

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani **mgr inż. Katarzyny Śpiewak**

na temat

*The influence of catalytic additives on pressurised coal gasification*  
(*Wpływ dodatków katalitycznych na proces ciśnieniowego zgazowania węgla*)

Zastosowanie ekonomicznej i bezpiecznej dla środowiska metody przeróbki chemicznej węgla jest warunkiem utrzymania w przyszłości znaczącej pozycji tego surowca wśród pierwotnych źródeł energii. Dynamiczny rozwój, ilościowy i jakościowy, reaktorów zgazowania węgla w ostatnich kilkunastu latach wskazuje, że ta właśnie technologia jest najbliższa spełnienia oczekiwań. Zgazowanie węgla rozpatrywane jest aktualnie zarówno jako metoda otrzymywania surowców dla przemysłu chemicznego (amoniak, metanol, wodór), paliw ciekłych i gazowych (SNG) jak i produkcji energii elektrycznej i ciepłej (IGCC). Ciągłe aktualnym zagadnieniem badawczym pozostaje poprawa ekonomiki procesu, optymalizacja warunków pracy reaktorów zgazowania w odniesieniu do dostępnej bazy surowcowej i przewidywanego wykorzystania gazu syntezowego. Zastosowanie dodatków katalizujących proces zgazowania, co jest przedmiotem badań Pani mgr inż. Katarzyny Śpiewak, dotyczy więc zagadnienia aktualnego, atrakcyjnego naukowo i o dużym znaczeniu praktycznym. W pracach nad procesem zgazowania węgla, rozwijanych od lat na Wydziale Energetyki i Paliw w Katedrze Technologii Paliw, otwiera nowe interesujące pole badawcze.

### **Charakterystyka rozprawy**

Recenzowana rozprawa doktorska obejmuje 197 stron maszynopisu, w tym 32 tabele i 68 rysunków. Rozprawa została podzielona na 10 rozdziałów poprzedzonych wstępem. Trzy pierwsze rozdziały są przeglądem literatury przedmiotowej. W rozdziale 4 zamieściła Doktorantka tezę, cel i zakres pracy, a w rozdziale 5 opisała surowiec, aparaturę i metodykę zgazowania oraz sposób wyznaczania parametrów charakteryzujących proces. Rozdziały 6-9 są poświęcone prezentacji wyników badań i ich dyskusji, a rozdział 10 zawiera wnioski z badań. Manuskrypt uzupełniają wykazy rysunków i tabel oraz literatury cytowanej.

W części literaturowej Doktorantka przedstawia kolejno:

- podstawy procesu zgazowania węgla, stosowane reaktory i technologie, zastosowanie produktów gazowych oraz rozwój i aktualny stan technologii,
- wpływ właściwości surowca węglowego (skład petrograficzny, stopień metamorfizmu i substancja mineralna) i warunków procesu na wydajność i skład produktów gazowych, metody pomiarów i obliczeń kinetycznych oraz modele opisujące proces,
- proces katalitycznego zgazowania, m. in. rodzaje katalizatorów i mechanizm ich działania, metody wprowadzania dodatków i ich wpływ na kinetykę oraz próby komercjalizacji procesu.

Na podstawie analizy literatury Doktorantka sformułowała w rozdziale 4 tezę, że dodatek kationów metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych ma wpływ na szybkość reakcji, stopień konwersji oraz wydajność i skład gazowych produktów ciśnieniowego zgazowania węgla za pomocą pary wodnej. Badania wykonane dla jej udowodnienia obejmowały przygotowanie i scharakteryzowanie próby wybranego węgla, testy bezkatalitycznego zgazowania parą wodną, pomiary zgazowania przy dodatku katalizatora oraz wyznaczenie parametrów charakteryzujących kinetykę konwersji i wydajność głównych produktów gazowych.

Surowcem w procesach zgazowania był węgiel z kopalni „Janina”, który można zaliczyć do niskouwęglonych węgli bitumicznych. Jako katalizatory stosowano sól, potas i wapń wprowadzane w formie azotanów oraz ich mieszaniny dwu- i trójskładnikowe. Ziarna węgla impregnowano roztworem odpowiedniej soli tzw. metodą „mokrą”. Charakterystyka węgla obejmowała analizę techniczną, elementarną i petrograficzną oraz oznaczenie składu i topliwości popiołu. W impregnowanych próbkach analizowano zawartość i dyspersję katalizatora oraz stopień blokowania porów na powierzchni ziaren węgla. Do badań wykorzystano absorpcyjną spektroskopię atomową (ASA), skaningową mikroskopię elektronową z spektrometrią rentgenowską (SEM-EDS), adsorpcję  $N_2$  w 77 K i dyfrakcję promieni rentgenowskich (XRD).

