

Gliwice 14.09.2023

## RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Olafa Dybińskiego pt.

*Zastosowanie związków o niskich masach molowych jako paliw dla wysokotemperaturowych  
ogniw paliwowych*

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie uchwały nr 66/11/2023 Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Warszawskiej z dnia 4 lipca 2023 r. oraz pisma prof. dra hab. inż. Tomasza Wiśniewskiego, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka w Politechnice Warszawskiej. Promotorem pracy doktorskiej jest prof. dr hab. inż. Jarosław Milewski.

### 1. UZASADNIENIE TEMATYKI ROZPRAWY

Zyskujące popularność w ostatnich dekadach dążenie do minimalizacji emisji gazów cieplarnianych i zanieczyszczenia powietrza podkreśla potencjał ogniw paliwowych jako alternatywy dla tradycyjnych paliw kopalnych w wytwarzaniu energii elektrycznej i ciepła. Warto podkreślić, że ogniwa paliwowe mogą stanowić również istotny element systemów magazynowania energii. Podstawową zaletą ogniw paliwowych jest to, że mogą one przekształcać energię chemiczną paliwa w energię elektryczną, umożliwiając znacznie wydajniejsze wytwarzanie energii w stosunku do tradycyjnych obiegów. Ogniwa paliwowe typu MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell), oparte na technologii elektrolitu w postaci węglanów w fazie ciekłej dają szczególną możliwość zastosowania paliw innych niż wodór do wytwarzania energii elektrycznej i ciepła – również bezpośrednio paliw płynnych przy okazji wykorzystania reakcji reformingu parowego węglowodorów.

Temat ten jest jednak wciąż nie do końca zbadany w zastosowaniu w technologii ogniw paliwowych. W związku z powyższym, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi ważny punkt w badaniach rozszerzających zakres poznawczy danej tematyki. Temat rozprawy mieści się zarazem w aktualnym nurcie badawczym w zakresie wykorzystania paliw alternatywnych, w tym paliw syntetycznych i biopaliw oraz rozwoju wysokosprawnych technologii energetycznych, a co za tym idzie redukcji zanieczyszczeń do atmosfery.

Tematyka doktoratu wpisuje się w aktualny i istotny obszar badań nad technologią wysokotemperaturowych ogniw elektrochemicznych, rozwijaną obecnie w wielu wiodących jednostkach naukowych, w tym również w ramach Instytutu Techniki Ciepłej Politechniki Warszawskiej.

Biorąc pod uwagę złożoność badawczą podjętego przez Doktoranta problemu oraz jej potencjalnie wysoką wartość użyteczną wybór tematyki rozprawy należy uznać za w pełni uzasadniony.

## 2. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ROZPRAWY

Rozprawa składa się z 5 rozdziałów oraz jednego załącznika, zawierającego szczegółowe rezultaty badań, a dokładnie przebiegi krzywych prądowo-napięciowych dla płynnych mieszanin paliwowych oraz wodoru. Praca zawiera również, zamieszczone przed zasadniczą częścią rozprawy, streszczenie (w języku polskim i angielskim). Na końcu umieszczono bibliografię zawierającą 136 cytowanych w pracy pozycji, w tym 3, których Doktorant jest współautorem, a także spis rysunków oraz tabel.

Streszczenie otwierające rozprawę przedstawia zasadność stosowania węglanowych ogniw paliwowych zasilanych różnymi alkoholami, zakres wykonanych prac eksperymentalnych oraz efekty wynikające z opracowania i zwalidowania modelu matematycznego zaimplementowanego do inżynierskiego środowiska numerycznego.

