



RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Joanny KRYCY

wykonanej pod kierunkiem dr hab. Joanny Łojewskiej, prof. nadzw. UJ
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Przedstawioną do recenzji rozprawę pod tytułem "**Reaktor strukturalny do selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu: projektowanie katalizatora, badania transportu masy i kinetyki reakcji**" stanowią kserokopie 4 artykułów dotyczących problematyki pracy, opublikowane w czasopismach międzynarodowych z tzw. listy filadelfijskiej (Catal. Today – 3 prace, Top. Catal – 1 praca) oraz omówienie wyników badań w języku polskim (str. 13-45). Praca zawiera ponadto: spis symboli (str. 6-7), streszczenia w języku polskim i angielskim (odpowiednio str. 8-9, 10-12), oraz bibliografię obejmującą 172 pozycje (str. 47-59). Tak więc z formalnego punktu widzenia Praca doktorska mgr J. Krycy spełnia wymogi Art. 13 pkt. 2 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*, z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.).

Dążenie do intensyfikacji przebiegu procesów katalitycznych doprowadziło do budowy różnego typu reaktorów strukturalnych ¹. Znajdujące się w nich strukturalne katalizatory, pozwalają na intensywny transport masy przy niskich oporach przepływu pomimo możliwie rozwiniętej powierzchni granicy faz. Nie posiadają wad reaktorów z usypanym złożem (znaczne opory przepływu) czy z monolitami (małe wartości współczynników transportu masy). Strukturalne katalizatory charakteryzują się wysoką porowatością oraz o dwa do czterech rzędów wielkości mniejszymi spadkami ciśnienia niż w układach konwencjonalnych ².

Prowadzone z dużym powodzeniem od kilkunastu lat badania w grupie dr hab. A. Kołodzieja i dr hab. J. Łojewskiej wykazały, że szczególnie korzystne cechy mają struktury krótkokanałowe o kanałach trójkątnych i sinusoidalnych ^{3,4}.

¹ A. Cybulski, J.A. Moulijn, *Structured Catalysts and Reactors*, second ed., Taylor&Francis, Boca Raton, London, New York, 2006

² A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *Adv. Catal.*, Academic Press, vol. 53, 2010, 47-122.

³ A. Kołodziej, J. Łojewska, M. Jaroszyński, *Przem. Chem.*, 85, 2006, nr. 8-9, 1117-1121.

⁴ A. Kołodziej, *Strukturalne wypełnienia krótkokanałowe w reaktorach katalitycznych o intensywnym transporcie masy*, Prace naukowe ICh PAN, zeszyt 12, rozprawy naukowe, z.3, Gliwice 2009.

Wykorzystanie krótkokanałowych strukturalnych katalizatorów wydaje się szczególnie atrakcyjne w tzw. katalizie środowiskowej, gdy chodzi o usuwanie z dużych objętościowo strumieni gazów odlotowych (inertnych) niewielkich ilości zanieczyszczeń.

Z wymienionych powyżej powodów tematyka rozprawy mgr J. Krycy jest ważna, a zaproponowane rozwiązanie problemu usuwania tlenków azotu w reakcji redukcji z amoniakiem przez zastosowanie katalizatora strukturalnego wydaje się atrakcyjne. Na podkreślenie zasługuje także opracowanie metody bezpośredniej („in situ”) syntezy różnych zeolitów na powierzchni nośników z blachy czy piany kanthałowej.

Krótkie omówienie prezentowanych rezultatów

Praca I (zgodnie z opisem w rozprawie, str.46) poświęcona jest określeniu parametrów transportu masy i ciepła oraz oporów przepływu dla pian z różnych materiałów (FeCrAl and Al) oraz porównaniu ich właściwości z monolitem ceramicznym i usypanym złożem ziaren. Porównanie wykazało, że zastosowanie pian pozwala w porównaniu do warstwy usypanej uzyskać znaczne zmniejszenie oporów przepływu, natomiast w porównaniu do monolitów zmniejszyć wymiary reaktora. Rezultaty pracy (I) zostały uzupełnione w części opisowej o symulację pracy reaktora strukturalnego z pianą FeCrAl 30 PPI i zeolitem CuSSZ-13 jako katalizatorem. Wykorzystanie kryterium efektywności ogólnej (zdefiniowanej wcześniej przez Kołodziejka i Łojewską) pozwoliło na potwierdzenie wcześniejszych ustaleń, ale równocześnie zwróciło uwagę na ograniczenia korzyści w przypadku zbyt małej aktywności katalizatora. (Na marginesie wydaje mi się, że opis osi „y” na rys. 3 z pracy I mylnie informuje, że wielkość stopnia przemiany X_{NO} wyrażona jest w procentach.)

