



**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska

**Dr hab. Aneta Magdziarz, prof. AGH**

Kraków, 14 września 2023 r.

### **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**mgr inż. Olafa Dybińskiego**

**pt.: "Zastosowanie związków o niskich masach molowych jako paliw  
dla wysokotemperaturowych ogniw paliwowych"**

**wykonanej pod opieką naukową**

**prof. dr hab. inż. Jarosława Milewskiego**

#### **1. Podstawa opracowania**

Podstawę opracowania recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Olafa Dybińskiego stanowi uchwała nr 66/II/2023 Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Warszawskiej z dnia 4 lipca 2023 r. oraz pismo Przewodniczącego RND IŚGiE PW prof. dr hab. inż. Tomasza Wiśniewskiego z dn. 14 lipca 2023 r.

#### **2. Ocena tematu rozprawy, jej zakres oraz uwagi**

Ogniwa paliwowe stanowią alternatywę dla konwencjonalnych paliw kopalnych, w wytwarzaniu energii elektrycznej i ciepłej, zwłaszcza w kontekście dążenia do redukcji emisji gazów cieplarnianych i zanieczyszczeń powietrza. Główną zaletą ogniw paliwowych jest to, że mogą generować energię elektryczną w sposób znacznie bardziej efektywny, ze względu na ich zdolność do przetwarzania energii chemicznej paliwa w energię elektryczną. Wśród istniejących ogniw paliwowych, ogniwa węglanowe (ang. *Molten Carbonate Fuel Cell*, MCFC), charakteryzują się takimi właściwościami jak wysoka efektywność, możliwość zastosowania różnych paliw oraz generują stosunkowo niskie emisje zanieczyszczeń. Warto jednak podkreślić, że istnieją

wyzwania związane z technologią ogniw paliwowych, wdrażanie ogniw paliwowych jest ważnym elementem zrównoważonego i czystszej systemu energetycznego.

W związku z powyższym, uważam przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską, ważną z punktu widzenia poznawczego jak również utylitarnego, a przedstawioną tematykę zgodną z aktualnym nurtem badawczym w zakresie wykorzystania paliw alternatywnych i ograniczenia emisji.

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy zagadnień obejmujących węglanowe ogniwa paliwowe, w których Doktorant do zasilania tych ogniw używał różnych alkoholi (C1-C4) wykorzystując proces wewnętrznego reformingu parowego zachodzącego w kanale anodowym. Doktorant w badaniach eksperymentalnych przeanalizował aż 6 alkoholi w różnej proporcji z wodą i porównał otrzymane wyniki do pracy ogniwa z czystym wodorem. Wyniki badań eksperymentalnych zaimplementował do obliczeń inżynierskich wykorzystując środowisko Aspen Hysys. W dyskusji otrzymanych wyników swoją uwagę skupił na analizie wpływu proporcji wody do alkoholu i rodzaju zastosowanego alkoholu na uzyskaną moc ogniwa (na charakterystykę pracy ogniwa), a także na opracowaniu modelu kinetycznego ogniwa zasilanego metanolem z wodą.

Praca doktorska Pana Olafa Dybińskiego liczy 159 stron i składa się z pięciu głównych rozdziałów obejmujących wprowadzenie (w nim cel i zakres pracy), część literaturową oraz część badawczą obejmującą metodologię prowadzonych badań eksperymentalnych i obliczeniowych, wyniki badań i podsumowanie. Rozprawę kończy spis rysunków i tabel, bibliografia zawierająca 136 pozycji literaturowych (w tym 3 pozycje, w których Doktorant jest współautorem) oraz załącznik zawierający wykresy przedstawiające szczegółowe przebiegi prądowo-napięciowe dla badanych paliw.

Pracę rozpoczyna streszczenie, w którym Doktorant przedstawia zasadność stosowania węglanowych ogniw paliwowych zasilanych różnymi alkoholami, zakres wykonanych prac eksperymentalnych, obejmujących badanie wpływu udziału wody do alkoholu w mieszance paliwowej i rodzaju alkoholu na moc ogniwa, a także opracowanie modelu kinetycznego ogniwa MCFC zasilanego metanolem wskazując na możliwość zaimplantowania uzyskanych wyników w warunkach rzeczywistych.