W badaniach kinetyki zgazowania węgla zastosowała Doktorantka metodę wolumetryczną, czyli opartą na analizie tworzącego się gazu. Procesy zgazowania przeprowadzała w warunkach izotermicznych w laboratoryjnej aparaturze przepływowej, której zasadniczą częścią był ciśnieniowy reaktor z retortą o średnicy 20 mm. Próbkę węgla o masie 1 g i uziarnieniu poniżej 0,2 mm była dozowana do reaktora nagrzanego do 800, 900, 950 lub 1000 °C i zgazowywana parą wodną pod ciśnieniem 1 MPa. Schłodzony, oczyszczony i osuszony gaz poreakcyjny był analizowany w sposób ciągły na zawartość czterech głównych produktów zgazowania: tlenku i ditlenku węgla, wodoru i metanu. Na tej podstawie wyznaczano parametry opisujące przebieg procesu zgazowania:

- zmiany szybkości tworzenia  $dV/dt$  i postęp tworzenia  $X_{i(t)}$  każdego składnika gazowego w czasie procesu,
- całkowitą wydajność poszczególnych składników ( $V_i$ ) i skład gazu,
- stopień konwersji pierwiastka węgla zawartego w surowcu  $\alpha$  i jego zmiany w czasie,
- wskaźniki reaktywności – czas połowicznej konwersji  $\tau_{\alpha 0.5}$  i reaktywność  $R_{0.5}$ ,
- stałe szybkości reakcji tworzenia produktów gazowych i konwersji,
- parametry kinetyczne: energię aktywacji  $E_a$  i czynnik przedwykładniczy  $A$  dla reakcji tworzenia głównych produktów zgazowania oraz konwersji węgla.

Prezentację i dyskusję wyników badań własnych podzieliła Doktorantka na cztery części. W rozdziale 6 przedstawiła przebieg procesu zgazowania węgla „Janina” w badanym zakresie temperatury procesu. Wyniki bezkatalitycznego procesu stanowią materiał odniesienia dla szczegółowej oceny wpływu dodatku katalizatora na kinetykę reakcji i skład produktów gazowych przedstawionej w rozdziałach 7 i 8. W pierwszym z nich stosowano dodatek każdego z azotanów w ilości 1, 3 i 5 % mas. W drugim badany był efekt zastosowania mieszaniny katalizatorów, dwuskładnikowej zawierającej po 1 % mas. każdego związku i trójskładnikowej, w której zawartość poszczególnych związków wynosiła 1, 3 i 5 % mas., czyli całkowita ilość dodatku to 3, 9 i 15 % mas. Łącznie badania obejmują więc 15 dodatków katalitycznych, różniących się składem i ilością, w czterech temperaturach. Wykonano zatem 60 procesów katalitycznego zgazowania z pełną analizą produktów. Rozdział 9 zawiera porównanie efektywności wybranych katalizatorów na podstawie najważniejszych parametrów procesów przeprowadzonych w 800, 900 i 950°C. Przyjęto, że będą to tylko parametry liczbowe: wydajności CO, H<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>, czasy połowicznego tworzenia CO, H<sub>2</sub> i połowicznego przereagowania węgla, energie aktywacji i czynniki przedwykładnicze. Każdy z omawianych rozdziałów kończy się zwięzłym podsumowaniem zawierającym najważniejsze obserwacje i wnioski z przeprowadzonych badań.

W rozdziale 10 zawarła Doktorantka wnioski z przeprowadzonych badań kończąc je stwierdzeniem, że cele pracy zostały osiągnięte a teza udowodniona.

### **Ocena pracy**

Wstęp i część przeglądowa rozprawy, łącznie 60 stron, zostały opracowane w oparciu o analizę 175 pozycji literaturowych. Autorka korzysta z różnych dostępnych materiałów źródłowych. Przeważają artykuły w recenzowanych czasopismach o ustalonej renomie, ale nie brak też monografii, materiałów konferencyjnych, opracowań patentowych i stron internetowych. Nie mam zastrzeżeń co do doboru materiałów źródłowych.