W pracy II opisano preparatykę otrzymywania zeolitu ZSM-5 na różnie przygotowanym podłożu metalicznym metodą „in situ”, z wykorzystaniem lub bez organicznego szablonu. Układy otrzymane tą metodą porównano z próbką uzyskaną metodą nanoszenia z zawiesiny. Na tak przygotowane prekursorzy katalizatorów strukturalnych miedź nanoszono metodą wymiany jonowej. Z porównania dwóch metod otrzymywania katalizatorów wynika ważny wniosek, że metoda „in situ” pozwala na wprowadzenie większej ilości zeolitu, którego warstwa posiada ponadto większą wytrzymałość mechaniczną. Testy katalityczne wykazały, że struktury otrzymane metodą „in situ” bez stosowania szablonu mają najwyższą aktywność i stabilność wśród badanych układów.

Decyzja o wyborze zeolitów jako nośników dla miedzi w katalizatorach strukturalnych przeznaczonych dla badanej reakcji spowodowała przeprowadzenie badań nad wpływem właściwości różnych typów zeolitów na efektywność otrzymanych na nich układów (prace III i IV). Porównanie właściwości zeolitów Y oraz ZSM-5, a także poddanych różnej obróbce wstępnej próbek zeolitu Y wykazało (praca III), że katalizator Cu-USY (poddany ultra stabilizacji zeolit Y) zarówno w postaci proszkowej jak też po naniesieniu na płytkę metalową wykazuje najwyższą aktywność w niskich temperaturach i jej stabilność w temperaturach wyższych.



Praca (IV) opisująca badania układu CuSSZ-13 (zeolit typu chabazyt) stanowi też podsumowanie rezultatów zawartych w poprzednich pracach. Osiągnięciem tej publikacji jest udana synteza metodą „in situ” katalizatora na pianie kanthalowej, oraz wykazanie jej bardzo wysokiej aktywności oraz wysokiej stabilności aktywności w obecności pary wodnej w porównaniu do tak samo preparowanego układu CuZSM-5. W pracach III i IV autorzy poszukują zależności pomiędzy strukturą i aktywnością odpowiednio układów Cu-USY i CuSSZ-13 wykorzystując w tym celu badania adsorpcji i desorpcji cząsteczek sond techniką „in situ” FTIR oraz temperaturowo-programowanej desorpcji (TPD). Przeprowadzone badania posłużyły do próby wyjaśnienia wpływu rodzaju zeolitu na stany jonów miedzi na powierzchni, a przez to na aktywność badanych układów.

Uwagi do przedłożonej rozprawy

Podstawową trudnością przy ocenie rozprawy doktorskiej jest określenie rzeczywistego wkładu autorki w realizacji 4 opublikowanych, ale wieloautorskich artykułów. Ilość autorów w tych pracach wynosi od 7 (poz. I), przez 8 (poz. II i IV) do 10 (poz. III). I choć zgodnie z wymogami formalnymi, do pracy doktorskiej dołączone są oświadczenia (opisowe) wszystkich współautorów, to określenie na ich podstawie wkładu mgr J. Krysy w osiągnięte rezultaty okazało się bardzo trudne. Pojawia się przy tym pytanie, czy każda pomoc w przeprowadzeniu eksperymentów czy przygotowaniu artykułu zasługuje na „wdzięczność” w formie współautorstwa w publikacji. Może w kilku przypadkach wystarczyło by podziękowanie pod koniec artykułu.

We wszystkich pracach współautorami są dr hab. J. Łojewska (promotor), dr hab. A. Kołodziej i dr P. Jodłowski, a w trzech dr M. Iwaniszyn, osoby, które od wielu lat prowadzą badania i publikują wiele artykułów dotyczących problematyki reaktorów i katalizatorów strukturalnych (także z uwzględnieniem efektów inżynierskich tj. transport ciepła, masy, opory przepływu) wykorzystywanych w reakcjach usuwania różnorodnych zanieczyszczeń z gazów odlotowych.

Oczywiście zdaję sobie sprawę, że to nie doktorantka decyduje o polityce publikacyjnej grupy badawczej. Wydaje mi się, że w takiej jak ta sytuacji pojawiający się problem współautorstwa wyników rozwiązać można dwoma sposobami. Albo przygotowując tradycyjną rozprawę doktorską (opracowanie monograficzne), albo uzupełniając zbiór publikacji o opracowanie (autoreferat) wzbogacające opublikowane wyniki o dokumentację tych obszarów tematycznych za które bezpośrednio odpowiadała doktorantka. Można również w takim przypadku oczekiwać podkreślania udziałów autora pracy w osiągniętych rezultatach.