We „Wprowadzeniu” (Rozdział 1) Doktorant wskazuje na szerokie możliwości zastosowania ogniw paliwowych zasilanych paliwami płynnymi zamiast wodorem. Następnie Doktorant przedstawił cel i zakres pracy, w którym wskazuje na „*możliwość zastosowania węglowodorów o niskich masach molowych w postaci płynnej...*”. Użycie określenia „węglowodorów” jest zbyt dużym skrótem myślowym, powinno być „alkoholi, które są jednofunkcyjnymi pochodnymi węglowodorów”. Realizacja postawionego celu była możliwa dzięki zaplanowaniu i wykonaniu badań eksperymentalnych i obliczeniowych. Niestety Doktorant nie podstawił tez pracy, które ułatwiłyby zrozumienie badanych zjawisk oraz dzięki którym mogły dowieść słuszność swoich założeń. W dalszej części rozdziału 1 opisał technologie ogniw paliwowych i podał charakterystykę ogniw typu PEM, AFC, PAFC, MCFC i SOFC.

W rozdziale 2 Pan Olaf Dybiński dokonuje przeglądu paliw możliwych do zastosowania w ogniwach paliwowych tj. ropa naftowa, gaz ziemny, węgiel i wodór. Następnie opisuje reforming parowy, podkreślając, że do tej pory nie przedstawiono wyników badań eksperymentalnych dla węglanowych ogniw paliwowych zasilanymi alkoholami typu (C2-C4)

i z zastosowaniem reformingu parowego, co podkreśla innowacyjność przedstawionych wyników badań. W podrozdziałach 2.4.1÷2.4.5 Doktorant przedstawia charakterystykę parametrów fizykochemicznych analizowanych, w dalszej części pracy, alkoholi tj. metanolu, etanolu, propan-1-olu, propan-2-olu, butan-2-olu i gliceryny. Niestety w tej części, do opisu poszczególnych alkoholi, Autor często posłużył się skrótami myślowymi i uproszczeniami (szczegółowe uwagi przedstawiłam w dalszej części recenzji).

Część doświadczalną (Rozdział 3), która stanowi najistotniejszą część pracy, Doktorant, rozpoczyna od dokładnego opisu stanowiska badawczego oraz budowy i metodyki przygotowania analizowanych węglanowych ogniw paliwowych. Przed przystąpieniem do badań właściwych wykonał ruch próbny w celu zweryfikowania możliwości pracy ogniwa paliwowego przy zastosowaniu badanych paliw płynnych bez konieczności wykorzystania zewnętrznego reaktora do reformingu. Do dalszych badań wytypował sześć alkoholi (C1-C4), w planie badań opisał metodykę przygotowania mieszanek paliwowych podając w tabelach parametry poszczególnych paliw. Wybór alkoholi do badań był trafny i odpowiednio uzasadniony. W podrozdziale 3.5 Doktorant przedstawia wyniki badań dla poszczególnych mieszanek paliwowych tzn. charakterystykę prądowo-napięciową i moc ogniwa zasilanego danym paliwem i dokonuje analizy otrzymanych wyników.

Rozdział 4 dotyczy opracowania modelu ogniwa paliwowego zasilanego paliwami płynnymi. Najpierw Doktorant opisuje prawa rządzące omawianym zjawiskiem. Podaje równania, które wykorzystuje do wyznaczenia kinetyki reakcji, a następnie uwzględnione w modelu. Walidację modelu przeprowadził, z wykorzystaniem danych doświadczalnych dla ogniwa zasilanego metanolem (przypadek 3:1), w środowisku Hysys dla Plug Flow Reactor. Następnie przeanalizował działanie modelu dla różnych temperatur oraz pozostałych mieszanek paliwowych metanolu. Na podstawie wyzyskanych wyników Doktorant stwierdza, że opracowany model może być wykorzystany w zakresie temperatur 600-700 °C.

Rozprawę doktorską zamyka rozdział 5 zawierający wnioski końcowe ze zrealizowanych w ramach niniejszej pracy badań, które kończą się stwierdzeniem, że Doktorant planuje dalsze badania w tym obszarze naukowym.

Podsumowując stwierdzam, że tytuł rozprawy obejmuje jej zakres, a przeprowadzona analiza problemu badawczego jest uzasadniona. Doktorant postawił cel i określił zakres badań. Zdaniem recenzentki podjęcie tego tematu było poprawne i z pewnością poszerzyło wiedzę w obszarze zastosowania alkoholi jako paliw w ogniwie węglanowym zamiast czystego wodoru.

