

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Energetyki i Paliw

**RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ**  
**Pani mgr Małgorzaty Rutkowskiej**  
**pt. „Catalytic Decomposition of N<sub>2</sub>O using a new generation of**  
**functionalized microporous and mesoporous inorganic materials”**

Praca doktorska Pani Małgorzaty Rutkowskiej pt. „Catalytic Decomposition of N<sub>2</sub>O using a new generation of functionalized microporous and mesoporous inorganic materials” została wykonana w ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich „New materials- modern technologies – sustainable concepts” na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

**Ocena wyboru tematyki**

Tematem pracy są nowoczesne innowacyjne materiały, które mogą być zastosowane jako katalizatory rozkładu tlenu diazotu. Temat jest bardzo aktualny, gdyż N<sub>2</sub>O jest związkami cieplarnianym, a zatem przyczynia się do zmian klimatycznych. Godny podkreślenia jest fakt, iż GWP (globalny potencjał ocieplenia dla tego związku) jest znacząco wyższy niż ogólnie rozważane jako szczególnie szkodliwe CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>. Największym źródłem N<sub>2</sub>O jest rolnictwo, niemniej jednak udział przemysłu we wzroście ilości N<sub>2</sub>O w środowisku jest również znaczący. Głównymi źródłami przemysłowymi jest wytwarzanie kwasu adypinowego, kwasu azotowego, kaprolaktamu, gliksalu oraz akrylonitrylu.

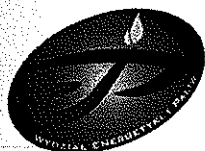
N<sub>2</sub>O powstaje również jako produkt uboczny przy procesach związanych z wytwarzaniem energii.

Spalanie węgla w kotłach fluidalnych prowadzone jest w stosunkowo niskich temperaturach, co w rezultacie wpływa wprawdzie na ograniczenie emisji NO i NO<sub>2</sub>, na skutek ograniczenia wytwarzania tzw. termicznych tlenków azotu, ale stwierdzono, iż znaczna część NO<sub>x</sub> w takich instalacjach pojawia się w postaci N<sub>2</sub>O. Zgodnie z dokumentem EU “Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants (July 2006) emisja N<sub>2</sub>O może osiągać poziom 30 – 150 mg/Nm<sup>3</sup> w zależności od typu użytego paliwa (węgiel kamienny lub lignit).

Dla innych typów kotłów źródłem N<sub>2</sub>O mogą stać się metody wtórne oczyszczania gazów odlotowych z NO<sub>x</sub>. Nowe, wyższe limity na stężenie NO<sub>x</sub> w gazach odlotowych zawarte w Dyrektywie 2010/75/EU, a wchodzące w życie 1 stycznia 2016, wymagają zastosowania metod wtórnych (SNCR lub SCR), za wyjątkiem

**Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw**

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,  
tel. +48 12 617 20 66, +48 12 617 21 55, fax +48 12 617 45 47  
e-mail: [wpebiuro@agh.edu.pl](mailto:wpebiuro@agh.edu.pl)



przypadku wytwarzania energii przez spalanie węgla w kotłach fluidalnych. Metoda SNCR polega na redukcji niekatalitycznej NO<sub>x</sub> przy użyciu amoniaku lub mocznika. Ten ostatni związek redukujący prowadzi do wytwarzania N<sub>2</sub>O jako produktu ubocznego. SNCR jest jedną z metod BAT, szczególnie zalecaną dla małych źródeł (50-100 MW<sub>th</sub>) wyposażonych w kotły pyłowe spalające węgiel kamienny lub lignit. Zatem wprowadzenie metody SNCR, jednej z dwóch metod wtórnych usuwania NO<sub>x</sub>, będzie pogłębiać problem zawartości N<sub>2</sub>O w środowisku. W związku z tym konieczny jest rozwój nowych metod usuwania tego związku.

Jak dotychczas problem usuwania N<sub>2</sub>O został na skalę przemysłową rozwiązany tylko dla instalacji produkcji kwasu adypinowego. Dla pozostałych instalacji nie opracowano jeszcze odpowiednich metod, czego powodem jest m.in. obecność w gazach odlotowych, oprócz N<sub>2</sub>O, również innych związków takich jak O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i NO, które mogą oddziaływać jako trucizny katalityczne.