Jak wynika z informacji zawartych w serwisach naukowych mgr J. Krysa (wcześniej Ochońska) jest już współautorką 20 prac opublikowanych i 2 przyjętych do druku. Biorąc pod uwagę dość krótki okres od ukończenia studiów (rok 2009), wskazuje to na Jej duże



zaangażowanie w prace zespołu, ale jednocześnie potwierdza politykę publikacyjną grupy badawczej.

Do określenia wkładu doktorantki w uzyskane rezultaty w niewielkim tylko stopniu pomocna okazała się część opisowa (w języku polskim). Wynika z niej największe zaangażowanie mgr J. Krysy w prace preparatywne przy otrzymywaniu i nanoszeniu zeolitów na metalowe nośniki oraz przy ocenie ich właściwości katalitycznych. Wydaje się, że potwierdzeniem tego wniosku jest fakt, że właśnie w pracy preparatywnej (poz. II) mgr J. Krysa jest autorem korespondencyjnym. Niestety zbyt rzadko autorka rozprawy wskazuje w tym materiale na wielkość swojego udziału w opublikowanych materiałach.

Doceniając zawartość 4 opublikowanych w dobrych, międzynarodowych czasopismach artykułów, nie mogę jednak nie zwrócić uwagi na formę i sposób opracowania omówienia rezultatów rozprawy w języku polskim.

Po zapoznaniu się z tym omówieniem pojawia się pytanie czym w zamierzeniach autorki pracy miał być ten tekst. W mojej opinii nie pełni ani funkcji tzw. autoreferatu, ani nie jest częścią literaturową pracy. Zawiera w sobie elementy uzasadnienia wyboru tematyki pracy, odwołania do literatury, ale także informacje o stosowanych procedurach badawczych i pewną ilość niepublikowanych wcześniej informacji. Niestety próby przedstawienia w stosunkowo krótkim tekście tych wszystkich zagadnień nie mogę ocenić pozytywnie.

Poniżej przedstawiam uzasadnienie tej oceny.

1. Wymienione w omówieniu 172 pozycje bibliograficzne w większości nie zostały wykorzystane do konfrontacji z własnymi wynikami. W kilku miejscach na str. 22, 26, 30 a szczególnie w Tabeli 2 odwołano się do bardzo wielu pozycji literaturowych, jednak praktycznie bez merytorycznego komentarza autorki.
2. Dążenie do skrótowego przedstawienia równań służących do określenia bilansu masy, wymaganej długości reaktora dla osiągnięcia założonej konwersji NO (str. 23) oraz oceny efektywności ogólnej wypełnienia (str. 24), spowodowało błędy w zapisie części równań (np. 13, 17) czy brak jasności przejścia od równania (18) do (21).
3. Nie wszystkie sygnalizowane w omówieniu badania zostały już opublikowane. Tak jest np. z zamieszczoną w punkcie 7.1 informacją o pomiarach wykonanych w reaktorze z całkowitym wymieszaniem, które miały na celu ustalenie rzędowości reakcji względem NO i NH₃. Dla podanych wielkości nie przedstawiono żadnej dokumentacji wynikowej, która by je potwierdzała.

Wątpliwości budzi także sposób i język opisujący informacje zawarte w tym omówieniu. Wiele skrótów myślowych wprowadza nieporozumienia a czasem jest przyczyną błędów. Oto kilka przykładów.



str. 15 – „szybkie NO_x – na drodze reakcji azotu z węglowodorami...”. A przecież wg schematu zaproponowanego przez Fenimore, to rodniki węglowodorowe (CH_i) reagują z N₂.

str. 16 – czy rzeczywiście „kopalnie węgla” można uznawać za źródło tlenków azotu?

str. 21 – „Wypełnienie takie (piana),..., jest zbudowana z porów...”

str. 30 – „Pomiary prowadzono ... w zakresie promieniowania Cu Ka 5-65, ...”

Jak należy rozumieć poniższe sformułowania:

str. 31 „ W rzeczywistości niewielka redukcja NO...” oraz str. 35 „...katalizator CuUSY wykazuje 75% aktywność redukcji NO.” oraz „Powyżej tej temperatury następuje częściowa redukcja NO.” W jakim znaczeniu użyte zostało słowo „redukcja”?

str. 34 – „Pierwszym etapem reakcji NH₃-SCR była aktywacja katalizatora w atmosferze tlenu...”

str. 39 i 44 – Omawiając wyniki uzyskane z wykorzystaniem cząsteczek sond powierzchniowych autorka pisze „...Do temperatury 400°C amoniak okupuje głównie centra kwasowe Lewisa (Cu²⁺, Cu⁺), a dopiero w wyższych temperaturach centra kwasowe typu Bronsteda.”

str. 42 – „...wartość pozornej energii aktywacji dla katalizatorów w proszku...”

