów. Interpretacja wyników badań nie budzi większych zastrzeżeń.

Autorka rozprawy korzystała głównie z pozycji literaturowych opublikowanych w ciągu ostatnich 15 lat (ponad 81% cytowanych pozycji).

Na podkreślenie zasługuje fakt, że wśród cytowanej literatury znalazło się 5 prac z udziałem autorki niniejszej rozprawy (numeracja zgodna z wykazem literatury w recenzowanej rozprawie):

- [4] W. Turek, **M. Radlik**, In defense of coal, *Chemik*, 68 (2014) 1088-1089. **ISSN: 00092886**
- [169] **M. Radlik**, M. Adamowska-Teyssier, A. Krztoń, K. Kozieł, W. Krajewski, W. Turek, P. Da Costa, Dry reforming of methane over Ni/Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂ catalysts: effect of Ni loading on the catalytic activity and on H₂/CO production, *C.R. Chimie*, **18** (2015) 1242-1249. **DOI: 10.1016/j.crci.2015.03.008**
- [190] R. Dębek, **M. Radlik**, M. Motak, M. Elena-Galvez, W. Turek, P. Da Costa, T. Grzybek, Ni-containing Ce-promoted hydrotalcite derived materials as catalysts for methane reforming with carbon dioxide at low temperature - on the effect of basicity, *Catal. Today*, **257** (2015) 59-65. **DOI: 10.1016/j.cattod.2015.03.017**
- [240] **M. Radlik**, M. Adamowska, A. Łamacz, A. Krztoń, P. Da Costa, W. Turek, Study of the surface evolution of nitrogen species on CuO/CeZrO₂ catalysts, *React. Kinet. Mech. Catal.*, **109** (2013) 43-56. **DOI: 10.1007/s11144-013-0552-7**
- [245] **M. Radlik**, J. Strzeżek, A. Krowiak, K. Kozieł, A. Krztoń, W. Turek, Study of the acid and redox properties of copper oxide supported on ceria-zirconia in isopropyl and t-butyl alcohol conversion, *React. Kinet. Mech. Catal.*, **115** (2015) 741-758. **DOI: 10.1007/s11144-015-0865-9**

Uzupełnieniem osiągnięć publikacyjnych Doktorantki jest współautorstwo 8 wystąpień na konferencjach krajowych i międzynarodowych, 31 prezentacji plakatowych oraz 36 prac





w materiałach konferencyjnych. Pani mgr inż. M. Radlik w latach 2012-2014 odbyła staże naukowo-badawcze na Uniwersytecie Piotra i Marii Curie w Paryżu (3 miesięczne i jeden dwumiesięczny). Podobny staż (1 miesiąc) odbyła na Wydziale Energetyki i Paliw AGH w Krakowie.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Moniki Radlik należy podkreślić wartość i znaczenie uzyskanych wyników eksperymentalnych, z możliwością ich dalszego dostosowania do rozwiązań praktycznych. Pomimo zwrócenia uwagi na pewne mankamenty, na podkreślenie zasługuje opracowanie edytorskie rozprawy, za co należą się szczególne słowa uznania.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Moniki Radlik zgodnie z rozporządzeniem MENiS z dnia 15 stycznia 2004 (*Dz. U. z 2004 r., nr 15 poz.128 z późniejszymi zmianami*) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (*Dz. U. z 2003 r., nr 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami*) w pełni **odpowiada wymogom** określonym przez wyżej wymienione ustawy. Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach o **dopuszczenie** mgr inż. Moniki Radlik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę walory osiągnięć naukowych przedstawionych w recenzowanej rozprawie doktorskiej, uważam, że praca i jej Autorka powinny stopień doktora uzyskać **z wyróżnieniem** (z uwzględnieniem zasad wyróżnień prac doktorskich broniących na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach).

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'J. Rykowski'.

