



**Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ**

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej  
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*



Łódź, dnia 18 maja 2016 r.

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr Joanny Krycy pt.: „Reaktor strukturalny do selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu: projektowanie katalizatora, badania transportu masy i kinetyki reakcji”**

Zanieczyszczenia powietrza powstające w wyniku działalności gospodarczej stanowią jedno z najpoważniejszych zagrożeń dla środowiska przyrodniczego. Głównym ich źródłem są procesy spalania paliw kopalnych. W ostatnich latach pojawiła się koncepcja zastąpienia konwencjonalnych źródeł energii paliwami alternatywnymi, takimi jak np. biogaz powstający w wyniku przeróbki biomasy. Jednakże spalanie biogazu prowadzi również do powstawania i emisji zanieczyszczeń gazowych, w tym dużych ilości tlenków azotu. Zdając sobie sprawę z tego faktu, Pani mgr Joanna Kryca w swojej pracy doktorskiej podjęła się wykonania badań mających na celu opracowanie strukturalnego reaktora katalitycznego przeznaczonego do utylizacji tlenków azotu zawartych w spalinach pochodzących z silników napędzanych biogazem. Katalizator ten powinien zwiększyć efektywność procesu selektywnej redukcji tlenków azotu za pomocą amoniaku oraz stanowić alternatywę dla obecnie stosowanych monolitów ceramicznych.

Rozprawa doktorska Pani mgr Joanny Krycy składa się z wprowadzenia, w którym znajdują się zarówno informacje pozyskane ze źródeł literaturowych jak i omówienie wyników badań własnych. W dalszej kolejności załączony jest zbiór czterech artykułów naukowych stanowiących podstawę do ubiegania się o przyznanie stopnia doktora oraz oświadczenia współautorów wskazujące na ich wkład w przygotowanie publikacji.

W pierwszej części pracy Pani mgr Joanna Kryca przedstawiła zagadnienia związane z wpływem zanieczyszczeń powietrza na środowisko oraz sposobami redukcji emisji tlenków azotu. Następnie porównała właściwości monolitów ceramicznych oraz struktur krótkokanałowych (w ostatnim przypadku skupiając się na pianach metalowych). Przedstawiła również metody nanoszenia materiału katalitycznego na metalowe nośniki oraz wyjaśniła jakie zeolity mogą być stosowane do selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu znajdujących się w spalinach pochodzących ze spalania biogazu. Opisała szczegółowo dane literaturowe dotyczące mechanizmu powyższego procesu oraz zaprezentowała wyniki badań związanych z wyznaczeniem kinetyki prowadzonych reakcji.

Cykl załączonych przez Doktorantkę publikacji zawiera artykuły opublikowane w czasopismach *Catalysis Today* (3) oraz *Topics in Catalysis* (1) w latach 2012-2016. Wszystkie publikacje dotyczą tematyki związanej z opracowaniem konkurencyjnego reaktora strukturalnego do selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu za pomocą amoniaku. Oświadczenia współautorów jednoznacznie wskazują na to, że Pani mgr Joanna Kryca miała dominujący udział zarówno w wykonywaniu badań jak i w przygotowywaniu publikacji. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka jest pierwszym autorem we wszystkich załączonych artykułach.

Pani mgr Joanna Kryca podczas realizacji pracy doktorskiej zauważyła, że instalacje do selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu za pomocą amoniaku oparte o monolity posiadają szereg wad, do których m.in. należy zaliczyć stosunkowo mało intensywny transport masy i ciepła, powodujący niepełne wykorzystanie katalizatora. W związku z tym Doktorantka zajęła się opracowaniem nowego reaktora opartego o struktury krótkokanałowe wykonane z pian metalowych. W pierwszym etapie badań porównała właściwości pian metalowych z właściwościami innych powszechnie stosowanych wypełnień reaktorów. Następnie wybrała najbardziej aktywny i stabilny katalizator selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu, którym okazał się materiał CuSSZ-13. W dalszej kolejności zajęła się opracowaniem najskuteczniejszej metody nanoszenia warstwy katalizatora na powierzchnię metalowej piany. Najlepsze wyniki uzyskała prowadząc syntezę zeolitu bezpośrednio na powierzchni metalowego podłoża. Otrzymany w ten sposób układ katalityczny poddała

testom kinetycznym. Uzyskane wyniki wskazały, że wytworzone katalizatory pozwalają na uzyskanie niskich oporów przepływu jednocześnie umożliwiając intensywny transport masy przewyższający możliwości monolitów ceramicznych. Podsumowując Doktorantka stwierdziła, że opracowany przez nią katalizator stanowi obiecujące rozwiązanie pozwalające na redukcję emisji tlenków azotu pochodzących ze spalania biogazu.

