

Szczecin, 4 marca 2016 r.

Prof. dr hab. inż. Jacek Przepiórski,  
Instytut Technologii Chemicznej  
Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny  
w Szczecinie

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii Małgorzaty Balcer  
pt. „*Utlenianie metanu do metanolu w obecności KBr*”  
(promotor: dr hab. inż. Beata Michalkiewicz, prof. ZUT)

Temat podjęty w przedstawionej do recenzji rozprawie doktorskiej, dotyczący utleniania metanu do wysoce pożądanego produktu ciekłego jakim jest metanol, nie stanowi specjalnej nowości. Mimo wszystko, liczne opracowania nie doprowadziły do wyników, które znalazłyby odzwierciedlenie w technologii. Warto tutaj wskazać na realną potrzebę efektywnego transportu metanu w dogodnej formie z obszarów odległych, skąd transport konwencjonalny, tj. rurociągami, nie ma zastosowania z przyczyn technicznych. Możliwość konwersji metanu do metanolu wydaje się być rozwiązaniem uzasadnionym, jako, że ten ostatni stanowi atrakcyjną alternatywę dla metanu, zarówno jako surowiec dla przemysłu chemicznego jak i paliwo, co zresztą Autorka podkreśliła we wstępie do rozprawy.

Rozprawa doktorska mgr inż. Sylwii Małgorzaty Balcer, wykonana w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie obejmuje 108 stron, na których oprócz tekstu umieszczono 32 rysunki i 28 tabel. Wskazano 134 pozycje literaturowe, z których korzystano w trakcie wykonywania pracy.

Praca doktorska obejmuje poprzedzoną krótkim wstępem część literaturową, stanowiącą ok. 25% całości i praktyczną, po których zamieszczono wnioski, a także wykaz stosowanych symboli oraz dodatek w postaci procedury obliczeniowej, opracowanej w trakcie realizacji pracy.

W części literaturowej dokonano przeglądu literatury odnośnie metod konwersji metanu, w tym pośredniej i bezpośredniej. Najwięcej uwagi poświęcono metodom utleniania tego gazu w różnych środowiskach reakcji oraz metodom z użyciem kilku katalizatorów, w tym rtęci, niektórych metali szlachetnych, związków jodu i innych fluorowców, oraz z wykorzystaniem niektórych szczepów bakterii. W przeglądzie literatury Autorka rozprawy odnosi się do pozycji artykułów oraz patentów, w znakomitej większości pochodzących z okresu lat 1990-2005, z nielicznymi pozycjami starszymi lub nowszymi. Wśród cytowanych pozycji przeważają artykuły z czasopism naukowych o obiegu światowym, a w kilku przypadkach korzystano z patentów amerykańskich i europejskich. Tym sposobem, syntetycznie przedstawiono ważne dla podjętej tematyki aspekty, jak m.in. zarys metod konwersji i ich zastosowania, wraz z ich mankamentami i zaletami, i co się z tym wiąże, wskazano pojawiających się istotne związane wyzwania dla nauki i techniki.

W przeglądzie literatury zwrócono szczególną uwagę na procesy utleniania metanu w fazie ciekłej w kierunku otrzymania metanolu. Posiłkowano się przy tym kilkoma publikacjami Promotora pracy, w tym opisującymi zastosowanie związków palladu oraz kilku związków fluorowców, w tym bromku potasu. Zwrócenie szczególnej uwagi na te właśnie prace wydaje się być uzasadnione nie tylko powiązaniem tematycznym. Co Autorka jasno artykułuje, praktyczna część Jej pracy wykonywana była w oparciu o niepublikowane wcześniej wyniki badań Promotora, ogólnie mówiąc związanych z procesami utleniania metanu w oleum, przy zastosowaniu bromku potasu jako katalizatora tego procesu. Mając na uwadze zasadniczy problem podjęty w pracy, mianowicie opracowanie matematyczne procesu utleniania metanu do wodorosiarczanu metylu, uważam, że taki sposób podejścia jest uzasadniony.

#### *Komentarz do części literaturowej*

Przegląd literatury dotyczącej tematu rozprawy nie budzi moich większych zastrzeżeń, chociaż uważam, że powinien on zawierać więcej informacji pozostających w bezpośrednim związku z zawartością części praktycznej, tj. opracowania modelu matematycznego procesu. W szczególności dotyczy to zarówno kinetyki utleniania metanu jak i zastosowań metod numerycznych do modelowania procesów, jako, że te stanowiły trzon pracy. Uważam tym samym, że w rozprawie zabrakło płynnego połączenia pomiędzy częścią literaturową, a praktyczną.

