

Prof. dr hab. Jarosław Polański  
Zakład Chemii Organicznej  
Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego  
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

Katowice, 31 maja 2019

**Recenzja rozprawy doktorskiej Martyny Tomaszewicz pt. „Badania nad przebiegiem procesu zgazowania paliw w reakcji Boudouarda-Bella”**

Przedstawione w recenzowanej pracy wyniki nawiązują do wieloletniej tematyki badań promotora rozprawy prof. Andrzeja Mianowskiego, który od lat zajmuje się problemami mechanizmu reakcji Boudouarda. Poruszane problemy stanowią także istotną tematykę prac Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, którego pracownikiem jest Doktorantka.

W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się problemom zgazowania węgla oraz potencjalnym zastosowaniem tej metody, szczególnie w wersji, w której stosuje się jako reagent ditlenek węgla. Ze względu na konieczność dostosowania obecnych technologii energetycznych do koncepcji zrównoważonego rozwoju, zagospodarowanie ekotoksycznego ditlenku węgla jest jednym z priorytetów współczesnej chemii i inżynierii chemicznej. Taki właśnie wariant reakcji Boudouarda bada w swojej pracy doktorantka. Praca jest więc bardzo ważna i aktualna. Z drugiej strony problemy technologiczne analizowane są w recenzowanej pracy przy pomocy sformalizowanego aparatu matematycznego. W chemii takie podejście często określane jest jako analiza chemometryczna. W technologii chemicznej wciąż jest to raczej rzadkością. Warto podkreślić że podobne aplikacje w chemii węgla łączą się właśnie z pracami profesora Andrzeja Mianowskiego. W tym ostatnim kontekście chemia i technologia węgla stanowi problem szczególny. Przedmiotem badań jest bowiem obiekt, a w zasadzie klasa obiektów, o złożonej budowie chemicznej oraz niezwykle dużej różnorodności.

Konstrukcja recenzowanej rozprawy jest typowa dla pracy doktorskiej. Praca liczy 228 stron. Składa się z wprowadzenia, przeglądu literatury, celu pracy, części eksperymentalnej, podsumowania, wniosków oraz spisu literatury. Autorka cytuje 105 pozycji literaturowych. Praca obejmuje także spis dorobku naukowego oraz dwa suplementy. We wstępie Autorka wprowadza czytelnika w problemy związane z

procesem zgazowania węgla. W szczególności omawia cząsteczkowy mechanizm reakcji Boudouarda-Bella, pojęcie entalpii tworzenia węgla, wpływu warunków pirolizy węgla oraz zdolności reakcyjnej karbonizatów. Omawia także właściwości węgla oraz problemy modelowania kinetyki zgazowania węgla a także ogólne problemy modelowania kinetyki w warunkach izotermicznych. Część literaturowa jest napisana bardzo dobrze. Czyta się ją z zainteresowaniem a czytelnik otrzymuje dobre wprowadzenie do problemów analizowanych części badań własnych.

Na stronie 62 doktorantka formułuje cel pracy. Ten fragment stanowi krótkie zdanie. Deklarowanym celem jest określenie najbardziej prawdopodobnego przebiegu oraz mechanizmu reakcji Boudouarda-Bella oraz identyfikacja czynników które determinują taki mechanizm. W zasadzie rzeczywistym celem pracy, który można zidentyfikować po jej dokładnym przestudiowaniu jest identyfikacja markerów na podstawie których można prognozować potencjał węgla jako surowca, w szczególności w badanej reakcji Boudouarda-Bella.

W części badawczej Doktorantka analizuje szerokie spektrum węgla charakteryzujące się różnym stopniem metamorfizmu oraz innymi właściwościami które mogą mieć znaczenie dla mechanizmu reakcji Boudouarda-Bella. Badane węgle poddano szeregu analizom, charakteryzując ich strukturę chemiczną porowatość oraz przebieg reakcji zgazowania w atmosferze  $\text{CO}_2$  w zmiennych temperaturach i ciśnieniu. W szczególności doktorantka ustaliła że szczególnie przydatnym parametrem klasyfikującym potencjał technologiczny węgla jest tzw. entalpia tworzenia węgla macierzystego, która może stanowić marker potencjału termodynamicznego lepiej odzwierciedlając stopień metamorfizmu niż średnia refleksyjność wityrnytu/huminitu, którą zwykle wykorzystuje się w tym właśnie celu. Entalpia tworzenia węgla macierzystego pozwala na określenie kluczowych właściwości struktury karbonizatu takich jak udział alifatycznych i aromatycznych struktur matrycy węglowej, wymiar kryształitów, liczbę defektów regularność budowy oraz charakterystykę struktury porowatej. Sam opis kinetyki powstawania tlenku węgla w fazie gazowej okazuje się być trudny, mechanizm skomplikowany od strony molekularnej a modele kinetyczne często nie spełniają kryteriów stawianych takim formalizmom. Ciekawym wnioskiem z tej części jest stwierdzenie że reakcja Boudouarda-Bella będzie zgodna z mechanizmem tak zwanego modelu losowego poru, gdzie kluczowym parametrem jest zmiana struktury porowatej, która ujawnia się w trakcie reakcji. Dla badanych próbek

