

WYDZIAŁ CHEMII

Katedra Technologii Chemicznej

prof. dr hab. Janusz Ryczkowski

Pl. M. Skłodowskiej-Curie 3

20-031 Lublin

Lublin, dn. 04.01.2021

RECENZJArozprawy doktorskiej **mgr inż. Ewy PIRÓG** wykonanejpod kierunkiem **prof. dr hab. Antoniego Waldemara MORAWSKIEGO**oraz **dr hab. inż. Joanny SREŃSCEK-NAZZAL**

(Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej i Inżynierii Środowiska)

Przedstawiona do recenzji rozprawa pod tytułem "**Preparatyka i badania sorbentów na bazie TiO_2 do wychwytu ditlenku węgla**" liczy 157 stron, zawiera 49 rysunków, 20 tabel i została przygotowana z uwzględnieniem 314 pozycji literaturowych (według wykazu literatury umieszczonego pod koniec rozprawy, str. 130-156).

Potrzeba utylizacji dwutlenku węgla jest niezwykle ważnym zagadnieniem szczególnie w świetle ciągłego wzrostu emisji CO_2 do atmosfery spowodowanej zwiększonym zapotrzebowaniem świata na energię. Konieczność redukcji emisji dwutlenku węgla do atmosfery, zgodnie z polityką klimatyczną Unii Europejskiej (UE), spowodowała szybki rozwój badań nad tzw. technologiami czystego węgla, a w szczególności technologiami wychwytywania i składowania dwutlenku węgla (CCS - *carbon capture storage*), a ostatnio również – technologiami wychwytu i wykorzystania CO_2 (CCU - *carbon capture utilization*). W ostatnim rozwiązaniu przyjmuje się, że wydzielony z gazów procesowych CO_2 nie koniecznie musi być traktowany jako odpad do deponowania w strukturach geologicznych, ale może stanowić wartościowy surowiec do dalszych procesów przerobu. Technologie odzyskiwania i ponownego wykorzystywania dwutlenku węgla znane są już od drugiej połowy XIX wieku i obejmują trzy główne procesy opracowane na przełomie XIX i XX wieku,



a mianowicie: synteza kwasu salicylowego z soli sodowej lub potasowej fenolu i CO₂ (1869), proces Solvay'a do syntezy NaHCO₃-Na₂CO₃ (1882) oraz konwersja NH₃ i CO₂ do mocznika (1922). Przy wysokotonażowej produkcji mocznika, dwie pierwsze z wymienionych technologii są w znacznie mniejszym stopniu eksponowane, jako kierunki zagospodarowania dwutlenku węgla. Obecnie ponad 80% globalnej produkcji energii bazuje na procesie spalania paliw kopalnych, którego jednym z efektów ubocznych jest emisja dużej ilości zanieczyszczeń do atmosfery, zwłaszcza dwutlenku węgla. W najbliższej przyszłości ta sytuacja nie ulegnie większym zmianom, ponieważ zgodnie z przewidywaniami IEA (*International Energy Agency*, Międzynarodowa Agencja Energetyczna) w roku 2030 około 67% całej energii będzie wytwarzane przy udziale węgla i gazu ziemnego. Wobec zaistniałej sytuacji pojawiające się rozwiązania separacji CO₂ mają szansę realizacji w skali technologicznej.

Tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Ewy Piróg wpisuje się w problematykę poszukiwania rozwiązań nowych/modyfikowanych, efektywnych i tanich układów adsorpcyjnych do separacji dwutlenku węgla.

Recenzowana praca ma układ klasyczny, to znaczy została podzielona na część literaturową i doświadczalną, przy czym należy zaznaczyć że ta ostatnia jest częścią dominującą.

W części literaturowej rozprawy Doktorantka w sposób skondensowany omówiła zagadnienia związane z metodami i technologiami wychwytywania CO₂ ze spalin, charakterystyką adsorbentów wykorzystywanych w procesach separacji CO₂, absorpcją i adsorpcją związkami amin, metodami otrzymywania adsorbentów na bazie TiO₂ oraz sorbentów na bazie TiO₂ modyfikowanych aminami do wychwytywania CO₂.

Tą część pracy czyta się z dużą przyjemnością, a ewentualne informacje dodatkowe związane z problematyką poruszaną w tekście można znaleźć w bogato cytowanej literaturze (256 pozycji). Umiejętne zaprezentowanie szeregu informacji dotyczących różnych zagadnień ściśle ze sobą powiązanych, z jednej strony wywołało uznanie recenzenta (o czym mowa powyżej), a drugiej strony pozostawiło pewien niedosyt. Czy jest on uzasadniony Doktorantka będzie mogła polemizować w trakcie publicznej obrony.

Z całą pewnością zabrakło krótkiego (4-5 zdań) podsumowania części literaturowej jako całości.