Rozdział 1 jest raczej ogólny. Wraz ze wstępem zawiera wiele pożytecznych i aktualnych informacji na temat znaczenia, stanu technologii oraz perspektyw rozwoju tej

gałęzi chemicznej przeróbki węgla i może stanowić cenne źródło wiedzy w tym zakresie. Pozostałe dwa rozdziały części literaturowej są poświęcone kinetyce zgazowania węgla oraz wpływowi dodatku katalizatora na przebieg procesu. Doktorantka omawia zarówno teoretyczne jak i praktyczne aspekty zagadnienia. W rozdziale poświęconym katalitycznemu zgazowaniu przedstawia np. proponowane mechanizmy działania katalizatora, sposoby jego wprowadzania oraz próby komercjalizacji procesu. Umiejętnie korzysta z tej wiedzy przy planowaniu zakresu i metodyki badań i dyskusji własnych wyników, w której odwołuje się często do cytowanych prac. Uważam, że część przeglądowa rozprawy prezentuje aktualny stan wiedzy, jest napisana w sposób kompetentny i dojrzały, świadczący o dogłębnej znajomości zagadnienia.

Nie mam uwag do rozdziału poświęconego metodyce badań. Wybór węgla jest dobrze uzasadniony jego zasobami i właściwościami, a dobór katalizatorów ich dostępnością i aktywnością katalityczną. Charakterystyka węgla wyjściowego i prób impregnowanych katalizatorem jest w pełni wystarczająca. Dla późniejszej dyskusji wyników badań szczególnie istotna jest dość dobra zgodność rzeczywistej zawartości katalizatora w impregnowanej próbce z założoną wartością (ASA) oraz wykazanie aglomeracji cząstek katalizatora przy wyższej jego zawartości (SEM-EDS). Sposób przeprowadzenia procesów zgazowania, obliczeń i interpretacji otrzymanych wyników został przedstawiony w sposób wyczerpujący i zrozumiały.

Wyniki przeprowadzonych eksperymentów i obliczeń udokumentowała Doktorantka w 21 tabelach i na 45 wykresach zamieszczonych w rozdziałach 6–9. Dyskutuje je szczegółowo i wszechstronnie pod kątem wpływu rodzaju i ilości katalizatora oraz temperatury procesu na kinetykę zgazowania i skład produktów gazowych.

Wśród osiągnięć pracy chciałbym wymienić:

- Wykazanie, że wszystkie zastosowane katalizatory istotnie skracają czas trwania zgazowania, przy czym efekt przyspieszenia wzrasta z ilością dodatku a wyraźnie maleje ze wzrostem temperatury procesu. Ujemną stroną zwiększania ilości katalizatora jest znaczące obniżenie stopnia konwersji surowca.
- Określenie specyfiki każdego ze stosowanych katalizatorów. Kation sodowy korzystnie wpływa na wydajność wodoru, potasowy na wydajność tlenku węgla, natomiast procesy katalizowane wapniem charakteryzowały się najwyższą zawartością ditlenku węgla w produktach gazowych.
- Z punktu widzenia metodyki badań kinetycznych interesujące jest wykazanie, że wartości energii aktywacji wyznaczone bezpośrednio z pomiarów wydajności składników gazowych przy różnych stopniach przereagowania (metoda izokonwersji) są zgodne z obliczonymi przy zastosowaniu modeli ziarnowego i losowego poru.

- Wykazanie, że aby w pełni wiarygodnie ocenić efekt danego katalizatora na proces zgazowania potrzebne są wszechstronne analizy obejmujące określenie parametrów kinetycznych, wskaźników reaktywności oraz wydajności i składu gazu. Jak wskazuje Doktorantka do błędnych wniosków może prowadzić np. opieranie się wyłącznie na formalnych parametrach kinetycznych.

- Stwierdzenie, że stosowanie katalizatorów jest najbardziej uzasadnione w procesach prowadzonych w stosunkowo niskiej temperaturze, 800-900 °C. Największą aktywność wykazują w tych warunkach 3-składnikowy katalizator CS-3/K(1)/Na(1)/Ca(1) czyli zawierający sumarycznie 3 % mas. azotanów i 2-składnikowy CS-2-K/Na/. Bardzo zbliżone efekty można uzyskać stosując 3 % dodatek NaNO<sub>3</sub>.

