



Poznań, 30.06.2016

Dr hab. Michał Zieliński

Zakład Technologii Chemicznej

E-mail: mardok@amu.edu.pl

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

“Badania katalizatorów miedziowych i niklowych na nośniku cerowo-cyrkonowym w selektywnej redukcji tlenków azotu i reformingu metanu dwutlenkiem węgla”

przedstawionej przez

Panią mgr inż. Monikę Radlik

Praca doktorska mgr inż. Moniki Radlik ***Badania katalizatorów miedziowych i niklowych na nośniku cerowo-cyrkonowym w selektywnej redukcji tlenków azotu i reformingu metanu dwutlenkiem węgla*** została wykonana w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego, Politechniki Śląskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Wincentego Turka. Pan Profesor wraz ze swoimi współpracownikami od wielu lat rozwija badania z zakresu katalizy heterogenicznej, a tematyka recenzowanej pracy stanowi kontynuację tej problematyki.

Kataliza znajduje coraz większe zastosowanie w neutralizacji zanieczyszczeń wprowadzanych do atmosfery przez przemysł, energetykę czy transport w wyniku spalania różnych paliw. Powoduje to emisję do atmosfery szkodliwych związków takich jak: tlenki azotu (NO_x), tlenki siarki (SO_x) czy tlenek węgla(IV) wywołując niekorzystne zmiany środowiskowe. Dlatego wprowadzono normy określające dopuszczalny zakres ich stężeń.

Tworzenie tlenków azotu jest efektem dwu procesów: uwalniania związków azotowych zawartych w paliwie oraz utleniania azotu atmosferycznego w wysokich temperaturach. Katalityczna redukcja tlenków azotu jest jednym z tych procesów które znajdują coraz większe zastosowanie w oczyszczaniu spalin. W przypadku CO_2 , emitowanym do atmosfery głównie w procesie spalania paliw, korzystne byłoby zastosowanie procesu, który pozwoli wykorzystać go do produkcji cennego surowca tj. gazu syntezowego. Procesem tym jest reforming metanu tlenkiem

węgla(IV). Dlatego recenzowana rozprawa poświęcona katalizatorom tlenkowym i metalicznym do neutralizacji tlenków azotu i tlenku węgla(IV) dobrze odzwierciedla aktualny nurt badań nad zastosowaniem katalizy do ochrony środowiska. Stąd uważam podjęcie tego tematu za całkowicie uzasadnione i ważne.

Przedłożona do recenzji praca doktorska jest obszernym opracowaniem liczącym 243 strony, zawierającym 90 rysunków oraz 37 tabel. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Praca napisana jest w układzie klasycznym i podzielona na rozdziały:

- cel i zakres pracy (4 strony);
- część teoretyczna (60 stron);
- część eksperymentalna (15 stron);
- wyniki badań i ich omówienie (119 stron);
- wnioski i podsumowanie (9 stron).

Do tego dochodzi jeszcze spis rysunków, tabel, dorobek naukowy i literatura licząca 331 pozycji.

Autorka swoją pracę rozpoczyna rozdziałem „Cel i zakres pracy” w którym uzasadnia celowość podjętej tematyki, opisuje kolejne etapy założonych badań, rodzaj katalizatorów stosowanych do redukcji NO_x amoniakiem i katalitycznego reformingu metanu tlenkiem węgla(IV) oraz metody charakterystyki i selekcji testowanych materiałów. Rozdział ten stanowi dobre wprowadzenie do części literaturowej.

Opracowanie literaturowe Doktorantka podzieliła na trzy części.

Pierwszą część poświęciła redukcji tlenków azotu wyjaśniając sposób tworzenia oraz skutki ich emisji. Autorka dokonała przeglądu metod neutralizacji wskazując, iż metody katalityczne są najbardziej obiecujące. Opisała stosowane układy katalityczne, czynniki wpływające na ich aktywność oraz mechanizmy reakcji ze szczególnym uwzględnieniem redukcji tlenków azotu amoniakiem.

W drugiej części literaturowej, dotyczącej reformingu metanu tlenkiem węgla(IV), Autorka opisała źródła powstawania CO₂ i skutki jego emisji dla środowiska naturalnego. Podobnie jak dla tlenków azotu, Doktorantka opisała sposoby usuwania oraz zagospodarowania nadmiarowego CO₂ z procesów spalania paliw. Szczególną uwagę poświęciła procesowi reformingu metanu tlenkiem węgla(IV), omówiła sam proces i różne grupy układów katalitycznych do reakcji suchego reformingu metanu oraz opisała zaproponowane mechanizmy dla tej reakcji. Ponadto, Doktorantka opisała zagadnienie tworzenia się depozytów węglowych na powierzchni katalizatora podczas reakcji suchego reformingu metanu.

