

Prof. dr hab. inż. Bolesław Tabiś

Kraków, 9.06.2021.

Prof. senior Politechniki Krakowskiej

31-155 Kraków

ul. Warszawska 24

---

## RECENZJA

pracy doktorskiej pt. *„Kinetyka syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru na zmodyfikowanym galem katalizatorze tlenkowym Cu/Zn/Zr”*  
wykonanej przez mgr inż. Łukasza Hamryszczaka

### Informacje ogólne

Przedstawiona do recenzji praca doktorska jest rozprawą o charakterze eksperymentalnym. Została wykonana w Instytucie Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Narcyza Mirosława Grzesika.

Tematyka rozprawy należy do dyscypliny „Inżynieria chemiczna”. Przedmiotem pracy są badania empiryczne nad kinetyką syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru na wybranych katalizatorach miedziowo-cynkowo-cyrkonowych.

Mgr inż. Łukasz Hamryszczak ukończył studia wyższe w roku 2010 na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach na kierunku Technologia Chemiczna ze specjalnością Technologia chemiczna organiczna. W Szkole Wyższej im. Bogdana Jańskiego w Zabrze na Kwalifikacyjnych Podyplomowych Studiach Pedagogicznych zdobył tytuł nauczyciela. Kolejne Jego doświadczenia zawodowe łączą się z krótkimi, dwu- lub trzyletnimi, zatrudnieniami najpierw w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze, a następnie w Centrum Badawczo-Rozwojowym Głokor w Gliwicach. W obydwu tych instytucjach wykonywał obowiązki pracownika laboratoryjnego.

Od października 2015 do chwili obecnej pracuje na stanowisku asystenta w Instytucie Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach.



Do chwili otwarcia przewodu doktorskiego mgr inż. Łukasz Hamryszczak był współautorem 16 artykułów naukowych i popularnonaukowych, w tym 11 z listy JCR. To dobry dorobek jak na doktoranta.

### **Ocena merytoryczna rozprawy**

Podjęty przez Doktoranta problem naukowy należy do grupy tematycznej obejmującej kinetykę procesów kontaktowych. Jest rzeczą dobrze znaną, że badania takie są trudniejsze i obszerniejsze od strony technicznej i merytorycznej, niż kinetyka procesów homofazowych. Mają niekwestionowane znaczenie poznawcze i praktyczne. Ostatecznym owocem utylitarnym takich badań są zależności ilościowe opisujące szybkość procesu chemicznego, lub procesów chemicznych, w zależności od stężeń reagentów i temperatury zwane potocznie równaniami kinetycznymi. Bez nich modelowanie, symulacje numeryczne, projektowanie i optymalizacja reaktorów chemicznych i pojedynczych ziaren katalizatorów nie jest możliwa.

Przedmiotem szczegółowym rozprawy doktorskiej mgra Ł. Hamryszczaka jest kinetyka kontaktowej syntezy metanolu na wybranych, modyfikowanych katalizatorach miedziowo-cynkowo-cyrkonowych w oparciu o surowce, którymi są: ditlenek węgla i wodór.

Badania nad kinetyką syntezy metanolu są prowadzone na świecie i w Polsce od dziesiątków lat. Pomijając pionierskie polskie prace prof. Błasiaka z połowy ubiegłego stulecia, były między innymi przedmiotem prac prof. Ledakowicza i prof. Skrzypka, o czym zresztą Doktorant wspomina w części literaturowej. W takich przypadkach wkład własnych badań i sukcesów doktoranta, na tle dotychczasowej wiedzy, powinien zostać w rozprawie jednoznacznie określony.

Sam układ rozprawy, tj. rozmieszczenie treści w poszczególnych rozdziałach jest poprawny, wręcz wzorowy. W szczególności dobrze jest zrobione rozeznanie literaturowe, wyczerpująco opisano obszerną część doświadczalną i bez zarzutu dokonano dyskusji postaci równań kinetycznych. Prawdopodobnie jest to zasługą promotora i dobrej szkoły naukowej, w której doktorat był realizowany. Jednak sama redakcja pracy, pewne sformułowania, stwierdzenia, wzory i tym podobne - ale ważne - szczegóły powodują powstanie wątpliwości co do naukowego przygotowania Doktoranta jako kandydata do uzyskania stopnia doktora z zakresu inżynierii chemicznej. Ponadto sposoby prezentacji niektórych fragmentów pracy utrudniają ocenę własnego wkładu Doktoranta i wskazanie elementów nowości.

