

**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**" stanowiącą w kserokopie 4 wieloautorskich artykułów dotyczących problematyki pracy, opublikowane w czasopiśmie międzynarodowym z tzw. listy filadelfijskiej (Catal. Today – 3 prace, Top. Catal – 1 praca) oraz omówienie wyników badań w języku polskim (str. 13-72), w którym poszerzono przedstawiane w artykułach wyniki o materiały niepublikowane. Praca zawiera ponadto: spis symboli (str. 6-7), streszczenia w języku polskim i angielskim (odpowiednio str. 8-10, 11-12), oraz bibliografię obejmującą 117 pozycji (str. 73-78). 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.). Przedstawione materiały uzupełniają oświadczenia 16 współautorów czterech opublikowanych artykułów o ich udziale w badaniach i przygotowaniu prac do druku.

Dążenie do intensyfikacji przebiegu procesów katalitycznych doprowadziło do budowy różnego typu reaktorów strukturalnych¹. Znajdujące się w nich strukturalne katalizatory, pozwalają na intensywny transport masy przy niskich oporach przepływu pomimo dużego rozwinięcia 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 konwencjonalnych².

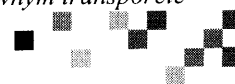
Prowadzone z dużym powodzeniem od kilkunastu lat badania w grupie dr hab. A. Kołodzieja i dr hab. J. Łojewskiej wykazały, że szczególnie korzystne cechy mają struktury krótkokanałowe o kanałach trójkątnych i sinusoidalnych^{3,4}.

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 katalizie środowiskowej (np. dopalanie lotnych związków organicznych czy selektywna katalityczna redukcja NO amoniakiem), gdy chodzi o usuwanie z dużych objętościowo strumieni gazów odlotowych (często inertnych) niewielkich ilości zanieczyszczeń.

Duże zainteresowanie jako nośniki fazy aktywnej wzbudzają ostatnio piany metalowe^{5,6,7} charakteryzujące się niską gęstością, dużą powierzchnią właściwą i wolną objętością oraz małymi oporami przepływu. Takie właśnie materiały są obiektem zainteresowania mgr J. Krycy w ocenianej rozprawie doktorskiej. Z wymienionych powyżej powodów tematyka rozprawy jest ważna i bardzo aktualna, a zaproponowane rozwiązanie problemu usuwania tlenków azotu w reakcji z amoniakiem przez zastosowanie katalizatora strukturalnego na pianie metalowej - wydaje się atrakcyjne.

Krótkie omówienie prezentowanych rezultatów

Praca I poświęcona jest określeniu parametrów transportu masy i ciepła oraz oporów przepływu dla pian wykonanych z różnych materiałów (FeCrAl i Al) oraz porównaniu ich właściwości z monolitem ceramicznym i usypanym złożem ziaren. Wyniki uzyskane w pracy (I) pozwoliły autorce rozprawy na wyznaczenie równań korelacyjnych dla modelowania właściwości transportowych i oporów przepływu różnych typów wypełnień przy różnych warunkach eksperymentów (liczba Reynoldsa, rodzaj przepływającego medium). Porównania wykazały, że zastosowanie pian pozwala w porównaniu do warstwy usypanej uzyskać znaczne zmniejszenie oporów przepływu, natomiast w porównaniu do monolitów zmniejszyć wymiary reaktora. Przeprowadzone analizy zwróciły uwagę na znaczenie wysokiej aktywności katalizatorów dla pełnego wykorzystania możliwości uzyskanych dzięki zastosowaniu pian. (Wydaje się, że opis osi "y" na rys. 3 w 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 prekursory 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.

⁵ L-P. Lefebvre, J. Banhart, D.C. Dunand, Adv.Eng.Mater., 10, 2008, 775-787

⁶ E. Bianchi et al., Chem.Eng.J., 198-199, 2012, 512-528

⁷ Catal.Today, 273, 2016, 5th International Conference on Structured Catalysts and Reactors, ICOSCAR-5

Decyzja o wyborze zeolitów jako nośników dla miedzi w katalizatorach strukturalnych przeznaczonych dla badanej reakcji skutkuje przeprowadzeniem badań nad wpływem właściwości różnych typów zeolitów na efektywność otrzymanych 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 płytke 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 katalizatora na pianie kanthalowej metodą „in situ”, oraz wykazanie jego bardzo wysokiej aktywności oraz wysokiej stabilności aktywności w obecności pary wodnej w porównaniu do tak samo preparowanego układu CuZSM-5.