Część zasadniczą rozprawy poprzedza jasno sprecyzowany cel pracy wraz z poszczególnymi głównymi etapami jego realizacji. W dalszej części przedstawiona została metodologia prowadzonych badań, która stanowi integralną składową część doświadczalnej. Przedstawione zostały stosowane materiały i odczynniki chemiczne, preparatyka badanych układów, a także stosowane metody analityczne z uwzględnieniem przeprowadzonych testów.

Wspomniany wcześniej cel i zakres pracy był wyznacznikiem wszystkich badań wykonanych przez Doktorantkę.

Materiał doświadczalny został przedstawiony i omówiony w sposób systematyczny. Dyskusja wyników nie ograniczała się jedynie tylko do własnych spostrzeżeń i wniosków, ale również została uwzględniona cytowana literatura. Poszczególne sekcje prezentowanego materiału kończą się krótkim podsumowaniem opisowym. Szkoda, że Doktorantka nie zawarła dodatkowo wniosków cząstkowych wynikających z poszczególnych etapów przeprowadzonych badań. Bogaty materiał doświadczalny oraz interpretacja prezentowanych wyników nie budzą zastrzeżeń. Jednak analiza przedstawionych niektórych wykresów nasuwa pewne wątpliwości, które z pewnością zostaną przez Doktorantkę wyjaśnione. Chodzi o jednostki osi Y przedstawione na rysunkach: 11 (str. 57), 13 (str. 60-61; brak jednostek, chodzi pewnie o jednostki umowne), 14 (str. 63), 15 (str. 64), 26 (str. 79), 35 (str. 93). Zdaniem recenzenta we wszystkich wspomnianych przypadkach powinny być zastosowane jednostki umowne ([j.u.]). Niektóre z przedstawionych wniosków końcowych (str. 116-118 rozprawy) mają charakter spostrzeżeń (np. wnioski nr 2 i 4). Tą wątpliwość Doktorantka powinna wyjaśnić w trakcie publicznej obrony pracy. Niezależnie od zamieszczonych uwag stwierdzam ścisły związek **pomiędzy przedstawionym celem pracy, a konkluzjami końcowymi**.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska nie jest wolna od pewnych uproszczeń, oraz uogólnień. Poniżej podano tylko wybrane przykłady.

- ◆ Spis treści – jeżeli brak jest kontynuacji to nie powinno się wyróżniać pojedynczych podrozdziałów (np. 2.1 i 4.1, spis treści, strona 2).

- ◆ Na początku pracy powinien się znaleźć wykaz wszystkich skrótów i akronimów wykorzystanych w treści pracy wraz z ich rozwinięciem (w języku angielskim i polskim). Taki wykaz został zamieszczony na stronie 5 (objaśnienie skrótów), jednak powinien on być zatytułowany „Wykaz skrótów i akronimów”, a bardziej precyzyjnie: „Wykaz wybranych skrótów i akronimów”. Zdaniem recenzenta we wspomnianym wykazie powinny znaleźć się wszystkie skróty stosowane w treści pracy, nawet te najbardziej oczywiste i ogólnie przyjęte. We wspomnianym wykazie zabrakło wyjaśnienia: PSA (str. 13), V-PSA (str. 13), TSA (str. 13), PTSA (str. 13), ESA (str. 13), PTNT (str. 42), IUPAC (str. 65). Należy jednak zaznaczyć, że niemal wszystkie skróty/akronimy które pojawiły się w rozprawie po raz pierwszy były szczegółowo wyjaśnione.
- ◆ Wyjaśnienie akronimu FTIR/DRS (str. 5) jest pewnym uproszczeniem bo sugeruje raczej skrót IR (*infrared*). W tym przypadku chodzi o technikę rozproszonego odbicia spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (*Fourier transform infrared diffuse reflectance spectroscopy*). Autorka rozprawy dla spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera stosuje skrót FTIR, powszechnie spotykany w literaturze naukowej, jednak 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.

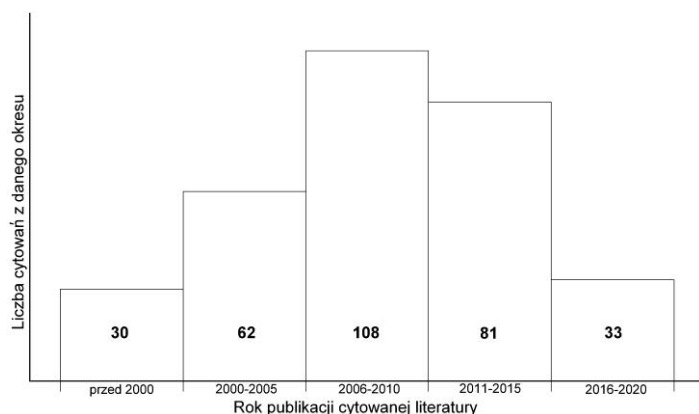
Quantity	Abbreviation	Meaning
Frustrated total internal reflection	FTIR	A name sometimes used for attenuated total reflection
<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>	FT-IR	Infrared spectroscopy practiced by the use of a Fourier transform spectrometer. Often abbreviated to FTIR but FT-IR is preferred 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>