W rozdziale 1, zatytułowanym "Wprowadzenie", Doktorant przedstawił aktualny stan gospodarki i problemy z jakimi spotyka się obecnie rynek energetyczny. W dalszej części rozdziału znajduje się uzasadnienie celu i zakresu badań, wskazujących na potencjał wiązania wodoru w paliwach płynnych i wykorzystaniu go w ogniwach paliwowych MCFC w kontraście do wodoru, którego wytwarzanie, magazynowanie i dystrybucja wiąże się z dużymi wyzwaniem technologicznymi. W ostatniej części znajduje się przegląd technologii ogniw paliwowych, w tym ogniw PEM, AFC, PAFC, MCFC i SOFC.

W rozdziale 2, zatytułowanym „Paliwa możliwe do zastosowania w ogniwach paliwowych”, Doktorant przedstawił dotychczasowe rozwiązania dotyczące zastosowania paliw innych niż wodór w ogniwach paliwowych oraz skupił się na paliwach o niskich masach molowych podlegających procesowi reformingu parowego, przedstawiając szczegółowo charakterystykę sześciu paliw wybranych do badań doświadczalnych. W tej części pracy zawarty został szczegółowy przegląd literatury z zakresu reformingu parowego wskazanych alkoholi, z przedstawieniem charakterystycznych wyników innych zespołów badawczych, co w sposób solidny staje się uzasadnieniem dla opracowanej metodologii badań eksperymentalnych i osiągniętych wyników.

Rozdział 3, zatytułowany „Eksperymentalne badanie wykorzystania paliw płynnych w ogniwie paliwowym” stanowi podstawę rozprawy i zawiera kolejno: szczegółowy opis stanowiska badawczego wraz ze schematami i zdjęciami, opis budowy ogniw paliwowych wykorzystanych w badaniach wraz z podziałem na poszczególne materiały i opisem zależności wpływających na działanie ogniwa. Część badawcza rozdziału rozpoczyna się od opisu ruchu próbnego, w którym

Doktorant zweryfikował możliwość zastosowania mieszanki paliwowej złożonej z wody i etanolu w celu określenia możliwości zastosowania paliw bez potrzeby wykorzystania zewnętrznego reformera paliwa. Ponieważ wynik badań wstępnych był pozytywny, Doktorant przystąpił do planowanych badań z wykorzystaniem jedynie reformingu wewnętrznego, czyli zachodzącego bezpośrednio w kanale anodowym ogniwa paliwowego. Wyniki badań dodatkowo poprzedzone są opisem szczegółowego planu badań zawierającym dane dotyczące czasu pracy ogniwa, ilości oraz mieszanek paliwowych dostarczanych do ogniwa jak również opisem sposobu przygotowania mieszanek paliwowych. Na wyniki przeprowadzonych badań eksperymentalnych składają się dane numeryczne przedstawione w tabelach, wykresy krzywych prądowo-napięciowych oraz zdjęcia materiałów po demontażu ogniwa paliwowego. Tabele, wykresy i zdjęcia posiadają odpowiedni komentarz pozwalający na interpretację wyników. Zgodnie z przedstawionymi wynikami wybór paliw był trafny.

Rozdział 4, noszący tytuł „Opracowanie modelu ogniwa paliwowego zasilanego paliwami płynnymi” dotyczy opracowania i implementacji modelu ogniwa paliwowego w środowisku numerycznym. W pierwszej części rozdziału Doktorant przedstawił opis matematyczny zjawisk zachodzących w ogniwie paliwowym oraz wyprowadził współczynniki kinetyki reakcji dla ogniwa paliwowego zasilanego mieszanką paliwa zawierającą metanol. Opisał również procedurę implementacji równań w oprogramowaniu Aspen Hysys. W dalszej części przeprowadzona została walidacja modelu na podstawie danych doświadczalnych oraz badanie wpływu wybranych parametrów na działanie modelu. W podsumowaniu rozdziału Doktorant wskazuje zakresy i ograniczenia modelu oraz opisuje możliwe zastosowania modelu w praktyce.