Analizując stronę edytorską rozprawy doktorskiej, uważam, że jest ona poprawnie zredagowana, chociaż Doktorant nie uniknął drobnych błędów edytorskich (których nie będę wymieniać w niniejszej recenzji). Układ pracy jest przejrzysty i logiczny, a wyniki badań zaprezentował w postaci wykresów i tabel, co ułatwiło lekturę. Układ recenzowanej pracy uznaję za właściwy.

### **3. Ocena rozprawy**

Przedstawioną rozprawę doktorską oceniam pozytywnie. Omawiane zagadnienia są bardzo aktualne, a uzyskane wyniki badań mogą być wykorzystane w produkcji ogniw paliwowych. Przeprowadzone badania eksperymentalne i obliczeniowe dowodzą, że Doktorant posiada

wiedzę i umiejętności w obszarze zagadnień ogniwi paliwowych, czego potwierdzeniem są również jego liczne publikacje w renomowanych czasopismach z listy JCR. Pan Olaf Dybiński jest współautorem wielu publikacji naukowych z obszaru ogniwi paliwowych m.in. w *International Journal of Hydrogen Energy, Energy, Energy Conversion and Management*. Uzyskane w trakcie realizacji recenzowanej pracy wyniki badań mogą być opublikowane w czasopismach naukowych z zakresu paliw i energii.

Praca jest oryginalna i posiada duży potencjał o charakterze aplikacyjnym. Doktorant dowiódł, że radzi sobie w omawianej problematyce i ma odpowiednie przygotowanie naukowe do podejmowania badań w tym obszarze.

Za główne osiągnięcia Doktoranta uważam:

- Zaplanowanie i realizację badań eksperymentalnych dotyczących wykorzystania alkoholi monohydroksylowych (metanolu, etanolu, propanolu i butanolu) oraz gliceryny (alkoholu polihydroksylowego) jako paliwa dla ogniwi.
- Opracowanie modelu kinetycznego dla ogniwa zasilanego metanolem z wodą.
- Wykazanie, że możliwe jest zastosowanie alkoholi tj. etanol, propanol, butanol i gliceryna, które są łatwo transportowane, przechowywane i dystrybuowane, dzięki czemu mogą być alternatywą dla wodoru.

Podczas lektury rozprawy doktorskiej nasunęły mi się pewne spostrzeżenia i uwagi, które mają charakter dyskusyjny. Pragnę podkreślić, że nie umniejszają one wartości pracy, a mogą być pomocne w dalszej pracy naukowej Doktoranta. Chciałabym, żeby przedstawione poniżej komentarze były punktem wyjścia do pojęcia dyskusji naukowej w trakcie obrony pracy:

- Doktorant pisze, że każde z sześciu paliw badane było na nowym ogniwie paliwowym. Jaki w związku z tym, był cel pomiarów określonych jako nr 5 i 9?
- Na jakiej podstawie Doktorant wybrał takie proporcje wody do paliwa? W części teoretycznej np. tabeli 9 posługuje się określeniem „udział woda/paliwo”, jaki udział masowy czy objętościowy? A np. na stronie 71 określeniem „Paliwo w stężeniu 3:1”. Proszę o doprecyzowanie.
- Przedstawiona metodyka przygotowania mieszanek paliwowych jest opisana niejasno. Proszę o przedstawienie np. metodyki przygotowania etanolu oznaczonego jako 2:1. Co oznacza opis „Liczba cząsteczek w mieszance...” (np. tabela 10)? Nie posługujemy się cząsteczkami tylko molami.
- Co oznacza „S/C ratio”? Jak jest definiowany?
- Jak jest trwałość takiego badanego ogniwa? Jak długo może ono pracować? Czy Doktorant obserwował degradację materiału elektrody?
- Podczas analizy wyników Doktorant zwraca uwagę na powstawanie osadu węglowego? Analiza strukturalna i morfologiczna osadu z pewnością dostarczyłaby dodatkowych informacji o procesie. Czy doktorant wykonywał takie badanie?
- Na str. 75 Doktorat pisze: „Osad węglowy był przewidywany, ponieważ reforming metanolu zachodzi już w niższych temperaturach (nawet 250 °C) w związku z czym proces prowadzony przy 650 °C oraz w obecności katalizatora znacznie podnosi prawdopodobieństwo wyodrębnienia cząstek węgla” – proszę o wyjaśnienie tego stwierdzenia.