- ◆ Zgodnie z obowiązującą nomenklaturą stopień utlenienia pierwiastka zapisuje się po jego nazwie bez stosowania spacji (np. nie kwas fosforowy (V), a **kwas fosforowy(V)** str. 15).
- ◆ Zamieszczone równania reakcji chemicznych oraz wzory nie są opatrzone kolejnymi numerami porządkowymi (np. równanie reakcji na str. 34, wzór na str. 54).
- ◆ Równanie reakcji chemicznej nie jest równaniem matematycznym i do jej zapisu powinno używać się strzałek, a nie znaku „=” (str. 48, reakcje: (5) i (6)).

- ◆ Praca napisana jest w języku polskim, zatem stosowane oznaczenia również powinny być językowo adekwatne, np.: nie wt. %, a % wag. (Tabela 2, str. 58; Tabela 3, str. 62; Tabela 8, str. 74), V_{total} (Tabela 4, str. 65; Tabela 9, str. 76; Tabela 13, str. 97).
- ◆ Drobne zastrzeżenie związane z cytowaną pozycją 38 (str. 133). Zamieszczony opis bibliograficzny może mylnie sugerować, że chodzi o wydawnictwo cykliczne, a tak nie jest. Było to opracowanie zbiorowe pod wspólnym tytułem „Adsorbenty i Katalizatory. Wybrane technologie a środowisko”, a cytowana praca stanowi 7 rozdział wspomnianego opracowania.

Stwierdzam, że zawarte powyżej uwagi **nie podważają mojej pozytywnej oceny rozprawy Pani mgr inż. Ewy Piróg**. Praca została przygotowana starannie, zarówno od strony edycyjnej, jak i graficznej.

Szerokie spektrum stosowanych technik badawczych wymuszało na Doktorantce poruszanie się w różnych dziedzinach i dyscyplinach wiedzy oraz techniki. Uzupelnieniem przeprowadzonych analiz fizykochemicznych były testy o charakterze użytkowym. Wśród cytowanej literatury ponad 90% pochodzi z ostatnich 20 lat, zatem przedstawione są aktualne trendy w tematyce recenzowanej rozprawy. Wśród cytowanych prac kilkanaście pochodzi z macierzystego ośrodka naukowego Doktorantki (w tym także z jej udziałem). Graficzny „rozkład” cytowanej w rozprawie literatury (z podziałem na okresy) przedstawiono poniżej.



Rys. Pozycje literaturowe cytowane w rozprawie z podziałem na okresy ich publikacji.

Pani E. Piróg jest współautorką 4 publikacji naukowych w czasopiśmie o obiegu międzynarodowym, 15 komunikatów i doniesień naukowych na konferencjach krajowych i zagranicznych, 3 zgłoszeń patentowych oraz 2 udzielonych patentów.

Praca doktorska została wykonana w ramach projektu badawczego SolSorb (Polish-Norwegian Research Programme, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, Norwegia Grants, nr grantu Pol-Nor/237761/98/2014) kierowanego przez prof. dr hab. inż. Urszulę Narkiewicz. Projekt dotyczył nowych technologii wychwytywania CO₂ z gazów spalinowych, prowadzących do zmniejszenia zużycia energii i zwiększenia wydajności w stosunku do rozwiązań obecnie stosowanych.

Ponadto, praca była częściowo finansowana z projektu MNiSW/DPN/4878/TD/2010.

Część podziękowań zamieszczonych na początku pracy wyraźnie wskazuje, że Doktorantka docenia zalety i potrzebę pracy zespołowej.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Ewy Piróg należy podkreślić wartość i znaczenie uzyskanych wyników eksperymentalnych, z możliwością ich dalszego dostosowania do rozwiązań praktycznych.

Zgodnie 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 punkcie 6:

„Rozprawa doktorska powinna być opatrzona streszczeniem w języku angielskim, a rozprawa doktorska przygotowana w języku obcym również streszczeniem w języku polskim. W przypadkach, gdy rozprawa doktorska nie ma formy pisemnej powinna być opatrzona opisem w języku polskim i angielskim”. Recenzowana rozprawa posiada streszczenia w języku angielskim (str. 129).

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Ewy Piróg zgodnie z rozporządzeniem MNiSW z dnia 3 października 2014 (*Dz. U. poz.1383*) 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*) **odpowiada wymogom** określonym przez wyżej wymienione ustawy. Wnioskuje zatem o **dopuszczenie** mgr inż. Ewy Piróg do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

prof. dr hab. Janusz Ryczkowski