Przedstawiona do oceny praca, będąca próbą rozwiązania problemu usuwania N<sub>2</sub>O, jest zatem pracą nowoczesną i zgodną z trendami światowymi. Wybrane zagadnienie jest bardzo istotne z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju przemysłowego, którego jedną ze składowych jest ochrona środowiska. Praca ma istotne aspekty naukowe, ale równocześnie otwiera drogę do opracowania w przyszłości zastosowań na skalę przemysłową.

### **Ocena merytoryczna pracy**

Przedstawiona do oceny praca została przygotowana w postaci zestawu 6 publikacji, opatrzonych opisem stanu literaturowego, celu badań oraz podsumowaniem wyników. Praca została napisana w języku angielskim.

Praca składa się z 7 rozdziałów:

Rozdział 1 i 2: Streszczenie pracy odpowiednio w języku angielskim i polskim.

Rozdział 3: Wstęp

Rozdział 4: Cel pracy

Rozdział 5: Opis przeprowadzonych badań wraz z dyskusją i wnioskami

Rozdział 6: Spis literatury

Rozdział 7: Załączniki zawierające deklarację Autorki oraz współautorów publikacji składających się na ocenę przedstawionej pracy doktorskiej, oraz wykaz pełnych osiągnięć Autorki.

W rozdziale 3 (12 stron) Autorka przedstawiła na bazie literatury (31 pozycji) właściwości N<sub>2</sub>O, reakcje katalitycznego rozkładu tego związku oraz badane katalizatory. Szczególnie ważne dla pracy są podrozdziały 3.2 i 3.3, w których przedyskutowane zostały proponowane w literaturze mechanizmy katalitycznego rozkładu N<sub>2</sub>O oraz proponowane katalizatory. Podrozdział 3.3 stanowi dobre uzasadnienie Celu Pracy (rozdział 4).

Jako cel pracy (rozdz.4) określono uzyskanie aktywnych i stabilnych katalizatorów dla procesu rozkładu N<sub>2</sub>O. Jako badane układy Autorka wybrała:

- Mezoporowatą krzemionkę SBA-15 modyfikowaną Rh, Cu, Fe, Ti i Al,
- Hydrotalkity zawierające Cu, Co, Ni lub Fe
- Nanostrukturalne układy Co-Ce-O otrzymane metodą mikroemulsji,
- Materiały hierarchiczne na bazie MCF i SBA-15 z naniesionymi nanocząstkami zeolitu Beta modyfikowanego Fe, oraz

- Modyfikowane zeolity ZSM-5 i Y kalcynowane w różnych temperaturach.

Doktorantka przeprowadziła preparatykę zaproponowanych układów i/lub ich modyfikację post-syntezaową. Otrzymane materiały zostały szczegółowo scharakteryzowane metodami fizykochemicznymi. Część z tych badań została wykonana przez Autorkę pracy, a część przez współautorów publikacji stanowiących pracę doktorską. Ocena wkładu Doktorantki została przedstawiona w dalszej części tej recenzji. Autorka wykonała badania katalityczne na wszystkich badanych układach.

W rozdziale 5 Doktorantka przedstawiła opis prowadzonych badań katalitycznych, zestawienie publikacji bezpośrednio związanych z tematyką pracy oraz opis najważniejszych wyników tych prac.

Przedstawione do oceny publikacje ukazały się w znaczących czasopismach o zasięgu światowym Journal of Porous Material (2 publikacje), Journal of Thermal Analysis Calorimetry, Catalysis Today oraz Applied Catalysis B. Fakt opublikowania badań w tych prestiżowych czasopismach jest dowodem na ich wysoki poziom.

Podsumowanie ww. publikacji (rozdział 5) w sposób logiczny i dojrzały pokazuje rozwój koncepcji nowych katalizatorów do rozkładu  $N_2O$ .

Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorantka wyciągnęła następujące wnioski:

- wszystkie testowane próbki są aktywne w niskotemperaturowym rozkładzie tlenu diazotu
- w każdej badanej grupie znaleziono katalizator o najwyższej aktywności w obecności silnego inhibitora reakcji - tlenu)
- najlepsze wyniki uzyskano dla nano-strukturalnych układów Co-Ce-O otrzymanych metodą odwróconej emulsji. Druga w kolejności najbardziej aktywna grupa materiałów to mezoporowata krzemionka SBA-15 modyfikowana Rh, Cu, Fe, Ti lub Al.
- obiecującymi katalizatorami mogą być również zeolity (ZSM-5 oraz Y), przy czym ich aktywność zależy od temperatury kalcynacji.

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, iż Doktorantka dla części katalizatorów oprócz badań dla mieszaniny  $N_2O+He$  wykonała również pomiary aktywności katalitycznej dla mieszanin zawierających inne składniki, typowe dla procesów przemysłowych:  $O_2$ ,  $H_2O$  i  $NO$  lub  $O_2$ ,  $H_2O$  i  $CO$ . Uzyskany przez Doktorantkę doświadczalny dowód na to, iż obecność  $NO$ : (a) wpływa na poprawę aktywności katalizatora, oraz (b) w przypadku obecności dodatkowo czynników zatrujących katalizator ( $O_2$  i  $H_2O$ ), częściowo niweluje negatywny efekt tych związków, jest bardzo istotna z punktu widzenia przyszłych zastosowań przemysłowych. Podobnie wykazanie pozytywnego wpływu obecności  $CO$  w mieszaninie reakcyjnej, może mieć istotny wpływ na przyszłą komercjalizację przeprowadzonych w tej pracy doktorskiej badań.

Może trochę szkoda, iż tak dokładnej analizy nie przeprowadzono dla katalizatorów, które zdaniem Autorki miały najlepszą aktywność (układów Co-Ce-O).

Podsumowując należy zaznaczyć, iż przedstawione w rozdziale 5.3 wnioski wskazują na możliwość zastosowania badanych przez Autorkę materiałów jako katalizatorów do rozkładu  $N_2O$ .

#### **Uwagi o charakterze dyskusyjnym**

Każda dobra praca skłania czytającego do pewnych pytań i uwag o charakterze dyskusyjnym. Szczegółowa analiza publikacji i ich podsumowania nasuwa mi następujące pytania:

1. W opisie podsumującym na str 30/31, gdzie dyskutowane jest zastosowanie katalizatorów hydrotalkitowych do rozkładu  $N_2O$ , zabrakło mi wytłumaczenia, dlaczego promowanie katalizatorów potasem wpływało na dodatkową aktywację katalizatora. Czy istnieją jakieś przesłanki, które tłumaczyłyby, dlaczego ten efekt jest największy dla katalizatora zawierającego Cu? Ewentualnie, jakie badania mogłaby Autorka zaproponować (do wykonania w przyszłości) dla wytłumaczenia tego efektu?
2. W publikacji 2 podano wyjaśnienie, dlaczego aktywność katalizatora zależała od temperatury kalcynacji, ale nie zaproponowano takiego wyjaśnienia dla katalizatora Cu.
3. Publikacja 6. Katalizator scharakteryzowano przy pomocy szeregu metod fizykochemicznych. Czy Autorka mogłaby podać uzasadnienie, dlaczego przebadala również kwasowość katalizatora, mimo, iż głównymi centrami są dla rozkładu  $N_2O$  centra redoks?
4. Katalizatory na bazie SBA-15 modyfikowane metodą typu MDD są, zgodnie z wynikami przedstawionymi przez Autorkę, jednymi z bardziej obiecujących. Możliwość zastosowania takich katalizatorów w przemyśle będzie jednak bardzo ściśle powiązana z powtarzalnością ich struktury. Wobec tego nasuwa się pytanie, czy można będzie kontrolować tę skomplikowaną preparatykę przy wielkotonażowej produkcji takich katalizatorów – usuwanie  $N_2O$  w przemyśle będzie wymagało znacznych ilości katalizatorów. W tym aspekcie może katalizatory na bazie ZSM-5 i Y (typowe materiały, o dobrze opracowanej, powtarzalnej preparatyce) mogą się okazać łatwiejsze w zastosowaniu, a te materiały, jak opisano w przedstawionej do oceny pracy, również dały wyniki pozytywne, aczkolwiek nie tak dobre jak mawiane modyfikowane SBA.

