

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Jabłońskiej

pt. "Selective catalytic ammonia oxidation into nitrogen and water vapour in the presence of multicomponent oxide systems doped with noble metals".

Praca doktorska Pani mgr Magdaleny Jabłońskiej poświęcona jest tematyce selektywnego katalitycznego utleniania amoniaku do azotu i wody ( $\text{NH}_3\text{-SCO}$ ). W szczególności Doktorantka skupiła się w swoich badaniach na opracowaniu aktywnych, selektywnych i stabilnych katalizatorów pochodzenia hydrotalkitowego dla procesu  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  oraz na wyjaśnieniu mechanizmu według jakiego najprawdopodobniej przebiega ten proces w obecności otrzymanej grupy katalizatorów. Podjęta przez Doktorantkę tematyka dobrze wpisuje się w nurt badań realizowanych od wielu lat w zespole Profesora Lucjana Chmielarza związanych z katalitycznym usuwaniem zanieczyszczeń, takich jak:  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  oraz węglowodory.

Powszechnie do oczyszczania (również rozdzielania) gazów poprocesowych i odlotowych stosowane są metody absorpcyjne, adsorpcyjne, kriogeniczne, membranowe lub łączone, np. absorpcyjne z reakcją chemiczną. Wśród metod oczyszczania znaczące miejsce zajmują również metody katalityczne, np. siarkowodor usuwa się w procesie Clausa lub tzw. procesach "chelatowych" (np. Sulfolin lub IGNiG Chelate). Katalityczne metody są również szeroko stosowane do usuwania tlenków azotu (np. SCR-de $\text{NO}_x$ ) i węgla (np. metanizacja). Bardzo obiecująca jest również tematyka katalitycznego usuwania resztkowego amoniaku na drodze  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  podjęta przez Doktorantkę w niniejszej pracy. Temat ten uważam za aktualny i zgodny z najnowszymi trendami badań związanych z ograniczeniem emisji gazów cieplarnianych. Dużą zaletą procesu  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  jest to, że może być stosowany do selektywnego usuwania amoniaku ze złożonych mieszanin gazowych, w których stężenie amoniaku zmienia się w szerokim zakresie. Daje to możliwość zastosowania tego procesu do usuwania amoniaku praktycznie ze wszystkich ważniejszych źródeł jego emisji pochodzenia naturalnego i antropogenicznego. Za trafiony uważam również wybór katalizatorów na podstawie materiałów pochodzenia hydrotalkitowego dla procesu  $\text{NH}_3\text{-SCO}$ . Materiały te charakteryzują się bowiem odpowiednią stabilnością termiczną w żądanym zakresie temperatur (150-500°C), stosunkowo dużą powierzchnią właściwą i łatwością modyfikacji ich składu pierwiastkowego.

Konstrukcja recenzowanej pracy odbiega od tradycyjnej formuły prac doktorskich, co spowodowane jest tym, iż zdecydowano się na formę pracy opartą na cyklu publikacji naukowych. Oczywiście nowa procedura przeprowadzania doktoratów oparta o Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora dopuszcza, by rozprawa doktorska mogła mieć formę monotematycznego cyklu publikacji opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopiśmie naukowych. Taka forma rozprawy doktorskiej nieco ułatwia pracę recenzentowi, gdyż publikacje naukowe stanowiące cykl zostały już wcześniej poddane gruntownej weryfikacji przez niezależnych recenzentów wybranych przez edytora czasopisma (zwykle trzech recenzentów z dziedziny). W przypadku prac naukowych opublikowanych w czasopiśmie z wysokim współczynnikiem wpływu obok bardzo dobrego warsztatu naukowego ważna jest również aktualność i nowatorstwo tematyki, które zapewniają wydawnictwu właściwą cytowalność. Niewątpliwie prace stanowiące podstawę niniejszej dysertacji zostały w większości opublikowane w renomowanych czasopiśmie, co świadczy o spełnieniu przez autorów w/w warunków. Trzy spośród nich opublikowano w czasopiśmie o średnim i wysokim współczynniku wpływów (Appl. Catal. B: Environmental IF=6,007, Catal. Lett. IF=2,291 oraz J. Therm. Anal. Calorim. IF=2,206). Ostatnią z prac (nr 4) opublikowano w polskim czasopiśmie Chemik, który na chwilę obecną nie posiada mierzalnego współczynnika wpływu, jest jednak indeksowany w bazach takich jak: SCOPUS i WoK. Łączny współczynnik wpływu publikacji przedstawionych do oceny wynosi 10.5 (za rok opublikowania). Przy takiej formie pracy doktorskiej wydaje się, że największymi zadaniami stojącymi przed recenzentem jest analiza formalnej strony pracy, określenie wkładu własnego Doktorantki oraz ustalenie spójności tematycznej prac w cyklu.