- Czy Doktorant planuje wykonać model kinetyczny dla wyższych alkoholi? Jakie są ograniczenia?
- Jak Doktorant określa potencjał i możliwości produkcji takich ogniw? Czy możliwe jest stosowanie np. mieszanek, które będą otrzymane z dwóch lub większej liczby alkoholi?

Pozostałe uwagi (w tym edycyjne):

- Str. 13: Autor pisze: „wodór w postaci samodzielnych cząsteczek” jest sformułowaniem niepoprawnym.
- Str. 14: brak odwołania w tekście do Tabeli 1, również w dalszej części pracy Autor nie stosuje się do zasady powoływania się na tabelę w tekście (podając jej numer).
- Tabela 1: Jak jest jednostka masy atomowej? Ponadto masa atomowa to masa pojedynczego atomu, w tabeli powinny być masy cząsteczkowe analizowanych związków.
- Tabela 2: Temperatura pracy – brak jednostki.
- Używana w rozprawie przez Doktoranta nazwa „dwutlenek węgla” to nazwa zwyczajowa, powinno być „ditlenek węgla”.
- Zapis jonu węglanowego  $CO_3^{2-}$  jest nieoprawny, powinno być  $CO_3^{2-}$ .
- Str. 29: stwierdzenie: „Dzięki procesowi elektrolizy.....wodór oddzielony jest od tlenu z cząsteczki  $H_2O$ ” jest potoczne.
- Doktorant często pisze o „warunkach normalnych”, co ma na myśli?
- Str. 31: Zdanie: „Reakcje 2.2 i 2.3 są reakcjami odwracalnymi, zgodnie z czy w obecności czystego wodoru, tlenek węgla może stać się znowu metanem” – to zbyt duże uproszczenie.
- Stwierdzenie „związki o wyższych liczbach cząsteczek węgla” – jest niepoprawne, powinno być „atomów węgla”.
- Rys. 10 „Schemat połączenia cząstek metanolu” – rysunek jest niepoprawny i tytuł rysunku również, to samo dotyczy Rys. 12, 13, 14 i 15.
- Str. 38: Doktorant pisze „Proces reformingu parowego metanolu w przypadku idealnym” – to niepoprawne stwierdzenie.
- Str. 48: Doktorant pisze: „Butanol, ....., składa się z czterech cząsteczek węgla, dziesięciu cząsteczek wodoru i jednej cząsteczki tlenu”. Zamiast słowa „cząsteczek” powinno być „atomów”. To samo dotyczy opisu gliceryny.
- Str. 71: określenie „lepsze osiągi” jest potoczne.
- Str. 79: „...dwa połączenia węglowe” – powinno być „dwa wiązania węgiel – węgiel”.
- Brakuje wykazu oznaczeń, np. równanie 4.2.3 i 4.2.6 kolizja oznaczeń, symbol „B”, równanie 4.1.5 i 4.1.6 przez  $M$  oznaczamy masę molową, z  $n$  – ilość moli.

## 5. Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Olafa Dybińskiego stanowi istotne studium zastosowania niższych alkoholi (C1-C4) jako paliwa w ogniwach paliwowych z wykorzystaniem reformingu parowego i jest rozwiązaniem problemu naukowego dotyczącego zastąpienia wodoru innymi paliwami. Uważam, że Doktorant posiada dużą wiedzę z zakresie ogniw paliwowych i potwierdził swoją dojrzałość naukową poprzez: i) prawidłowy wybór tematu rozprawy doktorskiej, która zawiera elementy nowości naukowej, ii) zaplanowanie i realizację badań eksperymentalnych i numerycznych, ii) analizę otrzymanych wyników badań oraz

iii) sformułowanie wniosków końcowych. Stwierdzam, że mgr inż. Olaf Dybiński wykazał się umiejętnością prowadzenia pracy naukowej w tym obszarze.

W pełni przekonana uważam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Olafa Dybińskiego pt.: "Zastosowanie związków o niskich masach molowych jako paliw dla wysokotemperaturowych ogniw paliwowych" spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone Art. 13. Ust. 1. Ustawy z dnia 14 marca 2023 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tj. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zm.)

**Wobec powyższego stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Olafa Dybińskiego do kolejnych etapów przewodu doktorskiego i publicznej obrony rozprawy doktorskiej.**