karbonizatów węglowych Autorka szczegółowo analizuje wartości entropii i entalpii aktywacji wyznaczone w oparciu o parametry kinetyczne opisujące zmiany zarówno w fazie gazowej jak i stałej. Wyniki pracy pozwalają także na stwierdzenie że reakcja Boudouarda-Bella biegnie w głównej mierze na powierzchni mikro i mezo porów, które z postępowaniem reakcji łączą się. Skutkuje to zmianami stopnia rozwinięcia powierzchni właściwej, która odpowiednio rośnie i maleje wraz z rosnącym stopniem przereagowania. W szczególności czynnikami determinującym przebieg reakcji Boudouarda-Bella karbonizatów węglowych okazuje się być stopień metamorfizmu macierzystego węgla opisywany przez jego entalpię tworzenia, odpowiadającą mu strukturę karbonizatu. Istotne znaczenie ma również temperatura i ciśnienie reakcji. W kontekście tych ostatnich parametrów wpływ okazuje się być jednak zróżnicowany. W przypadku karbonizatu z węgla brunatnych wzrost ciśnienia powyżej 2,1 MPa nie ma już znaczenia dla przebiegu reakcji, co wskazuje że dla tego typu paliw zastosowanie zwiększonego ciśnienia nie jest uzasadnione.

W kontekście celu pracy najważniejszym wnioskiem jaki autorka formułuje w wyniku przeprowadzenia badań jest możliwość opracowania algorytmu obliczeniowego pozwalającego na względnie dokładnie prognozowanie zmian szybkości reakcji Boudouarda-Bella z udziałem karbonizatu. Podstawowym markerem, który to umożliwia jest entalpia tworzenia macierzystego węgla. W praktyce oznacza to konieczność wyznaczenia składu elementarnego oraz ciepła spalania. Parametrami charakteryzującymi reakcję są temperatura i ciśnienie.

Pracę oceniam bardzo wysoko decyduje o tym zarówno niezwykle aktualny jej temat jaki sposób przeprowadzenia analiz oraz uzyskane wyniki. Doktorantka przeprowadziła wiele analiz, w wyniku których wyznaczyła szeroką bazę danych charakteryzująca badany proces. Prognozowanie wyników reakcji ma istotne znaczenie technologiczne. Potencjał aplikacyjny pracy jest zatem bardzo szeroki. Pracę przeczytałem bardzo szczegółowo nasunęły mi się więc także pewne krytyczne uwagi. Praca oparta jest na bardzo szczegółowej analizie szerokiej bazy danych. Lektura jest oczywiście bardzo trudna dla czytelnika, czasem jednak także autor może zagubić w gąszczu takiej analizie formalnej, gubiąc istotne informacje. W tym kontekście chciałbym przyrzeć się dokładnie opisywanym zależnościom parametrów strukturalnych węgla od entalpii tworzenia węgla macierzystego. Ta ostatnia wielkość jest bowiem typowana przez Autorkę jako podstawowy marker który może

charakteryzować technologiczną przydatność węgla w kontekście badanej reakcji Boudouarda-Bellakarbonizatów. Na stronie 109 na rysunku 76 Autorka przedstawia zależność między powierzchnią właściwą karbonizatu a entalpią tworzenia węgla macierzystego. Jako zmienną niezależną na osi odciętych umieszcza przy tym entalpię tworzenia węgla macierzystego, na osi rzędnych (zmienna zależna) lokuje zaś powierzchnię właściwą  $S_{BET}$ . Wniosek z uzyskanej zależności formułuje następująco: „*Jak można zauważyć otrzymano zależność, która ma charakter niemonotoniczny a samą zależność można przedstawić przy pomocy dwóch linii trendu dla próbek o entalpii tworzenia powyżej i poniżej wartości -2300 kJ/kg [...]*”, podsumowując dalej, nie dostrzega tutaj większych wpływów, co konkluduje stwierdzeniem: „*Jednakże powierzchnia właściwa  $S_{BET}$  wydaje się być bardziej zwiqzana z entalpią tworzenia w przypadku karbonizatu z węgla brunatnych. Z kolei dla badanych węgla kamiennych nie obserwuje się wystarczająco silnej korelacji.*”