W kolejnym rozdziale pracy, przedstawiła informacje na temat unikatowych właściwości fizykochemicznych tlenku ceru i układów cerowo-cyrkonowych oraz ich zastosowania w procesach katalitycznych.

Reasumując, część literaturowa została przedstawiona w sposób bardzo przejrzysty, czytelny i interesujący. Stanowi dobrą podstawę do dyskusji wyników własnych.

W części eksperymentalnej Doktorantka opisała syntezę katalizatorów oraz przybliżyła metody badawcze jakie stosowała i które miały pomóc w osiągnięciu założonych celów pracy.

Centralną część rozprawy stanowi rozdział IV przedstawiający wyniki badań własnych i ich dyskusję, obejmujący czytelną charakterystykę otrzymanych katalizatorów i testy katalityczne, pomiary kinetyczne konwersji alkoholu, redukcji tlenków azotu i reformingu metanu. W moim odczuciu rozdział dotyczący pomiarów kinetycznych mógł zostać włączony do charakterystyki katalizatorów, gdyż jak podaje sama Autorka w celu pracy, otrzymane wyniki są uzupełnieniem charakterystyki kwasowo-zasadowej testowanych układów.

Doktorantka przedstawiła wyniki charakterystyki fizykochemicznej nośnika cerowo-cyrkonowego oraz zsyntezowanych katalizatorów. W tym celu wykorzystowała szereg technik analitycznych - analizę rentgenowską XRD, analizę powierzchni właściwej metodą BET, mikroskopię elektronową SEM/EDX i spektroskopię XPS. Na podstawie uzyskanych wyników badań Doktorantka określiła właściwości strukturalne, morfologię i stabilność termiczną otrzymanych układów oraz nośnika. Ponadto badania temperaturowo programowanej redukcji wodorem (TPR- H_2) pozwoliły prześledzić redukowalność otrzymanych układów. Temperaturowo programowana desorpcja amoniaku (TPD- NH_3) i tlenku węgla(IV) (TPD- CO_2) oraz spektroskopia w podczerwieni (FT-IR) i pomiary kinetyczne konwersji alkoholu umożliwiły przebadanie właściwości kwasowo-zasadowych badanych układów.

Następną część Doktorantka poświęciła testom katalitycznym. Przedstawiła i omówiła w niej wyniki uzyskane w reakcji redukcji tlenków azotu amoniakiem i reformingu metanu tlenkiem węgla(IV).

Chciałbym tutaj podkreślić kompetentne wykorzystanie danych literaturowych podczas dyskusji uzyskanych wyników. Autorka wykazała się logicznym i przekonującym sposobem interpretowania rezultatów oraz formułowania wniosków. W sposób konsekwentny zrealizowała nakreślone w celu pracy zadania badawcze. Należy docenić trud włożony w przeprowadzenie ogromnej liczby eksperymentów i ich szczegółową interpretację. Pomocne były w tym doświadczenia zdobyte podczas kilkukrotnego pobytu w Instytucie Jean Le Rond d'Alembert Uniwersytetu Piotra i Marii Curie w Paryżu we Francji i podczas stażu na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej zaliczam:

- Wszechstronną analizę aktualnego stanu wiedzy na podstawie literatury o roli tlenków azotu w przyrodzie i metodach ich usuwania z gazów odlotowych jak również o metodach reformingu metanu tlenkiem węgla(IV);
- Zastosowanie nowych katalizatorów miedziowych i niklowych osadzonych na unikatowym nośniku cerowo-cyrkonowym w reakcjach redukcji tlenku azotu(II) amoniakiem i reformingu metanu tlenkiem węgla(IV);

- Określenie właściwości kwasowo-zasadowych nośników i katalizatorów z wykorzystaniem metod badań w podczerwieni, temperaturowo programowanych i kinetyki konwersji alkoholu;
- Wykazanie aktywności katalizatorów miedziowych i niklowych z nośnikiem cerowo-cyrkonowym w reakcji redukcji tlenku azotu(II) amoniakiem i szczegółowe prześledzenie przemian NO na testowanych preparatach oraz przedyskutowanie mechanizmu zachodzących reakcji;
- Wykazanie przydatności nowo otrzymanych katalizatorów niklowych w reakcji niskotemperaturowego reformingu metanu tlenkiem węgla(IV), opracowanie przebiegu reakcji i określenie wpływu powstałego depozytu węglowego na proces reformingu.