Strona techniczna tekstu omówienia wyników również budzi zastrzeżenia. Jaka jest skala osi „x” na rys. 2 (str. 20) i osi „y” na rys. 9 (str. 34). Dlaczego niektóre rysunki z istotnymi informacjami są bardzo małe (rys. 8 i 9), a rys. 10 (niemal bez znaczenia) – tak duży.

Mankamentem przedstawionego tekstu jest także niedostateczna korekta językowa. Np. str. 17 – „w niskim przedziale temperatur...”; str. 18 – „Obecnie stosowane katalizatory SCR stosowane są w reaktorach...”; str. 25 „...prezentowana na Rysunek 4 jest spowodowana...”; str. 29 - ...wytrzymałość mechaniczna warstwy zeolitu definiowana była na podstawie wykonywanego testu...”; str. 31 „Zeolity bez szablonu mają kształt eliptyczny z kolei te bez szablonu sferyczny.”; str. 32 – „tlenków azotu pochodzących ze spalania spalin z biogazu...”; str. 35 – „... (dezaktywacją centrum aktywnych).” oraz „Mimo obszernych badań nad zeolitami typu chabazyt podstawionym jonami...”; str. 36 – „...zauważa, że reakcje przebiega pomiędzy...”; str. 37 – „... Choć rodzaj formujących się kompleksów aktywnych podlega wciąż debacie to sama reakcja...”; str. 39 – „...co stawia znaczący głos w dyskusji na temat...”.

Przy współczesnych możliwościach weryfikacji poprawności tekstu przygotowywanego z wykorzystaniem programów komputerowych zaskakuje spora ilość błędów technicznych literowych, w odnośnikach do pozycji literaturowych czy przy przenoszeniu tekstu pomiędzy liniami. Chciałbym również zwrócić uwagę na moim zdaniem nieprawidłowy sposób zapisu wzorów chemicznych w tytułach prac w bibliografii.

Przedstawione w recenzji wątpliwości i uwagi krytyczne (dotyczące opracowania i korekty tekstu omówienia wyników) nie zmieniają mojej opinii o wartości pracy. Ogólny dorobek publikacyjny doktorantki jak też uzyskane w rozprawie wyniki, świadczą o dobrym



przygotowaniu do pracy badawczej, opanowaniu warsztatu naukowego i umiejętności wykorzystania różnorodnych technik badawczych dla realizacji postawionego celu.

Istotnym osiągnięciem i mocną stroną rozprawy doktorskiej mgr Joanny Krysy jest połączenie rzetelnej i udokumentowanej oceny właściwości katalitycznych przygotowanych układów w ważnej reakcji selektywnej redukcji tlenków azotu amoniakiem ($\text{NH}_3\text{-SCR}$) z określeniem wpływu wykorzystanej struktury (piany) na efekty inżynierskie istotne dla rzeczywistego procesu tj. transport masy i ciepła czy wielkość oporów przepływu. Pozwala to uznać, że uzyskane w rozprawie wyniki mogą posłużyć do „opracowania strukturalnego reaktora katalitycznego...”, co miało być celem pracy (str. 10).

Kierując się zarówno pozytywnymi przedstawioną do oceny pracy doktorskiej (materiał doświadczalny zawarty w 4 współautorskich artykułach), ale też pewną niejednoznacznością co do określenia dorobku doktorantki oraz ogólnie słabym poziomem tekstu uzupełniającego publikacje, proponuję dokonanie uzupełnień i poprawę tego tekstu.

Zgodnie z przedstawionymi powyżej sugestiami uzupełnienia mogły by dotyczyć dokumentacji wyników odnoszących się np. do wyboru i optymalizacji procedury otrzymywania materiału katalitycznego na podłożu metalicznym czy wyników pomiarów kinetycznych, ale też podkreśleniu udziału doktorantki w uzyskiwaniu materiału doświadczalnego. Duża ilość uwag co do przedstawionego tekstu omówienia wyników, jaką przedstawiłem powyżej, ma ułatwić mgr J. Krysie dokonanie poprawek, ale też zwrócić uwagę doktorantce na znaczenie poprawnego językowo przygotowywania tekstów, które dokumentują osiągnięcia badawcze i pozostają, tak jak w tym przypadku, w archiwum Wydziału Chemii UJ.

Możliwość złożenia takiego wniosku daje recenzentowi treść §6 pkt. 6 Rozporządzenia z dnia 3.10.2014 r. w sprawie *szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora* (Dz. U., 2014, poz. 1383) i dlatego wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie o **umożliwienie** mgr Joannie Krysie dokonania **uzupełnień i poprawę** przedstawionego jako omówienie wyników tekstu w języku polskim.



Prof. dr hab. Tadeusz Borowiecki

Lublin 2016-15-21