Oceniając pracę doktorską Pani mgr Joanny Krycy należy podkreślić, że posiada ona cenną umiejętność podejmowania krytycznej dyskusji danych zawartych w literaturze naukowej. Doktorantka włożyła także dużo wysiłku w zebranie informacji na temat mechanizmu badanej reakcji. Praca jest napisana w klarowny sposób, a kolejność przedstawianych informacji prawidłowa. Jednakże lektura rozprawy doktorskiej nasuwa również kilka uwag, które przedstawiam poniżej.

Wprowadzenie oraz cykl publikacji zawierają drobne błędy edytorskie i stylistyczne. Na str. 17 Doktorantka błędnie zbilansowała równania (2) i (4). Ponadto proponowałbym ujednolicić zapis współczynników stechiometrycznych w równaniach zamieszczonych na wyżej wymienionej stronie stosując tylko ułamki zwykłe lub ułamki dziesiętne, nie zaś ich kombinację. Na str. 23 przez pomyłkę podano błędne odniesienie do równania (16). Rozumiem, że chodzi tu o równanie (14)?

Na str. 31 Doktorantka porównując kształt zeolitów przygotowanych różnymi metodami dwukrotnie wspomina o materiale wytworzonym bez dodatku organicznego prekursora, odnosząc się przy tym do różnych kształtów otrzymanych kryształów. Domyślam się, że jest to błąd edytorski i zgodnie z publikacją II wspomniany we wprowadzeniu kształt sferyczny odpowiada jednak kryształom powstałym w wyniku dodania substancji organicznej podczas ich syntezy.

Na str. 44 Pani mgr Joanna Kryca wymienia dyfraktometrię proszkową (XRD) jako metodę służącą do analizy powierzchni katalizatora, gdy w rzeczywistości informacja uzyskiwana tą techniką pochodzi ze znacznie większej głębokości.

W rozdziale 7.2 Doktorantka porównuje wartości energii aktywacji wyznaczone doświadczalnie z danymi zamieszczonymi w literaturze wspominając, że uzyskane przez nią wyniki mieszczą się w zakresie wartości prezentowanych przez innych naukowców. Jednakże porównanie tabel nr 4 i 5 na str. 42 i 43 wskazuje na dość znaczne różnice energii aktywacji widoczne dla układów opartych na tych samych zeolitach i zawierających podobne zawartości miedzi, np. katalizatory CuSZZ-13, czy CuFAU. Jednocześnie w publikacji I (na str. 140) Doktorantka, wspomina o znacznej różnicy w wartości energii aktywacji wyznaczonej dla katalizatora CuZSM-5 w sposób doświadczalny w porównaniu do tej, która została podana

przez T. Komatsu i in. w artykule zamieszczonym w czasopiśmie Journal of Catalysis z 1994 roku. Proszę o komentarz dotyczący ewentualnych przyczyn występowania wspomnianych rozbieżności.

Zawarte w recenzji uwagi oraz elementy dyskusyjne nie wpływają na końcową wysoką ocenę pracy. Rozprawa jest napisana dobrym językiem. Doktorantka umie zaplanować eksperymenty i w rzeczowy sposób przedstawić uzyskane wyniki. Praca doktorska dotyczy aktualnej tematyki badawczej, co zostało potwierdzone publikacją artykułów we wiodących zagranicznych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Praca w istotny sposób istotny wzbogaca wiedzę w zakresie opracowania nowych reaktorów przeznaczonych do selektywnej redukcji tlenków azotu za pomocą amoniaku.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Joanny Krycy spełnia całkowicie wymagania określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z tym, zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o dopuszczenie mgr Joanny Krycy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Miecz Grews