Analizując formalną stronę recenzowanej pracy doktorskiej stwierdzam, że zawiera ona wszystkie niezbędne dokumenty zgrupowane w rozdziałach umożliwiające ocenę wkładu badawczego Doktorantki. Kolejność rozdziałów jest logiczna i ułatwia analizę dorobku. Po spisie treści, pracę doktorską rozpoczyna streszczenie w języku polskim i angielskim (Rozdział 1 i 2), w którym wyjaśniono wagę naukową podjętego tematu oraz naświetlono obszar prac badawczych. W rozdziale nr 3 zestawiono dane bibliograficzne i bibliometryczne prac naukowych składających się na monotematyczny cykl. W kolejnym rozdziale, opatrzonym nr 4, Doktorantka w zwięzły sposób przedstawiła aktualne doniesienia literaturowe dotyczące problematyki związanej z tematyką pracy. W szczególności Doktorantka opisała źródła emisji amoniaku pochodzenia naturalnego i antropogenicznego, problematykę usuwania nadmiarowego amoniaku w nowoczesnych instalacjach NO<sub>x</sub>-SCR, stosowane katalizatory w procesie NH<sub>3</sub>-SCO oraz proponowane mechanizmy. Część literaturową kończy podrozdział dotyczący materiałów pochodzenia hydrotalkitowego, w którym opisano w formie skompresowanej możliwości modyfikacji zarówno właściwości kwasowo-

zasadowych, jak i redokswowych tych materiałów. Nieco szkoda, że w części literaturowej, np. w podrozdziale 1, Doktorantka nie pokusiła się o opisanie innych stosowanych w praktyce metod usuwania amoniaku. Porównanie zalet i wad alternatywnych metod usuwania amoniaku (np. absorpcyjnych, absorpcyjnych z reakcją chemiczną) z katalitycznymi zapewne pomogłoby uzasadnić trafność wyboru tematu. Po części literaturowej, w rozdziale nr 5, Doktorantka zamieściła cel i zakres naukowy przeprowadzonych badań. W kolejnym rozdziale pracy, nr 6, znajduje się krótki przewodnik po publikacjach wchodzących w skład cyklu, w którym Doktorantka w sposób logiczny wyjaśniła kolejność badań. Uzyskane wnioski z przeprowadzonych badań wypunktowano w rozdziale nr 7. W tym samym rozdziale przedstawiono również perspektywy, co do dalszych kierunków badań. Dane bibliograficzne do cytowanych prac (łącznie liczba cytowań 168) zamieszczono w rozdziale nr 8. Są to cytowania do większości najważniejszych prac i patentów związanych z tematyką  $\text{NH}_3\text{-SCO}$ . W kolejnym rozdziale nr 9 zestawiono publikacje wraz z dodatkowymi informacjami (suplementami) wchodzące w skład cyklu przedstawionego do oceny osiągnięć naukowych składających się na pracę doktorską.