W dalszej części recenzji zamieszczono uwagi, które pojawiły się przy studiowaniu rozprawy. Podano je w kolejności, w jakiej występują w przedłożonej pracy.



Pierwsza z nich wiąże się z motywem podjęcia badań, które jak wspomniano, dotyczą opracowania modelu kinetycznego syntezy metanolu z  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$  na katalizatorze, o którym mowa powyżej. W tabeli 1 Doktorant zamieścił wybrane 23 przykłady raportów z badań empirycznych nad zastosowaniem katalizatorów Cu/Zn/Zr w syntezie metanolu z  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$ . Opierając się na tym przeglądzie należałoby stwierdzić, że nowością w rozprawie jest dodatek chromu. Modyfikacje galem są bowiem w literaturze znane. Zresztą idea zastosowania chromu też jest znana.

Na str. 18 Autor pisze, iż „*Mechanizm syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru jest stosunkowo słabo poznany*”. To stwierdzenie jest mocno polemiczne, tym bardziej, że dwie strony dalej czytamy: „*Kinetyka syntezy metanolu z udziałem katalizatorów miedziowych jest stosunkowo dobrze poznana*”. Słuszne jest natomiast zdanie na str.18, że „*Istnieje brak zgodności w odniesieniu do wytypowania zasadniczych reakcji chemicznych*”.

Na str. 20 Doktorant zamieszcza schematy stechiometryczne poszczególnych etapów cząstkowych syntezy metanolu według mechanizmu Langmuira-Hinshelwooda. Równania (3)-(10) są niepoprawne logicznie. Jeśli  $\theta$  jest stopniem pokrycia, czy też jak Autor to nazywa ułamkiem powierzchni, to nie można dodawać ułamka do substratu, np.  $\theta_0 + \text{H}_2$ . Jest inny, sensowny sposób na zapis takich schematów stechiometrycznych. Podobne zapisy występują na str. 70, 73 i 74.

Na str. 20, Autor stwierdza, że „*Etapem limitującym szybkość całego procesu są reakcje powierzchniowe (5), (8)*”. Też tak uważam, ale w rozprawie doktorskiej powinno się podać uzasadnienie tego stwierdzenia. Czy Doktorant go zna? Nieco dalej na tej samej stronie czytamy: „*W mechanizmie wg modelu Eleya-Rideala uwodornienie  $\text{CO}_2$  do metanolu następuje w wyniku interakcji między zaadsorbowanym  $\text{CO}_2$  (lub  $\text{H}_2$ ) a  $\text{H}_2$  (lub  $\text{CO}_2$ ) znajdującym się w przestrzeni reakcyjnej (nie zaadsorbowanym na powierzchni katalizatora)*”. To błędne stwierdzenie. Faza objętościowa nie jest przestrzenią reakcyjną.

Na str. 21 znajduje się zdanie: „*Równania te bazują na mechanizmie Langmuira-Hinshelwooda, w których miary postępu wyrażono w postaci aktywności*”. To nie jest prawda, ani też nią być nie może.

Na str. 26 czytamy: „*Dlatego uzasadnione jest opracowanie nowych, aktywnych katalizatorów na bazie już istniejących z dodatkiem różnych tlenków, np. cyrkonu, czy galu i wykorzystanie ich w badaniach kinetycznych procesy syntezy metanolu. Tego typu badania nie były prezentowane we wcześniej w literaturze*”. Należy rozumieć, że to zdanie ma być podstawą do podjęcia własnych badań. Jak zatem należy rozumieć wykaz badań empirycznych w tabeli 1, gdzie Autor podaje, że prace takie są znane?