W zasadzie zależność przedstawiona na rysunku 76 wygląda w taki sposób że dla entalpii poniżej -2300 kJ/kg obserwuje się korelację zbliżoną do liniowej zaś powyżej entalpii o wartość bezwzględnej 2300 zmienność opisana może być przez funkcję stałą. Szczególnie istotną sprawą jest fakt, że wartość  $S_{BET}$  wynosi w tym przypadku około 0. Zastanówmy się jednak co w układzie entalpia vs. powierzchnia właściwa jest zmienną zależną, a co zmienną niezależną. Obie wielkości mierzymy w pomiarach. Są to więc właściwości opisujące substancję chemiczną. Powierzchnia właściwa  $S_{BET}$  jest pewną cechą strukturalną węgla. Chociaż byłoby to trudne, formalnie moglibyśmy się pokusić o skonstruowanie węgla o określonej  $S_{BET}$ . Formalnie entalpia tworzenia węgla macierzystego jest wielkością, którą obliczamy poprzez skorygowanie wartości entalpii spalania węgla, uwzględniając jego skład pierwiastkowy. Skonstruowanie węgla o określonej wartości entalpii tworzenia węgla macierzystego byłoby przedsięwzięciem bardzo trudnym. W tym kontekście ta ostatnia wielkość jest złożoną właściwością węgla i moim zdaniem powinna być traktowana w tym konkretnym przypadku jako zmienna zależna. Jeżeli odwrócimy osie na rysunku 76, tak by zmienną niezależną była powierzchnia właściwa, wówczas otrzymujemy prostą zależność którą możemy wyjaśnić nie tylko w sposób formalny, lecz także bardziej zrozumiały w aspekcie technologicznym. Mianowicie dla powierzchni właściwej  $S_{BET}$  w istotny sposób różnej od zera zależność między entalpią a powierzchnią w dobry sposób pozwala prognozować wielkość entalpii. Dla wartości powierzchni właściwej zbliżonej do zera,

co stanowi pewną wartość specyficzną, rozwinięcie powierzchni nie jest dobrą miarą zmienności entalpii. W tym wypadku inne cechy strukturalne muszą być wykorzystane do prognozowania ciepła spalania węgla. Można by było pokusić się wręcz o sformułowanie bardziej skomplikowanego wyrażenia na entalpię tworzenia węgla macierzystego, tak aby przy rozwinięciu powierzchni około 0 zmienność uzależnić od innego parametru strukturalnego, który w lepszy sposób określi wpływ parametrów innych niż rozwinięcie powierzchni. Jeżeli przyjrzymy się teraz podobnym zależnościom dla innych węgli na kolejnych rysunkach to widać że korelacje są lepsze być może z tego względu że rozwinięcia powierzchni w tym przypadku są zasadniczo różne od zera lub mieszczą się w pewnym określonym zakresie zmienności. Ciekaw jestem jak Doktorantka oceni moją interpretację przeprowadzonych analiz entalpia vs. powierzchnia właściwa. Moim zdaniem pokazuje to także jakie pułapki czekają na nas kiedy korzystamy z bardzo sformalizowanego języka matematycznego. Chemia jest nauką miękką która nie zawsze łatwo poddaje się formalnej analizie matematycznej. Generalnie praca napisana jest bardzo dobrze można znaleźć pewne drobne potknięcia jak zawsze kierując się wymogami formalnymi recenzji kilka takich uwag przytaczam poniżej. Na stronie 134 doktorantka pisze: *zaprezentowanie na rysunku 101 zależności udowodnił, że bilansowanie [..]*. To oczywiście jakaś drobna pomyłka. Na str. 181 pisze z kolei: *Uzyskane zależności pozwalają na zaakceptowanie opracowanych algorytmów*. Zręczniejsz byłoby użyć w tym kontekście np. *potwierdzają* lub *weryfikują zdolność prognozowania*. Używa też sformułowania ilość defektów, moim zdaniem lepiej liczba defektów (policzalne vs. niepoliczalne).

Podsumowując, przedstawiłem powyżej bardzo skrótowo treści recenzowanej pracy. Zakres wykonanych prac budzić musi duży szacunek. Na podkreślenie zasługuje niezwykle dojrzały sposób opisu wyników. Warto tu dodać, że wyniki pracy pani Tomaszewicz zostały opublikowane w znaczących artykułach naukowych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. Pracę oceniam bardzo wysoko. To nowoczesne i aktualne studium otwierające drogę do interesujących dalszych badań w zakresie modelowania reaktywności węgla, prognozowania ich funkcjonalności technologicznej oraz badania potencjału aplikacyjnego procesów zgazowania węgla.

Biorąc zaś pod uwagę merytoryczną wartość pracy, sądzę, że warto rozważyć wyróżnienie przygotowanej przez Doktorantkę rozprawy. Wniosek o wyróżnienie uzasadniania wysoki poziom merytoryczny pracy, która wnosi istotny wkład w

modelowanie reakcji Boudouarda-Bella oraz identyfikację markerów istotnych dla przebiegu procesów zgazowania węgla połączonych z pochłanianiem ditlenku węgla. Zarówno zakres przeprowadzonych badań, ich dojrzałość wskazują, że Doktorantka znacznie przekroczyła wymagany poziom pracy doktorskiej. Także sposób przygotowania rozprawy zasługuje na docenienie. Praca napisana jest bardzo poprawnym językiem. Czyta się ją z przyjemnością i zainteresowaniem. Doktorantka jest w sumie współautorką 8 prac. Na wyróżnienie w tym zestawie zasługują szczególnie dwie w czasopismach *Fuel* i *Energy*, których IF jest zbliżony do 5. Praca wykonana była w ramach grantu NCBiR, a doktorantka była laureatką projektu Doktoris. Z przekonaniem wnoszę więc o wyróżnienia pracy pani mgr Martynty Tomaszewicz.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o stopniach i tytułach naukowych, w związku z czym wnoszę o dopuszczenie pani Martynty Tomaszewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jarosław Polański