Analizując zawartość naukową publikacji wchodzących w cykl stwierdzam, że ich tematyka jest spójna. Wspólną osią wszystkich prac jest proces  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  prowadzony w obecności katalizatorów pochodzenia hydrotalkitowego. Dobór wstępny katalizatorów i warunków prowadzenia procesu  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  był podyktowany wcześniejszymi doświadczeniami przeprowadzonymi w Zespole Chemicznych Technologii Środowiskowych. W pierwszej pracy przedstawionej do oceny przebadano katalizatory pochodzenia hydrotalkitowego zawierające dwa składniki aktywne, tj. miedź i żelazo. Pomysł ten uważam za trafiony, gdyż oba składniki wykazują optymalną aktywność i selektywność w różnych warunkach pracy (temperatura i skład molowy surowca), co czyni opracowany katalizator bardziej uniwersalnym. Otrzymałą serię katalizatorów przebadano stosując szeroki wachlarz technik fizykochemicznych. Za szczególnie cenne uważam badania temperaturowo programowanej desorpcji i reakcji powierzchniowej amoniaku, które dowiodły, że proces  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  przebiega najprawdopodobniej według mechanizmu wewnętrznej selektywnej katalitycznej redukcji (i-SCR). Zgodnie z tym mechanizmem amoniak jest w pierwszym etapie utleniany do NO, a następnie w drugim etapie redukowany przez nieprzereagowany amoniak. Mając na uwadze ten mechanizm, w kolejnym etapie badań otrzymano, scharakteryzowano fizykochemicznie i przebadano katalitycznie serię dwufunkcyjnych katalizatorów zawierających jeden składnik aktywny w procesie  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  (Cu lub Fe) oraz drugi aktywny w utlenianiu amoniaku do NO (metale Pt, Pd lub Rh). W tej części badań naukowych za istotne osiągnięcie uważam wykazanie, że dodatek metali szlachetnych faktycznie wpływa na zwiększenie aktywności. Przykładowo, dodatek platyny pozwolił na uzyskanie 100 % stopnia konwersji amoniaku w temperaturze o  $70^\circ\text{C}$  niższej niż w obecności katalizatora niemodyfikowanego, natomiast dodatek rodu w temperaturze o ok.  $20^\circ\text{C}$  i

co istotne przy równie wysokiej selektywności do azotu. Ponadto dowiedziono, że główną rolą metali szlachetnych jest aktywacja cząsteczki tlenu. W ostatniej pracy eksperymentalnej w cyklu (praca nr 3) przedstawiono wyniki badań dotyczące przydatności materiałów o strukturze podobnej do hydrotalkitu  $[M1_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]^{x+}[A_{x/y}^{n-1} \cdot yH_2O]^{x-}$  mających w pozycji kationu  $Me^{II}$  odpowiednio  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  lub  $Zn^{2+}$  oraz w pozycji kationu  $Me^{III}$  odpowiednio  $Al^{3+}$  lub  $Fe^{3+}$ . Praca ta jest niezwykle cenna ze względu na pieczołowicie i systematycznie przeprowadzoną analizę składu fazowego w funkcji temperatury. Za szczególnie wartościowe w tej pracy uważam opracowane diagramy ilustrujące zmiany w składzie i wielkości krystalitów zidentyfikowanych techniką proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) w funkcji temperatury w warunkach utleniających i redukujących. Czwarta publikacja w cyklu jest pracą przeglądową. Ma ona formę mini przeglądu, w związku z powyższym skupiono się w niej wyłącznie na problematyce doboru katalizatorów pochodzenia hydrotalkitowego dla procesu  $NH_3$ -SCO oraz na postulowanych mechanizmach. Praca ta stanowi swego rodzaju podsumowanie dokonań własnych Doktorantki na tle osiągnięć naukowych innych badaczy zajmujących się zbliżoną tematyką.

W rozdziale nr 10 Doktorantka zamieściła oświadczenia wszystkich współautorów publikacji naukowych wchodzących w skład cyklu. Informacje zamieszczone w oświadczeniach jednoznacznie dowodzą, że Doktorantka ma dominujący udział w powstawaniu wszystkich publikacji w cyklu. Z oświadczeń można wywnioskować, że Doktorantka w okresie studiów doktoranckich nabyła nie tylko umiejętność prowadzenia badań katalitycznych, ale również badań fizykochemicznych, takich jak: niskotemperaturowa sorpcja azotu, temperaturowo-programowane reakcje, redukcje i desorpcje, analiza termogravimetryczna oraz różne techniki spektralne. Ponadto, z oświadczeń wynika, że Doktorantka potrafi również planować eksperymenty oraz przygotowywać prace naukowe do publikacji, co uważam za bardzo istotną zaletę wskazującą, że mamy do czynienia z młodym obiecującym badaczem stojącym u progu samodzielnej kariery naukowej.