Celem i zakresem pracy podanym na str. 32 według Doktoranta jest: „*określenie kinetyki procesu syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru na wytypowanym, modyfikowanym katalizatorze miedziowo-cynkowo-cyrkonowym*”. Gdyby oprzeć się tylko na tym zdaniu, to można byłoby dodać: „*...i porównanie własnych badań z takimi samymi wykonanymi przez innych autorów*”. Jednak cel pracy jest poniżej rozwinięty w czterech punktach. Punkty „3” i „4” same w sobie są ważne, a nawet podstawowe z punktu widzenia przedmiotu rozprawy, ale dotyczą znanych metod postępowania i nie wprowadzają nowości ani oryginalności. Wspomnianych nowości lub oryginalności można by zatem doszukiwać się w punktach „1” i „2”. Jeśli takie są, to powinny być w tym miejscu podane. Doktorant mógłby w ten sposób udowodnić własną twórczość i swoją inicjatywę badawczą.

Jak wcześniej wspomniano, do części doświadczalnej, tj. do preparatyki katalizatorów i do metod analitycznych nie wnoszę uwag merytorycznych. Zastosowany warsztat badawczy daje podstawę do stwierdzenia, że otrzymane wyniki są wiarygodne. Stwierdzenie, że w badaniach kinetycznych proces przebiegał w obszarze kinetycznym jest poprawne, chociaż krańcowo lakoniczne.

Doktorant jednoznacznie opisał sposób przeprowadzenia tych pomiarów, co może być cenną informacją dla innych badaczy chcących zweryfikować Jego wyniki.

Mam pytanie dotyczące sposobu wyrażania stopni przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  na str. 38. Skąd to upodobanie do procentów? Przecież w równaniach kinetycznych, gdzie występują ciśnienia cząstkowe i tak trzeba będzie użyć stopni przemiany jako ułamków (dziesiętnych), a nie procentów. Taki jest standard w inżynierii chemicznej i Kandydat powinien te standardy przejąć.

Na str. 39 podano definicję wydajności metanolu (wzór (16)). Jeśli prawdą jest co Autor pisze o wymiarach wielkości występujących w tym wzorze, to wymiar wydajności powinien wynosić  $1/h$ , a nie tak jak w pracy podano w  $g/(kg \cdot h)$ .

Na stronach 39-49 Autor podaje opis badań fizykochemicznych stosowanych katalizatorów. Wyniki takich badań często zamieszczają specjaliści technolodzy lub chemicy i tu również, zgodnie z taką tradycją, zostały zamieszczone. Autor podaje jakie są wyniki tych badań: „*utworzyły się spinele cynku z chromem, cyrkonu z cerem...*” „*Wprowadzone tlenki ceru, chromu i galu powodują zwiększenie udziału fazy amorficznej objawiające się spadkiem intensywności pików*” (str. 43). Tylko co z tego wynika, jeśli chodzi o podstawowy cel pracy tj. równania kinetyczne? Recenzentowi nie udało się znaleźć odpowiedzi na to pytanie. W rozprawie można spotkać wiele stwierdzeń, które nie są do niczego użyte. Tymczasem



według mojej opinii, w rozprawie nie powinno się znaleźć ani jedno zdanie, z którego Doktorant nie mógłby się wytłumaczyć.

Podpis do rys.8 na str. 44 nie jest poprawny. Izotermy nie dotyczą katalizatorów tylko adsorbatów, na danym katalizatorze, rzecz jasna. Poza tym brak w oznaczeniach symboli użytych na tym rysunku. Źródło wyników pokazanych na rys. 8 jest ujęte tylko jednym zdaniem. O ile opis badań kinetycznych jest ujęty w rozprawie wystarczająco obszernie o tyle o pochodzeniu izoterm sorpcji z rys. 8 nie ma żadnych informacji. Jaką metodą wyznaczono te izotermy? Jakim modelem nieliniowym je aproksymowano? Czy był to rozszerzony model Langmuira? Gdzie w pracy jest informacja na ten temat?

Można się domyślić, że rys. 9 na str. 45 przedstawia rozkład porowatości mikroziarna, a nie pojedynczego, przemysłowego ziarna katalizatora. Czy porowatość takich ziaren badano? Zarówno porowatość ziarna jak i współczynnik krętości porów są parametrami wymaganymi do modelowania procesu w ziarnach przemysłowych. W pracy takich wielkości nie znalazłem. Porowatość i współczynnik krętości porów są podstawowymi parametrami strukturalnymi materiałów porowatych.