Studiując część literaturową można znaleźć zapisy, które nie są skonstruowane poprawnie, stanowią skróty myślowe lub mogą nastroczać niepotrzebnych trudności w ich interpretacji. Przykłady fragmentów, które budzą moje wątpliwości to:

- na str. 8 „konwersja metanu stanowi wyzwanie dla reaktywności i selektywności procesu” czy „konwersji metanu do tlenowych C1”, str 11.

- brak wskazania, co oprócz  $\text{RhCl}_3$  stanowi układ katalityczny, str. 12.

Niektóre informacje zawarte w rozprawie roz mijają się także z prawdą, choć jestem przekonany, że wprowadzono je nieумыślnie. W opisie na str. 15, Autorka oprócz powtórzenia fragmentu tekstu wskazała kwas fosforowy jako bardzo mocny ( $\text{pK}_a < 2$ ), co nie jest prawdą.

Część literaturowa zawiera także inne mniej istotne mankamenty, ale w moim odczuciu jest dość wyczerpującym i skondensowanym źródłem informacji na temat utleniania metanu do metanolu.

#### *Komentarz do części praktycznej rozprawy*

Cel pracy sformułowany został jasno. Materiał doświadczalny rozprawy stanowią wyniki uzyskane przez Promotora pracy, w tym wcześniej niepublikowane, z badań nad procesami utleniania metanu w oleum w obecności KBr. Metodyka badań została skrótowo opisana przez Autorkę rozprawy i zaczerpnięta w prac wcześniej opublikowanych. Wyniki badań stanowiących źródło danych do opracowania procedurę matematycznych zaprezentowano w sposób łatwy do interpretacji, z licznymi wykresami ilustrującymi istotne dla praktycznej części pracy zależności, w tym pomiędzy parametrami procesu i stężeniami produktów.

Najobszerniejsza, piąta część pracy to obliczenia i dyskusja, gdzie Autorka postawiła pewne tezy, które podparła stosownymi doniesieniami literaturowymi. Przeprowadzono logiczne rozumowanie odnośnie możliwości obliczania stężenia produktu pośredniego (estru) bazując na wartościach ciśnienia reagentów i opracowano procedurę obliczeniową, z wykorzystaniem której sporządzono szereg wykresów stanowiących ilustrację wyników obliczeń. Uzyskane wyniki weryfikowano doświadczalnie i przeprowadzono analizę błędów, co zestawiono w kilku tabelach. Opracowano także równanie kinetyczne w postaci funkcji opisującej zależność szybkości powstawania estru od parametrów procesowych. Dla kolejnych etapów rozumowania prowadzonego w trakcie opracowania modelu matematycznego i przekształcania zależności do innych postaci, Autorka przedstawiła stosowane logiczne komentarze. Uważam, że ogólnie są one zredagowane w sposób przystępny i ułatwiają zrozumienie tak fragmentów jak i całości rozumowania Autorki rozprawy.

W mojej ocenie idea pracy, sposób podejścia do tematu oraz uzyskane wyniki, świadczą nie tylko o dużym nakładzie pracy Doktorantki, ale także o dobrej znajomości tematu. Chciałbym tutaj zaznaczyć, że do opracowania zależności przedstawionych w rozprawie nie wystarcza posiadanie tylko podstawowej wiedzy na temat możliwości konwersji metanu do metanolu, ale także m.in. ogólnej wiedzy z zakresu chemii, analizy instrumentalnej i w szczególności kinetyki reakcji. Należy

także podkreślić posiadanie przez Autorkę zaawansowanej wiedzy i umiejętności z zakresu stosowania metod numerycznych. Potwierdzeniem tego jest załączona do pracy procedura, której stosowanie przysporzyło mi sporo trudności. Przyczyną tego jest brak jednoznacznego opisu postępowania w postaci np. pliku pomocy. Uważam, że opis przedstawiony na str. 84 nie jest wystarczająco czytelny i mniej zaawansowani w metodach numerycznych użytkownicy mogą mieć poważne trudności z wykorzystaniem efektów pracy.