Na końcu pracy doktorskiej znajdują się CV i wykaz dorobku naukowego Doktorantki (rozdział 11 i 12). Analizując sylwetkę naukową Doktorantki można zauważyć jej dużą aktywność naukową zlokalizowaną w obszarze zastosowań katalizy heterogenicznej w ochronie środowiska. Doktorantka może się poszczycić imponującym dorobkiem naukowym. Jest współautorką 13 publikacji w większości w renomowanych czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej. W pięciu publikacjach jest autorem pierwszym, w dwóch drugim i w trzech trzecim autorem, co niewątpliwie wskazuje na wiodący lub duży wkład Doktorantki w ich powstanie. Łączny współczynnik wpływu wynosi 25,7. Całkowita liczba cytowań zgodnie z bazą SCOPUS na dn. 28.08.2014 wynosi 24, a wartość współczynnika h jest równa 4, co uważam za wynik bardzo dobry na tym etapie kariery naukowej. Doktorantka jest również współautorem 7 publikacji w materiałach nierecenzowanych, 35 prezentacji

na konferencjach krajowych i 23 na konferencjach międzynarodowych. Duża aktywność naukowa Doktorantki przejawia się również tzw. mobilnością naukową. Doktorantka w okresie studiów doktoranckich odbyła kilkumiesięczne staże naukowe w ośrodkach badawczych uniwersyteckich i politechnicznych w Wielkiej Brytanii, Hiszpanii, Włoszech oraz Słowacji. Ponadto, ma na swoim koncie również udział w organizacji 7 Kongresu Technologii Chemicznej.

Jak wcześniej wspomniałem przyjęta formuła pracy doktorskiej "poprzez cykl publikacji" ułatwia ocenę jej walorów naukowych. Oczywiście nie zwalnia to recenzenta również z obowiązku analizy merytorycznej recenzowanej pracy. W tym przypadku moja analiza doprowadziła do kilku ogólnych uwag i pytań wypunktowanych poniżej.

1m) W pracy doktorskiej nie zamieszczono pełnej metodologii obliczeń parametrów katalitycznych. Jedynie w części eksperymentalnej w publikacjach nr 1 i 2 jest zamieszczona krótka nota na temat sposobu obliczeń stopnia konwersji reagentów na podstawie sygnału detektora MS. Brak jest natomiast informacji na temat metodologii obliczeń selektywności do poszczególnych produktów  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  lub przynajmniej odnośnika do wcześniejszych prac autorów, w których wyjaśniono sposób obliczeń. Ze względu na fakt, iż aspekt katalityczny jest w niniejszej pracy doktorskiej wiodącym, przydałoby się zamieścić takie informacje dodatkowo, np. jako suplement.

2m) W pracach 1-3 wchodzących do cyklu przedstawiono pełną charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych świeżych katalizatorów pochodzenia hydrotalkitowego. Szkoda, że nie zamieszczono również wyników charakterystyki fizykochemicznej wybranych katalizatorów po testach stabilności w procesie  $\text{NH}_3\text{-SCO}$ . Ze względu na stosowany zakres temperatur ( $150\text{-}500^\circ\text{C}$ ) i obecność pary wodnej (produkt reakcji) takie badania wydają się zasadne szczególnie w przypadku układów katalitycznych zawierających miedź. W praktyce przemysłowej miedź wchodzi w skład katalizatorów niskotemperaturowych procesów, np. syntezy metanolu czy konwersji gazu wodnego (WGS - water-gas shift). We wszystkich tych procesach maksymalna temperatura pracy katalizatorów miedziowych nie przekracza  $300\text{-}340^\circ\text{C}$ . Powyżej tej temperatury zachodzą nieodwracalne (niekorzystne) zmiany w składzie katalizatora, np. zmiana stopnia dyspersji miedzi.

3m) Opracowane procedury syntezy katalizatorów pochodzenia hydrotalkitowego obejmują między innymi etap współstrącenia soli (azotanów) metali w roztworze  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , którego pH regulowano roztworem  $\text{NaOH}$ . Czy Doktorantka monitorowała stopień odmycia osadów z jonów sodowych? W wielu procesach katalitycznych obecność nawet śladowej ilości jonów sodowych w sposób istotny wpływa na właściwości katalityczne.

4m) Czy w trakcie badań katalitycznych Doktorantka obok stopnia konwersji amoniaku monitorowała również stopień konwersji ditlenu? W kontekście badań mechanizmu procesu  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  analiza obu

substratów byłaby pomocna. Być może znajomość stopnia konwersji obu substratów byłaby pomocna również w wyjaśnieniu zmian selektywności do poszczególnych produktów zaobserwowanych w funkcji temperatury (np. w pracy nr 2 na rys.8). Oczywiście takie zmiany w selektywności mogą być również wynikiem, np. zmian w składzie fazowym katalizatora zachodzących w warunkach procesu  $\text{NH}_3\text{-SCO}$ .