Na str. 51 są dwa rysunki z wykresami stopni przemiany  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$ . Pożądane byłoby wprowadzenie na te wykresy równowagowych stopni przemiany. Dlaczego porównanie takie zamieszczono dopiero na rys. 25 na str. 62? Opis do tego rysunku podany w punkcie 6.5 jest niezrozumiały. Autor pisze: „*Ponadto w pracy [83] dysponowano pojedynczymi punktami, aby uzyskać linie ciągłe konieczna była aproksymacja metodą funkcji giętkich*”. Po pierwsze termin „splajn” funkcjonuje w polskim słownictwie. Po drugie, zacytowane zdanie wprowadza zamęt. Co zatem przedstawiają linie na tym rysunku, a co przedstawiają symbole punktowe? Można się domyślać, że symbole punktowe pochodzą z pomiarów wartości stopni przemiany, zaś linie przedstawiają równowagowe wartości tych stopni. Jeśli tak, to dlaczego na krzywej równowagi odpowiadającej 5% CO<sub>2</sub> występują aż trzy ekstrema? Jak Doktorant to tłumaczy z termodynamicznego punktu widzenia? Podejrzewam, że aproksymacja spajnami okazała się nietrafiona.

W rozdziale IV dotyczącym wyboru postaci równań kinetycznych, na str.68 Autor zamieścił dwa równania różniczkowe (20) i (21). Szkoda, że nie podano w pracy wyprowadzenia tych równań. Wtedy zapewne Doktorant zorientowałby się: po pierwsze kiedy można je zastosować, a po drugie z pewnością by zauważył, że lewa ich strona ma wymiar procentów [%], zaś wymiarem prawej strony jest [h/(s.%)]. Jeśli Doktorant użyłby tych równań ze zmiennymi i parametrami zdefiniowanymi jak w rozprawie, to otrzymane wyniki nie miałyby żadnych wartości.



Wyrażenie (22) na str. 69 jest podstawą do wyznaczenia poszukiwanych parametrów modelu kinetycznego. Jeśli jednak indeks  $j$  odnosi się do reakcji, zaś  $l$  odnosi się do próbek, jak pisze Autor, to ten wzór jest zły.

Do obliczeń optymalizacyjnych użyto metody Levenberga-Marquardta i stworzono w tym celu kod w języku BASIC. Szkoda, że tego kodu Doktorant nie zamieścił w rozprawie, np. jako suplement.

W świetle wszystkich wyników uzyskanych i omówionych w rozprawie, obszerny jej fragment dotyczący dyskusji i wyboru modelu kinetycznego jest zredagowany całkowicie poprawnie, zgodnie z wszelkimi zasadami badań kinetycznych. Doktorant przetestował kilka modeli, a mianowicie

- a) równania kinetyczne zaproponowane przez Graafa i współautorów,
- b) model kinetyczny Vanden Busche i Fromenta,
- c) trzy dodatkowe warianty modelu Langmuira-Hinshelwooda różniące się wartościami pary wykładników występujących w hamującym członie sorpcyjnym.

W każdym z tych przypadków Autor dokonał porównania wartości stopni przemiany otrzymanych doświadczalnie z tymi, które zostały obliczone na podstawie testowanych modeli. Okazało się, że model Langmuira-Hinshelwooda z wykładnikami  $a = 3$  oraz  $b = 2$  daje najmniejsze różnice między zmierzonymi i obliczonymi stopniami przemiany. Dla stopnia przemiany  $\text{CO}_2$  w pierwszej reakcji różnice te nie przekraczają 10 %, zaś dla drugiej reakcji nie są większe niż 18 %. Ten model Doktorant rekomenduje do zastosowań praktycznych.

### **Uwagi redakcyjne i korektorskie**

W rozprawie liczącej 103 strony można się natknąć na pewne usterki redakcyjne. Najważniejsze z nich, moim zdaniem, wymieniam poniżej w kolejności, w jakiej występują w pracy.

a) Na str. 3-6 znajduje się wykaz stosowanych symboli. We wszystkich pracach, tj. doktoratach, monografiach i artykułach naukowych podaje się z reguły symbole z użyciem liter polskich, czy łacińskich, a potem symbole oznaczone literami greckimi. Odejście Doktoranta od tej zasady nie jest niczym usprawiedliwione. Pomieszanie symboli łacińskich z greckimi utrudnia korzystanie z wykazu oznaczeń.