Rozprawę doktorską zamyka rozdział 5 „Podsumowanie” w którym przedstawiono podsumowanie zrealizowanych w ramach niniejszej pracy badań eksperymentalnych ze wskazaniem, że Doktorant uważa dalsze badania w danym temacie za perspektywiczne i zamierza je kontynuować. W rozprawie zabrakło nieco rozdziału, w którym zebrane byłyby najważniejsze elementy dyskusyjne oraz wnioski z przeprowadzonych badań. Choć pewne elementy znajdują się w pracy, w szczególności w rozdziale „Podsumowanie”, to jednak takie rozdziały jak „Dyskusja” i „Wnioski” dodałyby pracy przejrzystości.

Podsumowując, uważam że tytuł rozprawy w sposób odpowiedni określa jej zakres, a przeprowadzona analiza postawionego problemu badawczego jest zadowalająca i została przedstawiona w sposób odpowiedni. Doktorant w sposób jasny i klarowny przedstawił cel i określił zakres badań. Cel został osiągnięty na podstawie badań eksperymentalnych oraz numerycznych. W związku z powyższym podjęcie niniejszego tematu było zasadne i w rezultacie poszerzyło wiedzę w obszarze wykorzystania paliw płynnych w ogniwach paliwowych MCFC poprzez zastosowanie procesu reformingu parowego.

### **3. OCENA ROZPRAWY**

Przedstawioną rozprawę doktorską oceniam bardzo pozytywnie. Zagadnienia poruszane w pracy są aktualne, a dzięki przedstawionym badaniom i zaprezentowanym wynikom dziedzina wysokotemperaturowych ogniw paliwowych może otworzyć się na nową drogę w rozwoju

wykorzystania paliw alternatywnych. Przeprowadzone badania eksperymentalne i obliczeniowe pokazują, że Doktorant posiada wiedzę i umiejętności w obszarze zagadnień związanych z wysokotemperaturowymi ogniwami paliwowymi i procesami elektrochemicznymi, co potwierdzają również publikacje Doktoranta w renomowanych czasopismach z listy JCR.

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

#### **4. PODSTAWOWE OSIĄGNIĘCIA BADAWCZE**

Analizując całość rozprawy, za podstawowe merytoryczne osiągnięcia badawcze pracy i elementy nowości należy uznać:

1. Przeprowadzenie głębokich badań literaturowych dotyczących zagadnień wykorzystania różnych paliw w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych;
2. Realizację badań eksperymentalnej w dużej skali (przeanalizowano łącznie 18 mieszanek paliwowych opartych na 6 paliwach);
3. Udowodnienie, że możliwa jest praca ogniwa paliwowego MCFC zasilanego wcześniej przygotowanymi mieszaninami alkoholi z wodą w postaci płynnej, co stanowi zdecydowaną zaletę ponad wykorzystaniem wodoru ze względu na wolumetryczną gęstość energii w warunkach normalnych;
4. Opracowanie modelu kinetycznego ogniwa paliwowego MCFC pracującego z wykorzystaniem mieszaniny metanolu z wodą;
5. Przeprowadzenie walidacji modelu w oparciu o badania eksperymentalne;
6. Przeprowadzenie analiz działania modelu i określenie wpływu wybranych wielkości na wyniki uzyskiwane przez model.

#### **5. PODSTAWOWE UWAGI KRYTYCZNE I DYSKUSYJNE**

Oprócz niewątpliwie bardzo ciekawych i wartościowych z poznawczego punktu widzenia elementów recenzowana praca zawiera również nieco elementów dyskusyjnych. Pragnę podkreślić, że elementy te nie umniejszają wartości pracy, jednak sformułowane uwagi mogą być pomocne w dalszej pracy naukowej Doktoranta lub być podstawą do dyskusji w trakcie obrony pracy:

1. Brak jest jasno sformułowanej tezy badawczej, która została zweryfikowana w ramach prowadzonych badań.
2. W jaki sposób zdefiniowane zostały parametry udziału wody do paliwa w mieszaninach paliwowych?