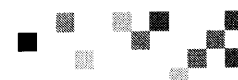
W pracach III i IV autorzy poszukują zależności pomiędzy strukturą i aktywnością odpowiednio układów Cu-USY i CuSSZ-13 wykorzystując w tym celu badania adsorpcji i desorpcji cząsteczek sond techniką „in situ” FTIR oraz temperaturowo-programowanej desorpcji (TPD). Przeprowadzone badania posłużyły do próby wyjaśnienia wpływu rodzaju zeolitu na stany jonów miedzi na powierzchni, a przez to na aktywność badanych układów.

Ocena pracy

Pewną trudnością przy ocenie tej rozprawy doktorskiej jest określenie rzeczywistego wkładu autorki w realizacji 4 opublikowanych, ale wieloautorskich artykułów. Ilość autorów w tych pracach wynosi od 7 (praca I), przez 8 (prace II i IV) do 10 (praca III). I choć zgodnie z wymogami formalnymi, do pracy doktorskiej dołączone są oświadczenia (opisowe) wszystkich współautorów, to określenie na ich podstawie wkładu mgr J. Krycy w osiągnięte rezultaty okazało się trudne. 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 artykuły dotyczące 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.

Z tego powodu bardzo ważne są umieszczone w omówieniu wyników badań autorki rozprawy informacje, dotąd niepublikowane, dotyczące szczegółów opracowania metodyki nanoszenia „in situ” warstw nośnika zeolitowego na metalowe podłoże (płytki, piany) czy też ustalenia rzędowości reakcji tlenków azotu z amoniakiem.

Ważną rolę w tym omówieniu pełnią opracowane przez mgr J. Krycę wstępy literaturowe przed rozdziałami 3.2 do 3.5 dotyczące poszczególnych zagadnień. Wskazują one na Jej dobrą orientację w literaturze omawianego tematu oraz umiejętność analizy opisywanych w różnych publikacjach (nie zawsze zgodnych ze sobą) wyników.



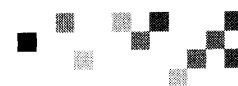
Oryginalnym osiągnięciem mgr J. Krycy jest wykazanie możliwości i ewidentnych korzyści z zastosowania syntezy „in situ” do otrzymywania warstwy zeolitu na powierzchni blachy czy piany metalowej, w porównaniu do osadzania z zawiesiny. Dokumentują to zawarte w omówieniu wyników konkretne dane ilościowe (nie zawarte w publikacjach). Dowodzą one dużego zaangażowania mgr J. Krycy w prace preparatywne przy otrzymywaniu i nanoszeniu zeolitów na metalowe nośniki czego potwierdzeniem jest fakt, że właśnie w pracy preparatywnej (praca II) jest Ona autorem korespondencyjnym.

Na uwagę zasługują także przeprowadzone przez autorkę rozprawy badania kinetyczne wykonane z wykorzystaniem tzw. reaktora bezgradientowego CSTR (*continuous stirred tank reactor*). Pozwoliły one na wyznaczenie rzędowości reakcji względem NO i NH₃, a także określenie parametrów równania kinetycznego reakcji selektywnej katalitycznej redukcji NO dla strukturalnego katalizatora CuSSZ-13 naniesionego na pianę kantelową. Uzyskane wyniki są zgodne z najważniejszymi danymi podawanymi w literaturze, dla katalizatorów miedziowych na zeolitach.

Doceniając wyniki zawarte w 4 opublikowanych w dobrych, międzynarodowych czasopismach artykułach, nie można jednak nie zwrócić autorce rozprawy uwagi na pewne uchybienia przy omawianiu rezultatów w języku polskim. Przedstawione poniżej uwagi można podzielić na dwie grupy: dotyczące języka i dotyczące strony technicznej przygotowania tekstu.