Poczynione wyżej uwagi mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają wysokiej wartości ocenianej pracy.

#### **Ocena dorobku Autorki i jej wkładu do ocenianych prac**

Pani Małgorzata Rutkowska jest współautorem:

- 9 artykułów w czasopismach z Listy Filadelfijskiej oraz 3 artykułów w recenzowanych materiałach pokonferencyjnych
- 17 wystąpień na konferencjach międzynarodowych i 23 wystąpień na konferencjach krajowych.

Do osiągnięć Pani Małgorzaty Rutkowskiej można ponadto zaliczyć:

- \* 3 staże zagraniczne (każdy po 3 miesiące): na Politechnice w Walencji, Technicznym Uniwersytecie w Ostrawie oraz Uniwersytecie w Antwerpii,
- \* uczestnictwo w badaniach w projekcie Preludium,
- \* uzyskane stypendium Ministra Nauki i szkolnictwa Wyższego za szczególne osiągnięcia w roku akademickim 2012/13, oraz
- \* uzyskanie pierwszej nagrody za prezentację przedstawioną na konferencji krajowej.

Istotna dla oceny przedstawionej pracy doktorskiej jest również analiza wkładu Doktorantki do publikacji, na których opiera się praca. Jest to 6 publikacji o zasięgu międzynarodowym. Sumaryczny IF obliczony na podstawie 5-letniego IF (ze względu na to, iż nie brak jest odpowiednich danych za rok 2013 i 2014) wynosi 13,721.

W przypadku wszystkich prac Pani Małgorzata Rutkowska wykonała badania katalityczne i przeprowadziła ich dyskusję oraz przygotowała manuskrypty publikacji.

W czterech pracach Pani Rutkowska wykonała syntezę i/lub modyfikację badanych katalizatorów.

W czterech pracach Doktorantka dokonała analizy fizykochemicznej katalizatorów – w przypadku 3 prac była to kompletna lub niemal kompletna charakterystyka.

Ogólna koncepcja badań diskutowanych w trzech publikacjach jest również autorstwa Doktorantki.

Udział Pani Rutkowskiej w przedstawionych publikacjach oceniłabym, zatem, na:

- Ok. 90 % w 3 publikacjach
- Ok. 40-50 % w pozostałych publikacjach. Wprawdzie ilość wykonanych w tym przypadku badań była mniejsza, a publikacje są wieloautorskie, niemniej jednak badania katalityczne są niezwykle w tych pracach istotne i bez nich te prace nie mogłyby powstać.

**Podsumowując, wyrażam opinię, iż Pani Małgorzata Rutkowska wniosła bardzo istotny wkład do przedstawionych prac.**

### Końcowa ocena

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzaty Rutkowskiej „Catalytic Decomposition of N<sub>2</sub>O using a new generation of functionalized microporous and mesoporous inorganic materials” stanowi oryginalny dorobek naukowy Doktorantki. Tematyka badań jest bardzo istotna z punktu widzenia ochrony środowiska, a w szczególności opracowania katalizatorów do usuwania z gazów odlotowych bardzo szkodliwego gazu cieplarnianego, jakim jest N<sub>2</sub>O. Pracę charakteryzuje bardzo wysoki poziom merytoryczny. Zawiera ona ważny pod względem naukowym, dobrze zaplanowany i opracowany materiał doświadczalny. Na szczególną uwagę zasługuje znaczący dorobek naukowy Doktorantki.

Przedstawiona do oceny praca potwierdza możliwości prowadzenia przez mgr Małgorzatę Rutkowską dalszych samodzielnych badań naukowych. Upoważnia mnie to do stwierdzenia, iż praca doktorska Pani mgr Małgorzaty Rutkowskiej spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2003 r. nr 65 poz. 595 z

późniejszymi zmianami). Stawiam zatem wniosek o dopuszczenie Pani Małgorzaty Rutkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom pracy oraz znaczący dorobek Doktorantki (5 publikacji z Listy Filadelfijskiej o sumarycznym IF 13,721) wnioskuję o jej wyróżnienie.

Kralów, 17.06.2014

Teresa Ansel