Muszę jednak zwrócić uwagę na nieścisłość jaka pojawiła się przy porównaniu wydajności produktów gazowych uzyskiwanych przy zastosowaniu różnych katalizatorów. Na Rys. 9.1 wyraźnie widoczna jest najwyższa wydajność CO przy zastosowaniu katalizatora potasowego (CS-1-K(3) i CS-1-K(5), który w dyskusji został całkowicie pominięty, a nie CS-3-K(1)/Na(1)/Ca(1). W moim odczuciu zalety katalizatora potasowego, w tym niska zawartość CO<sub>2</sub> w produktach zgazowania są w dyskusji trochę niedocenione. Ciekaw jestem też komentarza Doktorantki dotyczącego wyboru azotanów jako nośników katalizatorów, skoro uważa się, że sole słabych kwasów są bardziej efektywne niż silnych (s. 56).

Rozprawa opracowana jest starannie pod względem edytorskim, co nie znaczy, że całkowicie jest pozbawiona drobnych uchybień:

- w rozdziale 5.3, w obliczeniach parametrów opisujących proces zgazowania jest na s. 85 błędne odwołanie do równań 2.35, 2.39 i 2.26 zamieszczonych w części literaturowej,
- w tabelach 8.5 i 8.8 prezentujących parametry kinetyczne reakcji tworzenia CO i konwersji węgla zamieszczono błędne dane dla próbki CS-0,
- wykaz literatury zawiera drobne błędy: wszystkie człony nazwy czasopisma powinny zaczynać się dużą literą; opis bibliograficzny niektórych pozycji literaturowych jest niepełny, w pozycjach książkowych (np. [11], [15], [17], [148]) powinno być podane wydawnictwo, w materiałach pokonferencyjnych zwyczajowo podaje się miejsce konferencji, brak nazwy czasopisma w pozycjach [8], [40].

Podsumowując, rozprawę doktorską Pani mgr inż. Katarzyny Śpiewak oceniam bardzo wysoko. Doktorantka wykonała bardzo obszerne badania, a uzyskane wyniki prawidłowo zinterpretowała wykazując bardzo dobrą znajomość zagadnienia. Praca poszerza wiedzę w ważnym obszarze technologii węgla jakim jest zgazowanie o istotne nowe elementy. Na szczególne podkreślenie zasługuje kompleksowość przeprowadzonych badań kinetycznych. Literatura dotycząca katalitycznego zgazowania węgla jest wprawdzie dość bogata, jednak badania są często fragmentaryczne i nie dają podstaw do formułowania

uogólnionych wniosków. Można bez przesady powiedzieć, że przeprowadzone badania przyczyniają się do usystematyzowania wiedzy na temat rzeczywistego wpływu różnych katalizatorów na przebieg procesu zgazowania. Badania są wykonane poprawnie metodycznie i bardzo starannie, co potwierdzają wysokie współczynniki determinacji prezentowanych w rozprawie zależności.

Rozprawa została napisana w języku angielskim, co mogło stanowić dla Doktorantki pewną dodatkową trudność. Sposób w jaki wywiązała się z tego zadania wskazuje na bardzo dobre opanowanie umiejętności opracowania wyników badań w tym języku. Rozprawa jest napisana poprawnie stylistycznie i terminologicznie, ze stosunkowo niewielką ilością błędów językowych. Warto też zauważyć znaczący dorobek naukowy Doktorantki. W latach 2015-2018 była współautorką 12 prac opublikowanych w czasopismach i materiałach pokonferencyjnych, w tym 9 artykułów w czasopismach z bazy JCR oraz 9 doniesień konferencyjnych.

#### **Wniosek końcowy**

Stwierdzam, że rozprawa mgr inż. Katarzyny Śpiewak „**The influence of catalytic additives on pressurised coal gasification**” (**Wpływ dodatków katalitycznych na proces ciśnieniowego zgazowania węgla**) spełnia w pełni warunki i wymagania określone dla prac doktorskich w art. 13.1 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 roku i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony. Biorąc pod uwagę szeroki zakres i wysoki poziom wykonanych badań, ich znaczący wkład do wiedzy w zakresie katalitycznego zgazowania węgla oraz potencjalne znaczenie dla praktyki, wnioskuję o wyróżnienie pracy.