Uwagi do stylu (języka)

- str. 37 – Czy użycie terminu „pokrycie powierzchni, %” na rys. 10-15 dla opisu wielkości określanej na podstawie przyrostu masy [% wag.] jest właściwe?
- str. 42 – Nie rozumiem zdania „Jednak ze względu na niższą masę molową zeolitu SSZ-13, niski % wag. odniesiony do masy nośnika, niekoniecznie oznacza, że nośnik nie został pokryty zeolitem w całej swej objętości”.
- str. 46 – Brak konkretnych danych liczbowych potwierdzających stwierdzenie „W przypadku zeolitów typu MFI oszacowany stosunek Si/Al₂ był zbliżony do stosunku wynikającego ze składu mieszaniny reakcyjnej.”
- str. 52 – „Stabilność hydrotermalna” „Ze względu na specyfikę spalin z silników napędzanych biogazem (znaczne ilości pary wodnej) zbadalam odporność katalizatorów CuSSZ-13 oraz CuZZSM-5 na zawilgocenie gazów reakcyjnych”.
- Moim zdaniem zbadano konsekwencje wysokotemperaturowego (750°C) wygrzewania katalizatorów w atmosferze zawierającej parę wodną. Różnice to znacznie wyższa temperatura i inny skład mieszaniny reakcyjnej.
- str. 52 – Jak należy rozumieć zdanie „Brak wymuszonego przepływu reagentów przez katalizator strukturalny...”?
- str. 58 – Jak rozumieć zdanie „Ustalono, iż na szybkość reakcji będą miały wpływ stężenia NH₃ i NO, natomiast wpływ stężenia O₂ i H₂O może być pominięty.”



Ustalono to eksperymentalnie czy przyjęto takie założenie? W kilku cytowanych przez Panią pracach [poz. 86, 96, 99] rzędowość reakcji względem tlenu wynosi odpowiednio 0,5-1; 0,1-0,5; 0,5.

str. 63 – Niefortunne sformułowania – „energia aktywacji jest jedynie jednym z parametrów opisujących aktywność”; „Na aktywność składać się będzie jednak jeszcze współczynnik przedwykładniczy...”

str. 68 – Sugeruje Pani, że w niskiej temperaturze (-100 °C) CO sorbuje się wyłącznie na Cu^{2+} , brakuje słowa także (a tak jest w pracy [IV])

Uwagi techniczne

str. 22 – „niejasny” opis skali osi „x” na rys. 2

str. 31 – „nieszczeniwy” sposób zapisu wzorów (24) i (26); inny niż w pracy I. Inne także niektóre oznaczenia wielkości – dlaczego (po co)?

str. 44 – opis rys. 17 – 2 razy ZSM-5org_30.

str. 58 – „Na rys. 25 i rys. 26 przedstawiłam zależność logarytmu stężenia C_{NO} i C_{NH_3} od logarytmu szybkości reakcji r_{NO} w różnych temperaturach.” Powinno być odwrotnie.

str. 63 – Tabela 5 – Podane zawartości miedzi są inne niż w pracach do których się Pani odnosi.

Przedstawione w recenzji pracy uwagi krytyczne (dotyczące opracowania i korekty tekstu omówienia wyników) nie zmieniają mojej opinii o dużej wartości zawartych w niej rezultatów. Uzyskane wyniki a także ogólny dorobek publikacyjny doktorantki, 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 Krycy jest połączenie rzetelnej i udokumentowanej oceny właściwości katalitycznych przygotowanych układów w ważnej reakcji selektywnej redukcji tlenków azotu amoniakiem (NH_3 -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 są zgodne z założonymi celami pracy.

Podsumowanie

W moim głębokim przekonaniu praca **spełnia wymogi** określone w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z 14 marca 2003 (Dz.U. R.P. nr.65, poz. 595) wraz z późniejszymi zmianami ogłoszonymi w Dz.U. z 2014 r. poz. 1852 i dlatego wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie o **dopuszczenie mgr Joanny Krycy** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin 2017-03-07


Prof. dr hab. Tadeusz Borowiec