5m) Interesuje mnie zdanie Doktorantki na temat związku pomiędzy mechanizmem procesu  $\text{NH}_3\text{-SCO}$ , a temperaturą. W publikacjach nr 1 i 2 mowa jest o niskim i wysokim zakresie temperatur, w których można się spodziewać różnic w mechanizmie. O jaki zakres temperatur chodzi w przypadku badanych katalizatorów? Czy należy rozumieć, że proces  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  przebiega jednocześnie według różnych mechanizmów? W temperaturach niskich dominuje ścieżka i-SCR, a w wysokich inne opisane w literaturze? Czy doktorantka zastanawiała się w jaki sposób oszacować udział mechanizmu i-SCR ?

6m) Ciekawym aspektem, który poruszyła Doktorantka w pracy nr 1 jest wpływ dodatku pary wodnej do strumienia zasilającego reaktor na przebieg procesu  $\text{NH}_3\text{-SCO}$ . Wydaje mi się, że temu zagadnieniu Doktorantka powinna poświęcić nieco więcej uwagi. Moim zdaniem w przyszłości warto byłoby rozszerzyć również badania na inne zanieczyszczenia obecne w oczyszczanych z amoniaku gazach, np. na ditlenek węgla, który jest obecny w biogazie i w gazach wylotowych z instalacji syntezy mocznika. Ponadto, przydałoby się określić tolerancję katalizatora na zanieczyszczenia zawierające siarkę, np. obecny w biogazie  $\text{H}_2\text{S}$ . W moim odczuciu takie badania, w skali laboratoryjnej, powinny być przeprowadzone przed planowanymi badaniami na instalacji komercyjnej (ostatni punkt rozdz. 7, str.35).

Moje powyższe uwagi mają charakter polemiczny do opisanych w pracy doktorskiej wyników badań własnych. W żadnej z analizowanych prac naukowych w cyklu oraz w pozostałych podrozdziałach pracy doktorskiej nie dopatrzyłem się istotnych błędów merytorycznych. Oczywiście uważna lektura pracy wykazała również nieliczne uchybienia natury edytorskiej, które zamieszczam poniżej:

1e) W tekście na str. 20 Doktorantka powołuje się na cytowania rysunku nr 3 [92 i 93], z kolei w opisie do tego rysunku widnieje tylko jeden odnośnik [93].

2e) Za trochę niezręczny uważam podział składników aktywnych katalizatorów procesu  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  na "metale szlachetne" i "metale przejściowe" (np. na str. 17), wszak zgodnie z przyjętym nazewnictwem do metali przejściowych zaliczane są wszystkie metale bloku d układu okresowego pierwiastków w tym również metale szlachetne.

3e) Na rysunku 2 (w pracy nr 4) zamieszczono wyłącznie stopnie konwersji, a w opisie osi Y oprócz konwersji zamieszczono również selektywność.

4e) Niezręcznie użyte terminy (w pracy nr 4):

- Do ilościowego opisu stopnia przemiany surowca częściej stosuje się zwrot "stopień konwersji" w zamian za "konwersja".
- Po przeliczeniu czasu kontaktu na masę, a nie objętość nasypową złoża katalizatora w opisie polskim stosuje się zazwyczaj zwrot "zmodyfikowany czas kontaktu".

Podsumowując, recenzowana praca doktorska przedstawia badania stanowiące oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Prezentowane w cyklu wyniki badań są aktualne i stanowią spójną całość. Doktorantka wykazała się bardzo dobrym przyswojeniem metod badawczych stosowanych w katalizie heterogenicznej. Nabyła również bardzo ważną umiejętność planowania eksperymentów naukowych i interpretacji wyników czego wymiernym wynikiem są liczne publikacje z jej współautorstwem. Stwierdzam, że recenzowana praca w pełni spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim (*rozporządzenie MNiS z dnia 15 stycznia 2004; Dz. U z 2004., nr. 15 poz. 128 z późniejszymi zmianami* oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 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 związku z tym wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego wniosek o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Jabłońskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, mając na uwadze nowatorstwo i wysoki poziom naukowy prac wchodzących w skład cyklu, dominujący wkład własny Doktorantki w ich powstanie oraz jej bardzo dużą aktywność naukową w okresie studiów doktoranckich składam do Rady Wydziału wniosek o **wyróżnienie** pracy doktorskiej.

*Piotr Ulichonczyk*