W tak obszernej pracy trudno ustrzec się błędów i niedopatrzeń. Pojawiają się także fragmenty polemiczne i nasuwają się wątpliwości:

1. W moim przekonaniu praca zyskałaby na przejrzystości gdyby została napisana w sposób bardziej zwięzły. Nadzwyczaj szczegółowy sposób opisywania rezultatów utrudnia analizę prezentowanego materiału. Wielokrotne opisywanie tych samych procedur, powtarzanie ich w każdym podrozdziale dotyczącym tego samego zagadnienia, komplikuje odbiór i stwarza wrażenie zbytniej drobiazgowości.
2. Generalna uwaga dotyczy również nazewnictwa związków. Od wielu już lat, zgodnie z zalecaniami Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (wg. systemu Stocka), poprawnym nazewnictwem są tlenek azotu(II), tlenek azotu(IV) czy tlenek węgla(IV). Stosowane w pracy nazwy zwyczajowe dwutlenek azotu, dwutlenku węgla używane są przemiennie z nazwami zalecanymi.
3. Pewne zastrzeżenie mam odnośnie przedstawianych, na podstawie danych literaturowych, równań reakcji chemicznych. Niestety nie zawsze podawane w literaturze przedmiotu zapisy równań są poprawne. Często zdarza się, że współczynniki reakcji są pomijane lub błędnie uzupełniane. Błędu tego nie ustrzegła się również Doktorantka w równaniach reakcji chemicznych 2.16, 2.17, 2.20, 2.23, 2.25, 2.27, 4.8. W zapisie równania 2.41 jednym z produktów jest woda, prawdopodobnie substratem jest jeszcze zaadsorbowany tlen, lub zaadsorbowanym związkiem jest NH_2NO , a nie NH_2 – źródło 14 pozycja literaturowa.

Mam także mniej ważne uwagi:

1. W części dotyczącej badań powierzchni właściwej i rozmiarów porów nośnika i katalizatorów Autorka stwierdziła, że otrzymane układy są materiałami mezoporowatymi. Szkoda że w pracy nie przedstawiono izoterm adsorpcji-desorpcji azotu nośników i katalizatorów. Czy następują zmiany w przebiegach krzywych po impregnacji nośników fazą aktywną?