Przedstawione wyniki obliczeń przeprowadzonych w oparciu o opracowaną przez Doktorantkę procedurę matematyczną, wskazują na kilka istotnych i wartościowych możliwości jej stosowania. Chociaż opracowano ją dla konkretnego reaktora i dla konkretnego procesu, uważam, że łatwo można ją dostosować do innych układów. W moim odczuciu, najważniejszym osiągnięciem i atutem pracy jest opracowanie równania opisującego zależność szybkości powstawania siarczanu metylu od parametrów tego procesu, w układzie metan-oleum-KBr. Zaproponowane przez Autorkę równanie charakteryzuje pewna uniwersalność, jako, że stężenie estru i innych reagentów może być wyznaczone dla dowolnych warunków początkowych reakcji i po dowolnym czasie reakcji. Ponadto opracowaną procedurę obliczeniową po stosownych modyfikacjach, można wykorzystywać dla innych warunków początkowych. Bazując na uzyskanych zależnościach matematycznych opracowano najważniejsze wnioski, stanowiące syntetyczne podsumowanie części praktycznej pracy. Generalnie korelują one z wyżej wskazanymi, moimi spostrzeżeniami.

Pomimo szeregu mocnych punktów rozprawy, niektóre fragmenty części praktycznej są w mojej ocenie niedopracowane i budzą wątpliwości. Ogólnie uważam, że interpretacja zależności pomiędzy przebiegami krzywych na szeregu rysunkach nie jest łatwa, co wynika z mało przejrzystego sposobu przypisania koloru linii do wartości parametru. Wątpliwości budzi Rys. 24, na którym brakuje oznaczeń płaszczyzn, punktu i współrzędnych, bez których interpretacja jest trudna. Zbędnym w mojej ocenie było kilkukrotnie powtarzane wyjaśnianie przyczyny pozornej ciągłości niektórych wykresów (Rys. 2, Rys. 10-13), co można było albo pominąć, albo wyjaśnić jednokrotnie.

Ponieważ Autorka rozprawy jest kandydatką do stopnia doktora nauk technicznych, chciałbym także podkreślić inne mankamenty, utrudniające jednoznaczną interpretację treści. Zauważyłem nieprecyzyjne lub nieprawidłowe sformułowania w tym np. nazwanie termoelementu platynowym, czy wskazanie, że membrana służyła do pobierania gazów. Z drugiej strony należy stwierdzić, że w pracy jest bardzo niewiele błędów edytorskich, a literatura cytowana jest w sposób niejednolity.

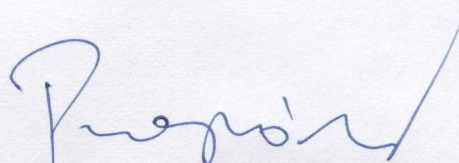
W mojej opinii, praca ma niewątpliwie mocne punkty, aczkolwiek można w niej znaleźć pewne niedociągnięcia jak te wskazane powyżej. Mimo wszystko uważam, że rozprawa doktorska Pani Balcer jest ciekawa i wartościowa z praktycznego punktu widzenia. Studiowanie pracy pozwoliło mi stwierdzić, że chociaż zgromadzenie surowego materiału doświadczalnego nie było trudne, to

ogromnego nakładu pracy i zaangażowania wymagało przede wszystkim opracowanie procedur matematycznych. Wysoko oceniam umiejętność radzenia sobie z licznymi wyzwaniem z różnych obszarów wiedzy, także z usystematyzowaniem wielkiej ilości danych wyjściowych, z czym Autorka musiała się borykać w czasie wykonywania pracy.

Uważam, że wskazane mankamenty rozprawy nie pomniejszają wartości poznawczej i aplikacyjnej rozprawy. Z treści pracy wynika, że Doktorantka biegle porusza się w podjętej tematyce i rozumie istotę podjętego problemu. Przedstawione efekty, w szczególności te osiągnięte z wykorzystaniem modelu matematycznego, stanowią istotny, stosunkowo nowy element szerokiego problemu, jakim proces utlenienia metanu.

Podsumowując pragnę stwierdzić, że powierzona mi do recenzowania rozprawa doktorska Pani mgr inż. Sylwii Małgorzaty Balcer spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z art. 12 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, z późniejszymi zmianami. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr inż. Sylwii Małgorzaty Balcer do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Szczecin, dn. 4 marca, 2016



Jacek Przepiórski