3. Dlaczego do badań nie wybrany został udział wody do paliwa w stężeniu molowym 1:1 względem stechiometrii?
4. Z jakiego powodu każde paliwo badane było na osobnym ogniwie paliwowym i czy jest możliwe, że zastosowanie różnych próbek ma wpływ na uzyskane wyniki?
5. Jaka może być trwałość takiego ogniwa i czy zastosowanie alternatywnych paliw redukuje jego żywotność?
6. Z jakiego powodu rozważano zastosowanie zewnętrznego reaktora do reformingu parowego i dlaczego wybrano reforming wewnętrzny zachodzący w kanale anodowym ogniwa paliwowego?
7. W rozprawie doktorskiej przedstawiono model kinetyczny ogniwa pracującego na paliwie opartym na metanolu, pomimo zbadania 6 różnych alkoholi. Czy Doktorant planuje opracowanie modelu również dla pozostałych alkoholi?
8. Czy możliwe jest stosowanie paliw opartych na mieszaninie kilku różnych alkoholi z wodą?
9. Jakiej mocy układy w praktyce mogą (lub będą mogły) być budowane z wykorzystaniem wysokotemperaturowych ogniw paliwowych zasilanych paliwami płynnymi?

## 6. INNE UWAGI

Praca została wydana w formie książkowej, w formacie B5. Praca jest estetyczna i wygodna dla czytelnika. Napisana jest językiem technicznym. Błędy i niedociągnięcia natury merytorycznej, stanowiące podstawę do dyskusji podczas obrony doktoratu, wskazano w punkcie 5 niniejszej recenzji.

Od strony edytorskiej rozprawa doktorska zredagowana jest w sposób poprawny. W pracy można znaleźć drobne błędy edytorskie, które jednak nie mają wpływu na całościowy odbiór treści. Układ pracy jest przejrzysty i logiczny, wyniki przeprowadzonych badań zaprezentowane w postaci wykresów, tabel oraz zdjęć pozwalają na ich przystępną interpretację i ułatwiają lekturę.

## 7. WNIOSEK KOŃCOWY

Opiniowana praca doktorska stanowi interesujący i wartościowy wkład w zastosowanie metod doświadczalnych oraz modelowania matematycznego do badań węglanowych ogniw paliwowych zasilanych paliwami płynnymi z wykorzystaniem wewnętrznego procesu reformingu parowego. Z treści rozprawy wnioskuję, że Doktorant posiada zarówno wiedzę teoretyczną jak i praktyczne umiejętności w zakresie prowadzenia prac eksperymentalnych. Badania modelowe zostały zweryfikowane na podstawie badań eksperymentalnych przeprowadzonych przez Autora.

Przedstawiony program badań został właściwie zaplanowany i konsekwentnie zrealizowany. Badania modelowe zostały zweryfikowane na podstawie zebranych przez Autora informacji

literaturowych oraz danych eksperymentalnych. Przedstawiono również wyniki analiz z wykorzystaniem opracowanego narzędzia.

Przedstawione w recenzji uwagi nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej oceny pracy. Większość uwag dotyczących pracy ma zresztą charakter dyskusji bądź wskazówek dotyczących przyszłych kierunków badań. Układ logiczny rozprawy i jej strona redakcyjna są poprawne.

Biorąc pod uwagę wszystkie przyjęte kryteria oceny stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska Pana 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. 14 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.).

W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Olafa Dybińskiego do publicznej obrony rozprawy.

Ponadto, ze względu na wysoki poziom merytoryczny rozprawy doktorskiej, w tym kompleksowe podejście do zagadnienia obejmujące zarówno eksperyment jak i opracowanie modelu numerycznego ogniwa paliwowego zasilanego paliwami płynnymi, oraz jej użyteczny charakter ukierunkowany na przyszłościowy rozwój technologii wykorzystania paliw płynnych w ogniwach paliwowych, stawiam również wniosek o jej wyróżnienie.

Anna Florek-Osikowska