2. Skład wagowy katalizatorów Doktorantka wyznaczyła na podstawie pomiarów SEM/EDX, stwierdzając że pomiary te potwierdzają zakładane stopnie obciążenia katalizatorów fazami nanoszonymi - tabela 4.7 i 4.8. Dla układów o zawartości 2 i 4% wag. fazy aktywnej błąd jest niewielki, natomiast w przypadku Cu(10) błąd wynosi niemal 40% a w przypadku Ni(10) około 25%. Dlaczego Autorka nie pokusiła się o przeprowadzenie analizy ICP celem sprawdzenia rzeczywistej zawartości fazy aktywnej a jednocześnie potwierdzenia wyników EDX?
3. Na stronach 68 i 115 Autorka pisze o strukturach tlenku ceru(II). Jakie struktury ma na myśli?
4. Strona 117 i 119 sformułowanie „efekt spillover” nie jest zbyt fortunne. Analizując tabele 4.12 i 4.13 (badania TPR-H₂) można zauważyć, że zsumowanie ilości konsumowanego wodoru wyznaczonego na podstawie badań TPR-H₂ dla nośnika z ilością wodoru wyznaczoną teoretycznie dla katalizatorów daje nam odpowiednio ilości wodoru wyznaczone na podstawie profili TPR-H₂ dla tych katalizatorów, co świadczy o redukcji zarówno fazy aktywnej jak i nośnika. Również profile TPR-H₂ dla katalizatorów niklowych potwierdzają te spostrzeżenia. Koniec profili redukcji katalizatorów pokrywa się z końcem redukcji nośnika, jak również widać charakterystyczne przegięcie przy około 800K dla katalizatorów niklowych. Czy profile TPR-H₂ na wykresach 4.23 i 4.24 zostały znormalizowane np. do takiej samej naważki?
5. Dyskutując wpływ nośnika na redukowalność fazy aktywnej warto było przeprowadzić pomiary TPR-H₂ samych tlenków CuO i NiO i umieścić je na wykresach, zwłaszcza że takowe tlenki Doktorantka posiadała. Myślę, że pomiary wykonane w tych samych warunkach laboratoryjnych są cenniejsze aniżeli posiłkowanie się danymi literaturowymi.
6. Czy CuO i NiO które wykorzystywała Autorka w pomiarach kinetycznych były przygotowywane tak jak katalizatory (temperatura prażenia)? Skąd pochodziły te tlenki? Doktorantka podaje tylko ich powierzchnię właściwą – strony 135 i 144.
7. Na stronie 154 Autorka podaje, że badania FT-IR z wykorzystaniem techniki DRIFT pozwalają badać zjawiska zachodzące na powierzchni próbek o małych ilościach. Do czego odnosi się określenie „małe ilości” – faza aktywna, aktywne formy na powierzchni?
8. Na rysunkach 4.46 i 4.48 Doktorantka przedstawia zmiany stężenia NO_x, NO i NO₂ nie komentując obecności maksimum pików przy temperaturze 423K dla NO i NO_x. Ciekawy jestem z jakimi przemianami związane są te zmiany stężeń.
9. Odnosząc się do badań aktywności w redukcji tlenku azotu(II) amoniakiem, bardzo ciekawy jestem jak wygląda stabilność najbardziej aktywnego katalizatora. Czy parametry wysokiej aktywności a przede wszystkim selektywności utrzymują się np. po 24 godzinach reakcji? Jak na parametry katalityczne wpływa obecność pary wodnej?
10. Autorka nie ustrzegła się drobniejszych błędów – na stronie 17 podaje, że udział emisji NO_x z procesów spalania w przemyśle wynosi 8.7%, podczas gdy na wykresie 2.1 - 11%. Podobnie na stronie 94 w rozdziale 1.3.1 Doktorantka podaje maksimum temperatury przy 473K,

natomiast w tabeli 4.6 oraz wykresie 4.4 temperatura ta wynosi 373K. Omawiając widma DRIFT (168 str.) odsyła do rysunku 4.54, podczas gdy jest to 4.53.

Chcę zaznaczyć, że powyższe uwagi nie umniejszają osiągnięć Autorki. W prezentowanej pracy, Doktorantka podjęła ambitny i oryginalny temat badawczy. Wykazała się dużą wiedzą chemiczną oraz bardzo dobrym rozeznaniem literaturowym w podjętej tematyce. Obrala przemyślaną i konsekwentną metodykę badań. W trakcie realizacji pracy umiejętnie selekcjonowała kolejne etapy działania obierając najciekawsze ścieżki. Posługiwała się umiejętnie współczesnymi technikami badawczymi, a z otrzymanych rezultatów potrafiła wyciągnąć logiczne wnioski. Otrzymane rezultaty opracowała w sposób bardzo staranny, logiczny i przejrzysty.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że rezultaty zawarte w pracy prezentowane były na konferencjach w formie referatów (8 prezentacji) i posterów (31 prezentacji) jak również w pięciu publikacjach, najczęściej o cyrkulacji międzynarodowej i 36 komunikatów opublikowanych w materiałach pokonferencyjnych. Tak duży dorobek publikacyjny świadczy o wielkiej pracowitości i zaangażowaniu autorki w pracę badawczą. Wartością dodaną jest również doświadczenie w prowadzeniu badań zarówno w instytucji macierzystej jak i współpracy z innymi ośrodkami badawczymi w ramach staży naukowo-badawczych przede wszystkim z Uniwersytetem Piotra i Marii Curie w Paryżu, Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie, z Uniwersytetem Jagiellońskim, z Akademią Górniczo-Hutniczą w Krakowie czy Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze.

Na tej podstawie stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Moniki Radlik zgodnie z rozporządzeniem MENiS z dnia 15 stycznia 2004 (Dz.U. z 2014 r., nr 15 poz 128 z późniejszymi zmianami) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytułach naukowych w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) w pełni spełnia wymogi określone przez wyżej wymienione przepisy prawa. Stosownie do powyższego, wnioskuję zatem o dopuszczenie Pani mgr inż. Moniki Radlik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, z uwagi na wysoką zawartość merytoryczną recenzowanej pracy i duże znaczenie otrzymanych wyników wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach o wyróżnienie przedstawionej do recenzji dysertacji.