b) W wykazie oznaczeń użyto czcionki bold. To kolejne nieporozumienie. W tekście pracy na tę samą wielkość używano czcionki niepogrubionej. Przypominam Doktorantowi, że



przyjęło się w tekstach naukowych używania czcionki pogrubionej na oznaczenie macierzy i wektorów, właśnie po to żeby odróżnić je od wielkości skalarnych. Wprowadzanie oryginalności na siłę nie powoduje wzrostu wartości naukowej pracy.

c) Kolejna uwaga do oznaczeń. Przy części wielkości wymiarowych podano ich wymiary, przy części natomiast – nie podano. Co więcej, Doktorant jest niekonsekwentny jeśli chodzi o stosowanie wymiarów dla tej samej wielkości. Przykładowo masa raz ma wymiar kilogramów, a w innym miejscu – gramów. Podobna uwaga dotyczy czasu: raz są godziny, a w innym miejscu sekundy. Doktorant powinien wiedzieć, że obowiązuje układ SI.

d) Należy osobno wyszczególniać indeksy górne i osobno indeksy dolne.

Taka niestaranność, i to już na początku rozprawy, nie robi dobrego wrażenia.

e) Określenie „wlot” i „wylot” pojawiające się w różnych miejscach rozprawy są dla mnie niezręcznością językową (przykład na str. 38).

d) Brak w oznaczeniach symboli  $P$  i  $P_0$  występujących w podpisie rys. 8. Ponadto opis rzędnej na tym rysunku jest błędny. Oś ta nie przedstawia adsorpcji/desorpcji tylko ilość zaadsorbowanej/zdesorbowanej substancji.

e) Podpisy pod wieloma rysunkami są po prostu niegramatyczne. Np. pod rys. 13 można przeczytać: „*Wydajność metanolu od temperatury*”. Podobna uwaga dotyczy rysunków: 14, 15, 16 i 17.

f) Na str. 53 znajduje się zdanie, w dodatku zapisane pogrubionym drukiem: „*Wyniki aktywności katalizatorów przedstawiono w publikacji autorskiej [78]*”. Niestety, nie jestem w stanie zrozumieć, co Autor miał na myśli. Każdy artykuł ma swoich autorów. Czy chodzi o współautorstwo?

g) Dotyczy wzorów (38) i (39). Jakim sposobem logarytm ze stałej równowagi termodynamicznej może mieć wymiar  $(\text{MPa})^{-1}$ ? Jaki zatem powinien być wymiar przy tych wzorach?

h) W podpisach do rysunków: 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 i 40 brak indeksów „1” i „2” w oznaczeniach doświadczalnych i obliczonych wartości stopni przemiany.

i) Pozycja literatury [90] zacytowana na str. 77 nie istnieje w wykazie literatury.

### Podsumowanie

Ważąc ocenę rozprawy naukowej, jaką niewątpliwie jest praca doktorska, należy mieć na uwadze zarówno jej elementy merytoryczne, jak i stronę redakcyjną. Nie ulega



wątpliwości, że zasadniczą wagę ma strona merytoryczna, na którą składają się: stopień trudności podjętego tematu, zakres prowadzonych badań i zastosowane narzędzia badawcze. Te trzy elementy spełniają wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Jednak sama redakcja pracy pozostawia wiele do życzenia, jak to wykazano w recenzji.

Oczekuję, że Doktorant w trakcie obrony pracy odniesie się do wszystkich postawionych uwag i wyjaśni wątpliwości recenzenta. Jeśli obrona będzie odbywać się w trybie zdalnym za pośrednictwem Internetu, to wówczas proszę aby Doktorant odniósł się do postawionych uwag na piśmie co najmniej tydzień przed obroną.

Biorąc pod uwagę wymienione elementy przedłożonej pracy doktorskiej i rodzaj uwag zawartych w recenzji, stwierdzam, iż rozprawa przygotowana przez mgr inż. Łukasza Hamryszczaka odpowiada wymaganiom stawianym pracom doktorskim przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 roku „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”. Spełnia również wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym” z 14 marca 2003 roku – jeżeli przewód doktorski został otwarty pod rządami poprzedniej Ustawy. W związku z tym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

